

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FENOLİK MADDELERİN SİLİKAJEL ÜZERİNDE OLUŞTURULACAK
POLİMERLERLE BASKILANMASI VE POLİMERLERİN
KARAKTERİZASYONU

Nilüfer GÜNDOĞDU

Tez yöneticisi

Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI

EKİM-2013

**BAZI FENOLİK MADDELERİN SİLİKAJEL ÜZERİNDE
OLUŞTURULACAK POLİMERLERLE BASKILANMASI
VE POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU**

**Prof. Dr. Mehmet COŞKUN
Nilüfer GÜNDOĞDU**

EKİM-2013

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FENOLİK MADDELERİN SİLİKAJEL ÜZERİNDE OLUŞTURULACAK
POLİMERLERLE BASKILANMASI VE POLİMERLERİN
KARAKTERİZASYONU

Nilüfer GÜNDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİKOKİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Mehmet COŞKUN (FÜ)	
Diğer Jüri Üyeleri	Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (FÜ)	
	Doç. Dr. Erol ÇİL (F.Ü)	

EKİM-2013

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının konusunun belirlenmesinde, planlanmasında, deneysel ve teorik çalışmalarım süresince ve yazımı esnasında yardım, öneri ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet COŞKUN' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye, Yrd. Doç. Dr. M.Fatih COŞKUN'a, aynı laboratuarda çalıştığım yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarıma ve Kimya Bölümündeki saygıdeğer hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, beni büyük fedakarlıklarla büyütüp bu günlere getiren, evlatları olmaktan gurur duyduğum anne, babama ve tez aşamasında hayatıma giren ve girdiği günden itibaren desteğini esirgemeyen sevgili eşime teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarına FF.11.28 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne teşekkür ederim.

Nilüfer GÜNDOĞDU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	V
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
EŞİTLİKLER	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEMALAR LİSTESİ	XI
SEMBOLLER LİSTESİ	XII
KISALTMALAR- AÇIKLAMALAR.....	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon.....	2
1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	3
1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	5
1.1.3. İyonik Adsorpsiyon.....	5
1.1.4. Adsorpsiyon Esasları.....	7
1.1.5. Doğal Adsorbanlar	10
1.1.6. Modifiye Edilen Adsorbanlar	14
1.1.7. Adsorpsiyon Modellenmesi.....	16
1.1.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	17
1.2. Moleküler baskılama polimerleri	19
1.2.1. Tarihçesi	20
1.2.2. Moleküler Baskılama Tekniği.....	24
1.2.3. Baskılanacak Molekül	29
1.2.4. Baskılamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar.....	31
1.2.6. Çözücü	33
1.2.7. Başlatıcılar	34
1.2.8. Moleküler baskılama çeşitleri	36
1.2.8.1. Kovalent baskılama	36

1.2.8.2.	Non-kovalent baskılama.....	38
1.2.9.	Silikajel.....	40
1.2.10.	Moleküler baskılamanın uygulama alanları	41
1.2.11.	Literatür taraması.....	50
2.	MATERYAL VE METOT	53
2.1.	Kullanılan Cihazlar	53
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	53
2.3.	Silikajelin Aktifleştirilmesi.....	54
2.4.	Silikajel'in Viniltrimetoksisilan (VTMS) İle Modifikasyonu	54
2.5.	Baskılama Polimerinin Hazırlanması	54
2.6.	Baskılanmamış Polimerin Hazırlanması.....	56
2.7.	Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması.....	57
2.8.	Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Çalışması	57
2.9.	α -Naftolftaleinle Baskılanmış Polimerin Hazırlanması	58
2.10.	Baskılanmamış Polimerin Sentezi.....	58
2.11.	Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Çalışması	59
2.12.	Silika Jel Yüzeyinin Amino Propil Trietoksi Silan (APTES) İle Modifikasyonu.....	60
2.13.	APTES İle Modifiye Edilen Silikajelin Açılmesi	60
2.15.	2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmamış Polimerin Hazırlanması	62
2.16.	Baskılanmış ve baskılanmamış Polimerler İle Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Çalışması 62	
2.17.	α -naftolftalein baskılanmış polimerin hazırlanması.....	63
2.18.	α -naftolftalein ile Baskılanmamış Polimerin Hazırlanması.....	64
3.	SONUÇLAR.....	65
3.2.	VTMS İle Modifiye Silikajelin Karakterizasyonu	65
3.3.	2,4-Dinitrofenol Baskılı Polimerin Karakterizasyonu (Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu)	66
3.4.	2,4-Dinitrofenol ile Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu (Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu)	67
3.5.	2,4-Dinitrofenol İçin Kalibrasyon Grafiği	68
3.6.	α -Naftolftalein için kalibrasyon grafiği.....	69
3.8.	α - Naftolftalein Baskılı Polimerin Karakterizasyonu (Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu)	74
3.9.	α -Naftolftalein Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu.....	75

3.10.	Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon sonuçları.....	76
3.11.	Aktif Silikajelin Yüzeyinin Aminopropiltrietoksi Silan (Aptes) İle Modifikasyonu.....	79
3.12.	APTES İle Modifiye Edilen Silikajelin Açılmesi	80
3.13.	2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmış Polimerinin Karakterizasyonu (ATRP Metodu).....	81
3.14.	2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu	82
3.15.	Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Sonuçları.....	83
3.16.	α -Naftolftalein Baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu (ATRP yöntemi ile hazırlanan)	87
3.17.	α -Naftolftalein İle Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu	87
4.	TARTIŞMA.....	88
5.	KAYNAKLAR	91
[61]	Claudio Baggiani, Laura Anfossi., Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers. Analytica_chimica_Acta 2007; 591(1):29-39.	96
	ÖZGEÇMİŞ	98

ÖZET

BAZI FENOLİK MADDELERİN SİLİKAJEL ÜZERİNDE OLUŞTURULACAK POLİMERLERLE BASKILANMASI VE POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada aktifleştirilen silikajelin -OH uçları viniltrimetoksisilan ile modifiye edilerek vinil grupları bağlandı. Elde edilen ürün 2-(dietilamino)etil akrilat monomeri, etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı ile 2,4-dinitrofenolün varlığında ve yokluğunda serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile ayrı ayrı 65 °C de polimerleştirildi. Baskılanmış kopolimer içindeki 2,4-dinitrofenol soksile ile ekstarkte edildi. Baskılanmış ve baskılanmamış kopolimerler üzerinde farklı sıcaklıklarda 2,4-dinitrofenolün adsorpsiyonu çalışıldı. Aynı işlemler α -naftolftalein için de tekrar edildi.

Aktifleştirilen silika jelin yüzeyi aminopropiltrietoksisilan(APTES) ile de modifiye edildi. APTES ile modifiye edilen silikajelin yüzeyindeki amin ucu bromoizobütiroilbromür ile açillendi ve açilleme ürünü atom transfer radikal polimerizasyonunuda (ATRP) başlatıcı olarak kullanıldı. Bu aşamada hazırlanan ATRP başlatıcısı, 2-(dietilamino)etil akrilat monomeri, etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcı, CuBr ve bipridin ligandı ile asetonitril içinde 2,4-dinitrofenolün varlığında ve yokluğunda 110 °C de ayrı ayrı polimerleştirildi. Elde edilen polimerin yapısında bulunan bipridin-CuBr kompleksi asitli etil alkol ile karıştırılarak uzaklaştırıldı. Sonra soksilede etil akol çözeltisi kullanılarak küçük moleküller ve kalan ATRP katalizörü uzaklaştırıldı. Baskılanmış ve baskılanmamış kopolimerler üzerinde farklı sıcaklıklarda 2,4-dinitro fenol ile adsorpsiyon çalışması yapıldı. Aynı işlemler α -naftolftalein ile de tekrar edildi.

Elde edilen polimerlerin tamamı FT-IR spektrumları ile karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Silikajel, viniltrimetoksisilan, 2,4-dinitrofenol, α -naftolftalein, APTES, bromoizobütiroilbromür, 2-(dietilamino)etil akrilat, etilenglikol dimetakrilat, ATRP, adsorpsiyon.

SUMMARY

IMPRINTING OF SOME PHENOLIC COMPOUNDS BY POLYMERS FORMED ON SILICAGEL AND POLYMERIC CHARACTERIZATION

In this study, -OH ends of activated silica gel was modified with vinyltrimethoxysilane, thus vinyl groups were connected. The resulting product, 2-(diethylamino) ethyl acrylate monomer, ethylene glycol dimethacrylate as crosslinker was polymerized by free radical polymerization separately in the presence and absence of 2,4-dinitrophenol at 65 °C. 2,4-Dinitrophenol trapped in imprinted copolymer was extracted by Soxhlet. The same procedure was repeated for α -naphtholphthalein.

The surface of activated silicagel was also modified by (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). Amino end of APTES-modified silica gel was acylated by α -bromoisobutyryl bromide and the product was used as initiator in atom transfer radical polymerization (ATRP). 2-(diethylamino)ethyl acrylate as monomer and ethylene glycol dimethacrylate as crosslinker was polymerized by ATRP using CuBr/ 2,2'-bipyridine as catalyst and the initiator separately in presence and absence of 2,4-dinitrophenol at 110 °C in acetonitrile. Bipyridine-CuBr complex taken into by the polymer obtained was removed by stirring with acidic ethanol. Then, the remaining small molecules and the catalyst was removed by a Soxhlet extraction in ethyl alcohol. Adsorption study of 2,4-dinitrophenol was carried out on the imprinted and non imprinted polymer at different temperatures. Same procedures were repeated with α -naphtholphthalein.

All the obtained polymer were characterized by FT-IR spectra.

Key words: Silica gel, vinyltrimethoxysilane, 2,4-dinitrophenol, α -naphtholphthalein, APTES, α -bromoisobutyryl bromide, 2-(diethylamino)ethyl acrylate, ethyleneglycol dimethacrylate, ATRP, adsorption.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Zeolit.....	11
Şekil 1.3. Su filtresinde kullanılmış toz ve blok haldeki aktif karbon	13
Şekil 1.4. Selüloz, β -Dglikoz polimeri.....	14
Şekil 1.5. Heterojen baskılanmış polimerdeki bağlanma bölgelerinin gösterimi.....	25
Şekil 1.6. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi	27
Şekil 1.8. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik olarak gösterimi	37
Şekil 1.9. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü	39
Şekil 1.10. Enantiomer çifti	49
Şekil 2.1. Soksile cihazı	56
Şekil 3.1. Aktifleştirilen silikajelin FT-IR spektrumu	65
Şekil 3.3. 2,4-Dinitrofenol Baskılı kopolimerin FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 3.4. 2,4-Dinitrofenol ile Baskılanmamış kopolimerin FT-IR spektrumu	67
Şekil 3.7. 2,4-dinitrofenol baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 19 °C derecedeki adsorpsiyon grafiği.....	70
Şekil 3.8. 2,4-dinitrofenol ile Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 33°C derecedeki adsorpsiyon grafiği.....	72
Şekil 3.9. 2,4-dinitrofenol Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 40° C de adsorpsiyon grafiği	73
Şekil 3.10. α -Naftolftalein baskılı kopolimerin FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 3.11. α -naftolftalein ile baskılanmamış kopolimerin FT-IR spektrumu	75
Şekil 3.12. α -naftolftalein Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 19°C de adsorpsiyon grafiği	76
Şekil 3.13. α -Naftolftalein Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 25°C de adsorpsiyon grafiği	78
Şekil 3.14. α -Naftolftalein Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 35C de adsorpsiyon grafiği	79
Şekil 3.15. Aktif silika jelin yüzeyinin aminopropiltrietoksi silan (APTES) ile modifikasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu	79
Şekil 3.16. APTES ile modifiye edilen silikanın açılmesi	80
Şekil 3.17. 2,4-dinitrofenol baskılanmış polimerinin FT-IR spektrumu (ATRP yöntemi ile).....	81
Şekil 3.18. 2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmamış Polimerin FT-IR spektrumu	82
Şekil 3.19. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 25°C deki adsorpsiyon grafikleri.....	84

Şekil 3.20. 2,4-dinitrofenol baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 35°C deki adsorpsiyon grafikleri.....	85
Şekil 3.22. 2,4-dinitrofenol baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 40 °C deki adsorpsiyon grafikleri.....	86
Şekil 3.22. 2,4-dinitrofenol baskılanmış polimerlerin 19, 25, 35, 40°C deki adsorpsiyon grafiklerinin karşılaştırılması	86
Şekil 3.23. α -Naftolftalein baskılanmış polimerin FT-IR spektrumu (ATRP yöntemi ile hazırlanan)	87
Şekil 3.24. α -naftol ftalein baskılanmamış polimerin FT-IR spektrumu	87

EŞİTLİKLER

Sayfa No

1.1. Gram adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı (A)	9
1.2. Absorplanan maddenin kapladığı alan (a).....	9
1.3. Adsorbanın örtülü yüzey kesri olarak	9
1.4. Adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı (t)	10
1.5. Langmuir modeli	16
1.6.Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü (R_L)	16
1.7. Freundlich Modeli.....	17
1.8. Freundlich Modeli doğrusallaştırılmış şekli.....	17
1.9. Birinci Mertebe Kinetik Model	18
1.10. İkinci Mertebe Kinetik Model	18
1.11. İkinci Mertebe Kinetik Model integre edildiğinde	18
1.12. 1.11 nolu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali	18

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	6
Çizelge 1.2. Moleküler baskılama yöntemiyle baskılanmış moleküller ve uygulama alanları	24
Çizelge 1.3. MIP Sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar.....	32
Çizelge 1.4. Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan başlatıcılar.....	35
Çizelge 1.5. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlatıcılar	36
Çizelge 3.1. 2,4-dinitrofenol için derişime karşı absorbands değerleri.....	68
Çizelge 3.2. α -naftolftalein için derişime karşı absorbands değerleri	69
Çizelge 3.3 19°C ‘de 2,4-dinitrofenolün adsorpsiyon değerleri	70
Çizelge 3.4. 2,4-dinitrofenol Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 33°C derecedeki adsorpsiyon değerleri (Serbest radikalik polimerizasyon metodu).	71
Çizelge 3.5. 2,4-dinitrofenolle baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 40°C ‘de adsorpsiyon değerleri	72
Çizelge 3.7. α -Naftolftalein ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 25°C için adsorpsiyon grafiğı ve değerleri	77
Çizelge 3.8. α -naftolftalein ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 35°C için adsorpsiyon değerleri.....	78
Çizelge 3.9. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 25°C ‘deki adsorpsiyon değerleri	83
Çizelge3.10. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 35°C ‘deki adsorpsiyon değerleri	84
Çizelge 3.11. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 40 °C ‘deki adsorpsiyon değerleri	85

ŞEMALAR LİSTESİ

Sayfa No

Şema 1.1. Kitosan yapısı.....	12
Şema 1.4. Bazı fenolik maddeler	30
Şema 2.1. Silikajelin aktivasyonu	54
Şema 2.2. Aktif silikajel'in viniltrimetoksisilan ile modifikasyonu	54
Şema 2.3. 2,4 dinitro fenol ile baskılanmış polimerin şematik görünümü	55
Şema 2.4. 2,4-dinitrofenol ile Baskılanmamış polimerin şematik görünümü.....	56
Şema 2.5. α -Naftolftalein'in baskılanmış polimerin şematik görünümü	58
Şema 2.6. α -Naftolftalein'in baskılanmamış polimerin şematik görünümü	59
Şema 2.7. α -naftolftalein baskılı polimerin desorpsiyon öncesi şematik görünümü	59
Şema 2.8. α -naftolftalein baskılı polimerin desorpsiyon sonrası şematik görünümü	60
Şema 2.9. Silikajelin aminopropiltrietoksisilan ile modifikasyonu reaksiyonu ve APTES ile modifiye silikajelin açılınması reaksiyonunu	60
Şema 2.10. ATRP metoduyla 2,4-dinitro fenolün baskılanması.....	61
Şema 2.11. ATRP yöntemi ile hazırlanan baskılanmamış polimerin şematik görünümü ..	62
Şema 2.12. 2,4-dinitrofenol baskılı polimerin desorpsiyon öncesi şematik görünümü (ATRP yöntemi ile hazırlanan).....	63
Şema 2.13. 2,4-dinitrofenol baskılı polimerin desorpsiyon sonrası şematik görünümü	63
Şema 2.14. ATRP metoduyla α -naftolftalein baskılanması.....	64
Şekil 3.2. VTMS ile modifiye edilen silikajelin FT-IR spektrumu.....	66
Şema 3.1. α -Naftolftalein.....	74

SEMBOLLER LİSTESİ

β : ayırma faktörü

A: yüzey alanı

n: adsorplanan maddenin mol sayısı

L: Avagadro sabiti

ρ : azot molekülünün yoğunluğu

a: Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan

θ : Adsorbanın yüzey kesri

σ : çarpışma çapı

t: Adsorpsiyon tabakalarının toplamkalınlığı

C_e: Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan madde derişimi

K_L: Langmuir adsorpsiyon sabiti

Q maks: Adsorbentin maksimum kapasitesi

R_L: Langmuir izoterminin denge faktörü

K_F: adsorpsiyon sabiti

q_t: t zamanında adsorplanan miktarı (mg/g)

k₁: Birinci mertebe hız sabiti

k₂: İkinci mertebe adsorpsiyon sabiti

K: Adsorpsiyon denge sabiti

KISALTMALAR- AÇIKLAMALAR

AIBN: 2,2'-azobis(izobütironitril)

ADVN: 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitril)

ATRP: Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi

APTES: Aminopropiltrietoksisilan

BPA: Bisfenol A

DDBP: 4,4'-dihidroksibifenilA

DDS: İlaç Salınım Sistemi

TBBPA: 3,3',5,5'-TetrabromobisfenolA

MIP: Moleküler baskılama (damgalı) polimerler

SPE: Katı Faz Ekstraksiyonu

EGDMA: Etilenglikol dimetakrilat

AIBN: Azobiisobutironitril

MAA: Metakrilik asit

MAT: N-metakriloil-(L)-Tryptofanmetilester

HEMA: Hidroksi etil metakrilat

MMA: Metil metakrilat

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

HPLC: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

CuBr : Bakırbromür

1. GİRİŞ

Moleküler baskılama kavramı çok eski bir kavramdır. Temelinde moleküler tanıma olan moleküler baskılama polimerleri, ilk kez Fischer'in enzim substrat kavramını açıklamasıyla ortaya atılmış ve gelişmeler başlamıştır. Moleküler baskılama polimerleri tek bir bileşiğe karşı gösterdikleri yüksek seçicilik, kolay sentezlenme, kararlılık gibi özelliklerinden dolayı doğal reseptörlere benzerler. Doğal reseptörlere benzer olarak çeşitli uygulamalara kolaylıkla adapte olmasından dolayı bilim adamlarının ilgi odağını oluşturmuştur.

Moleküler baskılama işlemi için iki temel gereksinim vardır. Bunlar baskılanacak molekül ve fonksiyonel monomerlerdir. Moleküler baskılama polimerizasyonu baskılanacak molekül ile fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimi ile başlar. Moleküler baskılama polimerizasyonu için temel gereksinimlerin yanında çözücü, çapraz-bağlayıcı, başlatıcı, ligant gibi yan gereksinimler de mevcuttur. Fonksiyonel monomer ile baskılanacak madde arasında bağ oluşuktan sonra polimerizasyon koşulları sağlanıp polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Polimerizasyondan işleminden sonra baskılanan molekül polimer yapısından uzaklaştırılır ve baskılanmış moleküle özgü tanıma merkezleri içeren polimerik yapı elde edilir.

Moleküler baskılama polimerizasyonu işlemi dört aşamadan oluşur. Birinci aşamada baskılanacak molekül için uygun fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, çözücü belirlenir. İkinci aşamada fonksiyonel monomer ile baskılanacak molekül fiziksel veya kimyasal olarak etkileştirilip kompleks yapı oluşturulur. Üçüncü aşamada fonksiyonel monomer üzerinden uygun başlatıcı ile polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Dördüncü aşamada baskılama molekülü yerinden çıkarılır. Böylece ağ yapılı polimer içinde baskılama molekülüne uygun üç boyutlu özel bir kovuk oluşur.

Böylelikle geride baskılanmış moleküle özgü bağlanma bölgelerine sahip bir polimer kalır. Artık bu polimer baskılanan molekül için yüksek seçicilik ve ilgiye sahiptir[1].

MIP'ler mekanik baskı, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, asit ve baz çözeltileri, metal iyonları gibi fiziksel ve kimyasal etkilere karşı oldukça dayanıklıdır. Bunun yanında polimerler tekrar kullanılabilirler.

Baskılama polimerlerinin uygulama alanları genel olarak üç gruba ayrılır.

- Ayırma malzemeleri olarak,
- Katalitik uygulamalarda enzim taklidi yapılar olarak
- Biyosensör ve immunoassay uygulamalarında tanıma elemanı olarak [2].

Aşağıda bu tez çalışmasında yapılan işlemlerin daha iyi anlaşılması için bazı teorik ve pratik bilgiler verilmiştir.

1.1. Adsorpsiyon

Sıvı veya gaz ortamında bulunan bir maddenin diğer bir katı madde yüzeyinde toplanmasına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon işleminde yüzeyde tutunan maddeye adsorban denir. Adsorplanan maddenin tutunduğu yüzeye adsorbent veya adsorplayan madde denir. Adsorpsiyon olayı iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması sonucunda ve katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır. Adsorpsiyon olayı ilk kez, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafında keşfedilmiştir. Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak 1785 yılında Lowitz tarafından araştırılmış ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için, su arıtımı işlemi için uygulanmıştır. Su arıtımı işlemi toz aktif karbon (PAC) adsorplayıcı madde olarak kullanılarak su kaynaklarında tat ve koku kontrolü yapılmıştır. PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılda New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900'lerin ortalarında, insanların çeşitli yollarla kirlenen su kaynakları ile ilgilenmesiyle çeşme sularından kimyasal maddelerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyona ilgi artmıştır. Bunun yanında bilim adamları, farklı maddelerin saflaştırılmasında adsorpsiyon işlemini uygulayıp olumlu sonuçlar almışlardır. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Klasik arıtım sistemlerinde giderilemeyen veya bu sistemlerde toksik etki gösteren kirleticilerin atık sulardan gideriminde adsorpsiyon vazgeçilemeyen bir fiziksel arıtım yöntemidir.

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Tüm bu açıklamalardan anlaşılacağı gibi, adsorbentler öncelikle yüzey özellikleri ve yüzey kimyası ile karakterize edilir. Bir adsorbentin başlıca yüzey özelliklerinden ilki, yüzey alanıdır. Geniş yüzey alanı, büyük adsorpsiyon kapasiteleri için tercih edilebilir. Sınırlı bir hacimde geniş bir iç yüzey alanı meydana getirmek, ancak yüzeydeki küçük gözeneklerin sayısında bir artışla mümkün olabilir. Gözeneklerin boyutu, adsorplanan madde moleküllerinin iç adsorpsiyon yüzeyine geçiş derecesini belirler. Bu sebeptir ki, adsorbentin gözenek boyut dağılımı çok önemli bir diğer adsorpsiyon karakteristiğidir. Bir adsorbentin geniş iç yüzey alanı ve uygun gözenek boyut dağılımına sahip olması, adsorpsiyon prosesinin yeterince etkin olması için yeterli değildir. Adsorbentin yüzey kimyası da adsorpsiyonda çok etkili bir parametredir. Adsorbentin yapısındaki heteroatomlar (oksijen, azot, hidrojen ve fosfor gibi) ve bunların içerdiği fonksiyonel gruplar (ketonlar, fenoller, eterler, laktonlar v.b), yüzeyin asitliğini, polaritesini, hidrofobik özelliğini belirlerler. Bu da adsorbentin, adsorplanacak maddeye olan ilgisini doğrudan etkilemektedir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı madde ile adsorplanan maddenin molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin veya moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Polar ve polar olmayan yüzeylerde adsorpsiyon işlemi meydana gelebilir.

Polar Yüzeylerde Adsorpsiyon: Bazı moleküllerde eksi ve artı yüklerin ağırlık merkezinde çakışmadığı su, amonyak, hidrojen klorür gibi moleküllere polar moleküller denir. Yani polar moleküllerde elektronların atom etrafındaki dağılışı asimetriktir. Yüzeyi polar olan katı adsorbent ile polar bir sıvı veya gaz adsorbat arasındaki çekim, pozitif ve negatif yükler arasındaki çekim kuvvetlerine dayanır. Polar bir yüzeye sıvının adsorpsiyonu, sıvı içerisindeki taneciklerin yüklenme durumundan kolaylıkla etkilenebilir. Bazı iyonlar (hidrojen iyonları, hidroksi iyonları, tuzlardan gelen iyonlar) yüzeyde adsorplanır ve sıvının adsorplanan miktarının değişmesine neden olur.

Polar Olmayan Yüzeylerde Adsorpsiyon: Bazı moleküllerde de elektronlar atom etrafında simetrik olarak dağılır. Bu tür moleküller kutupsuzdur ve apolar molekül denir.

Petrol apolar maddelere bir örnektir. Apolar maddeler arasındaki çekim kuvveti elektrik yükleri farkının olmamasından dolayı kolaylıkla açıklanması zordur. Fakat adsorpsiyon mekanizmasının belli bir zaman diliminde tamamlanması gerçeği ile açıklanabilir. Başka bir deyişle belli bir zaman aralığında, molekülün her bir kısmının pozitif ve negatif olarak değişmesinden dolayı apolar fiziksel adsorpsiyon mekanizması gerçekleşmektedir.

Bu açıklamalara göre polar yapılar ve apolar adsorpsiyon sistemleri seçimli davranır. Dolayısıyla en iyi adsorpsiyon verimini, aynı türden olan adsorbent-adsorbat ikili sistemleri verir. Örneğin; elektrik yükünün benzer yapıda olması, endüstride, ayırma veya saflaştırma işlemleri açısından verimliliği artırarak büyük yarar sağlar. Moleküller adsorplayan madde yüzeyine tek katlı veya çok katlı tabaka halinde birikebilir. Fiziksel adsorpsiyon işlemindeki moleküller arası çekim kuvveti kimyasal adsorpsiyon işlemindeki çekim kuvvetinden çok daha zayıf oluşur. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon beş ara yüzeyden oluşabilir. Bunlar; katı-katı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-sıvı ve katı-gaz'dır. Ara yüzeylerden katı-gaz ve sıvı-gaz en önemli yüzeylerdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenir ve ağırlıklı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir. Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon sonucu açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür. Dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Bu yüzden kimyasal olarak adsorplanmış molekülü (katı, sıvı, gaz) yüzeyden ayırmak genellikle çok zordur. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir[3].

1.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması ile gerçekleşir[4]. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. İyonların eş yüklü oldukları kabul edilirse daha küçük olan yüzeyde tutunur. Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir.

Aşağıda çizelge 1.1 'de fiziksel adsorpsiyonla kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir.

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde zayıf van der Waals etkileşimleri etkilidir.	Moleküller arasında daha kuvvetli kimyasal bağlar vardır.
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
	Adsorbe olan molekül , yüzey üzerinde hareketli konumdadır	Adsorbe olan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
	Adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol den daha düşüktür.	Adsorpsiyon ısı 40 kcal/mol den daha büyüktür.
	Aktivasyon enerjisi gerekmez	Aktivasyon enerjisi gerekir
	Sıcaklıkla adsorpsiyon azalır	Sıcaklıkla dsorpsiyon artar

Çizelge 1.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması

1.1.4. Adsorpsiyon Esasları

Yüzey etkileşimleri: adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan yüzey alanı arttıkça adsorplama kapasiteside artar. Genellikle partikül boyutunun düşmeside adsorpsiyonu artırır. Çünkü partikül boyutunun küçülmesiyle daha fazla temas yüzeyi oluşacak ve daha fazla adsorpsiyon meydana gelecektir. Adsorplayıcı maddenin gözenek boyutunun büyük olması da adsorplanan moleküllerin kolayca adsorplanmalarını sağlar ve böylece adsorpsiyon daha kolay meydana gelir. Yüzey veya arayüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan tanecik boyutu, pH, sıcaklık, nem, iyon etkisi modifikasyon ve çalkalama etkisi ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pekçok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji denklilikleri, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırımında oluşmaktadır.

Adsorplanan–çözücü özellikleri: Çözücü adsorplanan madde ve adsorplayıcı madde sistemi için, çözüciden bir katıya adsorpsiyon, derişim çekim kuvveti gibi karakteristik özelliklerin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Adsorpsiyon olayında istenmeyen durum adsorplanan maddenin çözücüde çözünmemesi ve adsorplayıcı madde ile arasında çekim kuvvetinin olmamasıdır. Adsorplanan için, derişim, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşiğin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütlesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü bileşiğin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H_2O) bağlarının oluşumuna yol açar. Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama

yeteneğini etkileyebilmektedir. Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit ve elektrostatik veya değişim reaksiyonları önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır. Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayrımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır.

Sistem özellikleri: Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Genellikle sıcaklığın artması ile yüzey alanı arttığı için adsorpsiyon artar. Ancak 3000°C ve üzeri sıcaklıklarda çoğunlukla adsorbentin yapısında meydana gelen bozunmalar sonucu adsorpsiyon sıcaklıkla artmaz ve hatta azalabilir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon endotermik veya ekzotermik olmasına göre sıcaklık artışı ile adsorpsiyonda değişim gözlenir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır. Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenebilmektedir. pH, bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri ...) iyonik yapılara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları...) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır. Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Yani adsorplanan madde adsorplayıcı ile etkileşim halinde olmasının yanı sıra çözelti ortamında bulunan moleküllerle de etkileşim halindedir.

Adsorplayıcı maddenin özellikleri: Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az yada çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise baskılama polimerleri, aktif kömür, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir. Adsorbanların adsorplama özellikleri büyük

ölçüde iç moleküler özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Bunun yanında adsorplanan madde ile etkileşimin de porların büyük olması etkileşimi kolaylaştırdığı için adsorpsiyon kapasitesini artırır. . Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek ve 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek denir. Moleküler baskılama polimerlerinin yapısında da belirli molekülere özgü gözenekler olduğu için adsorplayıcı madde olarak kullanılır. Baskılama polimerlerinde ortamdan ayırmak istediğimiz maddeye özgü polimerler hazırlandığı için adsorpsiyon kapasitesi yüksektir. Baskılamış polimerlerde baskılanan maddenin büyüklüğüne göre gözenek yapısı değişir. Baskılama polimerizasyonunda çapraz bağlanmalar çok olduğu için gözenek sayısı fazladır dolayısıyla buda adsorpsiyon kapasitesini artırır. Bir gram adsorplayıcı maddenin yüzeyinin moleküllerce tek tabaka olarak yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $\text{nm}^2/\text{mol g}^{-1}$ ya da cm^2/g birimi cinsinden verilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorbanın bir gramının sahip olduğu alana eşit olarak alınmaktadır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a ile gösterilirse tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı (A),

$$A=n.L.a \quad (1.1.)$$

eşitliğinden bulunmaktadır.

Burada;

n , Adsorplanan maddenin mol sayısı,

L , Avagadro sabitidir

A , Özgül yüzey alanı (Bir mol molekülün adsorplayıcı madde yüzeyinde kapladığı alana özgül yüzey alanı denir.)

Molekül alanları kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılar hesaplanabilmektedir.

Örneğin, bir azot molekülünün kapladığı alan;

$$a = 1.096(M/\rho L)^{2/3} \quad (1.2.)$$

eşitliği kullanılarak bulunabilmektedir.

Buradaki; M , azot gazının mol kütlesini,

L , Avagadro sabitini,

ρ , azot molekülünün yoğunluğunu göstermektedir.

Adsorbanın örtülü yüzey kesri Eşitlik 1.3.'de tanımlandığı gibidir, çıplak yüzey kesri de $(1-\theta)$ olmaktadır. Yüzey tek tabaka ile kaplandığın da $\theta = 1$ olmaktadır.

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (1.3.)$$

Buradaki;

n (mol g^{-1}), bir gram adsorbana tutunan maddenin molar miktarı

v ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), normal koşullarda indirgenmiş hacimdir.

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak (σ) çarpışma çapına eşit olduğu varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı (t), Eşitlik 1.4.'den bulunmaktadır.

$$t = (n/n_m) \sigma \quad (1.4.)$$

Buradaki;

σ , çarpışma çapı

t , tabakaların toplam kalınlığı

Baskılanan madde baskılanmış polimerin üzerine kolaylıkla adsorplanmaktadır, çünkü baskılanmış moleküller fonksiyonel monomerin aktif uç gruplarının bağlanma tabakasına girerek bağ oluştururlar. Aktif kömür, benzen ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik bileşikler üzerinde adsorpsiyon işlemi uygulandığında adsorpsiyon kapasitesi çok daha düşük olacaktır. Çünkü baskılanmış polimerlerde baskılanan madde ile fonksiyonel monomer arasında oluşan etkileşim diğer adsorplayıcı maddelerde daha zayıftır. Bunun yanında gözenek genişliğide diğer adsorplayıcı maddelere göre en uygunu baskılama polimerleridir.

1.1.5. Doğal Adsorbanlar

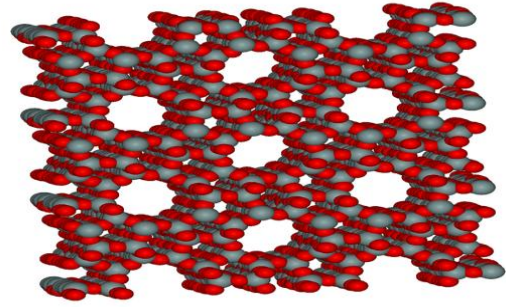
Killer: Çoğunlukla killer, belirli bir kristal yapıya sahip olup, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastik özelliğı artan doğal malzemelerdir. Kil mineralleri esas itibariye alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşimi olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden, fakat çoğı birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller de bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içermektedir. Kil taneciklerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu

değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de senetetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır.

Zeolitler: Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. İsmi; ısıtıldığı zaman köpürerek küçük parçalara ayrılmasından dolayı, eski Yunancada kaynayan taş anlamına gelen zeolitten almıştır.



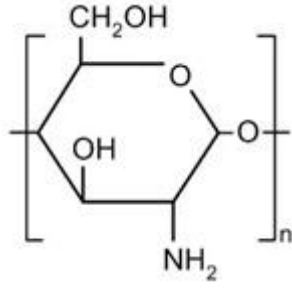
Şekil 1.1. Zeolit



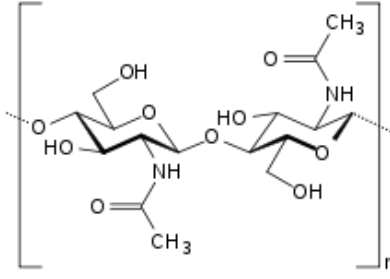
Şekil 1.2. Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü

Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır. Buharlandırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz ya da sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Yapılan çalışmalarla zeolitlerin, kendi kanal çaplarından daha küçü boyutlu molekülleri adsorpladıkları tespit edilmiştir bu özelliği nedeniyle zeolitlere moleküler elekler adıda veilmektedir. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için yüksek adsorplama kapasitesi göstermesidir. Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır.

Kitosan: Kitosan, kitin'in deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir aminopolisakkarittir.



Şema 1.1. Kitosan yapısı



Şema 1.2. Kitin yapısı

Kitin, kabuklu deniz hayvanlarının (istakoz, karides, yengeç gibi) kabuklarında çok miktarda mevcut olan ve yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir biyopolimerdir. Kitin, bir N-asetil-D-glukozamin polimeri ve kitosan ise bir D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin kopolimeridir. Deasetile edilmiş kitin, kitosan olarak adlandırılır. Deasetilasyon işlemi, kitinin üzerindeki asetilamino (-NH-CO-CH₃) gruplarının amino (-NH₂) gruplarına dönüştürülmesi işlemidir. Bu deasetilasyon sonunda N-asetil-D-glukozamin grupları tamamen dönüştürülemez ancak sayıları D-glukozamin gruplarına göre azalır. Deasetilasyon derecesi, amino gruplarının sayısının, asetilamino gruplarının sayısına oranı olarak tanımlanır. Deasetilasyon işlemi sonunda kitin, kitosana %80-90 deasetilasyon derecesine kadar yaklaşabilir. Kitosan ucuz, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insanlara zarar vermeyen bir maddedir. Polisakkaritler birçok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyuşabilirliğe sahiplerdir. Hem kitin hem de kitosan kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki 2 numaralı karbona bağlı R gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir. Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir.

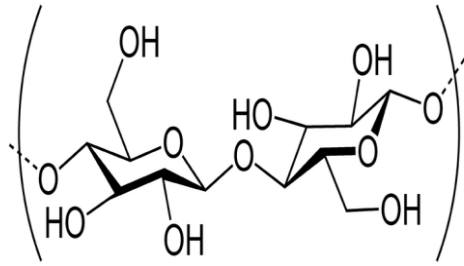
Aktif Karbon: Aktif karbon veya amorf karbon, karbon elementinin allotropudur. Sulu ortamda renk ve koku yapan bileşikleri tutması ve yakalaması için, ısı ve rutubet etkisine maruz bırakılan, çok ince toz halinde, siyah renkli organik bir maddedir. Aşağıdaki resimde, bir su filtresinde kullanılmış toz ve blok haldeki aktif karbon verilmiştir.



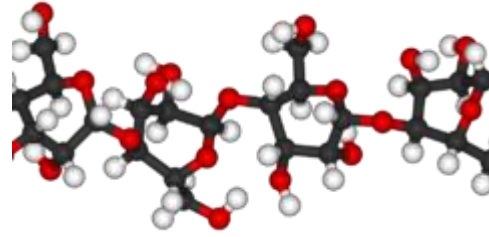
Şekil 1.3. Su filtresinde kullanılmış toz ve blok haldeki aktif karbon

Aktif karbon çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en çok kullanılan gözenekli adsorbanlardan biridir. Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (Mekanik + Kimyasal + Biyolojik) giderilemediği durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, kendini yenileyebilen edilebilen ve basınçla yapısı bozulmayan, ayrıca ucuz olan adsorbanların kullanılmasıdır. Aktif karbon, karbon içerikli maddelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtımında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında çok kolaylıkla kullanılabilir. Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksi gruplarını (C-O-) ve Levis bazları olarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH'ına bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değiştiğinde aktif karbon yüzeyinde kompleks oluşturan madde türleride değişmektedir. Bu nedenle ortamın pH'ı adsorplama proseslerinde anaetken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin en önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dir.

Selüloz: Selüloz ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, bitkilerde hücre yapısının büyük bir bölümünü oluşturan kâğıt, yapay ipek ve patlayıcı maddelerin yapımında kullanılan bir karbonhidrattır.



Şekil 1.4. Selüloz, β -Dglukoz polimeri



Şekil 1.5. Üç boyutlu selüloz görüntüsü

1.1.6. Modifiye Edilen Adsorbanlar

Modifiye edilen yapay adsorbanlar, maliyeti doğal adsorbanlara göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen özelliklerde üretilen maddelerdir. Bazı endüstriyel ve tarımsal atıklar dışında birkaç modifiye yapay adsorban aşağıdaki gibidir: **Kil mineralleri**, Kil mineralleri ince tanecikli doğal materyallerdir. Bu materyaller silika, alumina ve sudan oluşan silikatlardır. Hatta bu minerallerin içerisinde ihmal edilmeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunur. Killer birkaç farklı mineralden oluştukları gibi tek mineral olarak da bünyede toplanabilirler. Yapılan araştırmalarda killerin bünyesindeki oksijen atomları ve hidroksil gruplarının yuvarlak küreciklerden oluşan bir paket halinde bir araya geldiği anlaşılmıştır. Bu paketler Si, Al, O, (OH), Mg ve Fe içeren düzgün paralel tabakalardan oluşur. Tabakaları birbirine bağlayan kuvvetler oldukça zayıftır. Bu tabakalar, içerisinde yerleşmiş olan atomlara göre elektriksel olarak nötr ya da yüklü olabilir. Killer, bu tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir.

Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur. Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir.

Aktif Karbon, Aktif karbon endüstride kullanılan adsorbentlerden en önemlisidir. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeyinin yüksek derecede reaktivitesi ve uygun gözenek boyut

dağılımı gibi spesifik özellikleri onu diğer adsorbentlerden farklı kılar. Aktif karbon üretiminde kullanılabilecek çok geniş aralıkta organik madde grubu vardır. Karbon olabilecek maddeler arasında bitkisel kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri v.b), mineral kökenli (kömür, linyit, petrol koku) veya polimerik maddelere (plastikler, eskimiş lastikler) rastlanabilmektedir. Aktif karbonların spesifik özelliği, kullanılan ham maddeye ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin linyit kömüründen elde edilen aktif karbonun gözenek boyutu, Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonun gözenek boyutundan daha büyüktür. Adsorpsiyon işlemi, adsorbent yüzeyine olan bir kütle aktarımı olduğu için, adsorbentin gözenek boyut dağılımı ve gözenek yapısı büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla uygun maddeye göre aktif karbon seçilmelidir.

Silika, gözenekli yapıdaki cam, alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbanlar bu tür adsorbanların en çok bilinen mineral bileşikleridir. Aktif karbonların orijinal yüzey özellikleri kendilerini çok önemli hale getirmektedir.

Doğal tabakalı silikatlar, mezogözenek, mikrogözenek ve makrogözenek yapılarındaki gözenekli adsorbanların karışımından oluşmaktadır.

Adsorban yüzeyindeki kimyasal modifikasyon, adsorbanın yapısal adsorpsiyon ve ayırma karakteristiklerini değiştirmek için birçok olanak sağlamaktadır. Organik katyonlar yalnızca, sabit yapıli hücreye sahip tabakalı silikatların dış yüzeylerinde adsorplanabilmektedir. Bu nedenle, kaolinit, hidromika ve paligorskitin adsorpsiyon karakteristiklerindeki değişimlerle, silikanın organik bileşiklerle modifikasyonunun sebep olduğu adsorpsiyon özelliklerindeki değişimler aynı sonuca ulaşmaktadır. Minerallerin hem polar hem de apolar bileşiklerle ilgili olarak, adsorpsiyon yeteneklerinde bir kötüye gidiş gözlemlenmektedir. Genleşen yapıli hücreye sahip tabakalı silikatlarda modifikasyonun sebep olduğu adsorpsiyon ve ayırma özelliklerindeki değişimlerin özelliği, modifiye edilen organik katyonun boyutuna bağlı olmaktadır.

Diatomit, geniş-gözenek camları ve silika jelleri gibi silika bazlı malzemelerden oluşan adsorban ve tutucular, gaz kromatografisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelere de kimyasal adsorpsiyonla modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Si-O-C, Si-O-Si veya Si-C gruplarının yüzey silanol gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Alkil-klorosilanlar ve türevleri ile polimer molekülleri en çok kullanılan modifikatörlerdir.

1.1.7. Adsorpsiyon Modellenmesi

Adsorpsiyon bir denge sürecidir ve adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir. Adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak ifade eden çeşitli modeller geliştirilmiştir.

Langmuir Modeli: Langmuir modeli, adsorbentin yüzeyinde adsorbatı tutmak için alıcı noktaların olduğunu, her alıcı noktanın ise sadece bir molekülü adsorplayarak, yüzeyinde bir molekül kalınlığında tek tabaka oluşacağını kabul eder. Adsorlanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca, tüm yüzey alanı adsorplanan moleküllere karşı eşit miktarda çekim uygular. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Adsorpsiyon işleminin hangi tür (fiziksel ya da kimyasal) olduğunu açıklamakta Langmuir izotermi diğer izotermilere göre daha iyi sonuç verir.

Langmuir modeli 1.5 numaralı eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.5.)$$

Burada,

C_e: Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan derişimi (mg/L),

K_L: Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplananın sorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

q maks: Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (veya adsorbentin maksimum kapasitesi)(mg/g)'dır.

Langmuir modelinde, adsorpsiyon işlemi en iyi seyreltik çözeltideki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir. Adsorpsiyon işlemi adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak doğrusal bir şekilde artar. Denge noktasına geldiğinde

yüzeyde tek tabaka oluşur. Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$R_L = (1 + K_L \cdot C_0) \quad (1.6)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon süreci elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır.

Freundlich Modeli: Freundlich bir adsorplayıcı maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarını heterojen kabul etmiş ve adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşiliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.7)$$

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 1.7 nin doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 1.8 ile verilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.8)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır.

1.1.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Bir adsorpsiyon işleminde, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamaklardan biri veya birkaçı olabilir. Bu hız kontrol basamaklarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Boyar maddenin adsorpsiyon kinetiğinin de dış ve iç difüzyon ile yüzeylere adsorpsiyon işlemlerini içeren ardışık üç basamak tarafından kontrol edildiği kabul edilebilir.

- 1) Boyar maddenin film tabakasından çözelti ortamına taşınımı,
- 2) Boyar maddenin çözücü ortamından içerdeki aktif merkezlere aktarımı
- 3) Boyar maddenin aktif merkezlere bağlanması

Aşağıda önerilen birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden yararlanarak, tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanabilir.

Birinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_1} + \frac{k_1}{q_1} \left(\frac{1}{t} \right) \quad (1.9)$$

Burada;

q_1 : Denge halinde adsorplanan birim kütledeki adsorban için boyarmadde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında adsorplanan birim adsorban için boyarmadde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

1/t'ye karşı $1/q_t$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle q_1 ve k_1 değerleri elde edilebilmektedir [5].

İkinci mertebe kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin eder. İkinci mertebe model Eşitlik 1.10 ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{den}-q)^2 \quad (1.10)$$

Burada k_2 ikinci mertebe adsorpsiyon sabitidir (g/mg.dak). $t=0$ 'da 0 ve $t=t'$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 1.10 integre edildiğinde Eşitlik 1.11 bulunur:

$$\frac{1}{q_{den}-q} = \frac{1}{q_{den}} + k_2.t \quad (1.11)$$

Eşitlik 1.11 yeniden düzenlendiğinde Eşitlik 1.12'de verilen doğrusallaştırılmış şekil elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (1.12)$$

t/q' ya karşı t doğrusunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve k_2 değerleri hesaplanabilir.

1.2. Moleküler baskılama polimerleri

Moleküler baskılama tekniği, bir kalıp molekülü etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle kompleks oluşturması ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip baskılanmış polimerlerin oluşturulmasını amaçlar. İşlem sonrasında baskılanmış molekülün uzaklaştırılması ile polimerik yapıda baskılanan moleküle özgü kovuk şeklinde oyuk bölgeler oluşmaktadır. Elde edilen bu moleküler baskılanmış polimerler ayırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında Moleküler baskılanmış polimerler, doğal reseptörlere benzer olarak gösterdikleri afinite, seçicilik ve kararlılık, kolay sentezlenmeleri ve çeşitli uygulamalara kolay adapte olmaları gibi özellikleriyle araştırmacıların ilgi odağı olmuşlardır. Farklı amaçlar için, pek çok bileşik moleküler olarak baskılanmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanı sıra elde edilen moleküler baskılanmış polimerler doğal biyolojik yapılardan daha dayanıklı ve ucuzdur [6]. Moleküler baskılanmış polimerler biyolojik reseptörlerdeki spesifik molekülü tanıma ve bağlanma gibi iki en önemli özelliğine sahiptirler. Ancak moleküler baskılanmış polimerler polimerizasyon sırasında yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılmasından dolayı rijid, büyük ve çözünmez oluşlarıyla biyolojik reseptörlerden farklıdırlar. Biyolojik reseptörler, daha küçük, esnek ve çoğunlukla çözünürdürler. Elde edilen polimerin boyutlarına bağlı olarak MIP'ler yüzlerce hatta binlerce bağlanma merkezi içerebilirler, biyolojik moleküller ise çok daha az sayıda bağlanma merkezine sahiptir. moleküler baskılanmış polimerlerde bağlanma merkezlerinin fazla olmasından dolayı adsorpsiyon kapasitesi artar buda çoğu çalışma için istenilen durumdur.

Moleküler baskılama polimerizasyonu alanında yapılan çalışmalarla, pek çok molekül başarılı bir şekilde baskılanmıştır. Ancak bu konudaki en önemli kısıtlama, baskılanacak molekülün küçük olması gerekliliğidir. Baskılanan molekülün daha sonra polimerik yapıdan uzaklaşması gerektiğinden, polimerin gözeneklerinden geçebilecek kadar küçük olmak zorunludur. Şimdiye kadar baskılanmış moleküller arasında çeşitli ilaçlar, hormonlar, proteinler, aminoasitler, karbonhidratlar, boyalar, böcek ilaçları, nükleotidler, koenzimler ve kolesterol gibi steroidler sayılabilir. Moleküler olarak

baskılanmış polimerlerin yüksek seçicilik göstermelerine rağmen değişik ortam koşullarına karşı (örneğin; pH ve sıcaklık) daha kararlı olmaları ve kolay elde edilebilmeleri, bu konuyu daha da ilgi çekici hale getirmektedir. Moleküler olarak baskılanmış polimerlerin en sık kullanıldığı alanlar saflaştırma ve ayırma işlemleridir. Bu materyallerin, baskılanan molekülü, ona çok benzer birçok molekül arasından (hatta bazı moleküllerin L ve D formlarının ayrılması gibi) tanıyabilme özelliği, pek çok ayırma ve saflaştırma işlemi açısından ilgi çekici bulunmaktadır. Naproxen, Timoiol gibi ilaçların ayırma işlemleri, ilaçlarda molekülün tek bir şeklinin kullanılması gerektiğinden, en önemli ve kritik ayırma işlemlerinden biri olmasına rağmen damgalanmış polimerler kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

1.2.1. Tarihçesi

Moleküler olarak etkileşim kavramı oldukça eski bir kavram olup ilk defa 1894'de Fischer'in enzim-substrat etkileşimini ortaya koyan ünlü "Anahtar-Kilit" modelini ortaya koymasıyla birlikte konuyla ilgili fikirler ortaya çıkmaya başlamıştır. Daha sonra 1931 yılında Polyakov sodyum silikat çözeltisinin asitlendirilmesi ile jelimsi silika polimerin kuruması sonucunda sert bir matriks elde etmiş, kuruma süresince benzen, toluen, ksilen varlığında gözenek yapısına etkisini incelemiştir [7]. Ve benzen, toluen ksilen moleküllerine ait gözenekler görmüştür. Daha sonrasında Polyakov çalışmalarında seçimli moleküler tanıma konusunda araştırmalar yapmış ve seçiciliğin katkı maddesinin kimyasal yapısının sonucu olarak yapısal değişiklikler oluşturduğunu belirtmiştir. Moleküler Baskılama işleminin en önemli basamaklarından biride baskılanan molekülün polimer yapısından ayrılması aşamasıdır yani ekstraksiyondur. Ekstraksiyon esnasında baskılanan silikanın seçiciliği kaybolabileceği için silika tamamen kuruduktan sonra ekstraksiyon yapılması gerekmektedir [8,9]. Daha sonraki çalışmalarda bilim adamları ekstraksiyon işlemine çözücü etkisini incelemiş. Dickey boyaları metonolle yıkayarak ekstrakte etmiş, fakat daha sonra Morrisson tarafından yapılan çalışmalarda silikalardan boyaları uzaklaştırmak için Dickey'in metodunun yeterli olmadığı görülmüş ve su ya da seyreltik HCl ile yıkama yapılmıştır. Bununla birlikte, metonolle Soxhlet ekstraksiyonundan sonra HNO₂ karışımı ile ekstraksiyon edilmesi daha etkili sonuç vermiştir [10]. Böylece Dickey boyalarının silika yapısından en iyi hangi çözücüyle uzaklaştırıldığı bulunmuştur. Daha sonraki çalışmalarda moleküler etkileşim incelenmiş ve 1955 yılında Haldeman ve

Ermmet Dickey aynı işlemi yapmışlar ve silika ile boya arasındaki etkileşimin hidrojen ve Van der Wals bağları ile olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli çözücülerle baskılanan molekül ile silika arasındaki bağlanmayı araştıran Waksmundzki, tanıma işleminin elektrostatik etkileşimlerle olduğunu desteklemiş ve adsorpsiyon derecesi ile çözücünün dielektrik sabitinin ters orantılı olduğunu belirtmiştir. Moleküler etkileşimin yanı sıra Waksmundzki ekstraksiyon işlemine yüzey alanının etkisini incelemiştir. Çalışmaları sonucunda baskılanmış molekülün toplam yüzey alanının etkisinin az, fakat mikro gözeneklerin büyüklüğü ile baskılanan molekülün büyüklüğünün orantılı olduğunu bulmuştur [11,12]. Curti ve Kolombo ise baskılamada stereo seçiciliği göstermişlerdir. Wulf ve çalışma arkadaşları 1972’de ilk olarak karbonhidratlar, aminoasitler ve bu asit ve karbonhidratların türevleri için kovalent baskılama ile ilgili çalışmalar yapmışlardır[13,14]. Aynı yıllarda Mosbach ve grubu ise daha yaygın olarak kullanılan non-kovalant baskılama ile optik olarak enantiomerlerin ve biyo moleküllerin çözülmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır [15]. Mosbach ve grubu, organik silan bileşimini (amino, fenil, dodesil ve glisidozil özelliklerini içeren) kullanarak silikada boya damgalama çalışmalarını gerçekleştirmektedir. Ancak; silika parçacıklarının kullanım alanları genelde dönüşümsüz kovalent, metal- koordinasyon ya da zayıf kovalent olmayan etkileşimler ile tanımaya dayanan molekül ve monomer sistemleri ile sınırlıdır. Son yıllarda; silika sistemlerine ilave olarak polisilan sıvı kristal polimerleri, karbon/fulüren, zeolit ve CdS/ZnS gibi inorganik matrikslerde damgalama çalışmaları da hız kazanmıştır. Polyakov’un başlattığı Mosbach’ın hız kazandırdığı moleküler damgalama tekniği ilgi çekici ve gelecek vaad eden bir alan olarak hızla gelişmektedir.

MIP’ler, malzeme bilimi ve ayırma teknolojisi uygulamaları nedeniyle bilimsel aktiviteler için ilgi odağı olmuştur. Çalışmalar başlangıçta belli moleküllere özgü adsorplayıcı madde üretmek iken son yıllarda çalışmaların odak noktasını farklı molekülleri baskılamak oluşturur. Son yıllar içerisinde moleküler olarak baskılanmış polimerler farklı alanlarda yeni fırsatlar sunmuş, immunoassay ve sensörlerin, membranların ve kapiler elektroforezin gelişimini ve özel fonksiyonlu polimerlerin (ilaç salım matrisleri gibi) üretimini sağlamıştır [16].

S. Vidyasankar, M. Ru, F.H. Arnold tarafından 1997 yılında yapılan çalışmada α -amino asitler baskılanarak enantiomer ayırma amaçlı ligand değiştirici *sorbent* elde edilmesi hedeflenmiştir. Çalışmada fonksiyonel monomer olarak Cu(II)-N-(4-vinilbenzil) iminodiasetik asit, çapraz bağlayıcı olarak ise etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)

kullanılarak MIP'ler sentezlenmiş ve kromatografik çalışmalarda olumlu sonuçlar elde edilmiştir[17]. K. Mosbach ve grubu tarafından 1990 yılında yapılan çalışmada aminoasit türevleri kullanılarak metakrilat bazlı MIP'ler sentezlenmiş ve bunların HPLC'de kullanımına yönelik olumlu sonuçlar elde edilmiştir [18]. K. Mosbach ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise metakrilik asit(MAA) monomeri ve EGDMA çapraz bağlayıcısı kullanılarak N-Ac-L-Phe-Trp-Omepeptid zinciri moleküler olarak baskılanmış ve ligand seçiciliği HPLC kolonunda denenmiştir. Çalışma sonucunda moleküler olarak baskılanmış polimerler ile enantiomer ayırma faktörü 17,8'e varan ligand seçiciliği elde edilmiştir[19]. S. Hjerten, J.L. Liao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada miyoglobin molekülü baskılanarak elde edilen polimerler kolon dolgu maddesi olarak protein adsorpsiyonunda denenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [20]. 2001 tarihli bir diğer çalışmada, N. Nagahori ve S. Nishimura tarafından sentezlenen glikoproteinlerin monomer olarak kullanıldığı MIP'ler model lektin olarak Concanavalin A (Con A) adsorpsiyonunda kullanılmıştır[21].

Moleküler olarak baskılanmış hidrojellerin, özellikle ilaç salım sistemlerinde kullanımı araştırmacıların ilgisini çeken konulardandır. C. Alvarez-Lorenzo ve grubu tarafından timolol ilaç molekülü baskılanmış HEMA/MAA ve HEMA/MMA kopolimerlerinin timolol'ün kontrollü salımında kullanılması araştırılmıştır[22,23].

SINIF	BİLEŞİK	YAKLAŞIM	UYGULAMA
İlaç	Timolol	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Teofilin	Non-kovalent	Immuno assay
	Diazepam	Non-kovalent	Immuno assay
	Morfin	Non-kovalent	Immuno assay
	Naproksen	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Ephedrine	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Pentamidin	Non-kovalent	Ayırma

Hormonlar	Enkefalin	Non-kovalent	Immuno assay
Böcek ilaçları	Atrazine	Non-kovalent	Immuno assay/ayırma
proteinler	Transferin	Kovalent	Ayırma
	RNase A	Non-kovalent	Ayırma
	Üreaz	Non-kovalent	
Amino asitler	Amino asit türevleri	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Dansyl-Phe-Oh	Non-kovalent	Sensör
Peptidler	Ac-Trp-Phe-OMe	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Phe-Gly-anilide	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Boc-Phe-Gly-OEt	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Cbz-Ala-Ala-OMe	Non-kovalent	Kiral ayırma
	Cbz-Ala-Gly-Phe-OMe	Non-kovalent	Kiral ayırma
Karbonhidratlar	Galaktoz türevleri	Non-kovalent	Ayırma/Immunoassay
		Kovalent	Kiral ayırma
	Glukoz türevleri	Non-kovalent	Ayırma/Immunoassay
	Fruktoz türevleri	Non-kovalent	Kiral ayırma
Koenzimler	Pyridoksal türevleri	Non-kovalent	Katalizör
Nükleotidler	NAD ⁺	Kovalent	Ayırma
Steroidler	Kolesterol	Kovalent	Ayırma
Boyalar	Safranine O	Non-kovalent	Ayırma
	Rodanil mavisi	Non-kovalent	Ayırma

Metal iyonları	Ca ²⁺	Metal koordinasyon	Sensör
	Cu ²⁺	Metal koordinasyon	Ayırma
Diğer	Bis-imidazoller	Metal koordinasyon	Ayırma
	Mandelik asit	Non-kovalent	Kiral ayırma

Çizelge 1.2. Moleküler baskılama yöntemiyle baskılanmış moleküller ve uygulama alanları

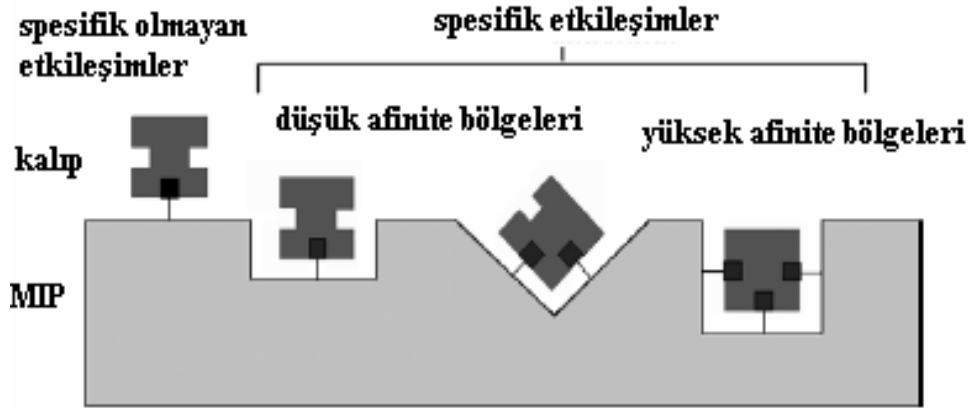
1.2.2. Moleküler Baskılama Tekniği

Moleküler baskılama tekniğinde, baskılanacak olan molekül ile fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle kompleks oluşturması ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip katı malzemelerin oluşturulmasını amaçlamaktadır. İşlem sonrasında baskılanan kalıp molekülün uzaklaştırılması ile yapıda kalıp molekülüne özgü oyuk bölgeler oluşmakta ve ayırma, saflaştırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme elde edilmektedir. Moleküler baskılama tekniği, baskılanan moleküller aracılığıyla moleküler baskılanmış polimerlerde spesifik tanıma bölgeleri oluşturmaktadır. Baskılanmış polimerle moleküler tanıma, son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Moleküler baskılanmış polimerler (MIP),

- 1- Doğal reseptörlere yakın ölçüde seçicilik ve afiniteleri,
- 2- Doğal moleküllere göre kararlılıklarının yüksek olması,
- 3- Hazırlanmalarının ve birçok farklı uygulamaya uyarlanmalarının kolay olması

Çevre, ilaç ve biyoteknoloji alanlarında hızlı ve verimli yeni yöntemlere sürekli ihtiyaç duyulması, araştırmacıları, daha iyi, daha seçici ve duyarlı analitik çalışmaların yapılmasına yöneltmiştir. Moleküler tanıma temeline dayanan ayırma sistemleri arasında "Moleküler Baskılama" yöntemi ile hazırlanan taşıyıcılar, hedef moleküle olan yüksek seçicilikleri nedeniyle oldukça ümit vadetmektedirler. İlk defa 1972’de Günter Wulff ve çalışma grubu tarafından tanımlanan moleküler baskılama yöntemi, sentetik polimerlerde fonksiyonel grupların üç boyutlu yapılarının düzenlenmesiyle, oldukça seçici bağlanma

bölgeleri elde etmek amacıyla kullanılmıştır [24]. Moleküler baskılama, ilaçların, herbisitlerin, amino asitlerin ve türevlerinin, peptitlerin, proteinlerin vb. bileşiklerin seçici tanıma matrikslerin hazırlanması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Moleküler baskılanmış polimerler genellikle radikal polimerizasyon veya poli kondenzasyon gibi doğrudan yöntemlerle fonksiyonel monomerlerden sentezlenirler. Fonksiyonel monomer, genellikle iki fonksiyonel grup içerir. Bunlardan biri, kalıpla doğrudan non-kovalent etkileşime veya tersinir kovalent etkileşime girer, diğeri ise kalıpla etkileşime girmeyen çapraz bağlayıcı ile kovalent bağ yapabilir. Moleküler baskılanmış monolitin hazırlanmasında monomerin, çapraz bağlayıcının, gözenek oluşturu ve kalıp molekülün molar oranları ve polimerizasyon sıcaklığının seçimi oldukça önemlidir. Ayrıca polimerizasyon basıncı, reaksiyon zamanı ve reaksiyonun gerçekleştiği kabın boyutu da moleküler baskılanmış polimerin iyi bir sonuçla elde edilip edilmemesini etkiler[25].



Şekil 1.5. Heterojen baskılanmış polimerdeki bağlanma bölgelerinin gösterimi

Kararlı ve yüksek afiniteye sahip moleküler baskılanmış polimer hazırlanabilmesi için çapraz bağlayıcının seçimi çok önemlidir. Baskılanmış kalıp molekülü, bağlanma bölgesinin tamamı polimerle kaplanırsa polimerden uzaklaştırmak oldukça zordur. Bu problem, uygun çapraz bağlayıcının seçimiyle azaltılabilir. Baskılanmış molekülün seçiciliği, hem oyuklardaki fonksiyonel grubun uyumuna hem de oyukların boyutuna bağlıdır[26].

İyon baskılama işleminde polimerik adsorbentin seçiciliği, ligandın seçiciliğine, iyonların koordinasyon sayısı ve geometrisine ve iyonların yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır [27]. Baskılama işlemi sonucunda kalıp, sterik (boyut ve büyüklük) ve kimyasal bir hafızaya sahip olur. Birçok çalışmada iyon baskılama metodu, metal iyonlarını adsorplamak için kullanılmıştır [28,29].

Kalıp olarak iyonların kullanıldığı iyon baskılama işlemi,

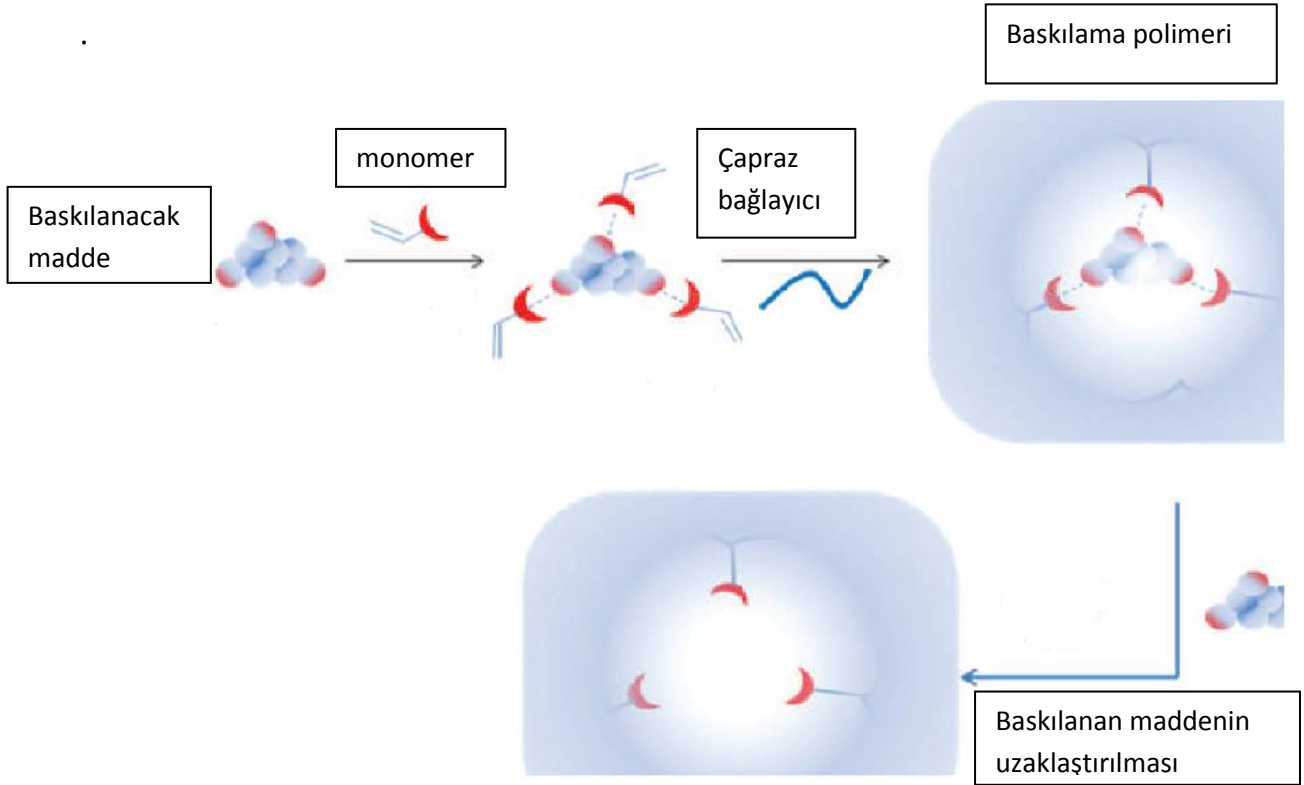
1- Uygun bir ligandla metal iyonunun kompleks oluşumu,

2- Kalıp molekül varlığında monomerin kopolimerizasyonu,

3- Kopolimerizasyon işleminden sonra sadece metal iyonunun veya kompleksin uzaklaştırılması olmak üzere 3 aşamadan oluşmaktadır [27].

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), dış etkilere karşı fiziksel ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek polimerlerdir. Mekanik kuvvet, yüksek sıcaklık ve basınç, asit, baz, metal iyonlarına ve organik çözücülere karşı dayanıklıdır. MIP'lerin saklama ömrü oldukça uzundur. Polimerlerin performansında hiçbir azalma olmaksızın oda sıcaklığında birkaç yıl saklanabilir. Ayrıca polimerlerin “hafıza etkisi” kaybolmaksızın 100 den fazla tekrar kullanılabilme özelliği vardır. Proteinler gibi doğal biyolojik tanınma bölgeleriyle karşılaştırıldığında bu özellikler oldukça avantajlıdır [28,29].

Moleküler baskılama yönteminin basamakları hakkında kısaca şu bilgiler verilebilir(30-33). Kompleksleşme adımı, fonksiyonel gruplar içeren uygun monomerler, kalıp ya da başka bir deyişle hedef moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturur. Bu basamakta kalıp etrafında fonksiyonel monomerin bağlandığı bir yapı oluşumu söz konusudur. Bu etkileşimde hedef molekülün üç boyutlu yapısı ve kimyasal özellikleri önemli bir yer tutar. Polimerizasyon adımı, monomer-kalıp kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir. Kalıp (hedef) molekülün uzaklaştırılması işleminde, kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Bu şekilde hazırlanan polimer, kalıp molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanıır ve herhangi bir ortamda bu kalıba karşı seçici ve etkin olarak davranarak kalıp molekülü bağlar.



Şekil 1.6. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi

Moleküler baskılamanın genel prensibi şekil 3.2 'de görülmektedir. Bir veya birkaç tipte polimer oluşturan bileşenler (fonksiyonel monomerler) kalıp molekülün yapısına göre etrafında uygun bir şekilde düzenlenirler. Kalıp molekül ile monomerler arasındaki etkileşimler kovalent veya non-kovalent şekilde olabilir. Ortama matriks oluşturan materyal yani fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, kalıp molekül, çözücü ve başlatıcı eklenir karıştırılır. Polimerizasyon sırasında monomer(ler) ve kalıp molekül arasında oluşan kompleks stabilize olur ve sonuçta yüksek derecede çapraz bağlı sert yapılı polimer elde edilir. Kalıp molekülün polimerden kısmen veya tamamen uzaklaştırılması, polimerin bir çözücü sistemiyle yıkanması, kimyasal hidroliz ile veya ikisinin kombinasyonu şeklinde bir yıkamayla gerçekleşir. Kalıp molekülün uzaklaştırılmasıyla polimerde damgalanan bölgeler kalıp molekülün veya yapısal analoglarının tekrar bağlanması için uygun hale gelir. Bu şekilde hazırlanan polimerlere moleküler baskılı polimerler denir.

Baskılama polimerlerinin özellikleri;

- Mekanik kuvvet, yüksek basınç ve farklı sıcaklıklara karşı dayanıklıdırlar(Fiziksel kararlılık)
- Asit, baz, metal iyonları ve çeşitli organik çözücülere karşı dayanıklıdırlar (Kimyasal kararlılık)
- Etkisini kaybetmeden yıllarca kararlı kalırlar (kararlılık)
- Seçicilikleri çok yüksektir(moleküler tanıma özelliğine sahiptir)
- Kolay elde edilirler
- Defalarca kullanılabilirler ve Ekonomiktir.

Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı gibi baskılama tekniğinde tekniği aşağıdaki adımlarda gerçekleştirilir:

Birinci adım: Özel bir uygulama için uygun bileşenler (baskılanacak molekül, monomer, çapraz bağ yapıcı, çözücü vs). Baskılanacak molekülle monomer kolay koparılabilecek bir kovalent veya kovalent olmayan bir bağla bağlanabilmelidir. Çapraz bağ yapıcının türü ve derişimi, baskılanacak molekülün matriks ortamından çıkmasını veya matriks ortamına girmesini sağlayacak bir gözenek yapısı oluşturabilmelidir. Uygun olarak seçilmiş bu maddeler yine uygun bir çözücü içinde çözülmelidir.

İkinci adım: Baskılanacak molekül ile monomer molekülü bir birine bağlanmalıdır. Bu bağlanma kimyasaldır, bazen fiziksel de olabilmektedir.

Üçüncü adım: Genellikle serbest radikal olarak uygun bir başlatıcıyla polimerizasyon başlatılır ve tamamlanır.

Dördüncü adım: Baskılama molekülü yerinden çıkarılır. Böylece ağ yapılı polimer içinde baskılama molekülüne uygun üç boyutlu özel bir kovuk oluşur.

1.2.3. Baskılanacak Molekül

Kalıp tabir edilen baskılanacak maddenin kimyasal karakteristiği ve yapısı, uygulanacak baskılama tekniğine göre seçilir. MIP' de kalıp molekül olarak genellikle düşük molekül ağırlıklı organik moleküller kullanılır. Bazı durumlarda proteinler, hücreler gibi büyük molekül ağırlıklı organik bileşikler de kullanılabilir. Eğer büyük kalıp moleküller kullanılırsa baskılama işlemi esnasında oyuklarda iyi bağlanma bölgeleri oluşturmak imkansızdır. Proteinler gibi büyük biyomoleküllerle baskılanmış polimerlerin sentezinde ısı ve fotokimyasal etkiler kullanıldığında proteinlerin ikincil ve üçüncül yapıları etkilenebilir. Ayrıca tekrar bağlanabilme özelliği de oldukça zorlaşır [36]. Monomer ve yüklü kalıbın arasındaki kuvvetli iyonik bağlanmalar, hedef molekülde asidik gruplar bulunuyorsa, bazik fonksiyonel monomerler ile sağlanır. Ayrıca baskılanacak molekülde metal iyon kompleksi oluşturulacaksa metalle kelat oluşturabilecek fonksiyonel monomerler tercih edilmelidir. Kalıp molekülde bulunan fonksiyonel grubun sayısı ve tipi, hazırlanan polimerik kolonda seçiciliğe katkıda bulunur. Kalıp molekülde bağ yapan grupların sayısı arttıkça bağlanma etkileşimi de artmaktadır. Moleküler baskılama tekniği kullanılarak yapılan enantiomerik ayrımlarda, kalıp molekül üzerindeki fonksiyonel gruplar sistematik olarak değiştirilerek enantiomerlerin seçiciliğinin nasıl etkilendiğine dair çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalar incelendiğinde kalıp üzerindeki bağlanma etkileşimleri arttıkça ayırma faktörü (i) değerinin arttığı belirtilmiştir.

Moleküler baskılama polimerizasyonunda kullanılabilecek bazı baskılama maddelerine örnek olarak aşağıdaki moleküller verilebilir;

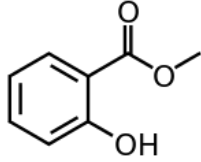
√ Küçük moleküller

1. Farmasotik ilaçlar
2. Pestisitler
3. Amino asitler&pepditler
4. Nükleotidler
5. Steroidler
6. Şekerler
7. Metal iyonları

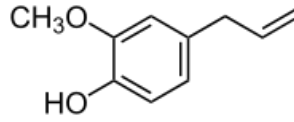
√ Peptitler

√ Proteinler

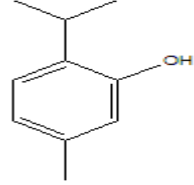
Hidroksil grubunun doğrudan benzen halkasına bağlı olduğu bileşiklere fenoller denir. Fenoller ve ilgili bileşikler doğada yaygın olarak bulunur. Bir amino asit olan tirozin, proteinlerin yapısında vardır. Metil salisilat, keklik üzümü yağında; ögenol, karanfil yağında ve timol de kekikte bulunur.



Metil salisilat



ögenol



timol

Şema 1.4. Bazı fenolik maddeler

Fenol moleküllerinde hidroksil gruplarının bulunması demek, fenollerinde alkoller gibi güçlü moleküler arası hidrojen bağları yapabilmesi demektir. Bu hidrojen bağları, fenollerin kaynama noktalarının aynı molekül kütlesine sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmalarına yol açar. Fenoller alkollere benzemelerine rağmen onlardan çok daha kuvvetli asitlerdir. pH değerleri 11 civarındadır.

Nitrofenoller ve polinitrofenollerin patlayıcı sınıfına giren türleri oldukça toksik kimyasallar olup geniş kullanım alanına sahiptir. Patlayıcıların, kirlenmiş topraklarda ve iyileştirilecek askeri alanlarda son derece heterojen bir şekilde dağılmış olması, kirliliğin doğasını ve dağılımını belirlemede saha analiz tekniklerini son derece önemli ve değerli kılmaktadır [72].

Kriminoloji laboratuvarlarında daha ayrıntılı tekniklerin uygulanmasından önce süratli ön değerlendirmeler yapılabilmesi veya TNT ve benzeri maddelerle kirlenmiş askeri alanlarda toprak temizleme çalışmalarının birim zamanda çok sayıda analizle izlenmesi, genellikle kalorimetri ya da spektrofotometri gibi basit, ucuz ve seçimli saha tekniklerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Diğer taraftan, reaktif nitro grupları için olan spektrofotometrik teknikler, patlayıcılık özelliği için önemli bir kriter olan yüksek nitro bileşiklerini, daha düşük analoglarından ayırmamaktadır.

Nitrofenoller arasında mononitrofenoller patlayıcı karakterde olmamakla birlikte potasyum ya da sodyum nitrat, potasyum, ve amonyum nitrat ile birlikte patlayıcıların yapımında kullanılmaktadır. En çok rastlanan orto ve para izomerleri fenollerin

nitrolanması ile kolaylıkla hazırlanabilmektedir [73]. Mononitrofenollerin orto ve para izomerleri 1. Türev spektrofotometrisi ile birbirinden ayırt edilip tayin edilebilmiştir.

1.2.4. Baskılamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve divinilbenzen (DVB), en sık kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Bu ajanların baskılamadaki temel görevi, kalıp molekül çevresinde sabit bir yapı veya başka bir deyişle örgü yapı oluşturmaktır. Ayrıca baskılanmış polimerlerin çözücülerde çözünmesini engellemektir. Değişik çapraz bağlayıcıların kullanılması, kalıp molekülün bağlanma bölgelerinin yapısının korunmasını sağlamaktadır. Etkin bir baskılama işlemi için, çapraz bağlayıcılarla fonksiyonel monomerler uyum içinde olmalıdır. Aksi takdirde fonksiyonel monomerden veya çapraz bağlayıcıdan biri, polimerizasyon sırasında baskın çıkar ve kopolimerizasyon gerçekleşmez.

Baskılanmış polimerlerde çapraz-bağlayıcının üç temel fonksiyonu vardır,

1. Çapraz-bağlayıcı, polimerin matris yapısını kontrol eder buna bağlı olarak polimer jel formunda, makro gözenekli veya mikrojel pudra şeklinde olabilir.
2. Baskılanmış bağlanma merkezinin kararlılığının sağlanmasıdır.
3. Polimer matrisin kararlılığını belirler.

Baskılanmış polimerlerin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı ve çeşidi, seçiciliği büyük ölçüde etkiler. Polimerizasyonda yüksek çapraz bağlayıcı oranları, yeterli mekanik kararlılığa sahip ve makro gözenekli materyallerin oluşması için genellikle tercih edilmektedir. Ayrıca çapraz bağlayıcının miktarının fazla olması tanınma bölgelerinin kararlılığını da sağlamaktadır.

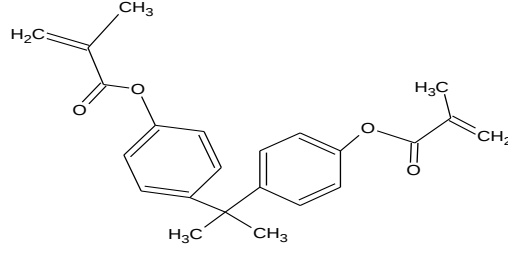
Moleküler baskılama işlemlerinde genellikle yüksek oranda çapraz bağlayıcı, baskılanmış polimerlerin tanıma merkezlerinin kararlılığını arttırmasının yanı sıra, makro gözenekli ve mekanik dayanıklılığı yüksek malzemeler elde edilmesi bakımından da tercih edilir. Bu nedenle moleküler olarak baskılanmış polimerler genelde %80'in üzerinde çapraz bağlayıcı içerirler.

Çizelge 1.3. MIP Sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar

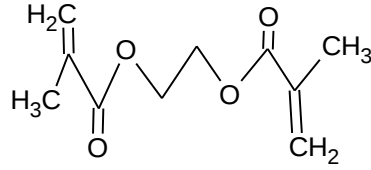
Çapraz bağlayıcı

Çapraz bağlayıcının açık moleküler formülü

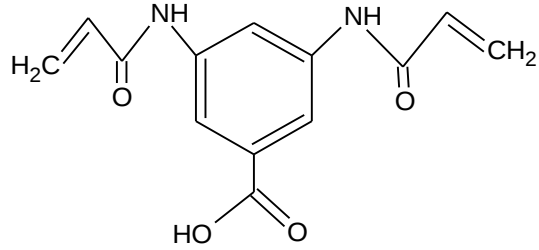
İzopropilen bis (1,4-
fenilendimetakrilat)



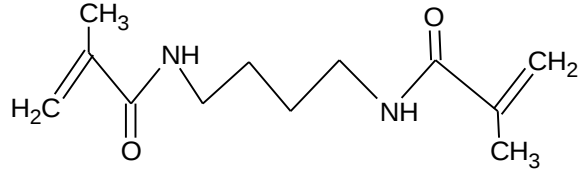
Etilenglikoldimetakrilat
(EGDMA)



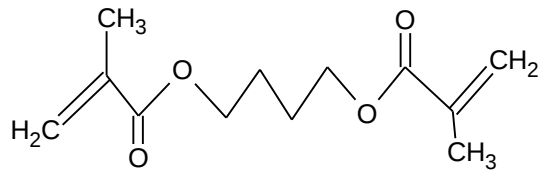
N,N'-1,3-fenilenbis(2-metil-2-
propenamid
(PPBMP)



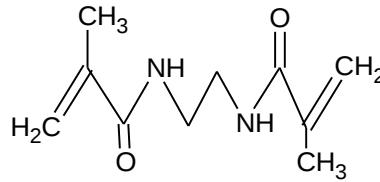
N,N'-tetrametilen
bismetakrilamid



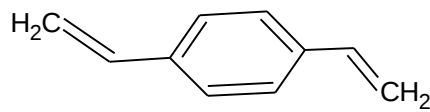
Tetrametilen dimetakrilat
(TMDMA)



N,N'-etilen bis metakrilamid



p-divinilbenzen (DVB)



1.2.5. Baskılamada kullanılan fonksiyonel monomer

Monomerler, MIP işleminin gerçekleşmesi için anahtar bileşiklerdir. Baskılama işlemi esnasında monomer-kalıp kompleksinin kararlı olması için fonksiyonel monomer seçimi ve ayrıca kalıp molekülün ve fonksiyonel monomerin fonksiyonel grupları da oldukça önemlidir. Eğer kalıp asidik grup taşıyorsa, seçilen monomerin bazik grup taşımasına dikkat edilir. Örneğin karboksilik asit grubu taşıyan kalıp molekülün baskılanması için monomer olarak özellikle vinil piridin tercih edilmelidir. Bunun aksine metakrilik asit, bazik grup taşıyan kalıp moleküllerin baskılanması için sıklıkla kullanılan fonksiyonel monomerdir. Genellikle moleküler baskılama çalışmalarında tek fonksiyonel monomer seçilmesine rağmen iki veya daha fazla fonksiyonel monomerin aynı anda kullanımı da tanıma kapasitesinin geliştirilmesi için kullanılmaktadır. [34]. İki veya daha fazla fonksiyonel monomerin bir arada kullanıldığı çalışmalarda, monomer- monomer etkileşimini minimuma indirmek için akrilamit ve polihidroksietil metakrilat (PHEMA) gibi nötral fonksiyonel komonomerler kullanılmaktadır. [34]. Polihidroksietil metakrilat (PHEMA), hidrofilik karakterde, minimum düzeyde spesifik olmayan protein etkileşimleri sağlayan, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığı ve mikrobiyal ve enzimatik saldırılara karşı dayanıklı olan bir polimerdir. [35]. Monomerler, asidik, bazik, metallerle kelat oluşturabilen ve şiral monomerler olmak üzere dört grupta incelenebilir. Metakrilik asit ve akrilik asit, hidrojen alıcı ve hidrojen verici gibi karakteristik özelliği olan ve fonksiyonel grup içeren kalıp molekülle iyi bir bağlanma bölgesi oluşturduğu için moleküler baskılama tekniğinde sıklıkla tercih edilmektedir [31-36]. Şiral bileşiklerin ayrılması için baskılama tekniği ile sabit fazların hazırlanmasında şiral monomerler kullanılmaktadır.

1.2.6. Çözücü

Genellikle MIP'ler çözücü bazlı ortamlarda hazırlanır ve kullanılırlar. Bu nedenle; MIP'lerin sentezinde önemli bir nokta da çözücü seçimidir. Çözücülerin seçimi, baskılama yönteminin türüne bağlıdır. Kovalent baskılamada, baskılama işleminde kullanılan bileşenleri iyi bir şekilde çözdüğü müddetçe birçok çözücü kullanılabilir. Non- kovalent baskılamada ise kalıp ve fonksiyonel monomer arasında non- kovalent etkileşimin oluşumunu ve baskılama etkisini artırmak için çözücü seçimi önemlidir. Kloroform, birçok monomer ve kalıp molekülü rahatlıkla çözebildiğinden yaygın kullanılan çözücülerden birisidir. Ticari kloroformda depolama süresince fosgen oluşumundan kurtulmak için

çözücü etanolle stabilize edilir. Bu işlem, kalıp molekül ve monomer arasında hidrojen bağı oluşumunu engellediği için çoğu moleküler baskılama işlemi (özellikle non- kovalent baskılama) için kloroformun uygun bir çözücü olmamasına sebep olur. Bunun için kloroform kullanılmadan önce damıtılmalıdır [32]. Gözenek yapıcı çözücüler, makro gözenekli polimerler olarak bilinen moleküler baskılanmış polimerlerin gözenekli yapısının oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Bu çözücüler, özellikle MIP'nin performansını ve polimerin biçimini direkt olarak etkilemektedir. Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında kullanılan gözenek yapıcı çözücülerin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Birincisi, kalıp molekül, başlatıcı, monomer ve çapraz bağlayıcı, bu çözücülerde kolaylıkla çözünmelidir. İkinci olarak, bu çözücüler oluşturulan polimerde iyi bir akış özelliğinin sağlanabilmesi için büyük gözenekler oluşturmalıdır. Üçüncü olarak moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında protonsuz, apolar ve çok düşük dielektrik sabiti olan çözücüler (toluen, diklorometan gibi) tercih edilmelidir [36- 42]. Polimerde gözenek oluşturuç çözücünün miktarının artması, gözenek hacmini artırır. Çözücüler, polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlar. Bağlanan hedef molekülün polimerden salınmasını da yapının gözenekliliği sağlar. Polimerizasyon sırasında reaksiyon sıcaklığı, bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olur. Çözücülerin bir diğer rolüde polimerizasyon sırasında reaksiyon ısını eşit olarak yaymaktır [43].

1.2.7. Başlatıcılar

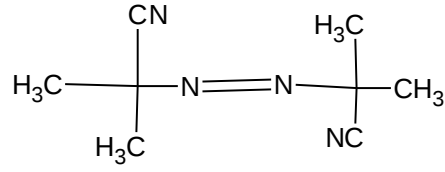
Farklı kimyasal özelliklere sahip birçok kimyasal başlatıcı, serbest radikal polimerizasyonda radikal kaynağı olarak kullanılmaktadır. Başlatıcılar, monomerlere göre oldukça az miktarlarda (yaklaşık olarak % 1) kullanılırlar [36]. Genellikle 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN) ve 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitril) (ADVN) kullanılır. Monomer ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkılamaz. Bu koşullarda, ısı bozunma yerine UV bozunma tercih edilmektedir. Polimerizasyon esnasında en çok tercih edilen başlatıcıların kimyasal yapıları, aşağıda verilmiştir [43].

Başlatıcı

Başlatıcıların açık formülü

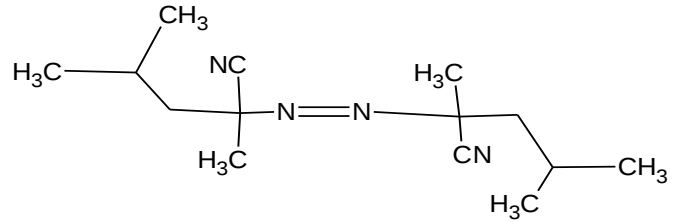
2,2'-azobis(izobütironitril)

AIBN

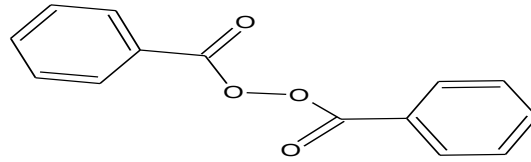


Azobisdimetilvaleronitril

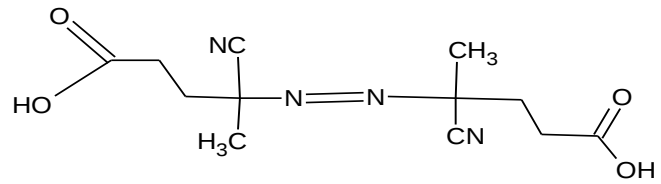
(ABDV)



Benzoilperoksit



4,4'-azo(4-siyanovaleirik asit)



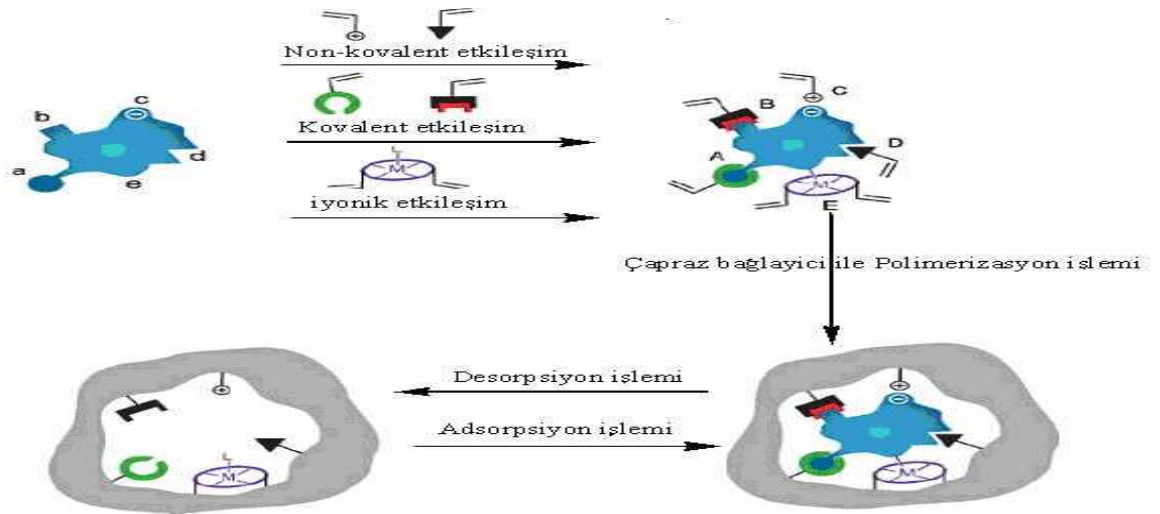
Çizelge 1.4. Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan başlatıcılar

Ayrıca ATRP başlatıcıları da kullanılabilir. ATRP başlatıcıları α -halo karbonil bileşikleri, benzilik halojenürler ve sülfonil klorür bileşikleri olarak sınıflandırılabilirler. ATRP başlatıcıları ile alakalı bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Başlatıcı	Başlatıcının açık formülü
Alil 2-bromoizobütirat	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-C(=O)-C(CH}_3)_2\text{Br}$
Alil triklorasetamit	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHC(=O)C(Cl)}_3$
Vinil benzil klorür	$\text{CH}_2=\text{CH-Ph-CH}_2\text{Cl}$
2-Kloretilbenzen	$\text{Ph-CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$
Etil 2-bromizobütirat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(=O)C(CH}_3)_2\text{Br}$
Etil 2-bromopropiyonat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(=O)-CH(CH}_3)_2\text{Br}$

Çizelge 1.5. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlatıcılar

1.2.8. Moleküler baskılama çeşitleri

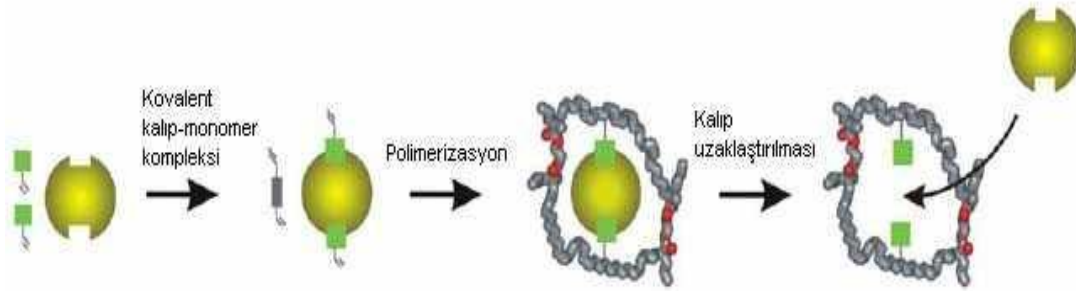


Şekil 1.7. Moleküler baskılamada kalıp-fonksiyonel monomer etkileşimleri: (a) Kovalent etkileşimi, (b) Non kovalent etkileşimi, (c) İyonik etkileşimi, (d) Hidrofobik yada Van der Waals etkileşimi, (e) Metal –Ligant etkileşimi

1.2.8.1. Kovalent baskılama

Polimerizasyon işleminden önce fonksiyonel monomer ile baskılanan molekül birbirlerine kovalent bağlarla bağlanır. Kovalent baskılama kalıp molekül yardımıyla bir veya birden fazla polimerleşebilen birimin ‘baskılanan molekül- fonksiyonel monomer’ yapısı oluşturmak üzere kovalent bağlarla bir araya gelmesi işlemidir. Kalıp ile monomerlerin kopolimerizasyonu sırasında, ortama yüksek oranda çapraz bağlayıcı

ilavesiyle içerisinde kovalent bağlarla bağlanmış olan hedef molekülü içeren polimer matriksi oluşturulur. Baskılanan molekülün yapıdan ayrılmasından sonraki tekrar bağlanma basamağı bir takım kimyasal reaksiyonları gerektirir. Kovalent baskılama metodu; boronat ester, ketal /asetal ve shiff bazların kondenzasyon reaksiyonları sonucunda gerçekleştirilir. Hedef molekülü polimerik yapı içinden uzaklaştırma işlemi sulu ortamda yapılır. Uygulanan teknikte hedef molekül ve monomerler arasında stokiyometrik oranlar dikkate alınır. Bu yüzden fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin aşırısı ortamda yer almaz ve spesifik olmayan bağlanmaların önüne geçilebilir. Kovalent baskılamada kullanılan hedef moleküller ortamda yer alan suyun varlığına karşı duyarlı olabileceklerinden daha çok emülsiyon veya süspansiyon polimerleştirme teknikleri uygulanır. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılır ve kalıp oluşturmak amacıyla polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerlerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur. Aşağıdaki Şekilde kovalent moleküler baskılama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik olarak gösterimi

Kovalent Baskılamanın Avantajları

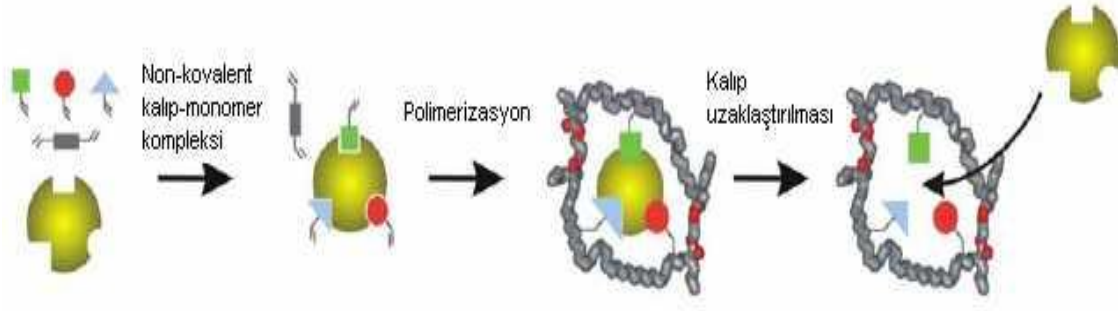
- Monomer-baskılanan molekül kompleksi oldukça kararludur,
- Kovalent baskılamada polimerizasyon Stokiyometrik oranlarda gerçekleşir ve homojen bir dağılım sağlanır.
- Polimerizasyon koşulları: yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar solventler için istenildiği gibi uygulanabilir, çünkü konjugatlar kovalent bağlarla oluşturulmuş ve oldukça kararlıdır.

Kovalent Baskılamanın Dezavantajları

- Kovalent baskılamanın dezavantajları fazla olduğu için non-kovalent baskılamaya göre daha az tercih edilir.
- Monomer-baskılanacak molekül kompleksi sentezinde kovalent baskılama için gerekli enerji fazla olduğundan sık sık sorunlar çıkabilir.
- Kovalent baskılamada sentez yöntemi çok ekonomik değildir.
- Baskılanacak molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır.
- Ayrıca polimeri kullanarak baskılanan molekülü tanıma basamağında baskılanan molekül ile polimer arasında kovalent bağ oluşumu genellikle yavaş bir basamakta gerçekleştiği için ve kromatografik ayırmalarda polimer sabit fazı ve analit arasında hızlı bir etkileşim gerçekleştiğinden zayıf kromatografik sonuçlar elde edilir.
- Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetikleri yavaştır.

1.2.8.2. Non-kovalent baskılama

Non-kovalent baskılama yan kovalent olmayan baskılamada, çözelti içerisinde baskılanan molekül ve fonksiyonel monomerleri birbirine yaklaştırmak için H-bağı, dipol-dipol etkileşimleri, iyonik etkileşimler van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası kuvvetler kullanılır. Çözelti ortamındaki bu yaklaşımlar kovalent baskılamaya göre daha zayıf ve kararsızdır. Mosbach ve grubunun çalışmaları, non-kovalent baskılamanın sentetik polimerlerde baskılanmış bölgeler oluşturmak için uygulanabileceğini göstermiştir. Non-kovalent baskılamada genellikle polimerizasyon öncesi kompleksin, kalıp ve fonksiyonel monomerler arasında oluştuğu varsayılır. Tekli monomer-kalıp etkileşimlerine oranla çoklu etkileşimler daha yüksek seçicilik sergilemektedirler. Çözücünün polaritesi ve H-bağı yapma gücü, polimerizasyon sıcaklığı diğer etkenlere göre kalıp-monomer(ler) arasındaki etkileşimler üzerinde daha güçlü etkileri vardır. Genelde H-bağı etkileşimleri düşük sıcaklık ve düşük polariteli çözücüler içerisinde avantajlı olmasına karşın iyon çiftleri ve diğer güçlü dipolar etkileşimler polar çözücüler içinde daha etkilidir.



Şekil 1.9. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü

Non-kovalent baskılamanın avantajları:

- ❖ Non-kovalent baskılama polimerizasyonu basit ve sorunsuzdur.
- ❖ Kovalent baskılamada fonksiyonel monomer-baskılanacak molekül kompleksi sentezine gerek yoktur.
- ❖ Non kovalent bağlanma kinetiği kovalent bağlanmayla kıyaslandığında enzim-substrat bağlanmasına benzer. Kovalent bağlanmaya göre daha hızlıdır.
- ❖ Polimerizasyondan sonra baskılanan molekül polimerden kolayca uzaklaştırılır, çünkü non-kovalent etkileşimler daha zayıftır.
- ❖ Baskılanan molekülün bağlanma kinetiği hızlıdır.

Non-kovalent baskılamanın dezavantajları:

- ❖ Polimerizasyon koşulları, non-kovalent etkileşimleri arttırmak amacıyla, sınırlıdır.
- ❖ Fonksiyonel monomerler bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla fazlaca kullanılır ve non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olabilir.
- ❖ Non-kovalent polimerlerde bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojendir. Bu da non-spesifik bağlanmalara ve kalıp molekülün zayıf moleküller tanımasına sebep olabilmektedir.
- ❖ Eğer hazırlanan polimerler kromatografi çalışmalarında kullanılırsa pik genişlemesine neden olabilir.

1.2.9. Silikajel

Silikajel, metal oksitler, polimer, zeolitler, kil, kum, aktif karbon, fiberler, selüloz, iyon değiştirici reçineler gibi katı destekler üzerine bazı mikroorganizmaların, doğal bileşenlerin, metal tuzlarının, polimerlerin ve şelat oluşturucu organik maddelerin immobilizasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır [37]. Aktif bir adsorban; yüksek seçicilik, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık ve iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır [38]. Farklı adsorbanlar arasında özellikle metal tutma yeteneğine sahip çeşitli organik bileşenler immobilize edilen silika jel büyük bir öneme sahiptir [39]. Silika jel yüzeyleri üzerine organik fonksiyonel grupların immobilizasyonu ile değişik modifiye silikalar oluşturulmuştur. Burada istenilen organik fonksiyonel grubu içeren organik molekül desteğe ya doğrudan bağlanabilir ya da adsorpsiyonu arttırmak için ncearaya bir ara bağlayıcı madde bağlanır ve onun üzerine organik molekül bağlanır. Organofonksiyonel grupların immobilizasyonunun sistematik kullanımı avantajlara sahiptir. Silikajel diğer organik-inorganik destekler üzerinde belirgin avantajlara sahiptir.

Silika jel destek maddesinin avantajları:

- Silikajel zerine çeşitli silanlayıcı maddeler bağlanarak istenilen fonksiyonelleştirme sağlanabilir [40],
- Silikajel yüzeyine bağlanma, organik destekler üzerine bağlanmadan daha kolaydır(Organik polimerik destekler çok fazla çapraz bağlar içerdiğinden yüzey aktivasyon dengesine ulaşması saatler alır.)
- Silikajel yüzey çalışmaları için en popüler substrattır. Çünkü sabit bileşim ve yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir.
- Silika jel de şişme özelliği yoktur.
- Silikajel desteği organik çözücülere karşı büyük bir dirence sahiptir.
- Yüksek termal karalılığa sahiptir.

Bu avantajları yanında seçiciliğinin az olması kullanım alanlarını kısıtlayan bir dezavantajdır. Silikajel'in yüzey modifikasyonu metal ekstraksiyonu yanında iyon değiştirici reaksiyonlarda, katalitik uygulamalarda, kromotografide sabit faz olarak kullanılabilir.

1.2.10. Moleküler baskılamanın uygulama alanları

Vücut sıvılarından saflaştırma: Adnan menderes üniversitesi ve Hacettepe üniversitesi fen edebiyat fakültesi hocaları'nın (Nevra Öztürk¹, M. Emin Corman¹, Sinan Akgöl¹, Adil Denizli²) ortaklaşa yaptıkları *moleküler baskılanmış nanopartiküllerden hazırlanması ve lizozim adsorpsiyonunda kullanılması* başlıklı çalışmada lizozimi baskılayarak lizozimin daha kolay saflaştırılmasını amaçlamışlar ve çalışmalarında. N-metakriloil-(L)-Tryptofanmetilester (MAT) metal kompleksleyici monomer olarak seçilmiş, ilk adımda, Cu²⁺ MAT ile kompleksleştirilmiş ve lizozim baskılanmış poli(HEMA-MAT) [nano-Liz-MIP)] nanoyapıları herhangi bir surfaktan molekül kullanılmaksızın emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra kalıp molekül (lizozim) 0.1 M NaCl ile sokulmuştur. 120 nm boyutunda olan nano-Liz-MIP nano-yapılarının yüzey alanı 1425 m²/g olarak hesaplanmıştır. Elementel analiz sonuçlarından 0.51 mmol MAT/g polimer olarak bulunmuştur. Maksimum lizozim adsorpsiyon kapasitesi 87.1 mg/g polimer olarak bulunmuştur. Seçicilik çalışmaları da gerçekleştirilmiş, söz konusu nano-Liz-MIP nanoyapılarının tekrar kullanımları da incelenmiştir[52].

Hacettepe üniversitesi hocalarının (Emir Alper TURKOĞLU¹, Gözde BAYDEMİR², Kıvılcım CAKTU², Handan YAVUZ², Adil DENİZLİ²) yaptıkları, *lizozim saflaştırılması için hidrofobik mikroküre kriyojel kompozit sistemlerinin hazırlanması, isimli çalışmalarında*, Bu çalışmada, hidrofobik ligand olarak N-metakroil-(L)-fenil alanin metil ester (MAPA) içeren 63-71Sm boy aralığına sahip poli(HEMA-MAPA) mikroküreler MAPA ve HEMA'nın süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanarak PHEMA kriyojel içerisine gömülmüştür. PHEMA kriyojeller bu mikroküreler varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile -16°C'de hazırlanmıştır. Süper makrogözenekli, hidrofobik poli(HEMA-MAPA) mikroküre gömülü PHEMA kriyojel, yüzey alanı ölçümleri, gözenek boyutu analizi, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan kompozit adsorbent sulu çözeltiden ve yumurta akından lizozim saflaştırılması için kullanılmıştır. Lizozim adsorpsiyonu sürekli sistemde ve farklı ortam koşullarında (pH, derisim, akış hızı, sıcaklık, tuz etkisi) incelenmiştir. Adsorplanan lizozim, 2 M fosfat tamponu ile (pH 8) desorbe edilmiştir. Lizozim geri kazanımı % 73 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan kompozit

kriyojel hızlı protein sıvı kromatografisinde (FPLC) sabit faz olarak kullanılmış ve yumurta akındaki Lizozim ayrılmıştır. Ayrılan lizozimin saflığı SDS-PAGE elektroforez yöntemiyle belirlenmiştir. Tekrar kullanılabilirliği belirlemek üzere aynı adsorbent adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılmış ve lizozim bağlanma kapasitesinde önemli bir azalma olmaksızın tekrar tekrar kullanılabilirliği gösterilmiştir.

İlaç salımı: Hidrojeller, suda çözünmeyen, hidrofilik homo veya hetero kopolimerlerden oluşmuş, belirli ölçüde su absorplama kapasitesine sahip çapraz bağlı polimerik yapılardır. Hidrojeller diğer polimerik yapılardan farklı olarak düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahiptirler ve çeşitli ilaçlar, peptidler ve proteinler için taşıyıcı olarak kullanılırlar. Hidrojellerin pH, sıcaklık, iyon konsantrasyonu gibi uyarılara cevap verebilmesi kontrollü ilaç salım sistemlerinin temelini oluşturur. Tüm bu nedenlerden dolayı hidrojeller de moleküler baskılama için ilgi odağı oluşturan yapılardır. Ancak hidrojeller, yüksek oranda şiştiğinden ve yüksek oranlarda hidrofilik çözücü içerdiklerinden, tanıma merkezlerinin konformasyonlarının korunması, dolayısıyla tekrar bağlanma çalışmalarında, diğer polimerik yapılardaki kadar olumlu sonuçlar elde etmek zordur. Moleküler baskılama, ilaçlar, biyoaktif moleküller gibi çeşitli bileşiklerin ayrılması ve tayin edilmesi gibi analitik uygulamalarda başarıyla uygulanan bir yöntemdir. Ayırma bazlı teknolojilerden elde edilen sentez yöntemleri ve optimum performans için gereklilikler baskılanmış kontrollü salım sistemleri yaratılmasında iyi bir başlangıç noktasıdır. Ancak, uygulamada bu sistemler arasındaki farklar dikkate alınmalıdır. Dikkate alınması gereken en önemli fark, hidrojel sistemlerinin esneklik gerekliliği nedeniyle baskılama merkezlerinin korunmasının güçlüğüdür. Baskılanmış merkezlerin konformasyonu kalıp molekülün olmadığı durumlarda da yeterince kararlı olmalı ancak kalıp molekülün yapı içinden salınması ve yüklenmesi arasında hızlı bir denge oluşumunu sağlaması açısından esnek olmalıdır. Bu durum polimerin bir teşhis cihazında tanıma elemanı olarak kullanılacağı ya da toksik bir madde taşıyıcısı olarak kullanılacağı durumlarda daha da önemlidir. Bu bakımdan değerlendirildiğinde non- kovalent yaklaşım, kovalent yaklaşımdan daha hızlı denge kinetiği sağlar. Daha önce de bahsedildiği gibi polimerin mekanik özellikleri ve baskılama merkezlerinin konformasyonu büyük ölçüde çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. Analitik uygulamalarda kullanılan moleküler olarak baskılanmış polimerlerin çoğu %25–90 oranında çapraz bağlayıcı içerir. Bu yüksek çapraz bağlanma oranı ağ yapının hidrofobik özelliğini artırır ve konformasyonunun

değişmesine engel olur. Bunların sonucu olarak, kalıp moleküle gösterilen afinite dış değişkenlerden bağımsızdır. Polimerin içinde bulunduğu ortamın fizikokimyasal özelliklerindeki değişikliklere yada belirli bir kimyasal bileşiğe karşı polimerik yapının tepkisindeki eksiklik bu polimerlerin “*activation*” veya “*feedback-modulated*” kontrollü salım sistemleri olarak kullanılmalarını kısıtlar. Bunun yanı sıra yüksek çapraz bağ oranı nedeniyle oluşan sıkı yapı, dokularda sürtünmeye bağlı hasara neden olabilir (örneğin göz içi implantlar). Moleküler olarak baskılanmış hidrojellerle ilgili bir diğer önemli nokta da kimyasal kararlılıktır. İlaç salımında kullanılacak baskılanmış polimerlerin, enzimatik ve kimyasal ataklara karşı yeterince kararlı olması gerekir. Bunun nedeni, biyolojik sıvıların kompleks bileşimlerinin ve farklı pH değerlerinin enzimatik aktiviteyi arttırmasıdır. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve benzeri çapraz bağlayıcıların, in vitro şartlarda geniş pH ve sıcaklık aralıklarında kararlı ağ yapılar oluşturdıkları kanıtlanmıştır [49]. Ancak in vivo ortamlardaki davranışlarıyla ilgili bilgi elde etmek için daha fazla araştırma yapılmalıdır. Çünkü in vivo şartlarda, esteraz enzimleri ve çok yüksek/çok düşük pH değerleri hidroliz reaksiyonunu katalizleyebilir [48]. Buna ek olarak, moleküler baskılama teknolojisinin ilaç salım sistemlerine uygulanması için sistemlerin güvenilirliğinin ve toksik özelliklerinin dikkate alınması gerekir. Hassas dokularla temasa girecek malzemeler yüksek biyouyumluluğa sahip olmalıdır. Bu yüzden, moleküler baskılama sisteminin dikkatli seçilmesi gerekir. Diğer yandan pek çok klasik olarak baskılanmış polimer, elektrostatik etkileşimlerdeki ve hidrojen bağı oluşumundaki avantajın kullanılabilmesi için organik çözücü varlığında sentezlenmiştir [47]. Organik çözücünün polimerik yapı içinde kalması hücresel zarara neden olabilir. Bu yüzden çözücünün tam olarak uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilmelidir. Bu durum su varlığında sentezlenen ve saflaştırılan hidrofilik polimerlerin organik çözücü varlığında sentezlenen polimerlere tercih edilmesi sonucunu doğurur. Pek çok hidrojelin ilaç salımında yararlı olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Moleküler baskılamanın su ortamında gerçekleştirilmesi, polar çözücü içerisinde elektrostatik etkileşimlerin ve hidrojen bağı etkileşimlerinin zayıflığı nedeniyle zorluklar yaratır. Bu durumu ortadan kaldırmak ve moleküler olarak baskılanmış polimerin liganda karşı ilgi ve seçiciliğini arttırmak için çalışmalar devam etmektedir. Ancak hidrofobik etkileşimler ve metal koordinasyon etkileşimleri, su ortamında kalıp molekül ile fonksiyonel monomerin etkileşimlerini arttırma yönünde umut vericidir [16]. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda, polimer bileşimi ve çözücü iyi bir moleküler baskılama için anahtar

parametreler olsa da fonksiyonalite ve biyouyumluluk arasındaki tercih dikkatli yapılmalıdır. Malzemenin kullanımındaki temel işlev dikkate alınarak baskılanmış sistemin performansı ve güvenliği açısından denge sağlanmalıdır [46]. Baskılanmış hidrojellerin ilaç salımında kullanımıyla ilgili yapılan bir çalışmada moleküler baskılamanın, düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojellerin yükleme kapasitesi üzerine etkisini belirlenmesi amaçlanmış ve bu nedenle kontakt lenslerde timolol salımında kullanımı incelenmiştir. Moleküler baskılamanın hem ilaç yükleme, hem de ilacın tekrar salımında olumlu etkisi olduğu saptanmıştır [45].

İlaç tasarımı: Moleküler baskılama teknolojisi düşük dozajda tatmin edici etki gösterdiği için dikkat çekici durumda. Bu alanda uygulama olmasına rağmen daha ilk etapta, moleküler baskılama teknolojisi kullanılarak yeni ilaç tasarımı ve bu alanla ilgili teşhis sensörü gibi cihaz tasarımı üzerine dikkatler gittikçe artıyor. Örneğin ilaç salınımında üç temel yaklaşım kontrol edilebilir bunlar; salınan ilacın geri dönüşümü ya da aktivasyonu, ilaç salınım oranı, etki oranıdır. Başlangıçta MIP farklı yollarla ilaç vermek amacıyla bu sistemler kullanıldı ya da vücuttaki istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak amacıyla kullanıldı. Yeni etkili ilaçların gelişiminde moleküler baskılama tekniğinin avantajları dikkat çekiyor bunun yanında hem göreceli olarak sabit olamayan ilaç molekülleri, özellikle doğal peptidler hem de ilaç verildiğinde temasa girecek DDS tabanlı MIP ile fizyolojik dokuların sentez sistemi karşılaştırılması dikkat çekiyor [50].

Çevre analizleri: Baskılanmış polimerlerin su arıtımında, su içerisindeki istenmeyen molekülleri tutucu bir eleman olarak kullanılması mümkündür. Çeşitli savunma sistemlerinde kimyasal ve biyolojik silah tehdidine karşı kullanılabilirler. Bu sistemlerde polimerlerin tanıma özelliğinden yararlanılarak kimyasal ve biyolojik silah moleküllerinin polimer tarafından tespit edilmesi sağlanabilir ve erken uyarı sistemleri geliştirilebilir [51].

Biyoanalitik uygulamalar: Moleküler baskılanmış polimerlerle ilgili en ilgi çekici gelişmelerin yaşandığı bir başka uygulama alanıysa; bu yapıların biyo-algılayıcı vb cihazlarda tanıma elemanı olarak kullanılmasıdır. Bilindiği gibi biyo-algılayıcılar enzimler ve antikorlar gibi belirli molekülleri tanıma özelliği taşıyan yapılar kullanılarak çeşitli moleküllere karşı özgül olarak elde edilen tepkilerin uygun cihazlar yardımıyla fiziksel ve ölçülebilir verilere dönüştürülmesini sağlayan düzeneklerdir. Biyo-algılayıcılar, enzimler

ve antikorlar gibi günümüzde çeşitli teşhis kitlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Baskılanmış polimerler biyoalgılayıcılardaki tanıma elemanlarına seçenek olarak kullanılabilirler. Bu cihazlarda baskılanmış polimerlerin kullanılması doğal yapıların yerini tümüyle almasa da polimerler gösterdikleri kararlılık ile oldukça ilgi çekici seçenek oluştururlar. Polimerlerin doğal yapılara göre gösterdikleri dayanıklılık ve kararlılığın yanı sıra ucuz olmaları da avantajları arasında yer alır. Baskılanmış polimerlerin elde edilme maliyeti doğal antikorlardan daha düşüktür ve poliklonal antikor elde etmek için hayvan gereksinimini ortadan kaldırır.

Hacettepe üniversitesi ile Anadolu üniversitesi kimya bölümü hocalarının (Bahar Ergun, Gözde Baydemir, Müge Andaç, Handan Yavuz, Rıdvan Say, Adil Denizli) ortaklaşa yaptıkları “ Fe(III) baskılanmış mikroküre–kriyojel kompozit sistemlerle talasemili hasta plazmasından Fe(III) uzaklaştırılması.” isimli çalışmada ; Metallerin biyolojik olaylarda oynadıkları önemli roller bilinmekle ve bazıları gerekli elementler olarak sınıflandırılmakla birlikte, belirli derişimin üzerine çıktıklarında zararlı özellik göstermektedirler. Örneğin, genetik bir bozukluk veya yanlışlıkla aşırı miktarda demir alınması sonucu vücutta oluşan demir fazlalığı, kalp krizlerine, şeker hastalığı, depresyon ve karaciğer bozukluğu gibi belirtilere yol açmaktadır. Yapılan çalışmanın amacı sulu çözeltilerden ve demir fazlalığı gösteren talasemili hastaların kanından etkin bir şekilde demir uzaklaştırılması için spesifik moleküler baskılanmış eş boyutlu mikro küreler sentezleyerek kriyojel matriks içine gömülerek yeni nesil kompozit sistemler hazırlanmasıdır. Moleküler baskılanmış polimerler (MIP) belirlenen bir hedef molekül için yüksek seçicilikte ayırım yapabilen destek malzemeleridir. Moleküler baskılama, afinite sistemlerinin hazırlanması için güvenilir bir teknik olmuştur. Hazırlanan malzeme ile sulu ortamdan demir(III) iyonu uzaklaştırma çalışmaları tamamlandıktan sonra, talasemili insan plazmasından demir(III) iyonu uzaklaştırma çalışmaları da yürütülmüştür. Hazırlanan polimerin demir(III) iyonu uzaklaştırma kapasitesi, etkinliği ve seçiciliğinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Demir(III) iyonunun diğer iyonlara karşı (Nikel(II), Çinko(II)) seçicilik deneyleri sonucunda malzemenin Demir(III)’i yüksek seçicilikle uzaklaştırdığı HPLC çalışmaları ile belirlenmiştir.

Gıda analizi: Doğal veya antropojenik kaynaklardan gıda kirlenmesi insan sağlığına şiddetli risk oluşturur. Şimdi büyük ölçüde toksik kimyasalların düşük dozajına maruz kalındığında ciddi hormonal difüzyon ve kanserin bazı tipleri dahil edilerek birkaç

kronik hastalıkla ilgili olabildiği kabul ediliyor. Çağdaş analitik yöntemler, kirlilik tespiti ve ölçümü için gerekli duyarlılığa sahip ancak bunlar nadir olarak gıdalar üzerinde doğrudan uygulanabilir. Aslında matriks'te ciddi bozulmalar olduğunda analiz ön deriştirme ve temizleme işleminden sonra yapılabilir. Mevcut örnek ön işlem uygulamaları, çoğunlukla katı faz ekstraksiyonuna dayanır, çok hızlı ve ucuzdur fakat seçicilikte eksiklik gösterir. İmmüno affinite ekstraksiyonu metoduna dayandığında çok seçicidir fakat pahalıdır ve sert koşullarda uygulanamaz. Böylece, ucuz, hızlı, seçici temizleme metodları ve akıllı malzemelerin geçişine ihtiyaç vardır. Son yıllarda gıda kirlilik analizinde moleküler baskılama katı faz ekstraksiyonu tekniğinin öneminin arttığı görülüyor. Aslında, bu tekniğin çok kompleks ve ana problemi oluşturan matriks yapılarının varlığında seçici analitin ekstraksiyon uygulamalarında özellikle uygulanabileceği görüldü. [61].

Katı Faz Ekstraksiyonu: Moleküler baskılamanın ilk olarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanımı oldukça yeni bir yaklaşım olup ilk defa Sellergren ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu grup çalışmalarında, idrar örneğinden pentan amitin ekstraksiyonunu seçici bir şekilde ayıran moleküler baskılanmış polimerler hazırlamışlardır. Daha sonra birçok grup çeşitli matriks ortamından farklı analitleri ayırmak için M IP hazırlayarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanmışlardır. MIP'ın SPE'de kullanılma dezavantajlarından biri baskılanan analit molekülünün zor uzaklaştırılmasıdır. Yıkama ve elüsyon basamakları seçiciliğin optimizasyonu için en önemli adımdır [55,56]. SPE'nu üçe ayırmak mümkündür [57].

- 1- Katı-faz ekstraksiyonu için kolon teknolojisi
- 2- Katı-faz ekstraksiyonu membran teknolojisi
- 3- Katı-faz ekstraksiyonu mikroekstraksiyon teknolojisi

Moleküler baskılanmış polimerler, katı faz ekstraksiyonu ile üç farklı baskılama tekniği ile ve hazırlık için farklı metotlar ile sentezlenebilir. Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için en geniş kullanılan teknik non-kovalent baskılamadır [56]. Bu prosesinde, kompleks şablonu ve fonksiyonel monomerler non- kovalent etkileşimle birbirini etkileyerek biçimlenir, hidrojen bağı, elektrostatik güçler, Van der Waals etkileri veya hidrofobik ilişkiler gibi. Bu non-kovalent baskılama birkaç avantajı, kolay monomer kompleksi hazırlama ve polimerden kolay uzaklaştırma, moleküler baskılanmış polimerlere hızlı bağlanma ve bunların hedef moleküllere muhtemel uygulamasını içerir [58]. Diğer teknik moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için kovalent

baskılamadır. Kompleks, fonksiyonel monomer ve polimerizasyon öncesi yapının kovalent bağlantısı oluşturulur. Uzaklaştırmadan sonra yapı kimyasal reaksiyon ile uzaklaştırılır. Bu tekniğin en önemli avantajları monomer/yapı kompleksleri stokiyometrik ve dengede olması ve polimerizasyon durumlarının farklılıklarının kullanılabilir olmasıdır [59]. Yazık ki monomer/yapı komplekslerinin sentezi zahmetli ve daha az ekonomiktir. Ayrıca ayrılma yavaştır ve yapıya bağlanma kısıtlıdır. Üçüncü teknik ise kovalent ve non-kovalent baskılamanın birleşimidir. Bu semi-kovalent baskılama olarak bilinir. Bu teknikte polimerlerin hazırlanması kovalent baskılamaya benzerken, konuk bağlanmada non-kovalent etkileşimleri kullanılır [60]. Bundan dolayı semi-kovalent baskılama, kovalent ve non-kovalent tekniklerinin önemli avantajlarını bünyesinde birleştirir. Dengede olma ve stokiyometrik kompleks oluşu kovalent baskılamadan, hızlı konuk bağlanması non-kovalent baskılamadan gelir. Şekil 2.1’de SPE’nin temel prensibi verilmiştir.

Katı- faz ekstraksiyonu (SPE) kompleks matriks ortamında ya da düşük derişimdeki analitin analizinde yaygın olarak kullanılan önderiştirme ve ayırma tekniğidir. Bu tekniğin temeli sulu fazdan komşu katı fazdaki aktif bölgelere analitlerin transferi esasına dayanır. Katı faz daha sonra örnek ortamından uzaklaştırılarak elüsyon ile analitler geri kazanılır.

Katı faz ekstraksiyonu tekniği ile ilk olarak 1970’lerin ortasında tanışılmış, 1978 yılında ticari olarak hazır hale getirilmiştir. Şimdilerde ise katı faz ekstraksiyonu kasetleri ve diskleri gibi birçok malzemeler geliştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonunda sorbent seçimi önemlidir. C-18 bağlı silikalar ve stiren/divinil benzen kopolimerler en sık kullanılanlardır. Bu teknolojiye geniş olarak su örneklerinde başvurulur [62,63]. Sorbentler inorganik-bazlı olanlar [silika jel (SiO_2), alümina (Al_2O_3), magnezia (MgO) ve diğer oksit türleri], organik bazlı olanlar [doğal polimerler olduğu kadar sentetik polimerler, iyon baskılı polimerler], inorganik-organik hibrit materyaller [C-18-silika] olarak sınıflandırılabilir.

Seçici katı fazların kullanımı, moleküler baskılanmış polimerler gibi, onların özellikleri nedeniyle tercih edilebilirdir [64]. Sonuç olarak katı faz ekstraksiyonu, hızlı ve basit olması, katı fazın kararlı olması ve tekrar kullanılabilmesi, yüksek deriştirme faktörü elde edilmesi, az miktarda çözücü kullanılması ve ucuz olmasından dolayı yaygın kullanılır.

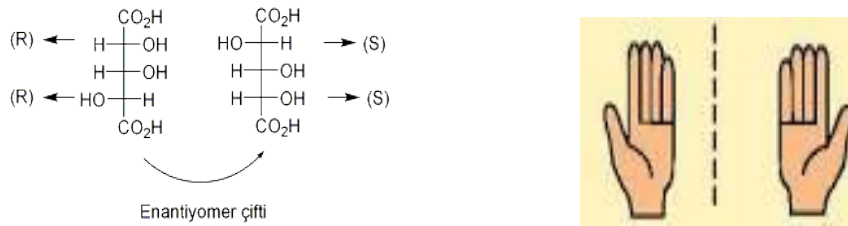
SPE son zamanlarda farmakolojik, klinik, endüstriyel, çevre işleriyle uğraşan sektörlerde yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır [65]. Silika jel veya silika membran diskler [66, 67], aktif karbon, iyon değiştirici reçineler [68]. Selülozik türevler, polistren-divinilbenzen esaslı adsorbanlar, poliürtan polimerler, şelatlaştırıcı reçine [69], şelatlaştırıcı fiber [70], naftalin ve moleküler baskılanmış polimerler [55, 56] gibi bazı farklı katı destekler seçilen şelatlaştırıcı reaktiflerin fiziksel yüklenmesi ile ya da kimyasal bağlanması ile eser miktardaki metale seçici katı faz destekler hazırlanabilir. Herhangi bir sabit fazla doldurulan SPE kolonlarında başlıca sorun tutunma mekanizmasının seçiciliğin düşük olmasıdır. İstenen seviyede seçicilik elde etmek için kolonun doldurulmasında MIP kullanılabilir. Katı faz ekstraktın ya da önderiştiricisinin seçiciliği immobilize edilen organik bileşiğin yapısına, birleşen donör atomların doğasına (O, N, P ve S), katı fazın yüzeyindeki fonksiyonel grupların pozisyonuna ve arzu edilen metal iyonu alındıktan sonra oluşan kompleksin sterik koşuluna bağlıdır. Bazı fonksiyonel grup atomları eser elementlerin şelatlaştırılmasına yatkındır. Bu atomlar genellikle azot (aminler, azo grupları, amitler, nitrillerdeki N), oksijen (karboksilik asit, hidroksil, fenolik, eter, karbonil, fosforil gruplarındaki O) ve sülfür (tiyol, tiyokarbamat, tiyoeterlerdeki S)'dür. Fonksiyonel grubun doğası eser elementlere ligandın seçiciliği hakkında bilgi verir.

Kimyasal sensörler: Kimyasal sensörlerde kullanımı biyolojik sensörlerden iyi gelişmiştir. Bunlara biyolojik türlerin düşük istikrarı, küçük antijenler yoluyla immünizasyon farkı, düşük tempo, kimyasal ve termal denge biyolojik sensörler için dezavantajdır. Bu yüzden son zamanlarda kimyasal sensörler, yapay sensörler ile biyolojik sensörlerin yerine kullanım eğilimi artmıştır. Son yıllarda kullanımının artmasıyla yeni sentez yöntemleri uygulandı. Moleküler baskılama tekniği ucuz ve kolay bir alternatif olmuştur. Oluşturulan moleküler baskılama polimerinin kolon da kullanımı başarılı olmuştur. Dahası, birkaç saatte ince tabaka polimer kolonunda analitlerin difüzyonu gerçekleşmiştir. Devam eden uygulamalarda ultra ince moleküler baskılama tabakası yapılmıştır. Bunlara ikili baskılamayı eklemişler. Ancak tekli bağlanmadaki ek bağlanma gruplarına bu reseptörlerin bağlanmasının azaldığı görülmüş. Ayrıca, moleküler oluşum yan difüzyonu saat dilimlerinde affinite özelliğini gösterir. Sonra problem olduğunda moleküler yayılmayı engelleme tekniği uygulanarak üstesinden gelinir. Bu reseptörlerin bağlanmasındaki artış zor bir iştir. Doğrudan dönüştürücü yüzey olan üç boyutlu ultra ince polimer tabakasından oluşan yapay kimyasal sensörlerin gelişimi tekniği ümit vericidir. Bu

elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla başarılmıştır, fakat düşük kararlılıkta bu polimerizasyonun sonuçlanması çapraz bağlanmanın az olmasıdır. Yapılan çalışmalarda bize yüzeyde yüksek geçiş kapasitesi için yüksek çapraz bağlı moleküler baskılanmış polimerlerin graft (aşı) foto polimerizasyonu ile oluşumu yöntemi öneriliyor. Bu transdüklenmesinden moleküler baskılanmış polimerlerin elektro polimerizasyonuna dayanan kimyasal sensörler ve fosfolipaz yüzeyler için İmmunosensörler prensip olarak uygulanmıştır.

Graft polimerizasyon tekniği hidrofobik altın elektrot üzerinde ve polipropilen yüzeydemoleküler baskılama polimerlerinin ince filminin hazırlanmasında kullanılmıştır. Baskılamada bitki öldürücü ilaç kullanıldı. Polimer hidrofilik iken katı destek maddesi hidrofobikdi. UV- ışığı titreşimi yoluyla benzofenon tabakasında adsorplandı, yüzeye yakın kısımlarda radikalik polimerizasyon başladı. Polimer film, ağırlık, temas açısı ve empedans spektroskopisi ile karakterize edildi. Elektrotlar moleküler baskılanmış polimerler ile kaplandı herbisitolan desmetryn 'in spesifik olarak bağlandığı açıkça görüldü. Sadece küçük kapasite etkisi desmetryn ne benzer moleküller olan terbumeton, atrazin ya da metribuzine de kapasitenin azaldığı görüldü.

Enantiomerlerin ayrılması: Enantiomer; Üst üste çakıştırılamayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir. Örneğin sağ ve sol eller üst üste çakıştırılamayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir.



Şekil 1.10. Enantiomer çifti

Moleküler baskılama yoluyla Enantiomerlerin ayrılması; ayırmak istediğimiz enantiomeri uygun monomer ve çapraz bağlayıcı kullanarak polimerizasyon gerçekleştirmek. Daha sonra uygun çözücü ile enantiomerlerin polimer yapısından ayrılması (desorpsiyon) sonucu polimer yapısında bir kovuk oluşur. Bu polimere baskılama polimer denir. Daha sonra rasemik enantiyomer karışımı polimer üzerine eklendiğinde polimer yapısında oluşan kovuğun seçiciliği ve tanıma özelliğinden yararlanarak baskılanan enantiomerin tekrar kovuğa yerleşmesi(adsorpsiyon) mantığına dayanılarak gerçekleştirilir.

Jun Haginaka ve arkadaşları, *Hidrofilik dış tabaka ile seçici olarak modifiye edilmiş naproksen için tek boyutlu moleküler baskılama polimeri*, başlıklı yaptıkları çalışmada ilk olarak fonksiyonel monomer olarak vinilpridin çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılarak termal polimerizasyon metodu ve çok adımlı şişme metotları yoluyla moleküler baskılama polimeri hazırlamışlar. Sonra 1:1 oranında gliserolmonometakrilat(GMMA) ve gliserol dimetakrilat(GDMA) hidrofilik yüzeyi modifikasyon için kullanıldı ve moleküler baskılama başladıktan 4 saat sonra naproksen baskılı polimer doğrudan eklenmiş. Tüm çözücülerin test edilmesinde dikkat çeken faktör moleküler baskılamanın modifiye olamamış yüzeye göre modifiye olan yüzeyde daha az olduğu gözlenmiştir. Ancak rasemik naproksenin kiral bölgeleri modifiye edilmemiş moleküler baskılı polimerin yanında yüzeyi modifiye baskılı polimer ile belirlendi. Dahası büyükbaş hayvan kanındaki albumin karşılaştırmalı olarak yüzeyi modifiye baskılanmış polimerlerde belirlenmiş. Tüm bu sonuçlar dış yüzeyi seçici olarak modifiye edilmiş moleküler baskılı polimerlerde ve modifiye edilmemiş polimerlerde naproksenin kiral bölgelerinin değişmeden belirlendiğini göstermiştir. Sonuçlar yüzeyi modifeye moleküler baskılı polimerlere hayvan serumunun doğrudan uygulanabileceğini açığa çıkarmıştır. (54)

Enzim benzeri kataliz(katalizör): Baskılanmış polimerler katalizör olarak da kullanılabilirler. Bu tür uygulamalar için geliştirmiş baskılanmış polimerler ‘ *plastik enzim*’ olarak adlandırılırlar. Plastik enzim hedef molekülü tanır ve ona bağlanarak kimyasal tepkimenin aktivasyon hızını düşürür. Böylece tepkime daha hızlı, verimli ayrıca daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Bu uygulamadaki sistem oldukça basittir ve doğal enzimlerden daha avantajlıdır. Enzimler yüksek sıcaklık ve organik çözücüler içinde denatüre olur (üç boyutlu yapılarını kaybeder) ve işlevlerini yitirirler. Ancak enzimlerin plastik taklitleri, organik çözücüler içinde oldukça geniş bir pH aralığında ve 150 °C ‘ye kadar yüksek sıcaklıklarda özelliklerini kaybetmeksizin güvenle kullanılabilirler [53].

1.2.11. Literatür taraması

Literatürde silikajel üzerinde hazırlanan moleküler baskılama polimerlerle ilgili önemli çalışmalar mevcuttur.

Wenhui Zhao ve arkadaşları suda az miktarda bulunan BisfenolA yı ayırmak için silikajel yüzeyinde Bisfenol A yı moleküler baskılama tekniği ile baskılama polimeri hazırlamışlardır. Bu çalışmada silikajelin yüzeyi vinil trimetoksi silan (VTMS) ile modifiye edilmiştir. Modifiye silikajel üzerine baskılanacak madde Bisfenol A, fonksiyonel monomer (4-vinilpridin), çapraz bağlayıcı etilenglikol dimetakrilat (EGDMA), başlatıcı 2,2'-azobisisobüronitril (AIBN) kullanılarak moleküler baskılanmış polimer elde edilmiştir. Bu çalışmada, DDBP ve TBBP gibi bisfenol A analoglarını bisfenolA nın yerine analite eklemişler ve sonuçların BPA için yüksek tanıma özelliğine ve daha hızlı bağlanma özelliğine sahip olduğu gösterilmiştir. Daha sonra bisfenolA adsorpsiyonunu musluk suyu, içme suyu, kuyu suyu ve atık su için uygulamış ve baskılama polimerinin seçiciliği açısından tatmin edici sonuçlar almışlardır [3].

Xiao ve arkadaşları silikajel yüzeyinde artemisini moleküler baskılama tekniğiyle baskılama polimerini hazırlamışlar. Bu çalışmada silikajelin yüzeyi VTES ile madifiye edilmiş. Modifiye edilen silikajel üzerinde baskılanacak madde olarak artemisin, fonksiyonel monomer olarak akrilamid ve metakrilik asit, çapraz bağlayıcı olarak EGDMA, başlatıcı olarak AIBN kullanılarak maleküler baskılanmış polimer elde edilmiş SEM, FT-IR ve boşluk boyutu ölçümü ile karakterize edilmiştir. Statik metot yoluyla seçici adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon izotermi elde edilmiş. Yapılan işlemler sonucunda artemisin için moleküler baskılama yönteminin seçici ve adsorpsiyon kapasitesinin iyi olduğunu görmüşlerdir[4].

P.K. Jal ve arkadaşları, metal iyonlarının ayırt edici konsantrasyonları için fonksiyonel grupların immobilizasyonu yoluyla silika yüzeyinin kimyasal modifikasyonu, isimli çalışmalarında; katı destek olarak mekanik olarak kararlı sentetik partiküler silikajel kullanılmaya başladı ve yüzey modifikasyonu ya doğrudan organik organik ligantların emilimi ya da kovalent bağlanma yoluyla iz miktarda elementlerin ekstraksiyon konsantrasyonu için ara üniteler oluşturuldu. Silika yüzeyinin varlığı için kanıtlar ve bunun kimyasal doğası silika yüzeyinin modifikasyonu düşüncesini açığa çıkarmıştır. Çeşitli ligantlar yada organik reaktiflerin silika yüzeyine bağlanması yoluyla sentezlenen fonksiyonelleştirilmiş silikada geliştirilen metotlar ve modifiye silikaların karakterizasyon tekniği rapor edilmiş. çeşitli modifiye edilmiş silika yüzeylerinin analitik uygulaması, partiküler olarak, doğal ilk konsantrasyonda ve iz miktarda element bulunan suyun yanı sıra kompleks sentetik karışımlarda adsorpsiyon uygulanmış. Sonuç olarak bu alanda yüzey karakteristiği konusunda önemli gelişmeler olmuştur. Hem fiziksel hemde kimyasal

yüzey modifikasyonunda silika yüzeyindeki hidroksil gruplarının önemli rol oynadığı tanımlandı. Yüzey polar olamayandan polar olana doğru ayarlanabilecek. Kimyasal ligant grupları kullanılarak silika yüzeyinin kimyasal modifikasyonu ultra iz miktarda ve belirli metal iyonlarının baskılanması için alan sağlar. Yayımlanan verilere göre bu yöntemle hazırlanan polimerler atık suları saflaştırma ve doğal su kaynaklarında mineral toplamada geniş alanda kullanılır. Deniz suyundan uranyumu uzaklaştırmak amacıyla silikajelin modifikasyonu ile elde edilen polimer kullanılmıştır [78].

Gerçekleştirilen bu tez çalışmanın amacı, fenolik maddeleri uzaklaştırma kapasitesi, etkinliği ve seçiciliği arttırılmış, tekrar tekrar kullanılabilen fenolik madde baskılanmış polimerlerin sentezi ve sistemden fenolik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin belirlenmesidir. Bu amaçla çalışmada; 2-(dietilamino) etil akrilat fonksiyonel monomeri, etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış ve 2,4-dinitrofenol ve a-naftolftalein kalıp molekül olarak kullanılıp uygun koşullarda baskılanmış polimer hazırlandı. Hazırlanan bu polimerlerin karakterizasyon çalışması yapıldı ve sonra; polimerlerde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri uygulanarak tekrarlanabilirlik, seçiciliğini belirlendi ve sulu çözeltideki fenolik maddelerin UV spektrometresi ile derişiminin belirlenip baskılama miktarının hesaplanıp ve zamana karşı adsorplanan madde miktarının belirlendi.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

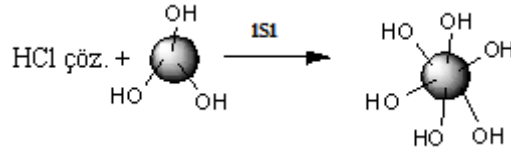
- Tartımlar için elektronik terazi,
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometre
- Absorbans ölçümü için UV cihazı,
- Isıtıcıli manyetik karıştırıcıkarıştırma,
- Polimerizasyon için yağ banyosu,
- Çeşitli cam malzemeler
- Spatül, kısıkaç, üç ayak, pens, vb.
- Ekstraksiyon için soksile cihazı

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Magnezyum sülfat (MgSO_4)
- AIBN
- Bakır(I) bromür
- bipyridin
- asetonitril, toluen, metanol, etilalkol, diklormetan,
- 2-(diethylamino)etilakrilat
- etilenglikol dimetakrilat, bisakrilamid
- 100-200 mesh tanecik boyutlu Silikajel
- HCl
- viniltrimetoksisilan,
- (3-aminopropil) trietoksisilane (APTES)
- trietilamin,
- α -brom izobütirilbromür
- 2,4-dinitrofenol, α - naftolftalein
- Argon gazı
- kuru potasyumbromür(KBr)

2.3. Silikajelin Aktifleştirilmesi

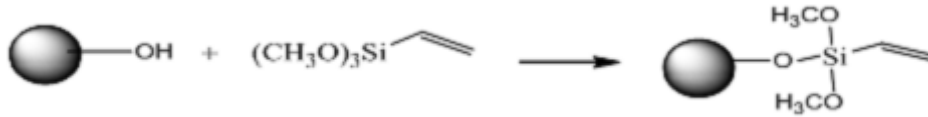
Aktivasyon işlemi için geri soğutucu, termometre ve karıştırıcı ile donatılmış 250 mL'lik üç ağızlı bir balona 30 g silikajel üzerine 85 mL der.HCl eklenip 100°C de 6 saat ısıtıldı. Isıtma işlemi esnasında her saat başı 10 dk argon gazı geçirildi. 6 saat sonunda elde edilen sarı renkli jelimsi sililikajel yıkandı ve 200°C de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutma işlemi silikajel yüzeyinde tutunan su moleküllerini uzaklaştırmak amacıyla yapıldı. Elde edilen aktif silikajelin potasyum bromür ile pelleti hazırlanarak FT-IR spektrumu çekildi.



Şema 2.1. Silikajelin aktivasyonu

2.4. Silikajel'in Viniltrimetoksisilan (VTMS) İle Modifikasyonu

200 °C de kurutulan silikajelden 1 g, VTMS dan 5 mL reaksiyon balonuna alınıp üzerine 80 mL tolueen ilave edilerek 10 dk kadar karıştırıldı. Daha sonra üzerine 2-3 mL der.amonyak eklenip argon gazı geçirilerek oda sıcaklığında gece boyunca karıştırılmaya devam edildi. Bu işlem sonunda elde edilen karışım süzülüp tolueenle yıkandı. FT-IR spektrumu çekildi.

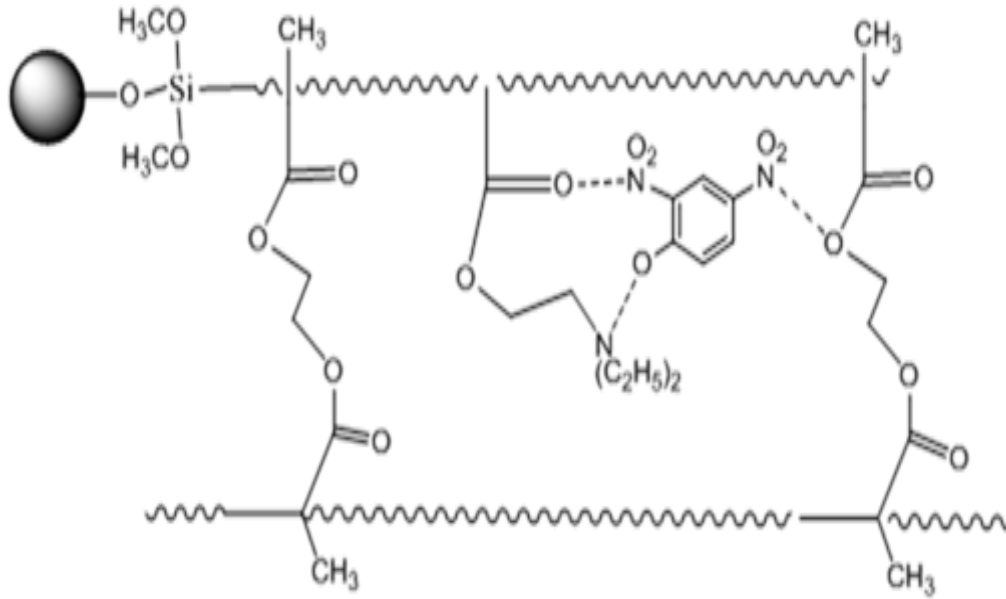


Şema 2.2. Aktif silikajel'in viniltrimetoksisilan ile modifikasyonu

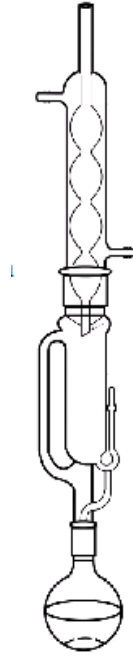
2.5. Baskılama Polimerinin Hazırlanması

250 mL lik reaksiyon balonuna 0,100 g VTMS modifiye silikajel, 0.184 g (1 mmol) 2,4-dinitrofenol, 0.572 g (4 mmol) 2-(diethylamino)etilakrilat, 1.090 g (5.5 mmol) etilenglikol dimetakrilat 80 mg AIBN ve 10 mL asetronitril eklendi. Reaksiyon ortamından

argon gazı geçirildi ve yarım saat kadar ultrasonik titreşim banyosunda bekletildi. Daha sonra karışımın bulunduğu balona termometre ve geri soğutucu takılıp manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 65°C'de 24 saat süreyle serbest radikalik polimerizasyonu metodu ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Karışım süzülüp elde edilen katı asetonytril ile yıkanıp vakumlu etüvde kurutuldu. Sonra soksile ekstraksiyonu ile polimer yapısında hapsedilen 2,4-dinitrofenol uzaklaştırıldı. FT-IR spektrumu çekildi.



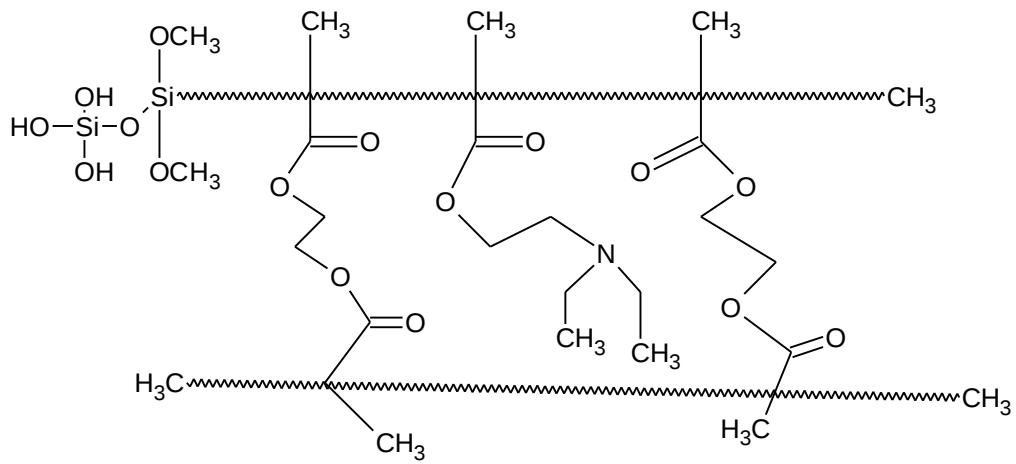
Şema 2.3. 2,4 dinitro fenol ile baskılanmış polimerin şematik görünümü



Şekil 2.1. Soksile cihazı

2.6. Baskılanmamış Polimerin Hazırlanması

Baskılanmış polimer hazırlanmasında kullanılan 2,4-dinitrofenol dışındaki bütün maddeler aynı miktarda kullanıldı ve aynı işlemler yapıldı.



Şema 2.4. 2,4-dinitrofenol ile Baskılanmamış polimerin şematik görünümü

2.7. Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması

2,4-dinitrofenol için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması: Kalibrasyon grafiğini hazırlamak için saf 2,4-dinitrofenol katısından 0.05 mg alındı ve asetonitril çözücüsü ile 50 ppm'lik standart 2,4- dinitrofenol çözeltisi hazırlandı. yapılan hesaplamalardan yararlanarak hazırlanan standart çözeltiden 16, 12, 10, 8 ve 6 ppm'lik çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan 2,4-dinitro fenol çözeltilerine ultraviyole spektrometresinde 200-700 nm dalga boyu aralığında tarama yapıp maksimum dalga boyu bulundu. Yapılan işlemler sonucunda derişimle absorbans şiddeti değişen pikin 260 nm 'de görülen sinyal olduğu anlaşıldı. Maksimum dalga boyu bulunduktan sonra 16, 12, 10, 8, 6 ppm 'lik çözeltiler için UV spektrometresinde tekrar ölçüm alınarak derişim için absorbans değerleri belirlendi. Elde edilen absorbans değerleri derişime karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği elde edildi.

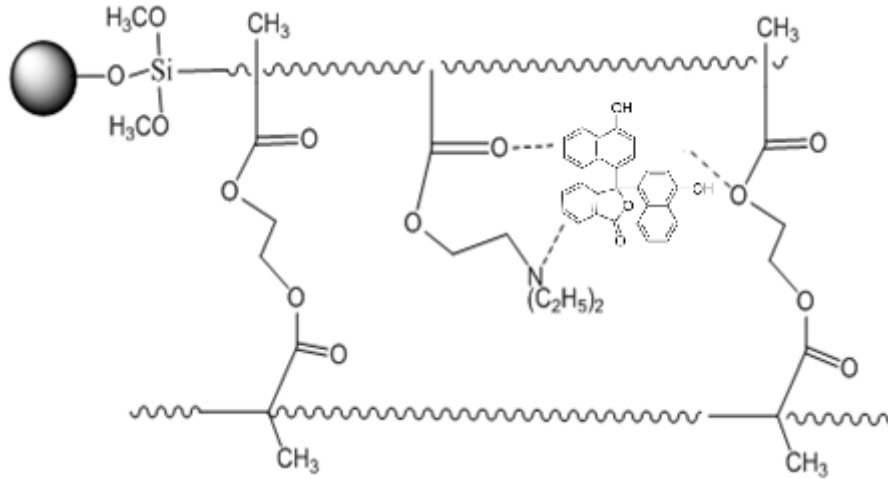
α -naftolftalein için adsorpsiyon grafiğinin oluşturulması: α -naftolftalein için kalibrasyon grafiği hazırlamak için saf α -naftolftalein katısından 10 mg alındı. 10 mg α -naftolftalein 10 ml asetonitril çözeltisinde çözülerek 1000 ppm'lik stok çözelti elde edildi elde edilen stok çözeltiden yapılan hesaplamalardan yararlanarak 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 ppm'lik α -naftolftalein çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler ultraviyole spektrometresinde 200-700 nm dalga boyu aralığında tarama yapıldı ve derişimle değişen maksimum dalga boyu belirlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda α -naftolftalein için maksimum dalga boyunun 300 nm olduğu bulundu. 200-400 nm arasında standart çözeltilerin absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiği oluşturuldu.

2.8. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Çalışması

2,4-dinitrofenolle baskılanmış ve baskılanmamış polimerler adsorpsiyon için kullanıldı. Adsorpsiyon işlemi için bir balona 0.25 g polimer, 45 mg 2,4-dinitrofenol ve 15 mL asetonitril eklendi ve belirli sıcaklıklarda (19 °C, 33 °C ve 40 °C) manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Adsorplanan 2,4-dinitrofenol miktarını belirlemek amacıyla her sıcaklık için belirli zaman aralıklarında ortamdan numune alınarak UV spektrometrede absorbans ölçümü yapıldı. Kalibrasyon grafiğinden faydalanarak adsorplanan madde miktarı belirlendi. İşlem baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için ayrı ayrı yapıldı. Gram polimer başına adsorplanan 2,4-dinitrofenolün miligram miktarı grafiğe geçirildi.

2.9. α -Naftolftaleinle Baskılanmış Polimerin Hazırlanması

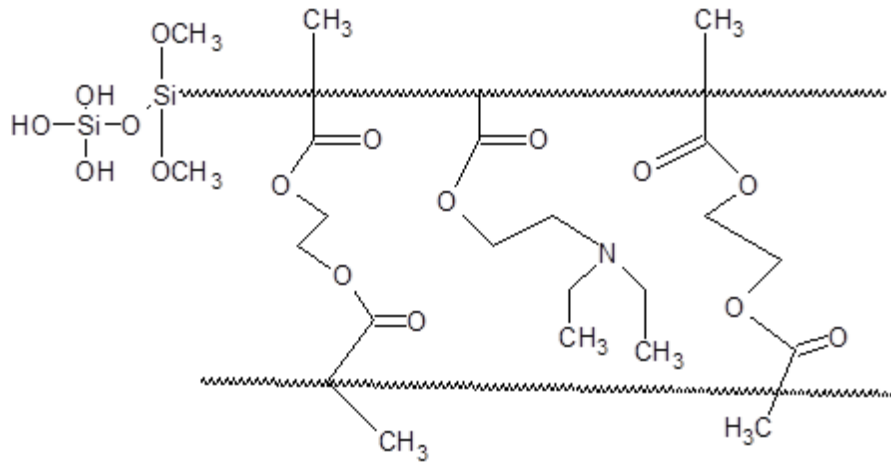
Üç ağızlı bir reaksiyon balonuna 0.1 g VTMS ile modifiye edilmiş silikajel üzerine 0.419 g (1 mmol) α -naftolftalein, 0.572 g (4 mmol) 2-(dietilamino)etilakrilat, 1.09 g (5.5 mmol) etilenglikol dimetakrilat 80 mg AIBN ve 10 mL asetonitril ekleyip ortamdaki argon gazı geçirildi. Homojenliği sağlamak için yarım saat ultrasonik banyoda bekletildikten sonra termometre ve geri soğutucu takılan reaksiyon balonu, önceden sıcaklığını 65 °C'ye ayarlı yağ banyosunda 24 saat tutuldu. Elde edilen polimer asetonitril ile yıkanıp vakumlu etüvde kurutuldu. FT-IR spektrumu çekildi. Baskılanmış polimer asetonitrille soksile ekstraksiyonu yapılarak α -naftolftalein uzaklaştırıldı.



Şema 2.5. α -Naftolftalein'in baskılanmış polimerin şematik görünümü

2.10. Baskılanmamış Polimerin Sentezi

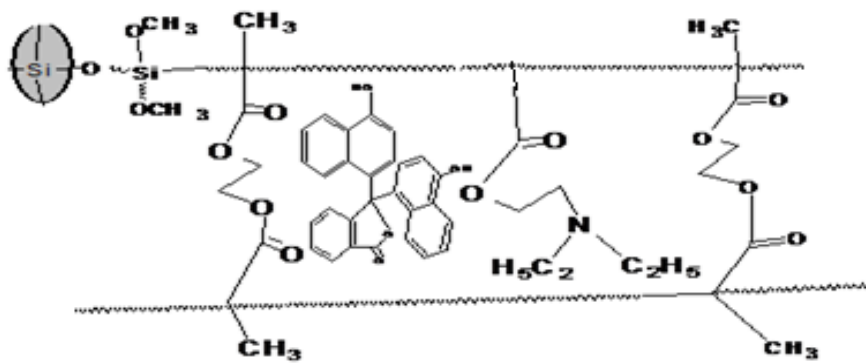
Baskılanmış polimer hazırlanmasında kullanılan α -naftolftalein dışındaki bütün maddeler aynı miktarda kullanıldı ve aynı işlemler yapıldı. Polimerin FT-IR spektrumu çekildi.



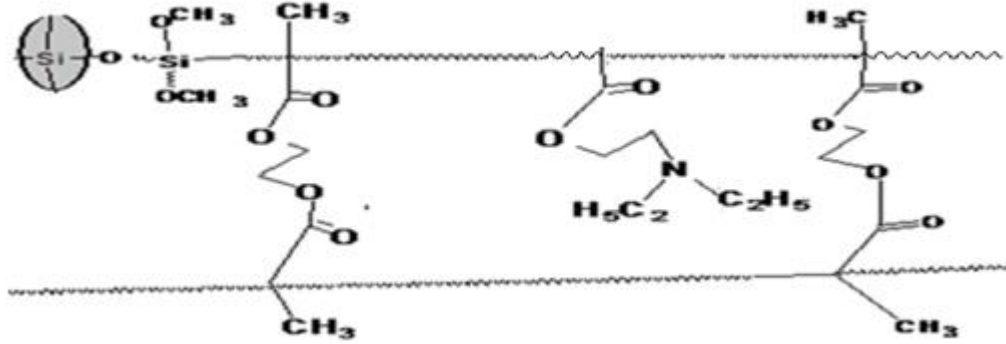
Şema 2.6. α -Naftolftalein'in baskılanmamış polimerin şematik görünümü

2.11. Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyon işlemi için bir balona manyetik balık, 0.25 g baskılanmış polimer, ve 72 mg α -naftolftalein ve 15 mL asetonytril ilave edilip belirli sıcaklıklarda (19 °C, 25 °C ve 35 °C) manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Adsorplanan α -naftolftalein miktarını belirlemek amacıyla her sıcaklık için belirli zaman aralıklarında ortamdan numune alınarak UV spektrometrede absorbans ölçümü yapıldı. Kalibrasyon grafiğinden faydalanarak adsorplanan madde miktarı belirlendi. İşlem baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için ayrı ayrı yapıldı. Gram polimer başına adsorplanan α -naftolftalein miligram miktarı grafiğe geçirildi. Baskılanmamış polimer için de aynı işlem aynı şartlarda tekrar edildi.



Şema 2.7. α -naftolftalein baskılı polimerin desorpsiyon öncesi şematik görünümü



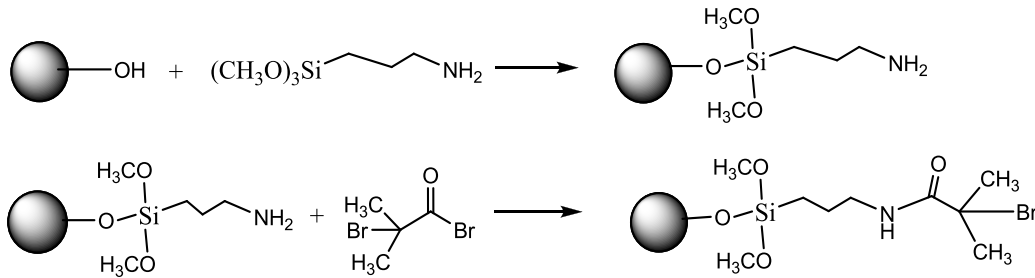
Şema 2.8. α -naftolftalein baskılı polimerin desorpsiyon sonrası şematik görünümü

2.12. Silika Jel Yüzeyinin Amino Propil Trietoksi Silan (APTES) İle Modifikasyonu

Daha önce aktifleştirilen silika jelin yüzeyini Aminopropiltrietoksisilan(APTES) ile Modifiye etmek amacıyla; üç ağızlı bir deney balonuna 5 g aktif silikajel, 4 mL APTES ve 30 mL tolüen eklenip oda sıcaklığında 16 saat karıştırıldı. Elde edilep polimer tolüenle yıkanıp kurutulduktan sonra FT-IR spektrumu alındı.

2.13. APTES İle Modifiye Edilen Silikajelin Açılınması

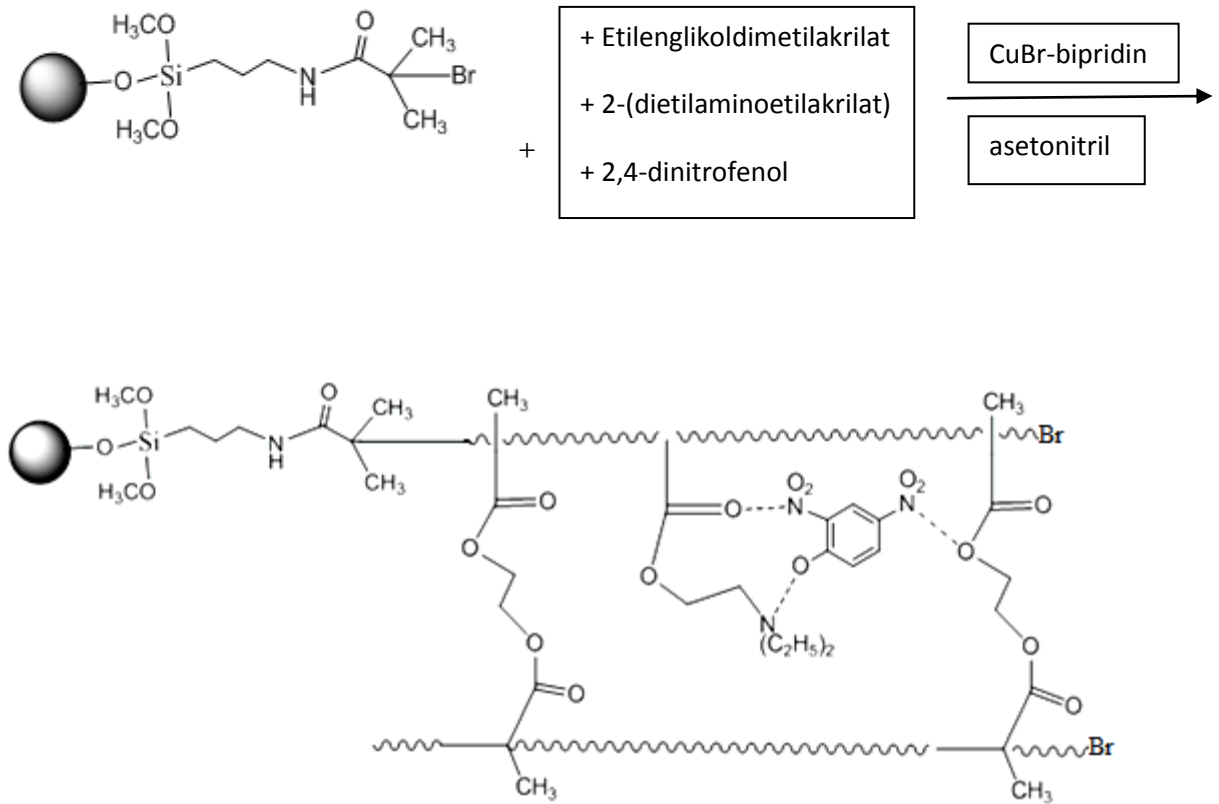
Bir reaksiyon balonuna Yüzeyi NH_2 ile modifiye edilen silikajelden 0.70 g alındı ve üzerine 0.4 mL trietilamin ve 10 mL tolüen eklenip 0°C de karıştırıldı. Bir beherde 0.3 mL bromoizobütüroilbromür ve 2 mL tolüen karıştırılıp reaksiyon balonuna karıştırılarak damla damla ilave edildi. 0°C de reaksiyon 18 saat devam ettirildi. Elde edilen modifiye silikajel tolüenle yıkanıp kurutuldu. FT-IR spektrumu alındı.



Şema 2.9. Silikajelin aminopropiltrietoksisilan ile modifikasyonu reaksiyonu ve APTES ile modifiye silikajelin açılınması reaksiyonunu

2.14. 2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmış Polimerin Hazırlanması

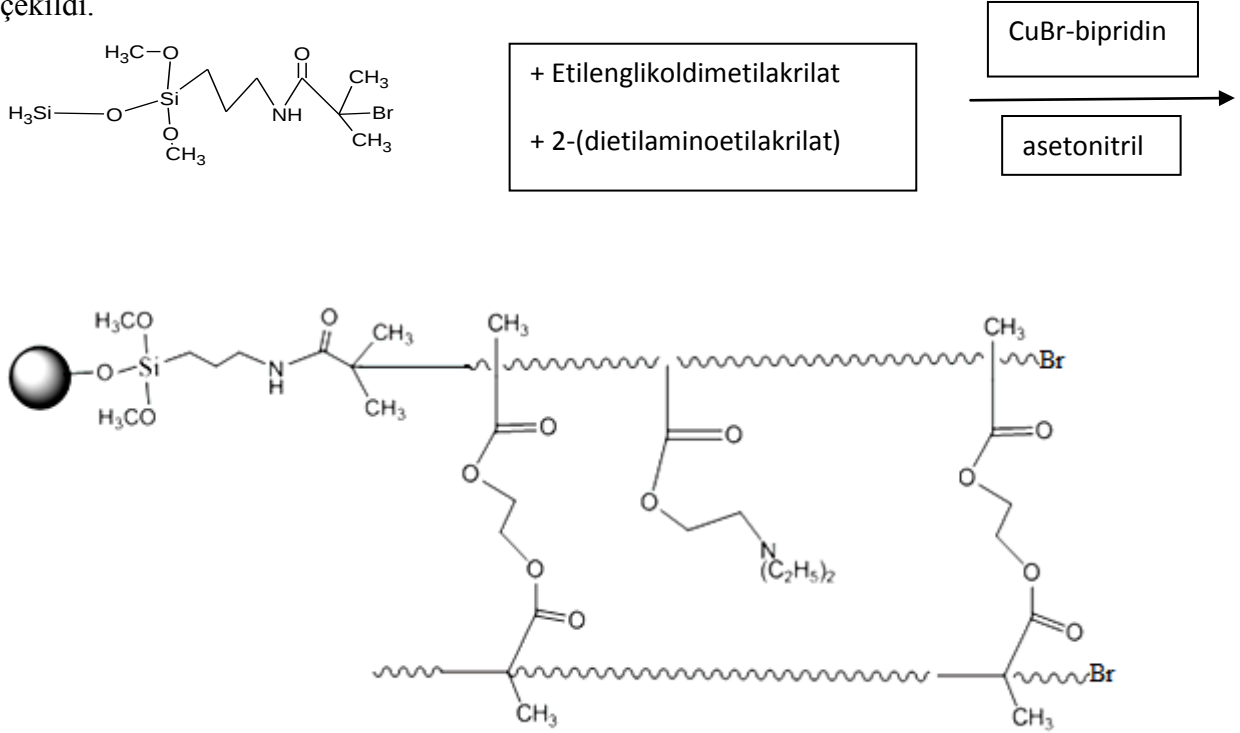
Yukarıdaki işlemlerle ATRP başlatıcısı silikajel polimerizasyon işlemi için alt kısmı geniş bir deney tüpüne alındı. İlk olarak 0.01 g CuBr, 0.025 g biridin ve 5 mL asetonitril eklenip kompleks oluşturuldu. Daha sonra sırasıyla 0.1 g atrp başlatıcısı, 1.09 g (5.5 mmol) EGDMA, 0.572 g (4 mmol) 2-dietilamino etilakrilat ve 0,184g (1mmol) 2,4-dinitrofenol eklendi. Ultrasonik titreşim banyosunda yarım saat bekletilip homojen olması sağlandı. Bu işlemten sonra teflon bant, parafilm yardımıyla ağzı sıkıca kapatıldı. Karıştırılarak 110°C de yaklaşık 5 günde polimerleştirildi. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra CuBr- bipyridin kompleksini uzaklaştırmak için HCl-etilalkol karışımında 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra bir iki defada asetonitril ile hızlıca yıkandı. Kurutulup karakterize edildi.



Şema 2.10. ATRP metoduyla 2,4-dinitro fenolün baskılanması

2.15. 2-4-Dinitrofenol İle Baskılanmamış Polimerin Hazırlanması

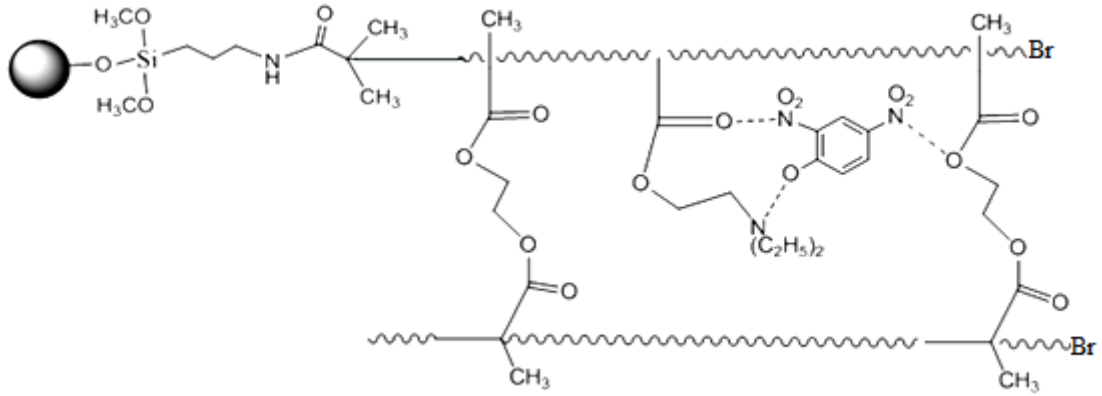
Baskılanmış polimer hazırlanmasında kullanılan 2-4-Dinitrofenol dışındaki bütün maddeler aynı miktarda kullanıldı ve aynı işlemler yapıldı. Polimerin FT-IR spektrumu çekildi.



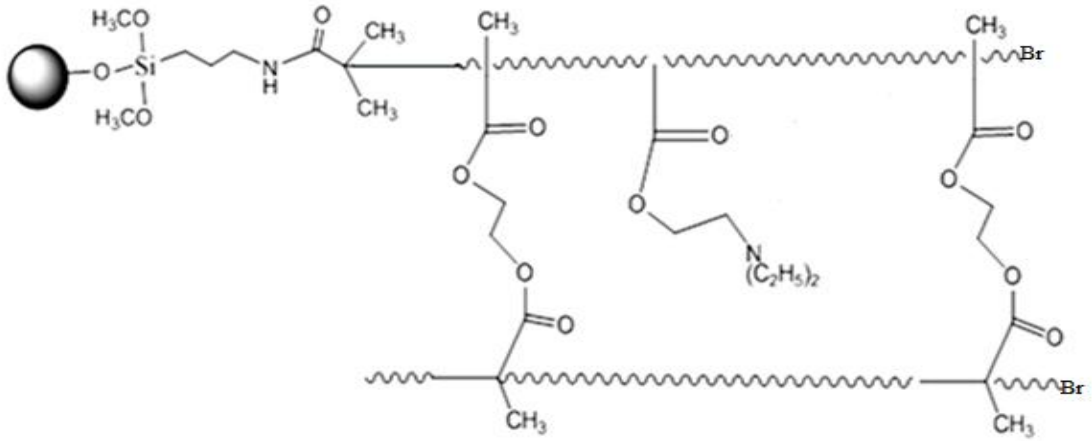
Şema 2.11. ATRP yöntemi ile hazırlanan baskılanmamış polimerin şematik görünümü

2.16. Baskılanmış ve baskılanmamış Polimerler İle Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon Çalışması

Polimerizasyon işlemi sonucunda baskılanmış polimerin yapısında bulunan 2,4-dinitrofenolü uzaklaştırmak amacıyla soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Bu işlemler sonucunda baskılanmış ve baskılanmamış polimerler adsorpsiyon işlemi için hazırlandı. Adsorpsiyon işlemi için bir balona manyetik balık, 0.25 g polimer, ve 44 mg 2,4-dinitrofenol ve 15 mL asetonitril eklendi. Zamanla sıvı kısımda bulunan 2,4-dinitrofenol miktarını belirlemek amacıyla belirli zaman aralıklarında belli miktarda numune alıp UV ölçümü yapıldı. Kalibrasyon grafiğinden faydalanarak adsorplanan madde miktarı belirlendi. Zamanla polimer yapısında adsorplanan madde miktarı sırasıyla baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 19 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarında belirlendi. Zamanla gram polimer başına adsorplanan 2,4-dinitrofenolün mg miktarı grafiğe geçirildi.



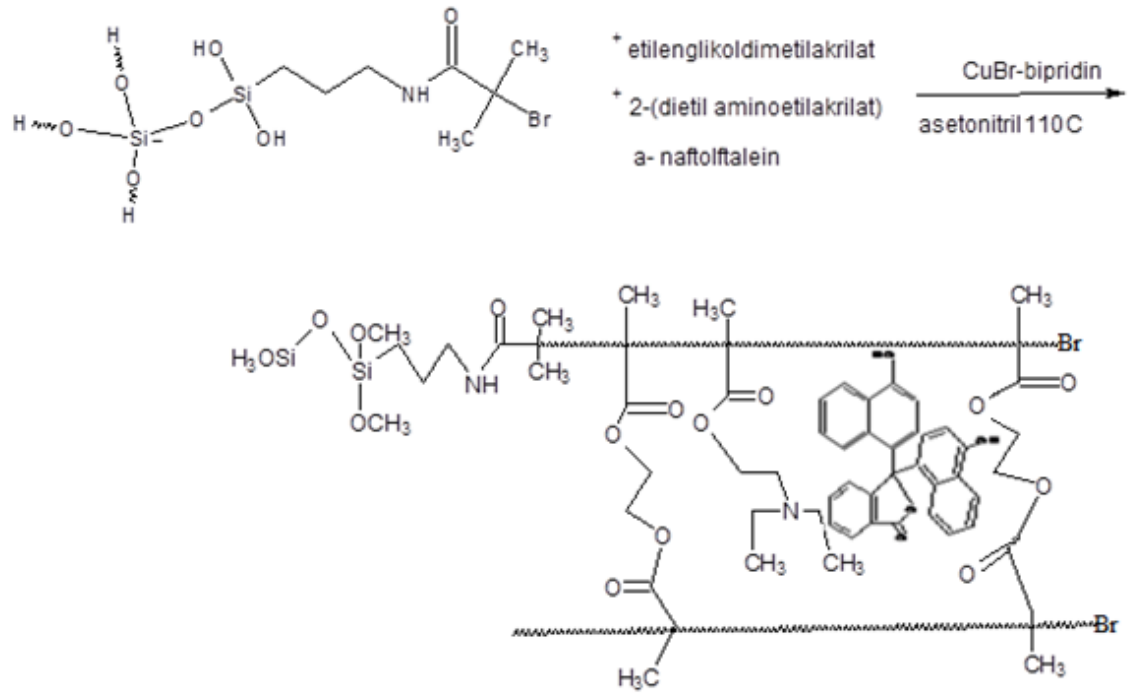
Şema 2.12. 2,4-dinitrofenol baskılı polimerin desorpsiyon öncesi şematik görünümü (ATRP yöntemi ile hazırlanan)



Şema 2.13. 2,4-dinitrofenol baskılı polimerin desorpsiyon sonrası şematik görünümü

2.17. α -naftolftalein baskılanmış polimerin hazırlanması

ATRP baştıcsısı olarak hazırlanan silikajel üzerinde polimerizasyon işlemi için alt kısmı geniş bir deney tüpü alındı. İlk olarak 0.01g CuBr, 0.025g biridin ve 5 mL asetonitril eklenip kompleks oluşturuldu. Daha sonra sırasıyla 0.1 g ATRP baştıcsısı, 0.419 g (1 mmol) α -naftolftalein, 1.09 g (5.5 mmol) EGDMA, 0.572g (4 mmol) 2-dietilamino etilakrilat ve eklendi. Ultrasonik titreşim banyosunda yarım saat bekletilip homojen olması sağlandı. Bu işlemden sonra teflon bant, parafilm yardımıyla ağzı sıkıca kapatıldı. Karıştırılarak 110°C de yaklaşık 5 günde polimerleştirildi. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra CuBr- bipridin kompleksi'ni uzaklaştırmak için HCl-etilalkol karışımında 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra iki defada asetonitril ile hızlıca yıkandı. Kurutulup karakterize edildi.



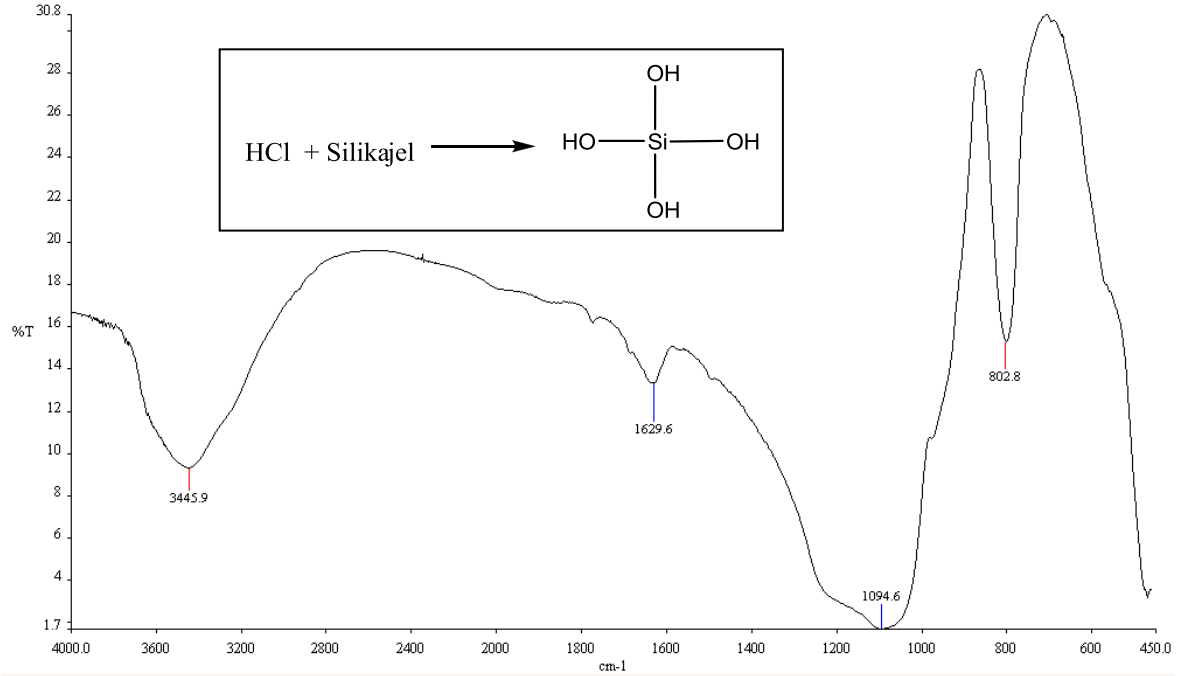
Şema 2.14. ATRP metoduyla α -naftolftalein baskılanması

2.18. α -naftolftalein ile Baskılanmamış Polimerin Hazırlanması

Baskılanmış polimer hazırlanmasında kullanılan α -naftolftalein dışındaki bütün maddeler aynı miktarda kullanıldı ve aynı işlemler yapıldı. Polimerin FT-IR spektrumu çekildi.

3. SONUÇLAR

3.1. Aktifleştirilmiş Silikajelin Karakterizasyonu

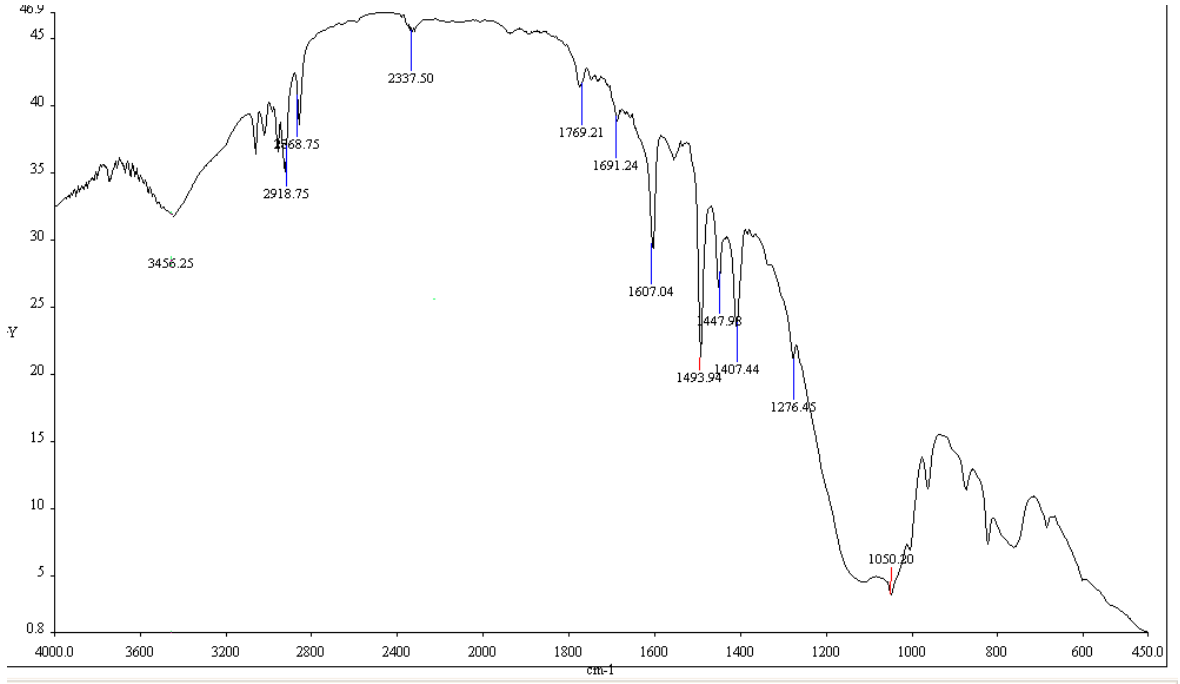


Şekil 3.1. Aktifleştirilen silikajelin FT-IR spektrumu

Yukarıda verilen FT-IR spektrumda 3446 cm^{-1} civarındaki band O-H gerilme titreşimini gösterir. 3446 cm^{-1} de görülen sinyalin şiddetli olması –OH grubu sayısının çok olduğu şeklinde yorumlanabilir. $950\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ deki yayvan band da çeşitli konumlardaki Si-O gerilme titreşimlerini gösterir.

3.2. VTMS İle Modifiye Silikajelin Karakterizasyonu

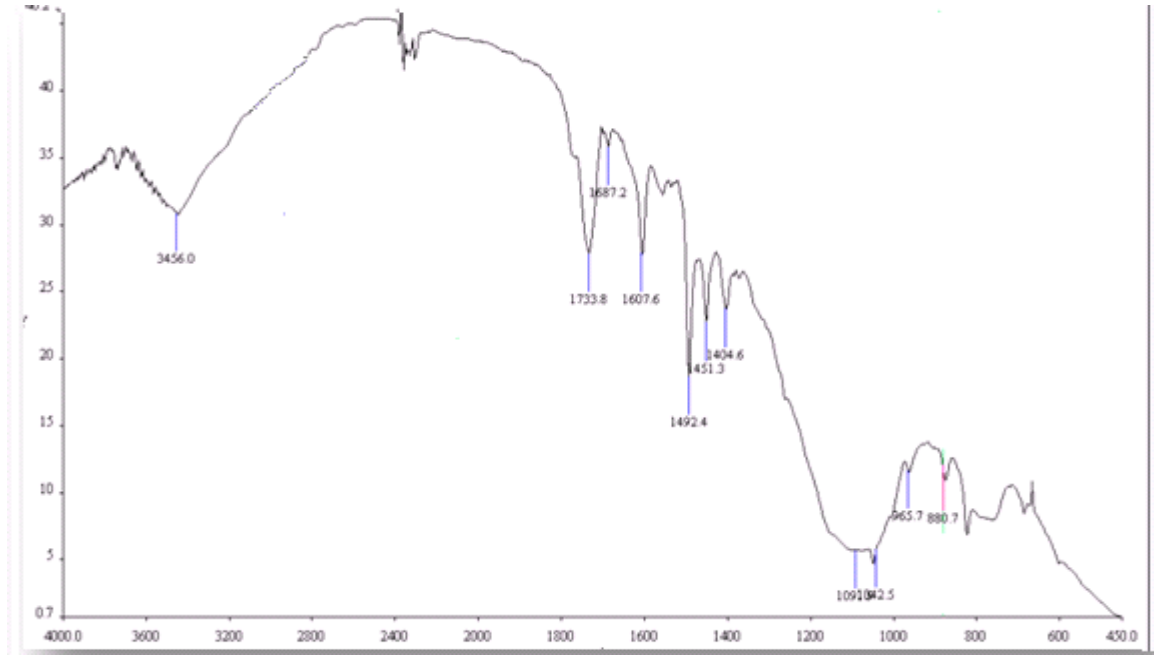
Aşağıdaki spektrum aktif silikajelin VTMS ile modifikasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumundaki piklerini göstermektedir. Baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için kullanılan silika jelin başarılı olarak modifiye edildiği yukarıdaki FT-IR spektrumunda görülen sinyallerden tespit edildi. $3000\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ deki sinyallerin =C-H gerilmesini, 2868 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} deki sinyallerin C-H gerilmesini, 964 cm^{-1} C=C-H egilme titreşimlerini gösterir.



Şekil 3.2. VTMS ile modifiye edilen silikajelin FT-IR spektrumu

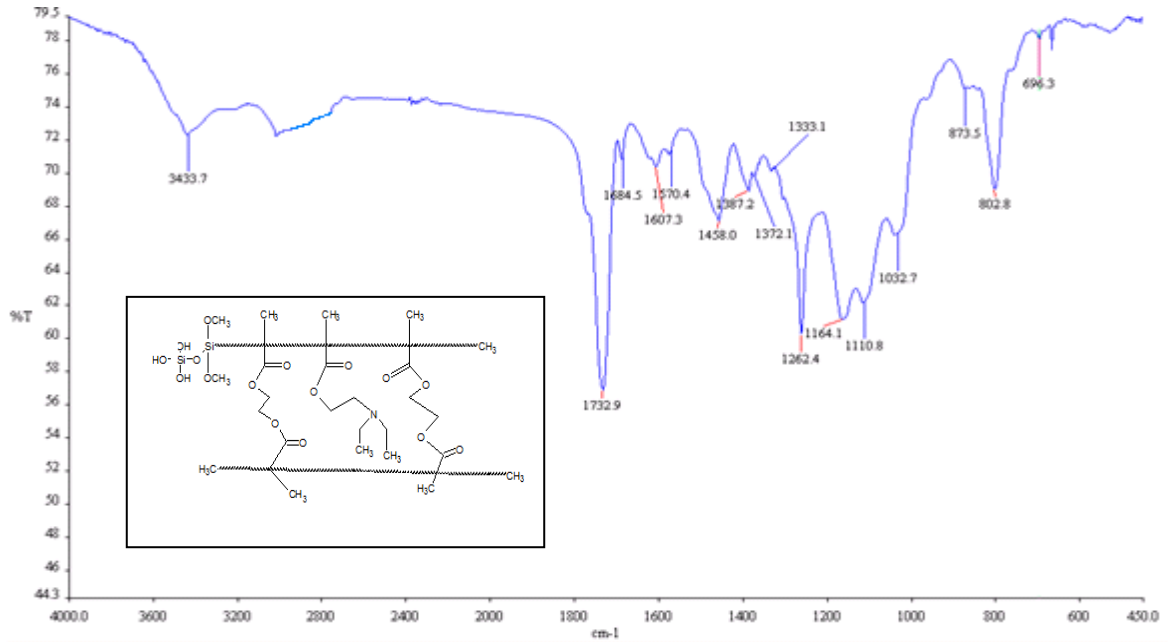
3.3. 2,4-Dinitrofenol Baskılı Polimerin Karakterizasyonu (Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu)

VTMS ile modifiye edilen silikajel serbest radikalik polimerizasyon metodu ile 2-(dietilamino) etil akrilat fonksiyonel monomeri, etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcısı, baskılanacak madde olarak 2,4-dinitrofenol kullanılarak uygun koşullarda polimerleştirildi. 1733cm^{-1} 'deki C=O (karbonil) gerilme titreşimlerinin oluşması, 1530cm^{-1} ve 1320cm^{-1} de nitro gruplarına ait gerilme titreşimleri, 2868 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} C-H gerilmesini gösterir ayrıca 964cm^{-1} C=C-H eğilme titreşimlerine ait piklerin kaybolması baskılama polimerinin oluşumuna dair önemli bir karakteristiktir.



Şekil 3.3. 2,4-Dinitrofenol Baskılı kopolimerin FT-IR spektrumu.

3.4. 2,4-Dinitrofenol ile Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu (Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu)



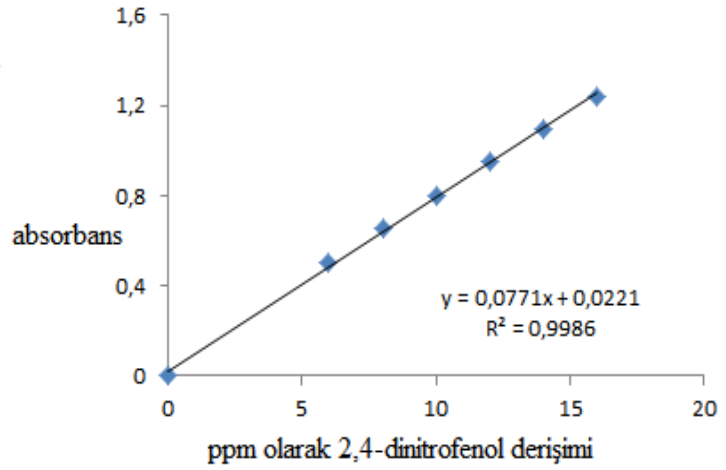
Şekil 3.4. 2,4-Dinitrofenol ile Baskılanmamış kopolimerin FT-IR spektrumu

VTMS ile modifiye edilen silikajel serbest radikalik polimerizasyon metodu ile 2-(dietilamino) etil akrilat fonksiyonel monomeri, etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcısı, kullanılarak uygun koşullarda polimerleştirildi. Polimerizasyon işleminin gerçekleştiği yukarıdaki spektrumda görülen piklerden anlaşıldı. 1732cm^{-1} 'deki C=O (karbonil) gerilme titreşimlerinin oluşması ve 964cm^{-1} =C-H eğilme titreşimlerine ait piklerin kaybolması kopolimerin oluşumuna dair önemli bir karakteristiktir.

3.5. 2,4-Dinitrofenol İçin Kalibrasyon Grafiği

Çizelge 3.1. 2,4-dinitrofenol için derişim e karşı absorbens değerleri

Derişim ppm	260 nm deki Absorbans
0	0
6	0,505
8	0,653
10	0,802
12	0,947
14	1,096
16	1,241



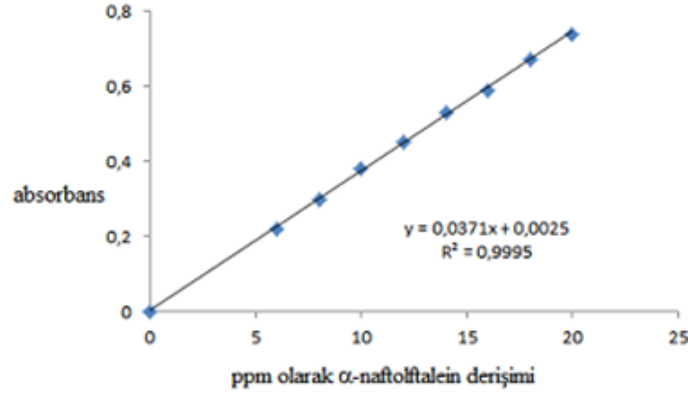
Şekil 3.5. 2,4-dinitrofenol için kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.1. 2,4-dinitrofenol için derişime karşı absorbens değerleri

3.6. α -Naftolftalein için kalibrasyon grafiği

Çizelge 3.2. α -naftolftalein için derişime karşı absorbens değerleri

Derişim	300 nm deki Absorbans
0	0
6	0,22
8	0,3
10	0,38
12	0,45
14	0,53
16	0,59
18	0,67
20	0,74



Şekil 3.6. α -naftolftalein için kalibrasyon grafiği

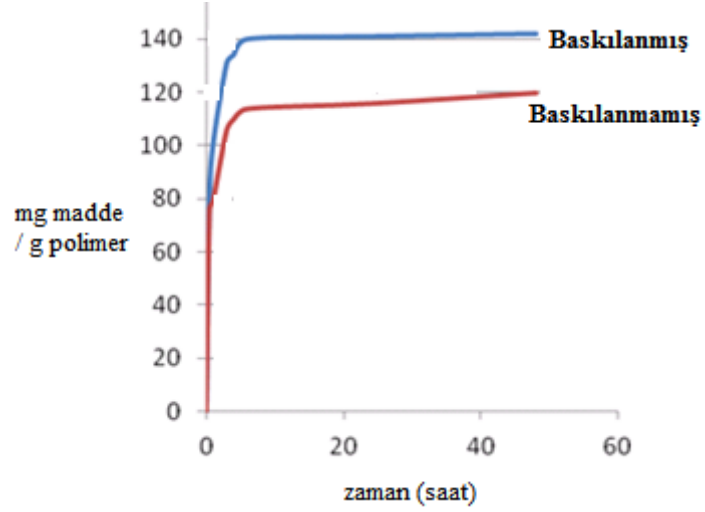
Çizelge 3.2. α -naftolftalein için derişime karşı absorbens değerleri

3.7. Serbest Radikal Yolla Sentezlenen Polimerlerin Adsorpsiyon Çalışması

Serbest radikalik polimerizasyon metodu kullanılarak hazırlanan baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 19 °C , 33 °C ve 40 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışması yapıldı. Adsorpsiyon işlemi sıcaklık, karıştırma şiddeti gibi tüm çevresel faktörlerin aynı olduğuna emin olduktan sonra başlatıldı. Adsorpsiyon işlemi başlandıktan belirli zaman aralıklarında baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin çözelti ortamından numuneler alındı. Alınan numuneler UV spektrometresinde analiz edilip polimerlerin zamanla adsorpladıkları madde miktarları belirlendi.

Çizelge 3.3 19°C 'de 2,4-dinitrofenolün adsorpsiyon değerleri

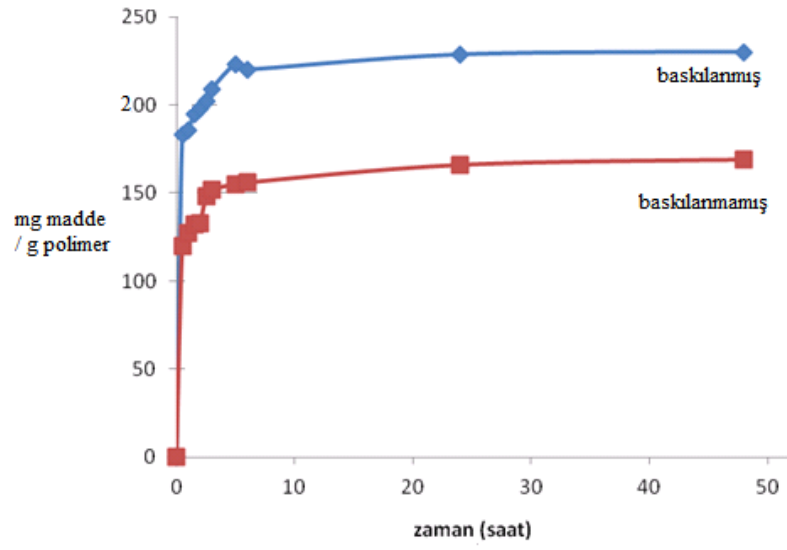
0	0	0
0,5	80	76
1	100	79
3	131	106
4	134	110
6	140	114
24	141	116
48	142	120



Şekil 3.7. 2,4-dinitrofenol baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 19 °C derecedeki adsorpsiyon grafiği

Çizelge 3.4. 2,4-dinitrofenol Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 33°C derecedeki adsorpsiyon değerleri (Serbest radikalik polimerizasyon metodu).

Zaman (Saat)	<u>Baskılanmış polimer</u> <u>polimer</u>	<u>Baskılanmamış polimer</u> <u>polimer</u>
	mg adsorplanan/g polimer	mg adsorplanan/g polimer
0	0	0
0,5	183	120
1	186	127
1,5	195	132
2	198	133
2,5	202	148
3	209	152
5	220	155
6	223	156
24	229	166
48	230	169

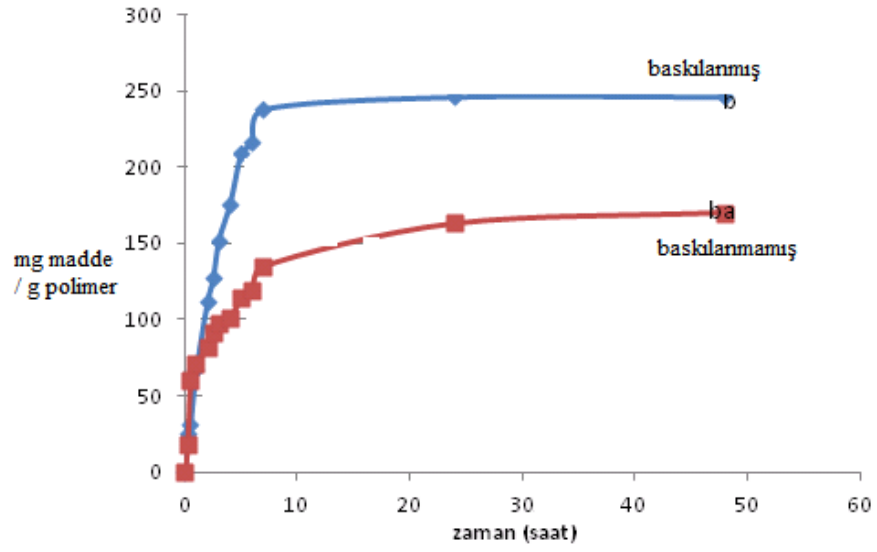


Şekil 3.8. 2,4-dinitrofenol ile Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 33°C derecedeki adsorpsiyon grafiği

Çizelge 3.5. 2,4-dinitrofenolle baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 40°C 'de adsorpsiyon değerleri

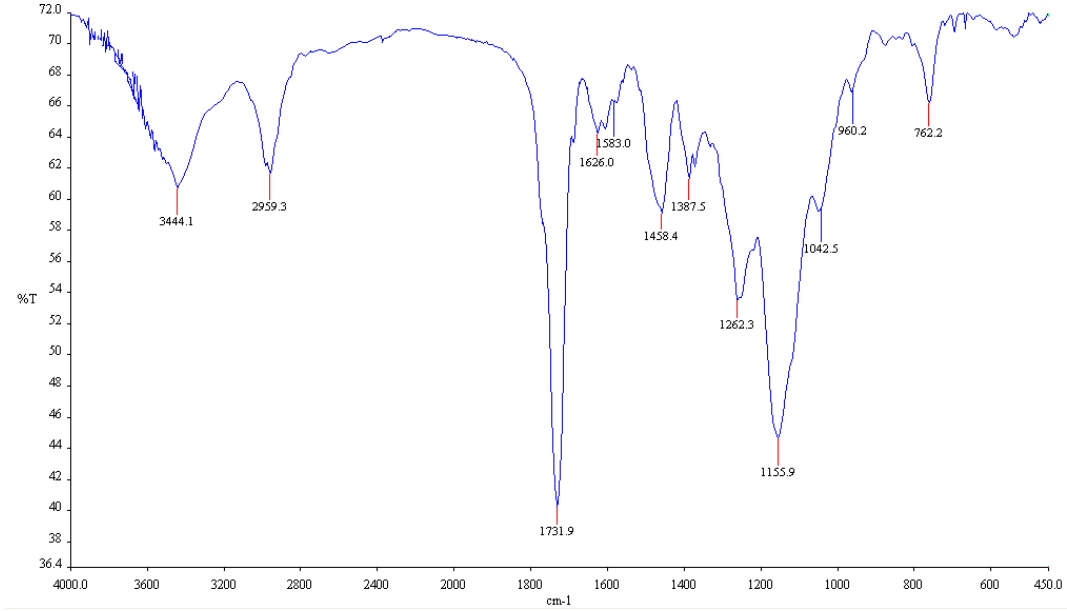
Zaman (Saat)	Baskılanmış polimer	Baskılanmamış polimer
	mg adsorplanan/g polimer	mg adsorplanan/g polimer
0	0	0
0,25	26	18
0,5	32	60
1	67	71
2	112	82
2,5	127	91
3	152	98
4	176	101
5	209	114

6	216	119
7	238	135
24	246	163
48	247	170

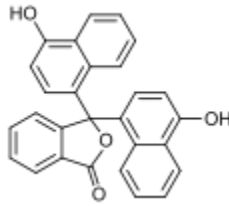


Şekil 3.9. 2,4-dinitrofenol Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 40° C de adsorpsiyon grafiği

3.8. α -Naftolftalein Baskılı Polimerin Karakterizasyonu (Serbest Radikalik Polimerizasyon Metodu)



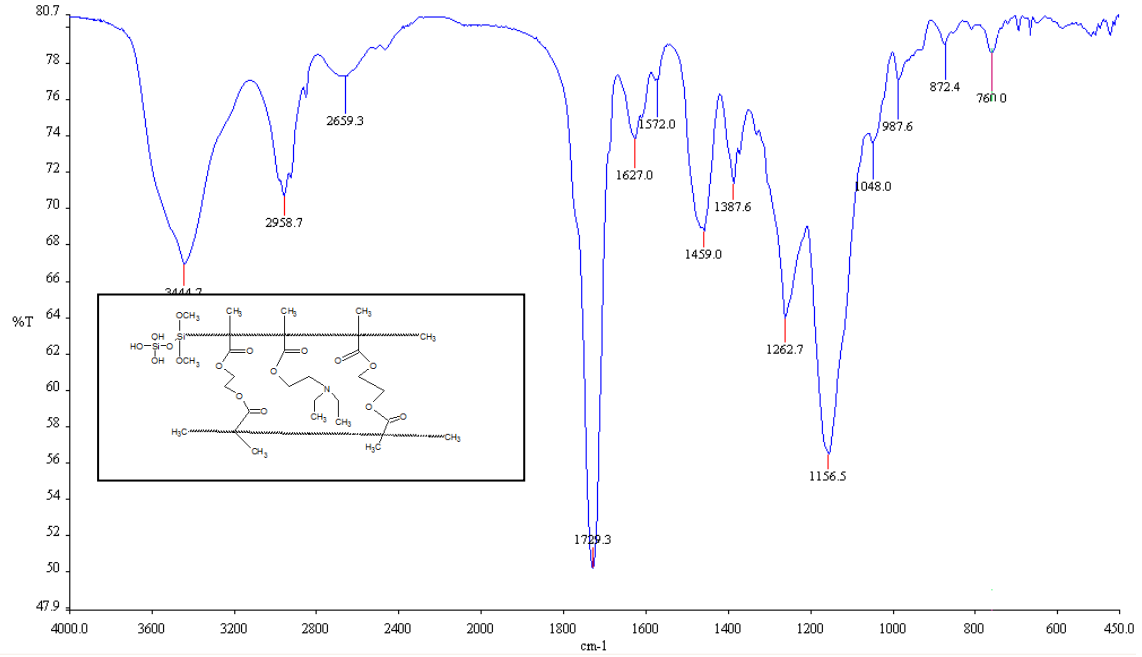
Şekil 3.10. α -Naftolftalein baskılı kopolimerin FT-IR spektrumu



Şema 3.1. α -Naftolftalein

VTMS ile modifiye edilen silikajel serbest radikalik polimerizasyon metodu ile 2-(dietilamino) etil akrilat fonksiyonel monomeri, etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcısı, baskılanacak madde olarak α -naftolftalein kullanılarak uygun koşullarda polimerleştirildi. Polimerizasyon işleminin gerçekleştiği yukarıdaki spektrumda görülen piklerden anlaşıldı. 1729cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) gerilme titreşimlerinin oluşması, 1600 cm^{-1} deki α -naftolftalein yapısında bulunan aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi, 1245cm^{-1} deki sinyal ise aromatik $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimine ait sinyal ve 1155 cm^{-1} deki alifatik $\text{C}-\text{O}$ gerilmesi baskılama polimerinin oluşumuna ait önemli karakteristiktir.

3.9. α -Naftolftalein Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu



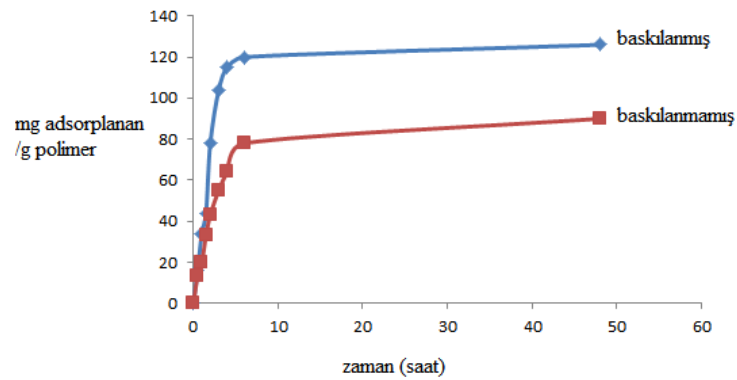
Şekil 3.11. α -naftolftalein ile baskılanmamış kopolimerin FT-IR spektrumu

VTMS ile modifiye edilen silikajel serbest radikalik polimerizasyon metodu ile 2-(dietilamino) etil akrilat fonksiyonel monomeri, etilenglikoldimetakrilat çapraz bağlayıcısı, baskılanacak madde olarak α -naftolftalein kullanılarak uygun koşullarda polimerleştirildi. Polimerizasyon işleminin gerçekleştiği yukarıdaki spektrumda görülen piklerden anlaşıldı. 1729cm^{-1} 'deki C=O (karbonil) gerilme titreşimlerinin oluşması, 1157 cm^{-1} deki sinyal ise alifatik C-O titreşimine ait sinyaller polimerinin oluşumuna ait önemli karakteristiktir.

3.10. Farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon sonuçları

Çizelge 3.6. α -naftolftalein ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 19°C de adsorpsiyon değerleri

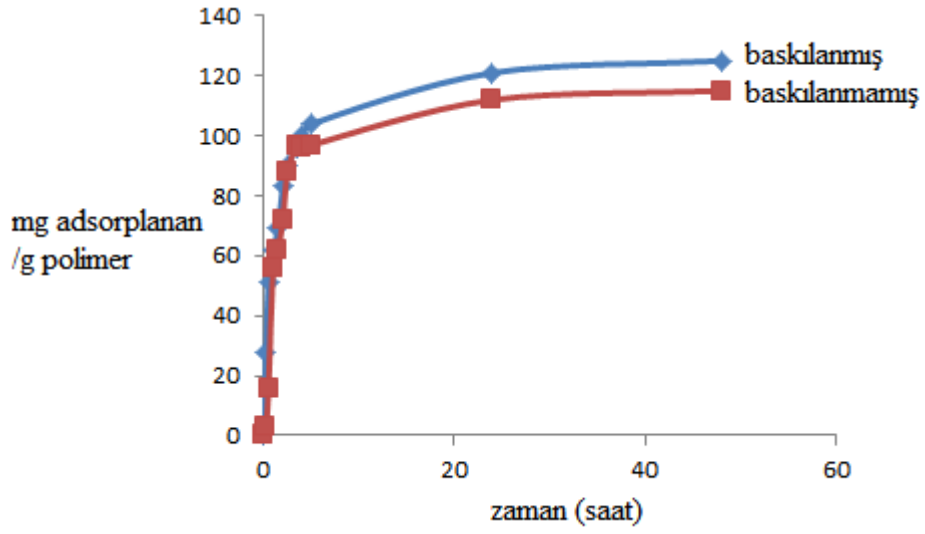
Zaman (Saat)	Baskılanmış polimer mg madde/ g polimer	Baskılanmamış polimer mg madde/ g polimer
0	0	0
0,5	16	13
1	34	20
1,5	44	33
2	78	43
3	104	55
4	115	64
6	120	78
48	126	90



Şekil 3.12. α -naftolftalein Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 19°C de adsorpsiyon grafiği

Çizelge 3.7. α -Naftolftalein ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 25°C için adsorpsiyon grafiği ve değerleri

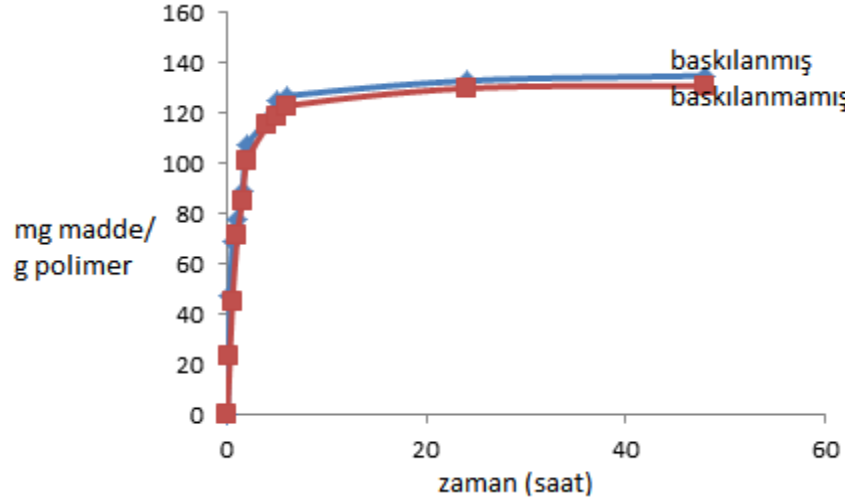
	Baskılanmış polimer	Baskılanmamış polimer
Zaman (Saat)	mg adsorplanan/g polimer	mg adsorplanan/g polimer
0	0	0
0,25	27,5	3
0,5	51	16
1	62	56
1,5	69	62
2	83	72
2,5	90	88
3,5	96	97
4	100	96
5	104	97
24	121	112
48	125	115



Şekil 3.13. α -Naftolftalein Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 25°C de adsorpsiyon grafiği

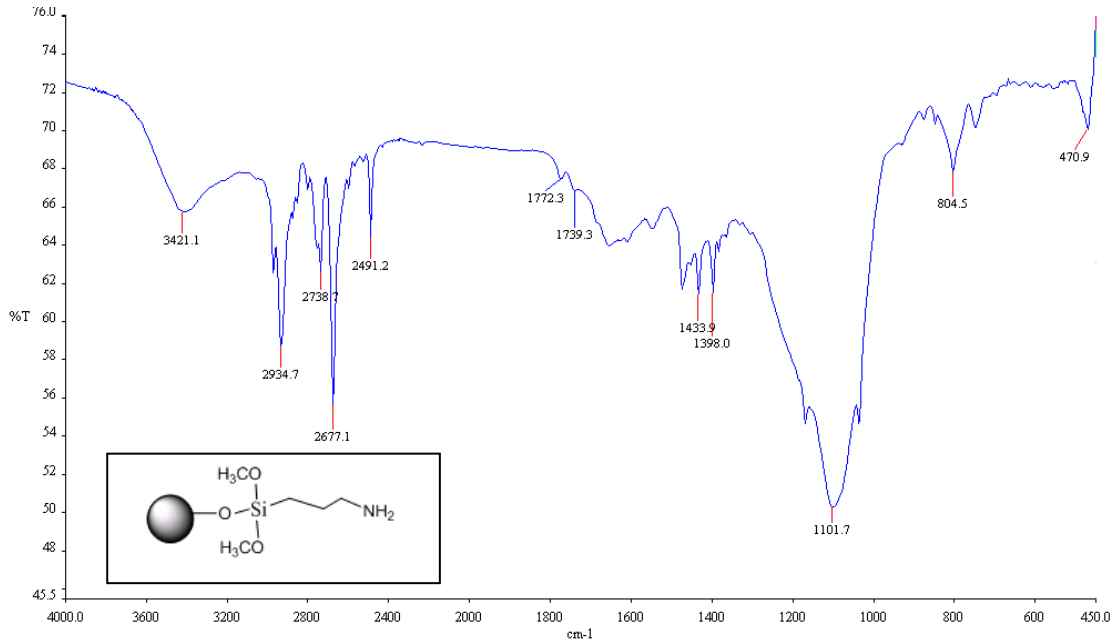
Çizelge 3.8. α -naftolftalein ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 35°C için adsorpsiyon değerleri

Zaman (Saat)	Baskılanmış polimer	Baskılanmamış polimer
	mg adsorplanan/g polimer	mg adsorplanan/g polimer
0	0	0
0,25	47	23
0,5	69	45
1	78	71
1,5	89	85
2	107	101
4	117	115
5	125	119
6	127	125
24	133	130



Şekil 3.14. α-Naftolftalein Baskılanmış ve baskılanmamış polimer için 35C de adsorpsiyon grafiği

3.11. Aktif Silikajelin Yüzeyinin Aminopropiltrietoksi Silan (Aptes) İle Modifikasyonu

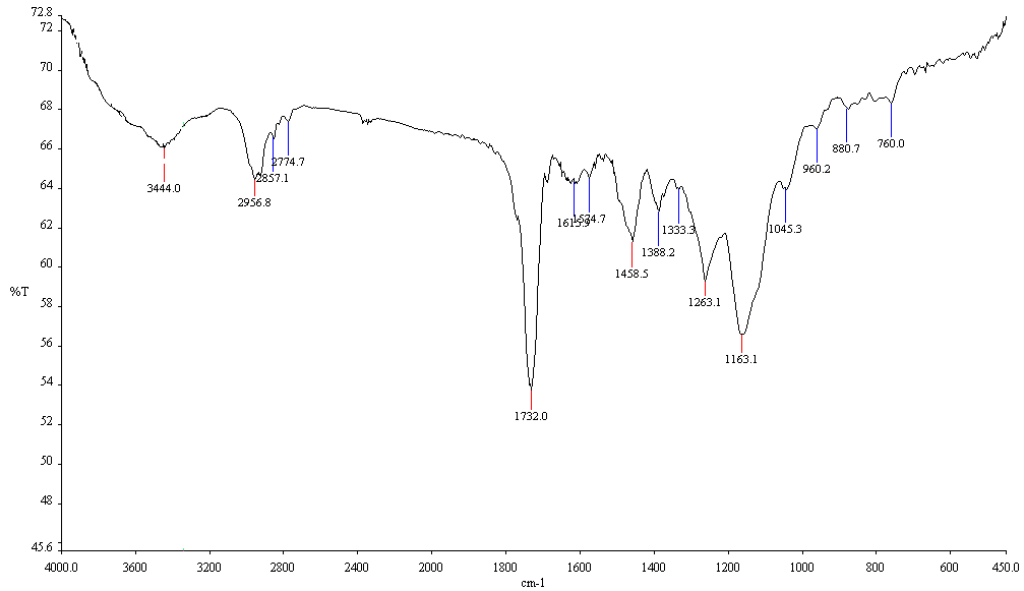


Şekil 3.15. Aktif silika jelin yüzeyinin aminopropiltrietoksi silan (APTES) ile modifikasyonu sonucu elde edilen ürünün FT-IR spektrumu

Aktif silikajelin APTES ile modifikasyonu sonu elde edilen maddenin FT-IR spektrumu yukarıdaki gibidir. Bu spektrumda 2934 cm^{-1} sinyali NH_2 gruplarının gerilme titreşimini, 1645 cm^{-1} sinyali NH_2 gruplarının eğilme titreşimlerini göstermektedir. Bu sinyaller modifikasyon işleminin gerçekleştiğinin önemli karakteristiğidir.

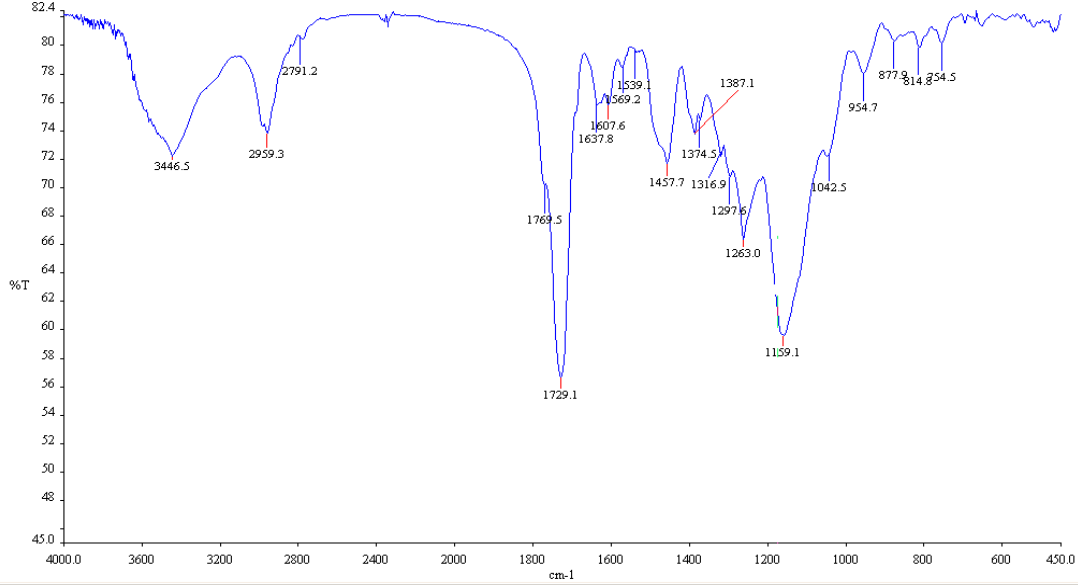
3.12. APTES İle Modifiye Edilen Silikajelin Açılınması

APTES ile modifiye edilen silikajelin açılınması reaksiyonu sonucu elde edilen maddenin FT-IR spektrumu yukarıda gösterilmektedir. Bu spektrumda, 1732 cm^{-1} de görülen karbolin grubuna ait sinyalin oluşması ve NH_2 gruplarına ait sinyallerinin kaybolması açılma işleminin gerçekleştiğinin önemli karakteristiğidir.



Şekil 3.16. APTES ile modifiye edilen silikanın açılınması

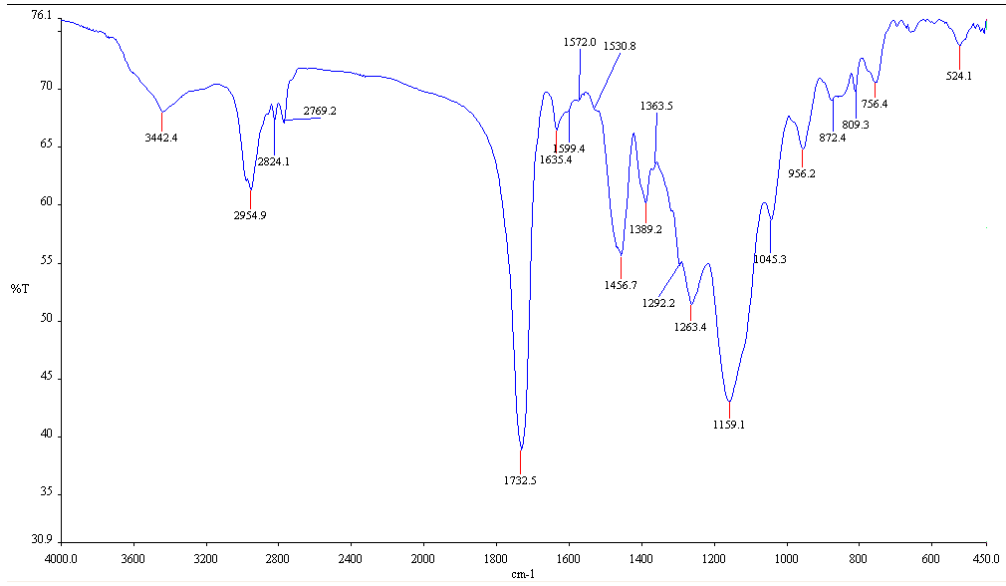
3.13. 2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmış Polimerinin Karakterizasyonu (ATRP Metodu)



Şekil 3.17. 2,4-dinitrofenol baskılanmış polimerinin FT-IR spektrumu (ATRP yöntemi ile)

Açılma işlemi sonucunda elde edilen ATRP başlatıcısının uygun polimerizasyon koşullarında polimerleştirilmesi sonu elde edilen baskılama polimerinin FT-IR spektrumu yukarıda verilmektedir. Bu spektrumda, 1729cm^{-1} de karbonil piki görülür. 1607 cm^{-1} ve 1316 cm^{-1} de görülen nitro gruplarına ait pik'in oluşması baskılama polimerinin oluştuğunun önemli karakteristiğidir.

3.14. 2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu



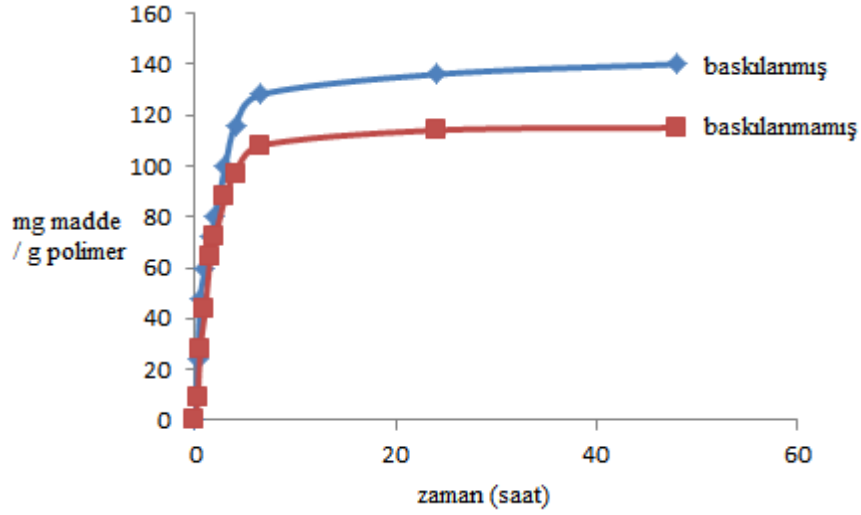
Şekil 3.18. 2,4-Dinitrofenol İle Baskılanmamış Polimerin FT-IR spektrumu

Açılma işlemi sonucunda elde edilen ATRP başlatıcısının uygun polimerizasyon koşullarında polimerleştirilmesi sonu elde edilen baskılama polimerinin FT-IR spektrumu yukarıda verilmektedir. Bu spektrumda, 1729cm^{-1} de karbonil pikinin görülmesi, 1607cm^{-1} ve 1316cm^{-1} deki nitro gruplarına ait piklerin görülmemesi baskılanmamış polimerinin oluştuğunun önemli karakteristiğidir.

3.15. Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Sonuçları

Çizelge 3.9. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 25°C ‘deki adsorpsiyon değerleri

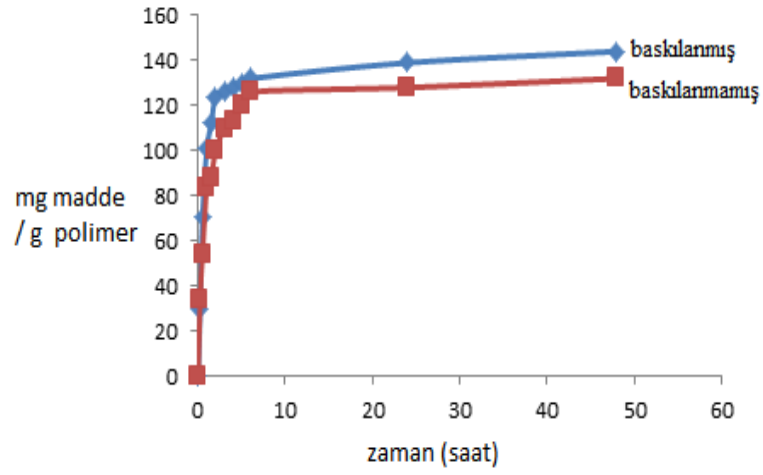
Zaman (Saat)	Baskılanmış polimer mg adsorplanan/g polimer	Baskılanmamış polimer mg adsorplanan/g polimer
0	0	0
0,25	24	9
0,5	48	28
1	60	44
1,5	72	64
2	80	72
3	100	88
4	116	97
6,5	128	108
24	136	114
48	140	115



Şekil 3.19. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 25°C deki adsorpsiyon grafikleri

Çizelge3.10. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 35°C ‘deki adsorpsiyon değerleri

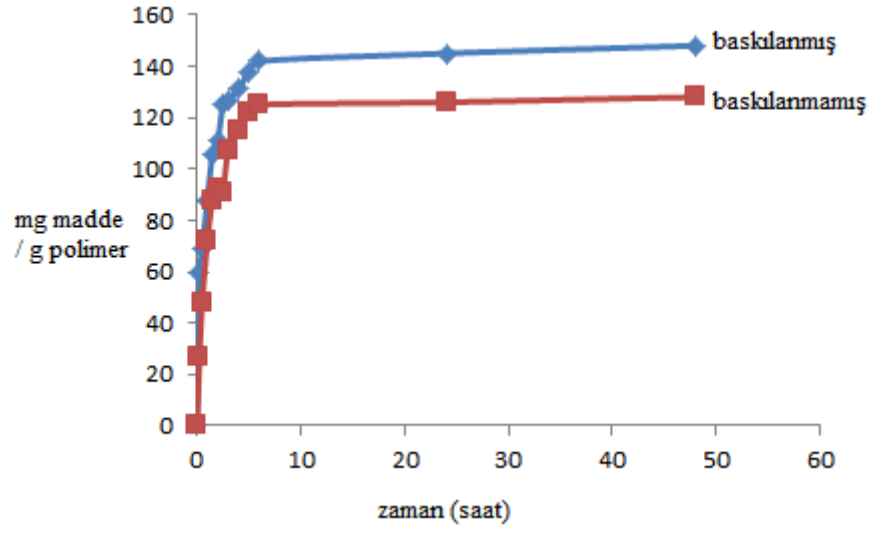
Zaman (Saat)	Baskılanmış polimer mg adsorplanan/g polimer	Baskılanmamış polimer mg adsorplanan/g polimer
0	0	0
0,25	45	34
0,5	71	54
1	82	84
1,5	101	88
2	109	100
3	124	110
4	128	113
5	130	120
6	132	126
24	139	128
48	144	132



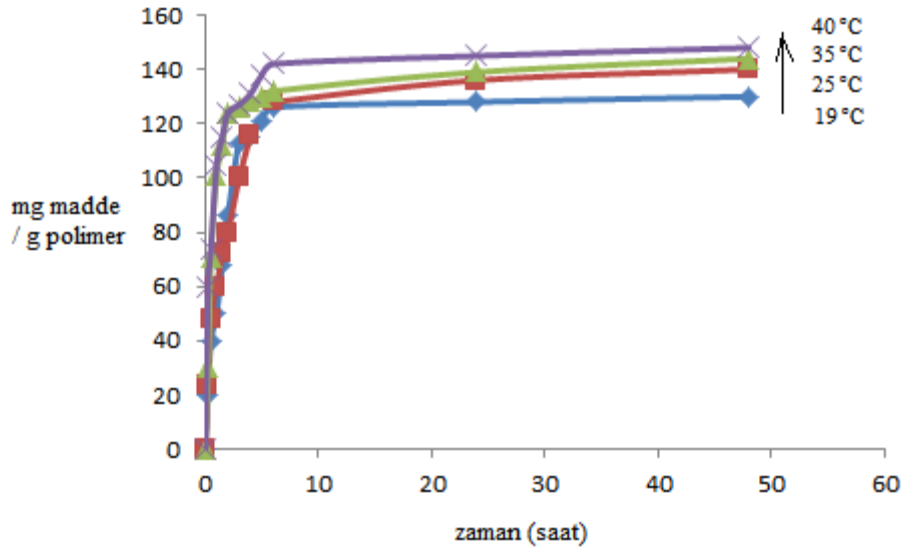
Şekil 3.20. 2,4-dinitrofenol baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 35°C deki adsorpsiyon grafikleri

Çizelge 3.11. 2,4-dinitrofenol ile baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için 40 °C ‘deki adsorpsiyon değerleri

Zaman (Saat)	Baskılanmış polimer mg adsorplanan/g polimer	Baskılanmamış polimer mg adsorplanan/g polimer
0	0	0
0,25	60	27
0,5	69	48
1	88	72
1,5	106	88
2	111	92
2,5	125	91
3	127	107
4	131	115
5	138	122
6	142	125
24	145	126
48	148	128

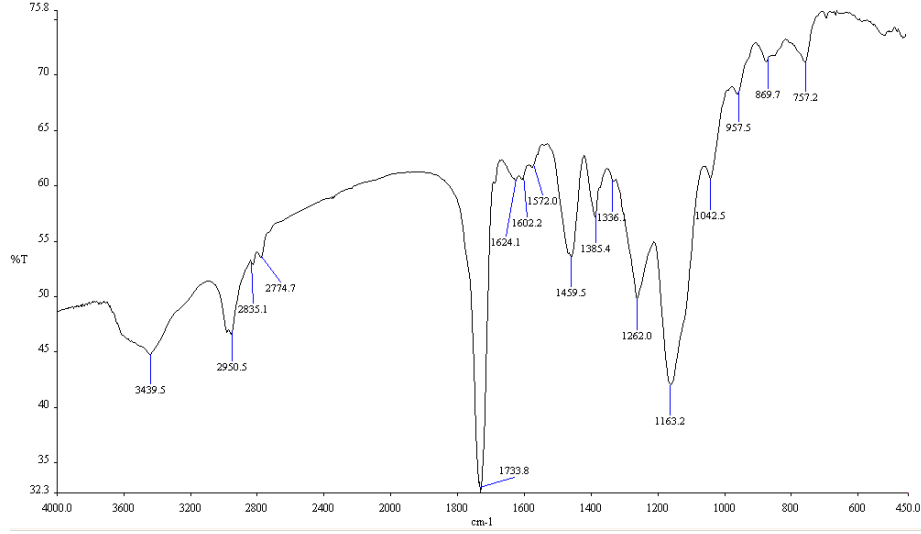


Şekil 3.22. 2,4-dinitrofenol baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin 40 °C deki adsorpsiyon grafikleri



Şekil 3.22. 2,4-dinitrofenol baskılanmış polimerlerin 19, 25, 35, 40°C deki adsorpsiyon grafiklerinin karşılaştırılması

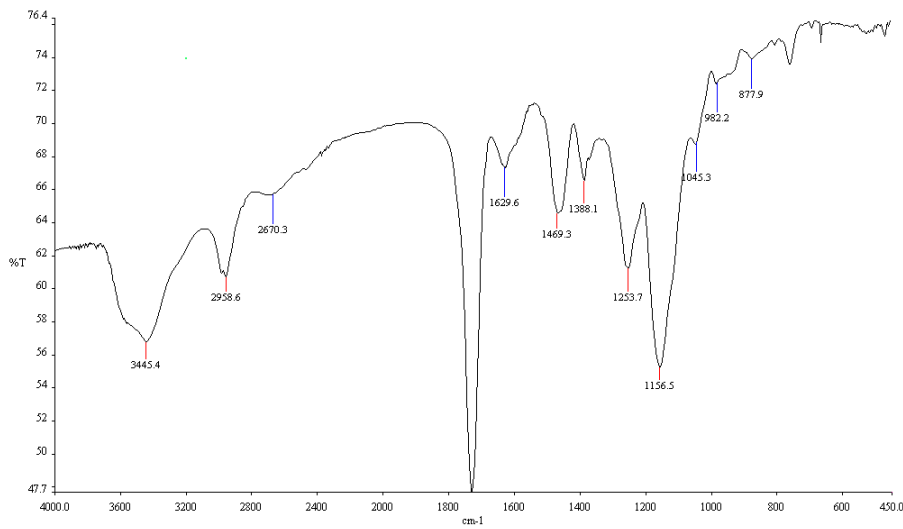
3.16. α -Naftolftalein Baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu (ATRP yöntemi ile hazırlanan)



Şekil 3.23. α -Naftolftalein baskılanmış polimerin FT-IR spektrumu (ATRP yöntemi ile hazırlanan)

APTES ile modifiye silikajelin açılınması işlemi sonu elde edilen ATRP başlatıcısının kullanıldığı polimerizasyon koşullarında elde edilen polimerin FT-IR spektrumu yukarıda verilmektedir. Bu spektrumda, 1733cm^{-1} de görülen karbonil piki ile 1602 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi ve yine aromatiklikle alakalı 1572 cm^{-1} deki pik α -naftolftaleinle baskılamayı doğrular.

3.17. α -Naftolftalein İle Baskılanmamış Polimerin Karakterizasyonu



Şekil 3.24. α -naftol ftalein baskılanmamış polimerin FT-IR spektrumu

4. TARTIŞMA

Silikajel önemli bir doğal adsorbandır. Yüzeyindeki OH gruplarının miktarını artırmak için silikajel asitle muamele edildildi. Silikajelin OH gruplarının reaktifliğinden yararlanılarak üzerinde bir seri reaksiyonlar gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlardaki amaç iki farklı fenolik madde olan 2,4-dinitrofenol ve α -naftolftaleini polimerde baskılamak ve sonra baskılanmış molekülü polimer içinden çıkarılarak baskılanan moleküle uygun bir kovuğu polimer içinde oluşturmaktır.

Bu amaçla aktifleştirilmiş silikajel önce VTMS ile modifiye edildi. Bu reaksiyonda Si elementine bağlı metoksi grubu yerine silikajelin oksijeni bağlanarak VTMS daki vinil grubu silikajel üzerine taşınmış olur. Bir makromonomer olarak bakabileceğimiz VTMS'nın, baskılanacak madde olarak da 2,4-dinitrofenolün bulunduğu bir ortamda 2-(dietilamino)etilakrilat monomeri, etilenglikoldimetakrilat ve AIBN başlatıcıyla asetonitril içinde polimerleştirildi. Amino gruplarıyla ve çapraz bağlayıcının ester gruplarıyla fiziksel olarak etkileşen 2,4-dinitrofenol molekülleri polimer içinde hapsedildi. Polimer ortamdan süzülüp ayrıldıktan sonra asetonitrille yıkandı ve kurutuldu. Bu polimerin FT-IR spektrumunda 1733 cm^{-1} de kuvvetli şiddette C=O gerilmesi yanında NO_2 grubundaki N=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri zayıf şiddette 1320 cm^{-1} ve 1530 cm^{-1} de görüldü. Sonra soksile ekstraksiyonu ile 2,4-dinitrofenol polimerdeki yerinden çıkarıldı. Böylece yukarıda sözünü ettiğimiz küçük moleküle uygun kovuk oluşturulmuş oldu. Adsorpsiyon çalışmalarında karşılaştırma yapabilmek amacıyla yukarıda bahsedilen polimerizasyon işlemi 2,4-dinitrofenol kullanılmadan da tekrarlandı. Böylece 2,4-dinitrofenole uygun kovuk oluşturulmamış polimer de sentezlendi. Önceki polimer baskılanmış bu polimere de baskılanmamış polimer olarak adlandırıldı. Baskılanmamış polimerde C=O gerilme titreşimi 1732 cm^{-1} de görüldü.

Adsorpsiyon çalışmaları, çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin absorbandsının UV-görünür bölge spektrometresinde ölçülmesi ve daha önce oluşturulan kalibrasyon grafiğinden de yararlanarak derişime geçilmesi şeklinde gerçekleştirildi. 2,4-dinitrofenol ve α -naftolftalein için asetonitrilde birer stok çözeltisi hazırlandı. 2,4-Dinitrofenolün 260 nm deki absorbands ölçümleri ppm olarak derişime karşı grafiğe geçirildi. α -Naftolftalein için 300 nm deki absorbands ölçümleri derişime (ppm olarak) grafiğe geçirildi. Bu grafikler oldukça iyi birer doğru verdi. Bu doğruların deklemleri kullanılarak hesaplamalar yapıldı.

Genel olarak adsorpsiyon çalışmaları asetonitril içinde belli gram polimer ve belli gram adsorplanacak madde alınıp belli sıcaklıkta karıştırılması ve ortamdan zaman zaman alınan çözeltilenden absorbands ölçümü yapılması şeklinde gerçekleştirildi.

Yukarıda hazırlanışları tartışılan 2,4-dinitrofenolle baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin adsorpsiyonları 19 °C, 33 °C ve 40 °C de gerçekleştirildi. Her sıcaklık için gram polimer başına adsorplanan maddenini mg miktarı zamana karşı grafiğe geçirildi. Her sıcaklıkta baskılanmış polimerin baskılanmamış polimere göre 2,4-dinitrofenölü daha çok adsorpladığı çok açık ve net olarak görülmektedir (Şekil 3.7-9). Baskılanmış polimerde 2,4-dinitrofenole uygun bir kovuğun oluşturulmuş olduğunu gösterir. Diğer taraftan bu grafiklerden adsorpsiyonun 3 saat ile 7 saat arasında artan sıcaklıkla denge adsorpsiyonuna ulaştığı görüldü. Denge adsorpsiyon bölgesi için 19 °C de baskılanmamış polimere göre baskılanmış polimer % 22 civarında fazla adsorpsiyon yaparken, bu oran 33 °C de % 38 civarında ve 40 °C de ise % 50 civarındadır. Sıcaklık arttıkça dengeye gelme süresinin uzadığı, adsorpsiyonun arttığı ancak baskılanmış polimer için daha çok arttığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklıkla adsorpsiyonun artması adsorpsiyonun hiç olmasa bir kısmının veya tamamının kimyasal karakterde olduğunu gösterir.

α -Naftolftaleinle serbest radikalik ortamda baskılama yapmak için 2,4-dinitrofenolle baskılama işlemi yapılırkenki işlemler bu defa α -naftolftaleinle kullanılarak tekrarlandı. Yine baskılanmış ve baskılanmamış polimerler elde edildi. Baskılanmış polimerin FT-IR spektrumunda 1729 cm^{-1} de C=O gerilmesi, 1245 cm^{-1} aromatik C-O gerilmesi ve 1100 cm^{-1} civarında alifatik C-O gerilmesi gözlenir. Bu polimerlerle yapılan adsorpsiyon çalışması 19 °C, 25 °C ve 35 °C de gerçekleştirildi. Baskılanmış polimerde α -naftolftalein adsorpsiyonunun baskılanmamış polimere göre yine yüksek olduğu fakat aradaki farkın 2,4-dinitrofenoldeki kadar olmadığı görülmüştür. Daha büyük bir molekül olan α -naftolftaleinle alakalı yeterli kovuk oluşturulamamış olabilir. Belki ileriki çalışmalarda daha az çapraş bağlayıcı kullanılarak bu moleküle uygun genişlikte boşluklar oluşturulması denenebilir. Ayrıca sıcaklık arttığında farkın artmadığı aksine azaldığı görülmüştür. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyonlarda ciddi bir artışın olmadığı da görülmüştür. Bu sonuç, burada da yine fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun olduğunu fakat bir birine yakın oranda gerçekleştiğini gösterir.

Silikajel üzerindeki baskılamayı atom transfer radikal polimerizasyonu (atrp) gerçekleştirmek amacıyla aktif silikajel önce aminopropiltrietoksisilanla reaksiyona sokularak yüzeyde amino grupları oluşturuldu. Bu maddenin FT-IR spektrumdaki 2738

cm^{-1} , 2677 cm^{-1} , 2691 cm^{-1} deki pikler NH_2 grubunun tuz şekliyle alakalıdır. 1102 cm^{-1} ve 805 cm^{-1} sinyalleri Si-O bağlarıyla alakalıdır. Yüzeydeki amino grupları α -bromoizobütiril bromür ile açillenerek makro başlatıcı hazırlandı. Makrobaşlatıcı 1732 cm^{-1} de şiddetli bir C=O sinyali gösterdi.

Makrobaşlatıcı, CuBr/bipridin katalizörü yanında 2-dietilaminoetilakrilat monomeri ve etilenglikol dimetakrilat 2,4-dinitrofenolün bulunduğu ortamda polimerleştirildi. Bir defa da 2,4-dinitrofenol yokken polimerleştirildi. Önceki baskılanmış polimer ve sonraki baskılanmamış polimerdir. Polimerizasyon sonunda katı asitli alkolle yıkanarak CuBr/bipridin kompleksi uzaklaştırıldı. Baskılanmış polimerin FT-IR spektrumunda 1729 cm^{-1} deki şiddetli C=O gerilmesi yanında baskılanmamışta görülmeyen 1370 cm^{-1} ve 1572 cm^{-1} de NO_2 grubunun N=O simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri zayıf pikler olarak görüldü. Bu polimerlerin her ikisiyle de 2,4-dinitrofenolle adsorpsiyon çalışması 25°C , 35°C ve 40°C de yapıldı. Sadece baskılanmış polimerle 19°C de de adsorpsiyon çalışıldı. Sıcaklık arttıkça baskılanmış polimerde adsorplanan madde miktarı çok az bir şekilde artış gösterirken baskılanmamış polimerde bir düzenli değişim gözlenmedi. Ancak atrp yöntemiyle hazırlanan polimerdede baskılanmış polimerin 2,4-dinitrofenol adsorpsiyonu baskılanmamıştan bütün sıcaklıklar için fazla olduğu görüldü. Farklar %10-20 arasında değişti.

α -Naftolftaleinle de atrp şartlarında baskılanmış ve baskılanmamış polimerler sentezlendi. Baskılanmış polimerin FT-IR spektrumunda aromatik C=C gerilmesi 1602 cm^{-1} de zayıf bir sinyal olarak yine aromatiklikle alakalı 1572 cm^{-1} deki zayıf sinyal baskılanmanın olduğunu gösteriyor. Bu sinyaller baskılanmamış polimerde yoktur. Her iki polimerde de 1733 cm^{-1} de C=O sinyali şiddetli olarak gözlenmektedir. Bu polimerlerle α -naftolftaleinin adsorpsiyon çalışması yapılmamıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] **Zhao, W., Sheng, N., Zhu, R., Wei, F., Cai, Z., Zhai, M., Du, S., Hu, Q.,** 2010, Preparation of dummy template imprinted polymers at surface of silicamicroparticles for the selective extraction of trace bisphenolA from water samples, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 223–229
- [2] **Xiao-yan Gong., Xue-Jun Cao.,** (2011)Preparation of molecularly imprinted polymers for artemisinin of silica gel, *jounal of biotechnology* 153(2011)8-14
- [3] **Yıldırım, E.,** “Tekstil Atık sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- [4] **Tatlı, İ. A.,** “Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi,Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- [5] **Gerçel, Ö., Özcan, A. ve A. Safa, Gercel H. F.,** “Preparation of activated carbon from renewable bio-plant of Euphorbia by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions”, *Applied Surface Science*, **253**, 4843-4852,2007.
- [6] **Polyakov, M.V., Kuleshina, L., Neimark, I., (1937),** “On the dependence of silica gel adsorption properties on the character of its porosity,” *Zhur.Fiz. Khim* , 10, 100-112.
- [7] **Dickey, FH., (1955),** “Specific adsorption.” *J.Phys. Chem.* 59, 675-707.
- [8] **Heldeman, R.G., Emet, P.H., (1955),** “Specific adsorption of alkyl orange dyes on silica gel,” *J. Phys. Chem*
- [9] **Waksmundzki, A., (1958),** “Preparatyka silika-zelu specyficzne adsorbuiazego nieko tre heterocykliczne zasady organize,” *Roczniki*32, 323-327.
- [10] **Wulff, G.,** 1995, *Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates - A Way towards Artificial Antibodies* *Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.* 34 1812-1832.
- [11] **Wulff, G., W. Grobe-Einsler, W. Vesper, and A. Sarhan.** 1977a. *Enzyme-AnalogueBuilt Polymers*, 5) On the Specificity Distribution of Chiral Cavities Preparedin Synthetic Polymers. *Makromol. Chem.* 178:2817-2825.
- [12] **Mosbach, K., Ramström, O,** 1996, The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology, *Biotechnology*, Vol.14, 163-170.

- [13] **Peppas, N.A., Huang, Y.**, 2002, Polymers and gels as molecular recognition agents, *Pharmaceutical Research*, Vol.19, Iss.5, 578-587.
- [14] **Andersson, L.I., O'shannesy, D., Mosbach, K.**, 1990, Molecular recognition in synthetic polymers: preparation of chiral stationary phases by molecular imprinting of amino acid amides, *Journal of Chromatography*, 513, 167-179.
- [15] **Sellergen, B.**, (2001), "Molecularly imprinted polymer Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry, *Techniques and instrumentation in Analytical Chemistry*, Vol 23.
- [16] **Kriz, D., Kriz, B., Andersson, L.I., Mosbach, K.**, 1994, Thin-layer chromatography based on the molecular imprinting technique, *Analytical Chemistry*, 66, 2636-2639.
- [17] **Hjerten, Liao**, ve arkadaşları, 1997, Gels mimicking antibodies in their selective recognition of proteins, *Chromatographia*, Vol.44, No.5/6, 227-234.
- [18] **Nagahori, N., Nishimura, S.I.**, 2001, Tailored glycopolymers: Controlling the carbohydrate-protein interaction based on template effect, *Biomacromolecules*, 2, 22-24.
- [19] **Alvarez-Lorenzo, C., Hiratani, H., ve arkadaşları**, 2002, Soft contact lenses capable of sustained delivery of timolol, *J. of Pharmaceutical Sciences*, Vol.91, No.10, 2182-2192.
- [20] **Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A.**, 2004, Molecularly imprinted polymers for drug delivery, *J. of Chromatography B*, 804, 231-245.
- [21] **Hiratani, H., Alvarez-Lorenzo C.**, 2002, Timolol uptake and release by imprinted soft contact lenses made of N.N-diethylacrylamide and methacrylic acid, *J. Of Controlled Release*, 83, 223-230.
- [22] **Karim, K., Klasson, T., Hoffmann, R., Al-Dahhan, M.H.**, 2005. Anaerobic digestion of animal waste: effect of mixing. *Bioresource Technology*, 96, 1607-1612.
- [23] **Vivek Babu Kandimalla, Hunagxian Ju***, Molecular imprinting – A dynamic technique for multifarious applications in analytical chemistry, ***Anal. Bioanal. Chem.*** 380(4), 587–605 (2004)
- [24] **Imprint Polymers**. *Encyclopedia of Separation Science*, in press. P.A.G. Cormack, K. Haupt and K. Mosbach. Selective Recognition and Separation of α -Lactam

- Antibiotics Using Molecularly Imprinted Polymers. *Anal. Commun.* 36, 327-331 (1999).
- [25] **Andac, M., Say, R. & Denizli, A.** 2004. Molecular recognition based cadmium removal from human plasma. *Journal of Chromatography B* 811: 119-126.
- [26] **Yavuz, H., Say, R. & Denizli, A.** 2005. Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads. *Materials Science & Engineering C* 25: 521-528.
- [27] **Khajeh, M., Yamini, Y., Ghasemi, E., Fasih, J. & Shamsipur, M.** 2007. Imprinted polymer particles for selenium uptake: Synthesis, characterization and analytical applications. *Analytica Chimica Acta* 581: 208-213.
- [28] **Ramström, O., Ansell, R.J.,** 1998. Molecular imprinting technology: challenges and prospects for the future. *Chirality* 10, 195_/209
- [29] **Marty JD, Mauzac M** (2005) *Adv Polym Sci* 172:1
- [30] **Ye, L. & Mosbach, K.** (2001b). Molecularly imprinted microspheres as antibody binding mimics. *Reactive and Functional Polymers*, 48, 149-157.
- [31] **Ye, L. & Mosbach, K.** (2001c) Generation of new enzyme inhibitors using imprinted binding sites: The anti-idiotypic approach, a step toward the next generation of molecular imprinting. *Journal of American Chemical Society*, 123, 2901-2902.
- [32] **Komiyama, M.; Takeuchi, T.; Mukawa, T. & Asanuma, H.** (2003). *Molecular Imprinting*, Wiley–VCH, Weinheim.
- [33] **Allender, C.J.; Brain, K.R. & Heard, C.M.** (2005). Molecularly imprinted polymerspreparation, biomedical applications and technical challenges. *Progress in Medicinal Chemistry*, 36, 235-291.
- [34] **Tunc, Y.; Hasirci, N.; Yesilada, A. & Ulubayram, K.** (2006). Comonomer effects on binding performances and morphology of acrylate-based imprinted polymers. *Polymer*, 47,6931–6940.
- [35] **Odabasi, M. and Denizli, A.,** 2001, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 760, 137-148.
- [36] **H.Y. Yan, K.H. Row,** *Int. J. Mol. Sci.* 7 (2006) 155.
- [37] **Prado, a. G. S.; Miranda, b. S.; Dias, j. A.** Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface. *Colloid and Surface A*, v. 242, p. 137-143, 2004.

- [38] **Mahmoud, M.E., M.S. Masoud and N.N. Maximous**, 2004. Synthesis, characterization and selective metal binding properties of physically adsorbed 2-thiouracil on the surface of porous silica and alumina. *Microchim. Acta*, 147: 111-115.
- [39] **Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.**, 2004, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, 62, 1005-1028.
- [40] **Buszewski Bogusław, Marta Jezierska, Mirosław Welcniak, Roman Kaliszan**, 1999, "Cholesteryl-silica stationary phase for liquid chromatography Comparative study of retention behavior and selectivity" *Journal of Chromatography A*, 845, 433-445.
- [41] **C. Yu, O.Ramström and K. Mosbach**, *Anal. Lett.*, 30,2123 (1997)
- [42] **Takeuchi, T., Haginaka, J.**, 1999. Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers. *J. Chromatogr. B* 728, 1–20.
- [43] **Cormack, P. A.G.; Elorza, A.Z.** molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. *J.Chromatog. B* 2004, 804, 173-182.
- [44] **Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S.**,1992, *Organik Kimya* , Çev. Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I.baskı, Ankara.
- [45] **Hiratani, H., Alvarez-Lorenzo C.**, 2002, Timolol uptake and release by imprinted soft contact lenses made of N,N-diethylacrylamide and methacrylic acid, *J. of Controlled Release*, 83, 223-230.
- [46] **Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A.**, 2004, Molecularly imprinted polymers for drug delivery, *J. of Chromatography B*, 804, 231-245.
- [47] **Allender, C.J., Brain, K.R., Heard, C.M., King, F.D.**, 1999, A.W. Oxford (Eds.), *Progress in Medicinal Chemistry*, Vol. 36, Elsevier, Amsterdam, p. 235.
- [48] **Yourtee, D.M., Smith, R.E., Russo, K.A., Burmaster S., Cannon J.M., Eick J.D., Kostoryz E.L.**, 2001 The stability of methacrylate biomaterials when enzyme challenged: kinetics and systematic evaluations. *J. Biomedical materials Research*, 57, 522-531.

- [49] **Svenson, J., Nicholls, I.A.**, 2001, On the thermal and chemical stability of molecularly imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta*, 435:1:19-24.
- [50] **Carmen Alvarez-Lorenzo*, Angel Concheiro** Molecularly imprinted polymers for drug delivery Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain
- [51] **Mosbach, K.**, "Toward the next generation of molecular imprinting with emphasis on the formation, by direct molding of compounds with biological activity (biomimetics)", *Analytica Chimica Acta*, 435:1 (2001).
- [52] **Nevra Öztürk1, M. Emin Corman1, Sinan Akgöl1, Adil Denizli2** , moleküler baskılanmış nanopartiküllerin hazırlanması ve lüzozim adsorpsiyonunda kullanılması, Adnan Menderes Üniversitesi fen-ed. fak. kimya böl. Aydın hacettepe üniversitesi fen fakultesi kimya böl. Ankara
- [53] **Piletsky, A.S., Alcock, S., Turner, A.P.F.**, "Molecular imprinting : at the edge of the third millenium ", *Trends in Biotechnology*, 19:9-12(2001).
- [54] **Jun** *Journal of Chromatography A*, 849 (1999) 331–339
- [55] **Masque, N., Marce, R.M., Borrul, E.**, (2002), "Molecularly imprinted polymers: New tailor-made materials for selective solid-phase extraction," *Trend in Analytical Chemistry*, 20(9), 477-486.
- [56] **Sellergren, B.**, (1999), "Polymer-and template-related factors influencing the efficiency in molecularly imprinted solid-phase extraction," *Trend in Analytical Chemistry*, 18, 164-174.
- [57] **Huck C.W. and Bonn G.K.**, (2000), "Recent development in polymer-based sorbents for solid-phase extraction," *Journal of Chromatography A*, 885 51-72
- [58] **Komiyama M., Takeuchi T., Mukawa T., Asanuma H.** Molecular imprinting from fundamentals to applications. Weinheim: Wiley-VCH; 2003. p. 17.
- [59] **Wulff G., Sarhan A.** Use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. *Angew Chem Int Ed Engl* 1972;11:341–3.
- [60] **Whitcombe M.J., Rodriquez M.E., Villar P., Vulfson E.N.** , A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. *J Am Chem Soc* 1995;117:7105–11.

- [61] **Claudio Baggiani, Laura Anfossi,** Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers. *Analytica chimica Acta* 2007; 591(1):29-39.
- [62] **Piko, Y., Front G., Molto, J.C., Manes, J.,** 2000. Solid-phase extraction of quaternary ammonium herbicides. *J. Chromatogr A.* 885: 251-271.
- [63] **De La Pena A.M., Mahedero M.C., Bautista-Sanchez A.** Monitoring of phenylurea and propanil herbicides in river water by solid-phase extraction high performance liquid chromatography with photoinduced fluorimetric detection. *Talanta* 2003;60:279–85.
- [64] **Senseman S.A., Mueller T.C., Riley M.B., Wauchope R.D., Clegg C., Young R.W., et al.** Interlaboratory comparison of extraction efficiency of pesticides from surface and laboratory water using solid-phase extraction disks. *J Agric Food Chem* 2003;51:3748–52.
- [65] **Pool, C. F.,** (2003), “New trends in solid-phase extraction,” *Trends in Analytical Chemistry*, 22(6), 362-373.
- [66] **Shamsipur, M., Shokrollahi, A., Sharghi, H. ve Eskandari, M.M.,** (2005), “Solid-phase extraction and determination of sub-ppb levels of hazardous Hg²⁺ ions,” *Journal of hazardous materials B*, 117,129-133.
- [67] **Soliman, E. M., Saleh, M.B., Ahmed, S.A.,** (2004), “New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff bases,” *Analytica chimica acta*, 523, 133-140.
- [68] **Bae, S. Y., Southard, G. L., Murray, G.M.,** (1999), “Molecularly imprinted ion exchange resin for purification and determination of UO²⁺ by spectrophotometry and plasma spectrometry,” *Analytica chimica acta*, 397, 173-181
- [69] **Martin -Esteban A.** Molecularly imprinted polymers: new molecular recognition materials for selective solid-phase extraction of organic compounds. *Fresenius J Anal Chem* 2001;370:795–802.
- [70] **Chang, X., Yang, X., Wei, X. Ve Wu, K.,** (2001), “Efficiency and mechanism of new poly(acryl-phenylamidrazonophenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V, Ti from solution,” *Analytica chimica acta*, 450, 231-238.
- [71] **Tanya Panasyuk-Delaneya, Vladimir M. Mirskya, Mathias Ulbricht b, Otto S. Wolfbeis a** “Impedometric herbicide chemosensors based on molecularly imprinted polymers” *Analytica Chimica Acta* 435 (2001) 157–162

- [72] **Crockett A.B., Jenkins T.F., Craig H.D., Sisk W.E.**, 1998, Overview of on-site analytical methods for explosives in soil, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Special Report 98-4.
- [73] **Snell, F.D., Etre, L.S.**, 1971, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, Cilt 12, s. 405-471.
- [74] **Yıldırım, E.**, “Tekstil Atık sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- [75] **Tatlı, İ. A.**, “Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- [76] **Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.,F.**, “Adsorption of Reaktif dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis”, 152,337–346 (2008).
- [77] **Gerçel, Ö., Özcan, A. ve A. Safa, Gercel H. F.**, “Preparation of activated carbon from renewable bio-plant of Euphorbia by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions”, Applied Surface Science, **253**, 4843-4852,2007.
- [78] **P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra.**, "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions" Talanta 62 (2004) 1005–1028

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Malatya’ da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Malatya’ da tamamladım. 2006 yılında İnönü üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitimine başladım. 2010 yılında lisans eğitimimi tamamladım ve aynı yıl içinde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı’ nda Tezli Yüksek Lisans programına başladım.

Nilüfer GÜNDOĞDU