

**İYON BASKILANMIŞ AKRİLAMİT ESASLI  
POLİMERLERİN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI**

**Sabri BAYLAV  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2011**

İYON BASKILANMIŞ AKRİLAMİT ESASLI  
POLİMERLERİN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI

Sabri BAYLAV

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
FİZİKOKİMYA BİLİM DALI

Danışman  
Yasemin IŞIKVER

Bölümü, Ünvanı  
Kimya, Yrd. Doç. Dr.

İmzası



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE**

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Dursun SARAYDIN

Üye: Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER

**ONAY**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ / 2011

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ**

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı kararı ile kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ	I
ÖZET	V
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KAVRAMLAR	3
2. 1 Polimerleşme Tepkimeleri	5
2. 1. 1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerleşmesi	5
2. 1. 2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi	5
2. 1. 2. 1. Serbest Radikal Polimerleşmesi	6
2. 1. 2. 2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerleşmesi	7
2. 2. Çapraz Bağlanma Tepkimeleri ve Çapraz Bağlı Polimerler	8
2. 3. Akrilamit, Akrilik Asit ve Türevleri	9
2. 4. Nikel Elementi	10
2. 5. Kobalt Elementi	13
3. ADSORPSİYON	14
3. 1. Genel Kavramlar	14
3. 2. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler	16
3. 3. Adsorpsiyon İzotermi	16
3. 4. Adsorpsiyon Olayının Uygulama Alanları	19
4. MOLEKÜL BASKILAMA TEKNİĞİ	21
4. 1. Molekül Baskılamanın Tarihçesi	21
4. 2. Molekül Baskılamanın Temeli	23
4. 2. 1. İyon Baskılama	25
4. 3. Molekül Baskılama Tekniğinin Sınıflandırılması	28
4. 3. 1. Kovalent Molekül Baskılama	29

## II

4. 3. 1. 1. Kovalent Baskılamanın Avantajları	30
4. 3. 1. 2. Kovalent Baskılamanın Dezavantajları	31
4. 3. 2. Kovalent Olmayan Baskılama	31
4. 3. 2. 1. Kovalent Olmayan Baskılamanın Avantajları	33
4. 3. 2. 2. Kovalent Olmayan Baskılamanın Dezavantajları	33
4. 4. Molekül Baskılamanın İşlem Basamakları	34
4. 5. MIP Hazırlama Teknikleri	36
4. 6. Molekül Baskılama Tekniğinde Önemli Hususlar	36
4. 7. MIP'lerin Özellikleri	37
4. 8. Molekül Baskılama Birimleri	40
4. 8. 1. Hedef Molekülü	40
4. 8. 2. Fonksiyonel Monomerler	41
4. 8. 3. Çapraz Bağlayıcılar	44
4. 8. 4. Çözücüler	46
4. 8. 5. Başlatıcılar	47
5. MIP'LERİN UYGULAMA ALANLARI VE GÜNCEL ÇALIŞMALAR	49
5. 1. Sıvı Kromatografisi (LC)	53
5. 2. Kapiler Elektforez (CE) ve Kapiler Elektrokromatografisi (CEC)	53
5. 3. Afinite Esaslı Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)	53
5. 4. Ayırma İşlemleri	54
5. 5. Son Yıllarda Molekül Baskılama Tekniği	55
6. IIP ve NIP'LERİN KARAKTERİZASYONU	59
6. 1. Spektroskopik Özellikler	59
6. 1. 1. İnfrared (KızılÖtesi) Spektroskopisi (IR)	59
6. 1. 1. 1. Fourier Dönüşümlü Spektrometreler (FT-IR)	59
6. 1. 1. 2. ATR/IR Spektroskopisi	60
6. 1. 2. Atomik Absorpiyon Spektroskopisi (AAS)	62
6. 2. Isısal Özellikleri	66
6. 2. 1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	66
6. 2. 2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	67
6. 3. Yüzey Özellikleri	68
6. 3. 1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	68

### III

6. 3. 2. X-Işını Difraksiyonu (XRD)	70
7. DENEYSEL TEKNİKLER	73
7. 1. Deneylein Yapıldığı yer ve Tarih	73
7. 2. Kullanılan Araç ve Gereçler	73
7. 3. Kullanılan Maddeler	73
7. 4. Nikel/Kobalt baskılanmış polimerlerin hazırlanması	75
7. 4. 1. IIP'lerin Hazırlanması	75
7. 4. 2. . IIP'lerden Metal İyonlarının Uzaklaştırılması	76
7. 5. İyon Baskılanmış ve Baskılanmamış Polimerlerin Karakterizasyonu	77
7. 5. 1. Spektroskopik Analiz	77
7. 5. 2. Isısal Analiz	77
7. 5. 2. 1. Termogravimetrik Analiz (TG)	77
7. 5. 2. 2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	77
7. 5. 3. Yüzey Analizi	77
7. 5. 3. 1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	78
7. 5. 3. 2. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)	78
7. 6. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu	78
7. 6. 1. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyon Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi	78
7. 6. 2. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu Dengesi	79
7. 6. 2. 1. pH Etkisi	79
7. 6. 2. 2. Sıcaklık Etkisi	79
7. 6. 2. 3. Adsorplayıcı Kütle Etkisi	79
7. 6. 2. 4. Derişim Etkisi	79
7.7. Seçicilik Etkisi	79
7. 8. Yinelenebilirlik Etkisi	80
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	81
8. 1. İyon Baskılanmış Polimerlerin (IIP'lerin) Hazırlanması	81
8. 2. IIP'lerden Hedef Metal İyonlarının Uzaklaştırılması	83
8. 3. İyon Baskılanmış ve Baskılanmamış Polimerlerin Karakterizasyonu	83

## IV

8. 3. 1. Spektroskopik Analiz	83
8. 3. 2. Isısal Analiz	87
8. 3. 2. 1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	87
8. 3. 2. 2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	90
8. 3. 3. Yüzey Analizi	94
8. 3. 3. 1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	94
8. 3. 3. 2. X-Işımı Difraksiyonu (XRD) Analizi	98
8. 4. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu	101
8. 4. 1. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyon Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi	102
8. 4. 2. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu Dengesi	104
8. 4. 2. 1. pH Etkisi	105
8. 4. 2. 2. Sıcaklık Etkisi	106
8. 4. 2. 3. Adsorplayıcı Kütle Etkisi	106
8. 4. 2. 4. Derişim Etkisi	107
8. 5. Seçicilik Etkisi	109
8. 6. Yinelenebilirlik Etkisi	110
9. SONUÇLAR	112
10. DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ	116
11. ÖZGEÇMİŞ	124
12. EKLER	125



**ÖZET****Yüksek Lisans Tezi****İYON BASKILANMIŞ AKRİLAMİT ESASLI POLİMERLERİN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI**

Sabri BAYLAV

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  gibi metal iyonlarının ( $M^{2+}$ ) uzaklaştırılması için iyon baskılanmış polimerik malzemeler hazırlandı. Metal iyonlar 8-hidroksikinolin (HQ) ile şelatlaştırılarak ikili kompleks elde edildi. İyon baskılanmış polimerlerin hazırlanması için akrilamit (AAM) ve metakrilik, itakonik, gibi akrilik asit türevleri (XA) monomer olarak seçildi. Fonksiyonel monomerler ve ikili kompleksi içeren çözelti çeşitli çapraz bağlayıcılarla (etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA) gibi) polimerleştirilerek ve ardından uygun bir yöntemle bu polimerlerden hedef iyon ( $M^{2+}$ ) uzaklaştırılarak iyon baskılanmış polimerler (IIP'ler) elde edildi. Ayrıca metal iyon kullanılmadan aynı yolla kontrol polimerler (NIP/CP) sentezlendi. Polimerik malzemelerin karakterizasyonu FTIR/ATR, TGA, DSC, SEM ve XRD ile yapıldı. IIP'lerin hazırlanması sırasında fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve hedef iyon türü değiştirilerek hedef iyonun tanınmasına etkileri araştırıldı. Hazırlanan polimerlere hedef iyonun ve karışımdan hedef iyonun adsorpsiyonu ve adsorpsiyona etki edecek derişim, pH, sıcaklık, derişim, kütle gibi etkenler incelendi. IIP'lerin her birinin seçicilik çalışması yapılarak, IIP'lerin ard arda kullanılabilirliği yapılan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri ile araştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** İyon baskılanmış polimerler (IIP), akrilamit (AAM), akrilik asit (AAc) türevleri, ağır metal iyonları.

**SUMMARY****Msc Thesis****PREPARATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF ACRYLAMIDE  
BASED ION IMPRINTED POLYMERS**

by

Sabri BAYLAV

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Advisor: Assistant Professor Doctor. Yasemin IŞIKVER

In this study, imprinted polymeric materials prepared in order to remove metal ions ( $M^{2+}$ ) such as  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  from the aqueous solution. Metal ions through being chelated with 8-hydroxyquinoline (HQ) a binary complex obtained. To prepare ion imprinted polymers acrylamide (Aam) and methacrylic (Mac), itaconic acid (IAc) together with the acrylic acid derivations (XA) are chosen as monomers. Functional monomers and solution with binary complex, and various crosslinker such as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) polymerized then with an appropriate method the target ion ( $M^{2+}$ ) will be removed and ion imprinted polymers (IIP) obtained. Moreover, control polymers (NIP/CP) synthesized through the same method without using metal ion. The structural characterization of the polymers carried out via FT-IR/ATR, TGA, DSC SEM and XRD. During the preparation of the IIPs, the functional monomer, crosslinker and target ion type changed and the effects of recognition of the target ion examined. In the prepared polymers adsorption of target ion from the mixture and the factors that influenced the adsorption of concentration, pH, temperature, concentration and mass examined. Selectivity of each of IIP'lerin work done, the consecutive utility of the IIPs researched with the adsorption and desorption processes.

**Keywords:** Ion imprinted polymers (IIP), acrylamide (AAm), acrylic acid (AAc) derivatives, heavy metal ions.

## TEŞEKKÜR

Öncelikli olarak tez çalışmam süresince gerek kaynak, gerekse ilgisinden, bilgisinden ve deneyiminden yararlandığım çok değerli danışman hocam Sayın “*Yrd. Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER’e* “

Çalışmanın birçok aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Dursun SARAYDIN’a, ölçümlerin alınmasında bana büyük emeği geçen Arş. Gör. Dr. H. İbrahim ULUSOY ve Ar. Gör. Dr. Esra BAĞDA’ya ve polimerlerin karakterizasyonunda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Malatya İnönü Üniversitesi’nden Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK’e,

Her zaman yanımda olan moral ve desteklerini üzerimden esirgemeyen çok değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ, Arş. Gör. Dr. Ebru ŞAHİN YILDIRIM ve Ali IŞIKVER’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini aldığım Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve tüm hocalarıma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne en içten teşekkürlerimi sunarım.

**Sabri BAYLAV**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri	4
Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	5
Şekil 2.3. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları	6
Şekil 2.4. Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri	8
Şekil 2.5. Akrilik asit ve türevlerinin kimyasal yapısı	10
Şekil 2.6. Nikelin kullanım alanları	12
Şekil 2.7. Kobalt metali	13
Şekil 3.1. Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi	18
Şekil 4.1. Fischer'in anahtar-kilit modeli	22
Şekil 4.2. Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi	25
Şekil 4.3. İyon baskılama tekniğinin şematik gösterimi	25
Şekil 4.4. Kovalent ve kovalent olmayan molekül baskılama yönteminin şematik gösterimi	29
Şekil 4.5. Kovalent baskılamanın şematik gösterimi	30
Şekil 4.6. Kovalent olmayan baskılamanın şematik gösterimi	32
Şekil 4.7. Kovalent olmayan baskılama mekanizmasının farklı derecelerde bağlanma özellikleri	32
Şekil 4.8. Molekül baskılama yönteminin şematik gösterimi	35
Şekil 4.9. Heterojen baskılanmış polimerdeki bağlanma bölgelerinin gösterimi	37
Şekil 4.10. Kovalent olmayan baskılamada kullanılan monomerler	43
Şekil 4.11. Molekül baskılamada kullanılan çapraz bağlayıcılar	45
Şekil 4.12. Molekül baskılamada en yaygın kullanılan başlatıcılar	48
Şekil 5.1. Miyogloblin proteininde molekül baskılamanın gösterimi	56
Şekil 6.1. ATR akış şeması	61
Şekil 6.2. AAS'nin şematik gösterilişi	63
Şekil 6.3. Oyuk katot lambası	64
Şekil 6.4. Polimerlerde karşılaşılan tipik TG ve DTG eğrileri	67
Şekil 6.5. Polimerlerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren DSC eğrisi	68
Şekil 6.6. SEM akış şeması	70
Şekil 6.7. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı	71

Şekil 6.8. (a) Debye-Scherrer kamerası ve (b) Debye-Scherrer deseni	72
Şekil 8.1. Ni <sup>2+</sup> baskılanmış polimerlerin hazırlanma şeması	82
Şekil 8.2. Yıkama işleminden sonra uzaklaştırılan metal iyon derişimi	83
Şekil 8.3. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu	84
Şekil 8.4. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu	85
Şekil 8.5. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin TG termogramları	88
Şekil 8.6. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin TG termogramları	89
Şekil 8.7. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin DSC eğrisi	92
Şekil 8.8. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin DSC eğrisi	93
Şekil 8.9. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri	96
Şekil 8.10. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri	96
Şekil 8.11. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri	97
Şekil 8.12. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri	97
Şekil 8.13. Ni <sup>2+</sup> baskılanmış polimerlerin XRD sonuçları	99
Şekil 8.14. Co <sup>2+</sup> baskılanmış polimerlerin XRD sonuçları	100
Şekil 8.15. EGDMA ile çapraz bağlı IIP-1 ile Ni <sup>2+</sup> etkileşimi	101
Şekil 8.16. Ni <sup>2+</sup> ve Co <sup>2+</sup> iyonlarının hazırlanan NIP ve IIP'lere adsorplanan madde miktarları	102
Şekil 8.17. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu	103
Şekil 8.18. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu	104
Şekil 8.19. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonuna pH etkisi	105
Şekil 8.20. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi	106
Şekil 8.21. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütle etkisi	107
Şekil 8.22. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri	108
Şekil 8.23. Hazırlanan IIP'lerin Ni <sup>2+</sup> ve Co <sup>2+</sup> iyonlarını seçiciliği	110
Şekil 8.24. Hazırlanan IIP'lerin metal iyonları adsorpsiyonu için yinelenebilirliği	111

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

Çizelge 2.1. Nikelin kimyasal ve fiziksel özellikleri	12
Çizelge 3.1. Değişik ara yüzeylerde oluşan adsorpsiyon tipleri	20
Çizelge 6.1. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri	65
Çizelge 6.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile belirlenebilen elementler ve dalga boyu değerleri	66
Çizelge 7.1. Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları	74
Çizelge 7.2. Polimerlerin hazırlanmasında kullanılan maddelerin mol miktarları	76
Çizelge 8.1. EGDMA ile çapraz bağlanmış NIP ve IIP'lerinin TG parametreleri	90
Çizelge 8.2. EGDMA ile çapraz bağlanmış NIP ve IIP polimerlerinin $T_g$ değerleri	94

**KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>Genel Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
IIP	İyon Baskılanmış (Ion imprinted) Polimer
MIP	Molekül Baskılanmış Polimer
NIP	İyon Baskılanmamış (Non imprinted) Polimer
XRD	X-ışınları Difraktometresi/Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
FAAS	Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi/Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi/Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüştürümlü İnfraraed Spektrofotometresi/Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
OKL	Oyuk Katot Lambası
IR	İnfrared
UV	Ultraviyole
ATR	Azalan Tam Yansıma Spektroskopisi
IRS	İç Yansıma Spektroskopisi
TG	Termogravimetri
DTG	Türevsel Termogravimetri
vb.	ve benzerleri
$\epsilon$	Dielektrik sabiti
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TEM	Elektron Geçirimli Mikroskop
AES	Atomik Emisyon Spektrofotometresi/Spektroskopisi
ICP	Endüktif Eşleşmiş Plazma
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
HBsAb	Hepatit B Yüzey Antidabisi
Asetat Tamponu	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$
pm	pikometre

**Polimer Kısaltmaları****Açıklama**

NIP-1	P(AAm/MAC/HQ)
IIP-1	P(AAm/MAC/HQ-Ni <sup>2+</sup> )
IIP-2	P(AAm/MAC/HQ-Co <sup>2+</sup> )
NIP-2	P(AAm/IAC/HQ)
IIP-3	P(AAm/IAC/HQ-Ni <sup>2+</sup> )
IIP-4	P(AAm/IAC/HQ-Co <sup>2+</sup> )
NIP-3	P(AAm/MAC/HQ)
IIP-5	P(AAm/MAC/HQ-Ni <sup>2+</sup> )
IIP-6	P(AAm/MAC/HQ-Co <sup>2+</sup> )
NIP-4	P(AAm/IAC/HQ)
IIP-7	P(AAm/IAC/HQ-Ni <sup>2+</sup> )
IIP-8	P(AAm/IAC/HQ- Co <sup>2+</sup> )



## GİRİŞ

Canlı yaşamının her evresini etkileyen ve toksik etkiye sahip olan ağır metaller, özellikle endüstriyel uygulamalarda fazlaca kullanılmasıyla birlikte doğayı ve canlılığın devamını tehdit eder hale gelmiştir. Bu nedenle ağır metallerin ortamdaki ve çevre sularından uzaklaştırılması zorunludur.

Ağır metallerin endüstriyel atık sularından uzaklaştırılabilmesi için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında, çöktürme, buharlaştırma, iyon değişimi, elektroliz, ters ozmoz ve adsorpsiyon vb. gibi kimyasal yöntemler yer almaktadır [İşler A. G., 2008].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanımına uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda da çalışanların ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve molekül biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmektedir. Polimer kimyasındaki fiziksel temel kuram ve tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanması güçtür [Saçak, M., 2008].

Son yıllarda, *molekül baskılanmış polimerler (MIP'ler)*, öne çıkan birçok avantajı sayesinde ilgi odağı olmuştur. Bu avantajlar; önceden belirlenmiş tanıma özelliği, güçlülüğü, hazırlık aşamasındaki kolaylığı, düşük maliyeti ve birçok hedef moleküle olan potansiyel uygulanabilirliğidir.

MIP'ler, hedef moleküller için yüksek tanıma özelliği olan sentetik polimerlerdir. En yaygın kullanılan hazırlama tekniği; fonksiyonel gruplar içeren polimerleşebilen uygun monomerlerin, hedef ya da başka bir deyişle kalıp moleküle kovalent veya kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturulmasıdır.

Monomer-hedef kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla birlikte fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir. Yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, hedef molekül polimerden uzaklaştırılarak hedef moleküle özgü yuvalar oluşturulur.

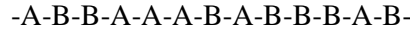
*İyon baskılanmış polimerler (IIP'ler)* de aynı MIP'lere benzemektedirler. Burada hedef molekül olarak, metal iyonları kullanılmaktadır. Yani MIP'lerin tüm özelliklerini taşımaktadırlar. Literatürde az olmakla birlikte IIP'ler ile ilgili önemli çalışmalar mevcuttur [İşler A. G., 2008].

## GENEL KAVRAMLAR

Çok sayıda aynı ya da farklı grupların kimyasal bağlarla, az ya da çok düzenli bir biçimde bağlanarak uzun zincirler oluşturmaya **polimerleşme**, oluşan uzun zincirli yüksek mol kütleli bileşiklere ise **polimer** denir. Bir polimerin yapısal birimlerini oluşturan moleküllere **monomer** denir.

Bir polimerleşme işleminde tek tür monomer kullanıldığında polimer zincirinde tek bir yapı birimi bulunur; böyle bir polimere **homopolimer** denir. İki ya da daha fazla monomerin yapı birimlerinin aynı polimerik zincirde bir arada bulunduğu polimerlere ise **kopolimer** adı verilir. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimine göre dört tür kopolimer vardır:

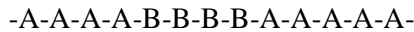
**a. Rastgele kopolimer:** A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur. Stiren ve metil metakrilatın serbest radikal polimerleşmesi ile bir rastgele kopolimer elde edilir.



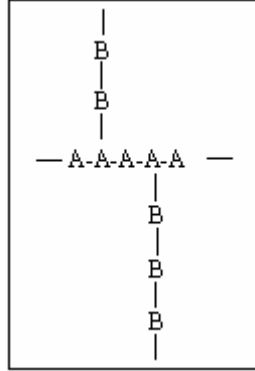
**b. Ardışık kopolimer:** A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Stiren ve maleik anhidritin kopolimerleşmesi ile ardışık bir kopolimer elde edilir.



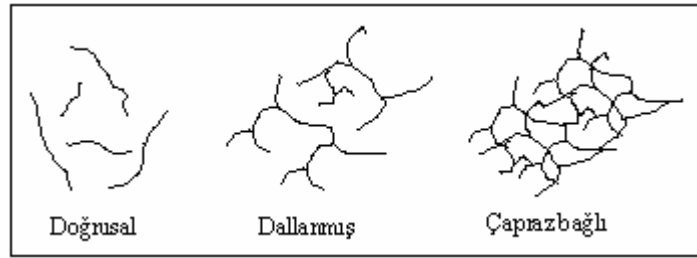
**c. Blok kopolimer:** Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. Stiren ve izopren monomerleri, uygun koşullarda blok kopolimeri verirler.



**d. Aşı kopolimer:** Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışından bir yerden bağlanmıştır. Aşı kopolimerlerine örnek olarak metil metakrilat ile aşılınmış uzun Stiren zincirleri gösterilebilir.



Polimerler (ister homopolimer isterse kopolimer olsun), *doğrusal*, *dallanmış* ya da *çapraz bağlı* olabilirler. Polimerlerin doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri [Işıkver Y., 2005].

**a. Doğrusal polimer:** Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlerdir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

**b. Dallanmış polimer:** Polimer ana zincirlerine kendi kimyasal yapılarına özdeş dal görüntüsünde başka zincirlerin kovalent bağlarla bağlanması ile oluşmuş polimerlerdir. Yan dalların boyları birbirlerinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde başka dallar da bulunabilir. Doğrusal polimerler gibi uygun çözücülerde çözünürler.

**c. Çapraz bağlı polimer:** Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan polimerlerdir. Bu tip polimerlerde çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin

çözücüdeki şişme derecesi azalır [Işıkver Y., 2005].

## 2. 1. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları yönünden;

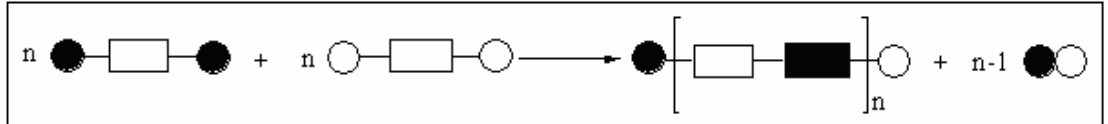
a. Kondenzasyon (basamak) polimerleşmesi

b. Zincir (katılma) polimerleşmesi olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir.

### 2. 1. 1. Kondenzasyon (Basamak) Polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri, benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. Bu tür polimerleşmede, önce monomerler birleşir ve dimerler oluşur. Monomer dimerle birleşir ve trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu polimerleşmede en önemli koşul, monomerlerin polifonksiyonel olmasıdır.  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme ve amitleşme gibi tepkimelerle genellikle  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  ve  $N_2$  gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

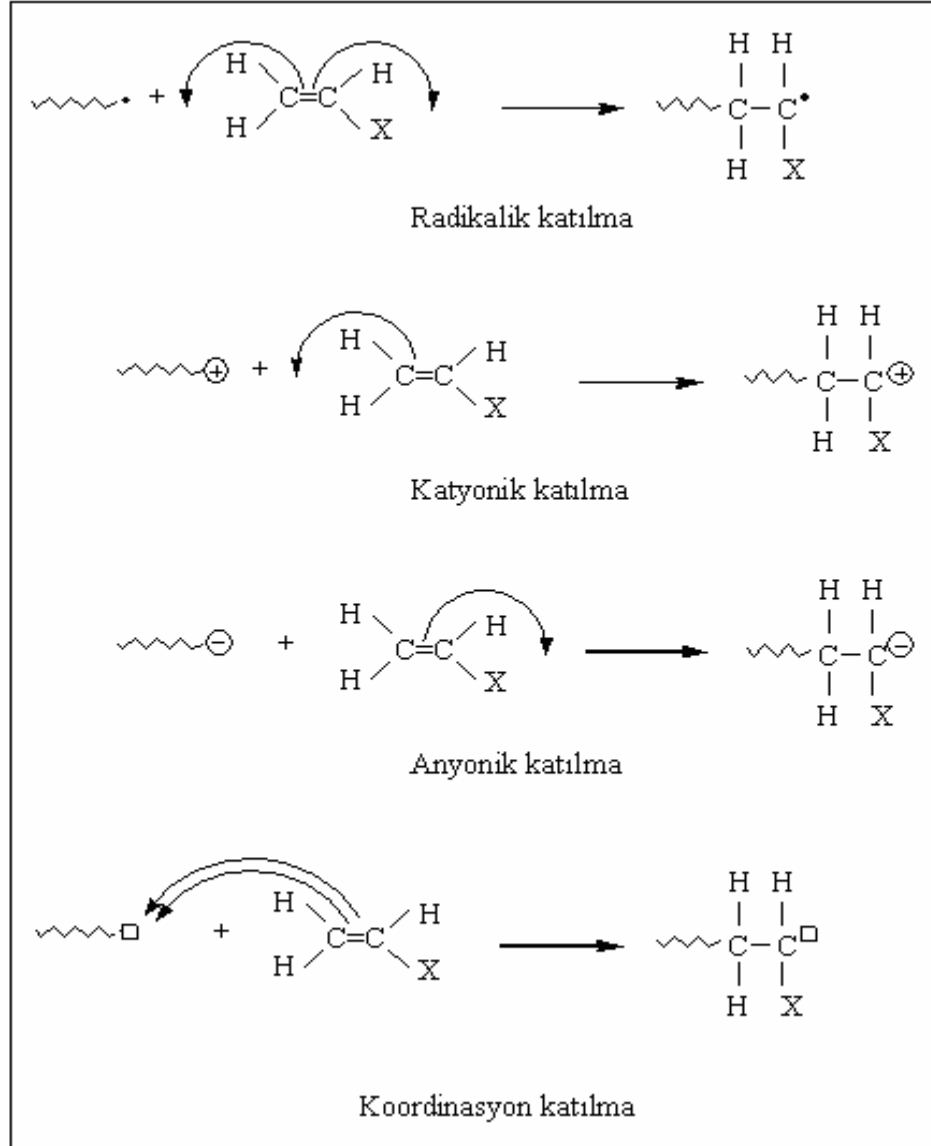
Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizması Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerlerinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi [Işıkver Y., 2005].

### 2. 1. 2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinde, monomerler doğrudan birbirlerine katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir polimerleşmesi serbest radikaller, iyonlar (katyon ya da anyon) ya da koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bir vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizması Şekil 2.3’te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Vinil monomeri için zincir polimerleşmesinin büyüme basamağı mekanizmaları [Işıkver Y., 2005].

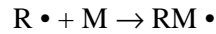
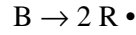
### 2. 1. 2. 1. Serbest Radikal Polimerleşmesi

Serbest bir elektron taşıyan kimyasal türlere radikal adı verilir. Serbest radikal polimerleşmesi, radikaller üzerinden yürütülen zincir polimerleşmesidir ve başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamakta gerçekleşir.

Başlama basamağında monomer molekülleri, kimyasal (başlatıcılar, ısı, ışık gibi dış etkenler) ya da fiziksel (UV, radyoaktif ışınlar vb.) yollarla etkinleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Bu amaçla izlenen en yaygın yöntem, sisteme dışarıdan başlatıcıların eklenmesidir. Başlatıcılar, ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir.

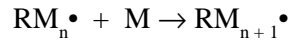
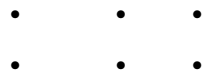
İnorganik ya da organik peroksitler (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, benzoil peroksit, amonyum persülfat vb.), diazo bileşikleri (AIBN, trifenil azo benzen vb.) ve redoks başlatıcılar (alkil ya da aril peroksit ya da hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları) başlatıcı olarak kullanılmaktadır.

Başlama basamağı tepkimeleri;

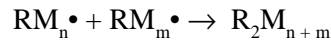


biçiminde gösterilebilir. Burada B ve R•; sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM•; sırasıyla monomer ve radikali göstermektedir.

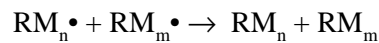
Büyüme basamağında, monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.



Sonlanma basamağı, büyüyen polimer zincirinin etkinliğini yitirerek ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma birleşmeyle ya da orantısız olabilir.



Birleşmeyle sonlanma



Orantısız sonlanma

### 2. 1. 2. 2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerleşmesi

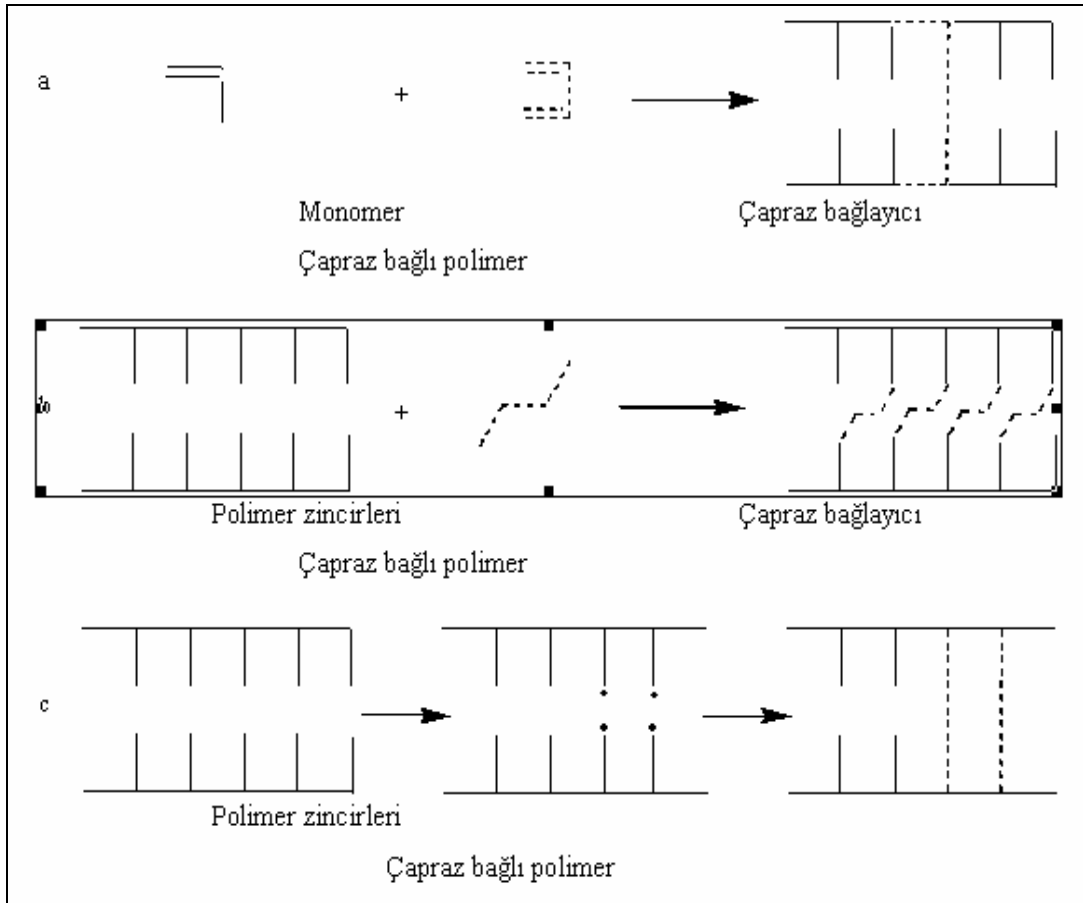
Zincir polimerleşmesi serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyon ve katyonlar) ve koordinasyon kompleks yapıcı maddeler üzerinden de yürüyebilir. Bir monomerin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, vinil monomerindeki yan gruba bağlıdır. Yan grup, elektron çekici ise polimerleşme anyonik, elektron itici ise katyonik mekanizma üzerinden yürür. İyonik polimerleşme de serbest radikal polimerleşmesi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür. Anyonik ya da katyonik

polimerleşmeyi başlatmak üzere bazik ya da asidik başlatıcılar kullanılır.

## 2. 2. Çapraz Bağlanma Tepkimeleri ve Çapraz Bağlı Polimerler

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlarla bağlanması ile oluşan polimerler *çapraz bağlı polimerler* olarak bilinirler. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler. Böyle şişebilen çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler *jel* olarak tanımlanır. Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, *kimyasal* ve *fiziksel* jel olmak üzere iki grupta sınıflandırılır.

**a. Kimyasal jeller:** Zincirler arası kuvvetli kimyasal bağlarla çapraz bağlanmanın gerçekleştiği jeller olup sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile tekrar çözünmedikleri için tersinmez jeller olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.4. Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri [Işıkver Y., 2005].



Kimyasal jellerde çapraz bağlanma tepkimesi çapraz bağlayıcı kullanılarak monomerden polimer oluşumu sırasında çapraz bağlayıcının ana zincirde yer alması şeklinde olabildiği gibi oluşmuş polimer zincirlerinin çapraz bağlayıcı ile kovalent bağlarla bağlanması şeklinde de olabilmektedir.

Çapraz bağlayıcılar, çapraz bağ dönüşümünü hızlandırıcı ve artırıcı etki yaparlar. Şekil 2.4.a tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde en çok kullanılan çapraz bağlayıcılar N,N'-metilen-bisakrilamit, EGDMA, 1-vinil-3-etiliden piroolidon gibi iki fonksiyonlu, TMPTA ve TMPTMA gibi üç fonksiyonlu çapraz bağlayıcı maddelerdir.

Şekil 2.4.b tipi çapraz bağlanma tepkimelerinde ise glutaraldehit, glioksal gibi çapraz bağlayıcılar kullanılmaktadır.

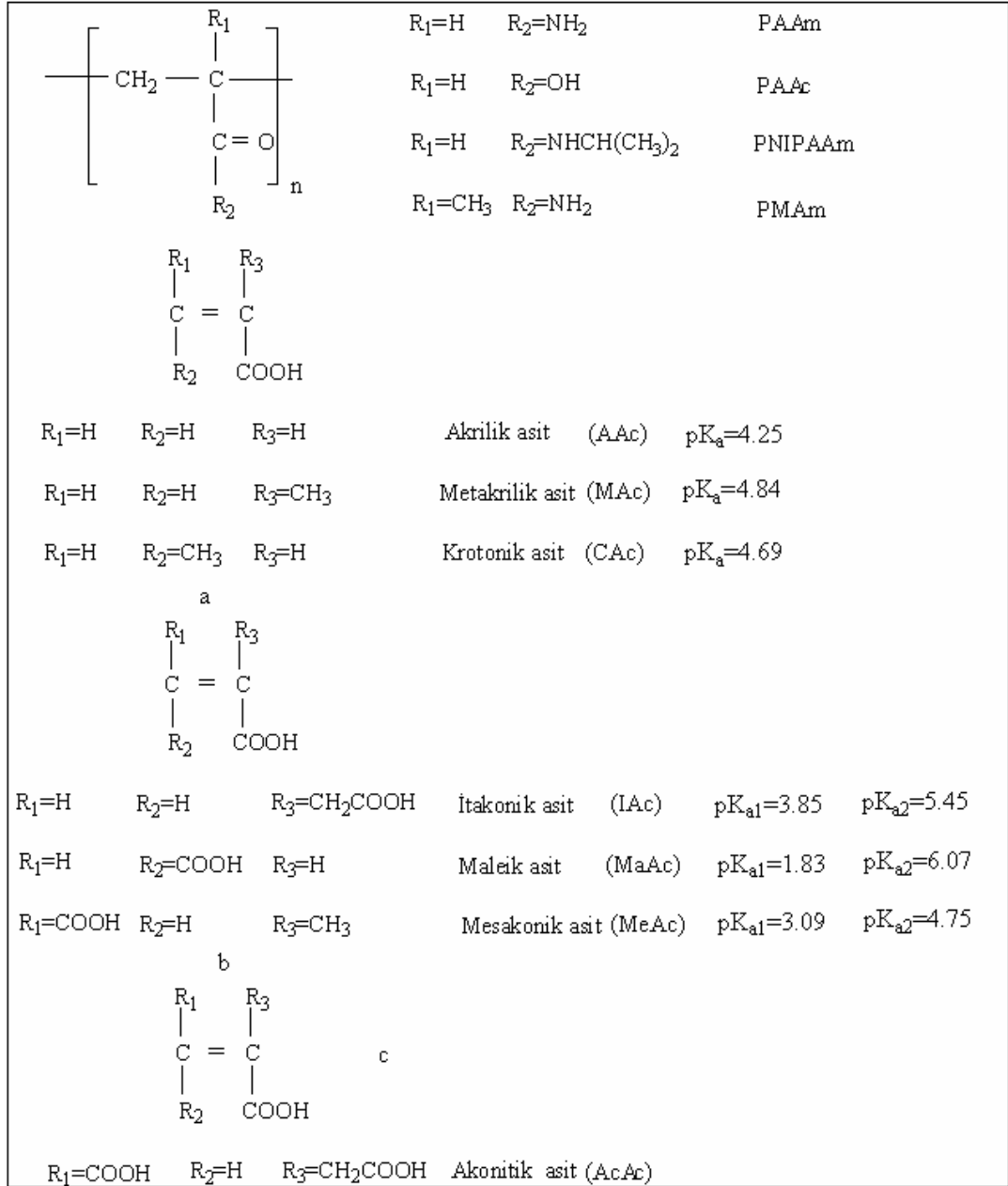
Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlarla çapraz bağlayıcı kullanmaksızın çapraz bağlanma da olabilmektedir (Şekil 2.4.c). İyonlaştırıcı ışınlar suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar enerji taşıyan elektromagnetik yayınıdır.

**b. Fiziksel jeller:** Zincirler arası hidrojen bağları, iyonik bağlar, koordinasyon bağları, heliks oluşumu ya da hidrofobik etkileşimlerin neden olduğu çapraz bağlanmalar sonucu yumak oluşumu ya da polimer zincirleri arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla oluşan jellerdir. Sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi ile homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına döndüğünde yeniden jelleşirler. Bu davranışları nedeniyle fiziksel jeller tersinir jeller olarak da bilinirler.

### 2. 3. Akrilamit, Akrilik Asit ve Türevleri

Poliakrilamit (PAAm), poliakrilik asit (PAAc), poli(N-izopropil akrilamit) (PNIPAAm) ve polimetakrilamit (PMAm) gibi akrilatlar farklı yan gruplar içermeleri nedeniyle buldukları ortamın sıcaklık, pH, iyonik şiddet ve çözücü bileşimine duyarlı olarak şişme, biyoyumlu olma, metal iyonlarını ve boyarmadde moleküllerini adsorplama, mekanik dayanım gibi aranan özelliklere sahiptirler.

Ayrıca akrilik asit (AAc), metakrilik asit (MAc) ve krotonik asit (CAc) asit gibi bir karboksil gruplu (Şekil 2.5.a), IAac, maleik asit (MAac) ve mesakonik asit (MeAc) asit gibi iki karboksil gruplu (Şekil 2.5.b) ve akonitik asit (AcAc) asit gibi üç karboksil gruplu (Şekil 2.5.c) AAc türevleri ile PAAm ve türevlerinin kopolimerleri de benzer özelliklere sahiptir. Bu özellikler sözü edilen polimerlerin biyotıp, biyokimya ve biyoteknoloji alanlarındaki uygulamalarda sıkça kullanılmalarına olanak sağlamıştır [Işıkver Y., 2005].



Şekil 2.5. Akrilamit, akrilik asit ve türevlerinin kimyasal yapısı [Işıkver Y., 2005].

## 2. 4. Nikel Elementi

Ağır metaller, çeşitli kaynaklardan çevreye yayılmakta ve günümüzde çevre kirliliğinin önemli nedenlerinden birini oluşturmaktadır. Bunlardan biri olan nikel nispeten nadir bir elementtir ve doğada saf olarak bulunmaz [İşler A. G., 2008].

Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden biri olan *nikel* doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur.

Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama derişimi, %0,008'dir.

Nikel ve bileşikleri, kullanımları esnasında atmosfere salınırlar. Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların külleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Her yıl 150.000 tonu doğal kaynaklardan; 180.000 tonu insan kaynaklı olarak (nikel bileşikleri ve alaşımlarının imhası, endüstriyel üretim ve kullanım, fosil yakıtlarının tüketiminden kaynaklanan) 330.000 ton nikel doğaya karışmaktadır.

Endüstriyel bölgelerde ve büyük şehirlerde atmosferik nikel derişimi, fosil yakıtları kullanan elektrik işletmeleri ve otomobillerin egzoz gazından alınan miktarlara bağlıdır ve ortalama 120-170 ng/m<sup>3</sup>'dür. Bu değer, kırsal kesimlerde 6-17 ng/m<sup>3</sup>'e düşmektedir.

İnsanlar nikel arıtma tesisleri, elektro kaplama ve kaynakçılıktan kaynaklanan yüksek miktarlarda nikel içeren çevre kirliliğine maruz kalmakta ve bu kirlilik nikelin deriyle teması sonucu oluşan nikel alerjisi, akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara yol açmaktadır. Sigara tüketimiyle vücuda nikel alımı daha da artmaktadır. Bazı gıdalara özellikle de sebzelerle vücuda nikel alımı 1 mg Ni/kg'dır.

Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> gibi iyonların, biyolojik sistemde Zn<sup>2+</sup> ile yer değiştirdiği bilinmektedir. Ni<sup>2+</sup>'nin kanser yapıcı etkisinin, DNA polimerazın esas katyonları olan Mg<sup>2+</sup> ya da Zn<sup>2+</sup> ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Boyutun farklı olması, yanlış nükleotid bağlanmasına ve sonuç olarak yanlış DNA diziliminin oluşmasına neden olmaktadır.

Atık sulardan Ni<sup>2+</sup> iyonlarının uzaklaştırılması için aktif karbon adsorpsiyonu, filtrasyon ile çöktürme ve nikel karbonat şeklinde kristallendirme gibi çeşitli yöntemler denenmiştir. **Adsorpsiyon**, son yıllarda ağır metallerin uzaklaştırılması için etkili, ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olmuştur. Polimerik sorbentler, taşıyıcı inorganik matriks (alüminyum oksit, silika, aktif karbon, cam) ya da polimerik yapılara (polistiren, selüloz, polimaleik anhidrit, polimetilmetakrilat) polietilenimin, iminodiasetik asit, metakroil amidohistidin gibi çeşitli ligandlar bağlanarak hazırlanmakta ve bunların adsorpsiyon davranışları araştırılmaktadır.

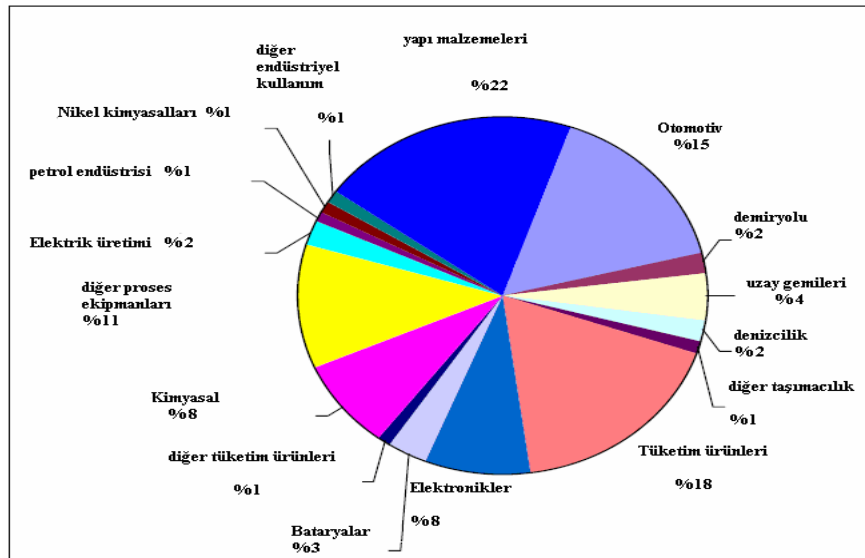
1751'de Cronsted tarafından bulunan ve adlandırılan nikel, yer kabuğunda doğal olarak bulunan 24. elementtir. Nikel sert, gümüşümsü, tuzları genellikle yeşil renk tonlarında olan ağır bir metaldir. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Nikelin kimyasal ve fiziksel özellikleri [Denizli A., Ersöz A., Say R., 2004]

<b>Atomik numarası</b>	28
<b>Atomik kütlesi (MK)</b>	58,71 g/mol
<b>Yükseltgenme basamağı</b>	2 (nadiren 1, 3, 4)
<b>Yoğunluğu</b>	8,90 g/mL (20°C)
<b>Elektronegatifliği</b>	1,8
<b>Kaynama noktası</b>	2730°C
<b>Erime noktası</b>	1455°C
<b>İyonik yarıçapı</b>	0.069 nm (2+) ; 0.06 nm (3+)
<b>Doğal izotopları</b>	58 (%67,76); 60 (%26,16); 61 (%1,25); 62 (%3,66); 64 (%1,16)
<b>Yapay izotopları</b>	56; 57; 59; 63; 65; 67
<b>Renk</b>	Koyu gri (toz ya da kristal)
<b>Elektriksel özdirenci</b>	6,844 mΩ/cm (20°C)

Nikelin klor, kükürt ve oksijenle yapmış olduğu bileşiklerin çoğu, suda kolaylıkla çözünür ve karakteristik olarak yeşil renktedir. Nikel, sulu ortamda Ni<sup>2+</sup> halinde bulunmaktadır. Nikel ve oluşturduğu bileşikler, karakteristik koku ve tada sahip değildir.

Endüstride nikel, nikel arıtma tesisleri, elektro kaplama, paslanmaz çelik ve nikel-kadmiyum pillerin üretiminde yer almaktadır. Nikelin kullanım alanları aşağıda verilmiştir [Denizli A., Ersöz A., Say R., 2004].



Şekil 2.6. Nikelin kullanım alanları [Denizli A., Ersöz A., Say R., 2004].

## 2. 5. Kobalt Elementi

**Kobalt** 1735 yılında **Georg Brandt** tarafından keşfedilmiş metal elementtir. Kobalt, iki ya da fazla bileşenli toz metallerin yapıştırılmasında ve kesici takımlarda kullanılır.  $\text{Co(OH)}_3$  ısıtılarak  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir.

Dünyada toplam  $4-5 \cdot 10^6$  ton kobalt rezervi olup  $3-4 \cdot 10^6$  potansiyel rezervi vardır. Kobalt, doğada yaygın halde bulunmakla birlikte yer kabuğunun sadece %0,001'ini oluşturmaktadır. Kayalarda, toprakta, bitkilerde, hayvanlarda ve okyanus diplerindeki yumrulara az miktarlarda rastlanır. Yeryüzünde bulunan kobalt içeriği yaklaşık 20 mg/kg iken deniz suyundaki kobalt derişimi  $0,1-1 \cdot 10^9$  olarak belirlenmiştir.

Kobalt, yeryüzünde bulunan elementler arasında otuz üçüncü sırada yer almaktadır ve yaklaşık olarak yetmiş mineralin ana bileşeni, yüzden fazla mineralin de iz bileşenidir [<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kobalt>].



Şekil 2.7. Kobalt metali [<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kobalt>].

## ADSORPSİYON

### 3. 1. Genel Kavramlar

Bir katı ya da sıvı içindeki iyonlar, atomlar ya da moleküller arası kuvvetler, çevresindeki diğer iyonlar ya da moleküller tarafından dengelenirken, yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı dengede değildir. Bu nedenle katı ve sıvı yüzeyleri temas ettikleri gaz ya da sıvıları çekerler. Bu kuvvetlerle katı ya da sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına *adsorpsiyon* denir. Bir başka anlatımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde, ara yüzeyde türlerden birinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutunan maddeye *adsorplanan*, bu yüzeye ise *adsorplayıcı* adı verilir.

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan bu olay sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  her zaman negatif işaretlidir. Gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  de her zaman negatif işaretlidir. Bu iki niceliğin her zaman negatif olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad 3.1$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H$ 'nin her zaman negatif işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon entalpisi kalorimetrik yöntemle deneysel olarak ölçülebilmektedir. İzosterik (sabit adsorpsiyon) adsorpsiyon ısısı, Clasius-Clapeyron Dönüşümlü Adsorpsiyon İzotermi olarak bilinen aşağıdaki bağıntıyla belirlenebilmektedir.

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_v = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad 3.2$$

Yüzeyde tutunma, fiziksel kuvvetler (van der Waals kuvvetleri) ile oluyorsa buna *fiziksel adsorpsiyon* ya da *van der Waals adsorpsiyonu* denir. Eğer tutunma, oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşiyorsa buna da *kimyasal adsorpsiyon* denir.

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyonun enerjisi yaklaşık  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Bu enerji, tutunan maddenin yapısındaki kimyasal bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri bütünüyle korunmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyona göre kimyasal adsorpsiyonun enerjisi çok yüksek olup  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$  civarındadır. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorplanan madde arasında daima bir yük aktarımı söz konusu olduğundan kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Oysa fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilmektedir. Bu kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki en önemli farktır.

Kimyasal adsorpsiyonda bağlanma kimyasal olduğundan kuvvetler genellikle kovalent türdedir yani adsorplanan ile adsorplayıcı arasında ortaklaşa elektron kullanımı ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler ise, hidrofobik etkileşimler, dipol-indüklenmiş dipol (Van Der Waals-Debye) kuvvetleri, dipol-dipol (Van Der Waals-Keesom) kuvvetleri ve hidrojen bağıdır.

**a. Hidrofobik Etkileşimler:** Moleküllerin hidrofobik gruplarının etkileşimleri sonucunda hidrofobik karaktere sahip bir yığın oluşur ve bu yığının bir kısmı katı yüzeyine adsorplanır.

**b. Dipol-İndüklenmiş Dipol (Van Der Waals-Debye) Kuvvetleri:** Oldukça polar gruplar içeren bir molekül ile kolaylıkla polarize olabilir gruplar içeren diğer bir molekül arasında oluşan etkileşimdir. Bu etkileşimde indüklenmeyi yapan polar moleküldür. Polar molekülün dipol momenti ile apolar molekülün polarlaşabilmesi, bu etkileşimin derecesini belirler. Etkileşim, uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılıdır. Bu nedenle dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi ancak çok kısa uzaklıklar için geçerlidir.

$$E = -\frac{\mu^2 \alpha}{r^6} \quad 3.3$$

Burada  $\mu$ , polar molekülün dipol momenti,  $\alpha$ , apolar molekülün polarlaşabilme sabiti ve  $r$ , etkileşim uzaklığıdır.

**c. Dipol-dipol (Van Der Waals-Keesom) kuvvetleri:** Oldukça polar iki molekül arasında oluşan etkileşimdir. Dipollerin birbirlerinden uzaklıkları ve dipol momentlerinin büyüklüğü bu etkileşimin enerjisini değiştirir. Dipol-dipol etkileşimi sıcaklıkla büyük oranda küçülecektir.

**d. Hidrojen Bağı:** Bu bağ, hidrojen atomunun elektronegatifliği yüksek bir atoma kovalent bağ ile bağlandıktan sonra başka bir atom ile elektrostatik etkileşime girmesi ve bir tür köprü atomu haline gelmesiyle oluşmaktadır. Hidrojen atomu, elektronegatif bir atoma bağlandığında polarlaşma nedeniyle kısmi bir pozitif yük kazanır. Diğer atomun

ortaklanmamış elektron çiftleri, pozitif yüklü hidrojen ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturur. Hidrojen bağı, organik bileşiklerin yapısını kuvvetlendirirken iyonik bileşiklerin yapısını zayıflatmaktadır. Örneğin, organik bileşiklerde karboksil grupları ve amit grupları arasındaki hidrojen bağları yapıyı kuvvetlendirdiği halde, iyon bileşiklerinde hidratlaşma suyu örgü enerjisini zayıflatmaktadır [Işıkver Y., 2005].

### 3. 2. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler

Adsorpsiyona etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın *derişimi*, *sıcaklık*, *pH* ve *tuz türü derişimi* olarak sıralanabilir.

**a. Derişim Etkisi:** Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha adsorplanma olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

**b. Sıcaklık Etkisi:** Genel olarak, adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için etkinleşme enerjisine gerek vardır. Sıcaklığın artması ile gereken etkinleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

**c. pH Etkisi:** Çoğu polimerlerin yapılarında iyonlaşabilen asidik grupların bulunduğu bilinmektedir. Artan pH ile yapıdaki bu gruplar daha çok iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır.

**d. Tuz Etkisi:** Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmaları nedeniyle daha kolay etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezlerin doldurulmasına ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olacaktırlar.

### 3. 3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorplanan madde miktarının adsorplanmadan kalan adsorplananın denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eş sıcaklık eğrilerine *adsorpsiyon izotermi* denir.



Gazların adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda *Braun, Emmet* ve *Teller (BET)* adsorpsiyon izotermi, çözümlenenden adsorpsiyon için *Giles adsorpsiyon izotermi* kullanılmaktadır.

### 3. 3. 1. BET Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu için Brauner, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilen beş tip adsorpsiyon izotermi kısaca şu olayları açıklamaktadır.

- Tip 1. Tek tabakalı adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir. Kimyasal adsorpsiyonda tek tabakalı kaplanma olduğundan Langmuir tipinde bu izoterm görülmektedir.
- Tip 2. Çok tabakalı (fiziksel) adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir.
- Tip 3. Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyonu açıklamaktadır.
- Tip 4. Sık gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.
- Tip 5. Adsorplama gücü düşük ve sık gözenekli katılardaki adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir.

Bu izoterm, çözümlenenden katılara çözünen adsorpsiyonunda da kullanılmaktadır. Ancak çözücü etkisi ve çözünen türler arasındaki etkileşimler yok sayıldığından çözümlenenden adsorpsiyonuna ilişkin izotermi açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Bu nedenle çözümlenenden adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında Giles sınıflandırması kullanılmaktadır.

### 3. 3. 2. Giles Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması

Giles ve çalışma arkadaşları tarafından organik çözümlenenden adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve çözümlenenden adsorpsiyon izotermi için bir sınıflandırma sistemi geliştirmişlerdir.

Buna göre; dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde çözümlenenden derişimi, çözümlenenden adsorplayıcıdaki denge derişimlerinin toplamına eşittir.

$$C_T = C_B + C_D \quad 3.4$$

Burada  $C_T$ ,  $C_B$ ; ve  $C_D$ ; sırasıyla toplam çözümlenenden derişimi, çözümlenenden adsorplayıcıdaki denge derişimi ve çözümlenenden çözümlenenden denge derişimi ( $\text{mol L}^{-1}$ ) dir.

$C_T$  ve  $C_D$  kullanılarak çözümlenenden adsorplayıcıdaki denge derişimi ( $C_B$ ) bulunur. Bu değerden yararlanılarak adsorplanan madde miktarı ( $q$ ) bulunur.

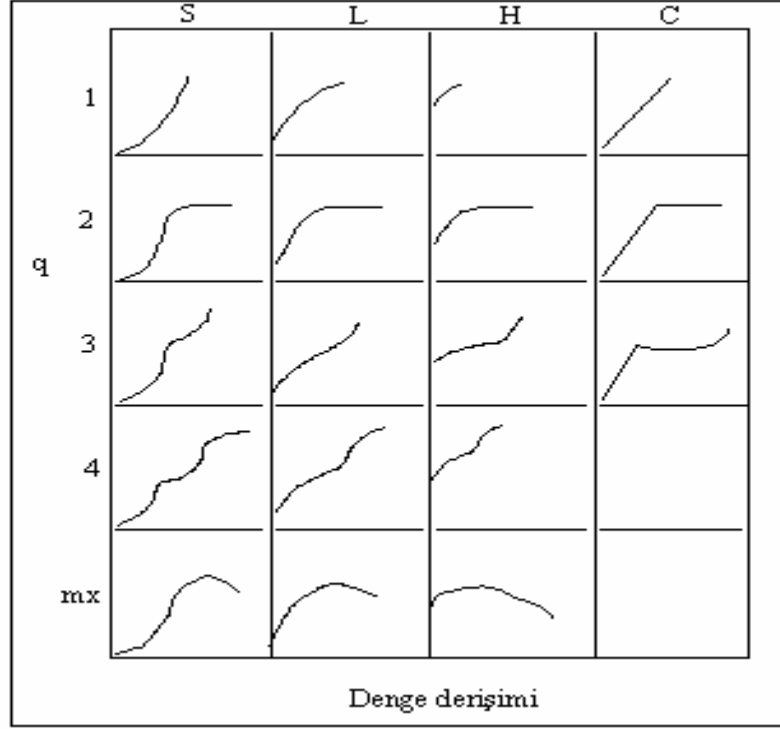
$$q = \frac{C_B \cdot V}{m} \quad 3.5$$

Burada  $V$ , çözümlenenden hacmini,  $m$ , adsorplayıcı kütlesini göstermektedir.

Adsorplanan madde miktarına ( $q$ ) karşı çözümlenenden çözümlenenden denge derişiminin ( $C_D$ )

grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon izotermi elde edilir.

Elde edilen bu izoterm, başlangıç eğimlerine göre dört ana sınıfa ve eğrinin üst kısımlarının şekline göre de her bir sınıf kendi içinde alt sınıflara ayrılmaktadır. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir [Giles, 1960].



Şekil 3.1. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi [Giles, 1960].

Giles adsorpsiyon izotermi sınıflarının ana sınıfları; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir.

**a. S eğrileri:** Eğride görülen ilk bükülme, artan derişimle adsorpsiyonun daha kolay olduğunu göstermektedir. Bu tip eğri veren çözünen molekülleri,

- monofonksiyoneldir yani molekülde adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel grup bulunmaktadır,
- adsorplanan tabaka ile az moleküler etkileşime sahiptir,
- adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

**b. L eğrileri (Langmuir izotermi):** Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. Bu ise adsorplanan çözünen moleküllerinin yüzey ile kuvvetli moleküller arası etkileşime sahip olduğunu gösterir.

**c. H eğrileri (yüksek ilgi):** Bu eğri daha çok çözünen türler iyonik miseller olarak adsorlandığında ve düşük çekiciliğe sahip iyonlarla yüksek çekiciliğe sahip iyonlar yer değiştirdiğinde görülmektedir. Bu tip eğri veren sistemlerde, çözünen yüksek çekiciliğe sahiptir ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır.

**d. C eğrileri (sabit dağılım):** Doğrusal eğrilerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücünden daha kolay girdiğinde görülmektedir. Bu tip adsorpsiyon çözücüsüz adsorpsiyon olarak da anılır. Farklı derecelerde kristalliğe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğunda ve çözünen çok girici olduğunda bu tip görülmektedir.

Bu sınıfların alt grupları, eğrinin orjinden uzaklaştıkça gösterdiği gidişe, platonun önemine ve eğimdeki değişikliklere göre belirlenmiştir. Çözünen moleküllerinin tek tabakada adsorplanması ile yeni bir yüzey oluşmaktadır. Bu yüzeyi oluşturan moleküllerin yönelmeleri nedeniyle yeni yüzey ile çözeltideki çözünen molekülleri arasında zayıf bir etkileşim olduğunda eğride uzun bir plato görülür. Yüksek bir etkileşim olduğunda ise, eğri hızla yükselir ve plato görülmez [Giles, 1960].

### **3. 4. Adsorpsiyon Olayının Uygulama Alanları**

Adsorpsiyon gaz tepkimelerinin katalizlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Katı yüzeyinde oluşan gaz adsorpsiyonu ve bununla gerçekleştirilen tepkimeler bugün endüstride büyük önem taşımaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon ise, şekerin beyazlatılması ve birçok renkli maddenin boyalardan arındırılmasında kullanılmaktadır. Yine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu çözeltiden adsorpsiyonun uygulama alanlarından biridir. Çözelti ya da gaz ortamındaki bazı maddelerin seçimli adsorpsiyonu ile birbirinden ayrılması, saflaştırılması, nitel ve nicel analizi yapılmaktadır. Değişik ara yüzeylerde olan adsorpsiyonlar ve kullanıldıkları alanlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Değişik ara yüzelerde oluşan adsorpsiyon tipleri [Işıkver Y., 2005]

Ara yüzey	Ara yüzeyde oluşan olaylar
Katı-gaz	Gaz adsorpsiyonu, süblimleşme, sürtünme, katıların bozunması, katıların gazların kimyasal tepkimesi, katılarda çekme dayanıklılığı, toz, duman, kataliz
Katı-sıvı	Çözünmüşlerin adsorpsiyonu, suya karşı koruma, katı sollar, elektrolit işlemleri, katıların sıvılarda çözünme hızları, minerallerin yüzdürülmesi, kataliz
Katı-katı	Katılar arası tepkimeler, adhezyon, kohezyon, alaşımların direnci, sürtünme
Sıvı-gaz	Buharlaştırma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı-sıvı	Emülsiyonlar

Adsorpsiyon, önemli bir analiz yöntemi olan kromatografik analizde de kullanılmaktadır. Özellikle polimerik adsorbanlar, canlılık için vazgeçilmez moleküller olan biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması amacıyla uygun sıcaklık ve pH'da kromatografik ayırmalarda kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca adsorpsiyon, biyoyumluluk testleri içerisinde büyük kullanıma sahiptir. Özellikle kan ile etkileşecek biyomateryallerin in vitro biyoyumluluk testlerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla, materyallerin fizyolojik sıcaklık ve pH'da kan hücreleri ile etkileşimi sonrası plazma proteinlerinin adsorpsiyonunun olup olmaması izlenir. Adsorpsiyonun tersi bir olay olan desorpsiyonda denetimli salımda oldukça kullanılan bir uygulamadır. Denetimli salım, etkin maddelerin bir sistem içerisinde istenilen sürede, belirlenmiş bir hızla ve gereken miktarda çıkacak şekilde tasarımın yapıldığı bir yöntemdir. Tıp (denetimli ilaç salımı) ve tarım (gübre ve böcek öldürücülerin salımı) alanında denetimli salım uygulamaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla, etkin maddeler sentez sırasında ya da adsorpsiyonla salım sistemine yüklenir ve uygulama alanına yerleştirilerek istenilen süre, hız ve miktarda salım elde edilir [Işıkver Y., 2005].

## MOLEKÜL BASKILAMA TEKNİĞİ

Bilim adamları doğal düzeni taklit ederek çok sayıda biyolojik molekülü sentezlemeye çalışmaktadırlar. Bu moleküllerin başında da enzimler ve antikorlar gibi yüksek seçiciliğe sahip moleküller gelmektedir. *Molekül baskılama tekniği* kullanılarak yapılan başarılı çalışmalar konunun gelecek açısından önemini vurgulamaktadır.

MIP'ler ya da IIP'ler doğal reseptörlere benzer olarak gösterdikleri afinite ve seçicilik, yüksek kararlılık, kolay sentezlenme ve çeşitli uygulamalara kolaylıkla uyum sağlayabilme gibi özellikleri nedeniyle son yıllarda araştırmacıların ilgi odağını oluşturmuştur [Denizli A., 2004].

### 4. 1. Molekül Baskılamanın Tarihçesi

MIP'ler malzeme bilimi ve ayırma teknolojisi uygulamaları nedeniyle bilimsel aktiviteler için ilgi odağı olmuştur. Çalışmalar başlangıçta özgün adsorplayıcıları sentezlemek için yapılmıştır. Araştırma çalışmalarının yaygın yapısı on yıl öncesine kadar değişmemiştir. Ancak son on yıl içerisinde MIP'in sağladığı yeni alanlar, yeni fırsatlar sunmuş, immunoassay ve sensörlerin, membranların ve kapiler elektroforezin gelişimini ve özel fonksiyonlu polimerlerin (ilaç salım matrisleri gibi) üretimini sağlamıştır [Daştan M., 2006].

Molekül baskılama konusundaki ilk başarılı çalışma; 1972 yılında Düsseldorf Üniversitesi'nden *Günter Wulf* ve *Mosbach* tarafından yapılmış ve tanınması istenen molekülün polimer yüzeyine baskılanması olarak ifade edilen *molekül baskılama* kavramı yine ilk kez bu çalışmayla gündeme gelmiştir. Enzim ve antikorlar gibi doğal moleküllerin yapay olarak elde edilebilmesi fikri yani biyomimetik molekül (biyolojik moleküllerin taklidi) sentezi, ilk başlarda hayal olarak görülse de daha sonra yapılan çalışmalarla çok daha açık bir şekilde ortaya konulmuştur [BTD, 2004].

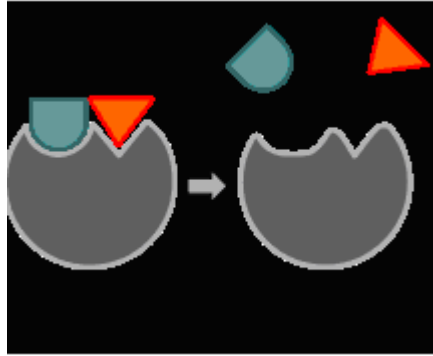
Daha sonraları Mosbach ve arkadaşları nanometre ölçeğindeki yapıları yakalamak için İsveç'teki Lund Üniversitesi'nde bir tür *balık ağları* geliştirdi. Geliştirilen bu ağlar önce hücreleri, sonra enzim gibi daha küçük biyolojik yapıları yakalayabiliyordu. Bu tuzaklar uygun koşullar altında canlı organizmanın dışında da aylarca işlevlerini sürdürebiliyorlardı.

Bu yaklaşım birçok uygulama için oldukça ilgi çekiciydi. Örneğin, *escherichia-coli* hücrelerini içeren plastik ağlar bugün çok sayıda ilacın hazırlanmasında önemli bir girdi olan

aspartik asit üretiminde kullanılıyor. Gıda endüstrisinde ise, içerisinde özel bir enzim bulunduran plastik, glukozu daha tatlı olan früktoza dönüştürüyor. Bu tuzaklar için olası uygulamalar, tıp dâhil giderek artmaktadır. Özellikle, ağlarda tutulan hücreler, şeker hastaları için insülin üretiminde gerekli olan ölü ya da kusurlu hücrelerle değiştirilebilir. Ancak, plastik ağ bu yeni teknolojilerin sadece ilk aşamasıydı.

Bugün dünya çapında 1000'den fazla araştırmacı Mosbach'ın öncülüğünü yaptığı bir teknolojinin, yani molekül baskılama ve uygulamalarının üzerinde çalışmaktadır. Bu teknoloji, günümüzde mantar zehirleri ve aflatoksinler gibi zararlı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla gıda endüstrisinde uygulama olanağı bulmuştur. Tıp alanında da, ilaç geliştirme sürecinin ilk aşamalarını hızlandıracak, ilaç saflaştırılması için kullanılacak yeni yöntemler ortaya çıkmaya başlamıştır. Ayrıca tıbbi teşhis ve tedavi araçlarının gelişimine de önemli katkıları söz konusudur.

Molekül tanıma kavramı *Cram, Lehn ve Pederson'ın* 1987 yılında Nobel Ödülü'nü almalarıyla tüm dünyada öğrenildi. Ancak bu konunun temelleri çok daha eskilere, 1890'lı yıllarda *Fischer*'in öne sürdüğü *anahtar kilit modeli* ne kadar gitmektedir. Bir anahtarın kilidi açabilmesi için nasıl geometrik olarak onun tamamlayıcılığı olması gerekiyorsa, enzimler de ancak geometrik açıdan tamamlayıcılığı olan moleküllerle ya da moleküllerin uygun bölgeleriyle tepkimeye girerek katalizleme görevlerini yerine getirebilirler [BTD, 2004].



Şekil 4.1. Fischer'in anahtar kilit modeli [<http://en.wikipedia.org/wiki/Enzyme>].

Molekül olarak baskılanmış hidrojellerin, özellikle ilaç salım sistemlerinde kullanımı araştırmacıların ilgisini çeken konulardandır. C. Alvarez-Lorenzo ve grubu tarafından timolol ilaç molekülü baskılanmış 2-HEMA/MAC ve 2-HEMA/MMA kopolimerlerinin timololün kontrollü salınımında kullanılması araştırılmış (Alvarez-Lorenzo, Hiratani, ve arkadaşları, 2002), yine aynı grup tarafından yapılan bir diğer çalışmada da N,N-dietil

akrilamit/MAC monomeri kullanılarak sentezlenen molekül olarak baskılanmış kontakt lens bileşimindeki hidrojeller, timolol salım ve tekrar yükleme çalışmalarında kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [Daştan M., 2006].

#### 4. 2. Molekül Baskılamanın Temeli

Molekül baskılamanın temeli *molekül tanıma* kavramına dayanır [BTD, 2004]. Yani; *molekül baskılama tekniği*, oldukça çapraz bağlı polimer matris içerisinde boşluklar oluşturulması temeline dayanmaktadır. Bu oyuklar hedef molekülün boyut ve şeklini tanıma özelliğine sahiptir. Hedef molekülün herhangi bir desorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması, sabit pozisyonlarda fonksiyonel monomer gruplarını açığa çıkarmakta ve hedef molekülüne eşlenik bir yapı oluşmaktadır [Andaç M., 2007].

Molekül tanıma, bütün biyolojik süreçlerde makro moleküllerin seçici etkileşimlerini tanımlayan; kimyasal, fizyolojik ve farmakolojik birçok olayın anlaşılmasında etkin bir kavramdır. Biyoteknolojide biyolojik tanıma özelliğine sahip yapıların keşfi ve bu etkileşimlerin mekanistik olarak kavranması, teşhis ve tedavi amacıyla kullanılan biyofonksiyonel yapay moleküllerin geliştirilmesi ve seçici ayırma ve saflaştırma yöntemlerinin temellerinin oluşturulmasının çıkış noktalarıdır [Bereli N., 2005].

Molekül baskılama, üzerinde hedef molekülü tanıma özelliği taşıyan merkezler içeren polimerlerin sentezlenmesi işlemidir. Bu işlem, baskılanacak molekül (hedef ya da kalıp molekül) üzerinde çeşitli monomerlerin bağ oluşturmasıyla başlar ve daha sonra polimerleşme ile devam eder. Polimerleşmeden sonra hedef molekül yapıdan uzaklaştırılır ve baskılanmış moleküle özgü tanıma merkezleri içeren polimerik yapı elde edilir. Polimerleşmede yüksek miktarda çapraz bağlayıcı kullanıldığından oluşan polimer makro gözenekli, suda çözünmeyen ve rijid yapıdadır. Hedef molekülün polimere bağlanması biyolojik etkileşimlerde olduğu gibi kovalent; baskılanacak molekül ile polimer arasında kovalent etkileşim oluşturularak, kovalent olmayan ya da metal koordinasyon etkileşimleriyle de gerçekleştirilebilir [Daştan M., 2006].

Molekül baskılama tekniğinde, bir hedef molekülü etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle düzenlenmesi ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip katı malzemelerin oluşturulması amaçlanmaktadır. İşlem sonrasında hedef molekülün uzaklaştırılması ile yapıda hedef molekülüne özgü oyuk bölgeler oluşmakta ve ayırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme elde edilmektedir.

Hedef malzeme ve fonksiyonel monomer arasında kompleks oluşumu, kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimler olarak gerçekleşebilir. Kovalent baskılama, işlem sırasında hedef molekülün yapıdan sızması bakımından üstündür. Hedef molekülü uzaklaştırmak için, hedef ve molekül arasındaki kovalent bağların parçalanması gereklidir. Diğer taraftan kovalent olmayan baskılama, kiral moleküller gibi çok sayıda molekülün baskılanması için daha etkili bir yaklaşımdır. Hedef molekülün uzaklaştırılması kovalent baskılamaya göre çok daha ılımlı koşullarda ve daha kolay gerçekleşir [Bereli N., 2005].

Molekül baskılama kısaca, üzerinde hedef molekülü tanıma özelliği taşıyan merkezler içeren polimerlerin sentezlenmesi işlemidir. Sentez için iki temel gereksinim vardır:

1. Hedef molekül ya da diğer bir deyişle baskılanacak molekül (Hedef tür),
2. Hedef molekülle etkileşebilecek (kovalent ya da kovalent olmayan bağlanmayla) işlevsel bir monomer.

Bu temel gereksinimlerin yanı sıra çözücü, çapraz bağlayıcı gibi yan gereksinimler de söz konusudur [BTD, 2004].

Molekül baskılama tekniği, hedef moleküller yoluyla sentetik polimerlerde çok özel tanıma bölgeleri oluşturmaktadır. MIP'ler;

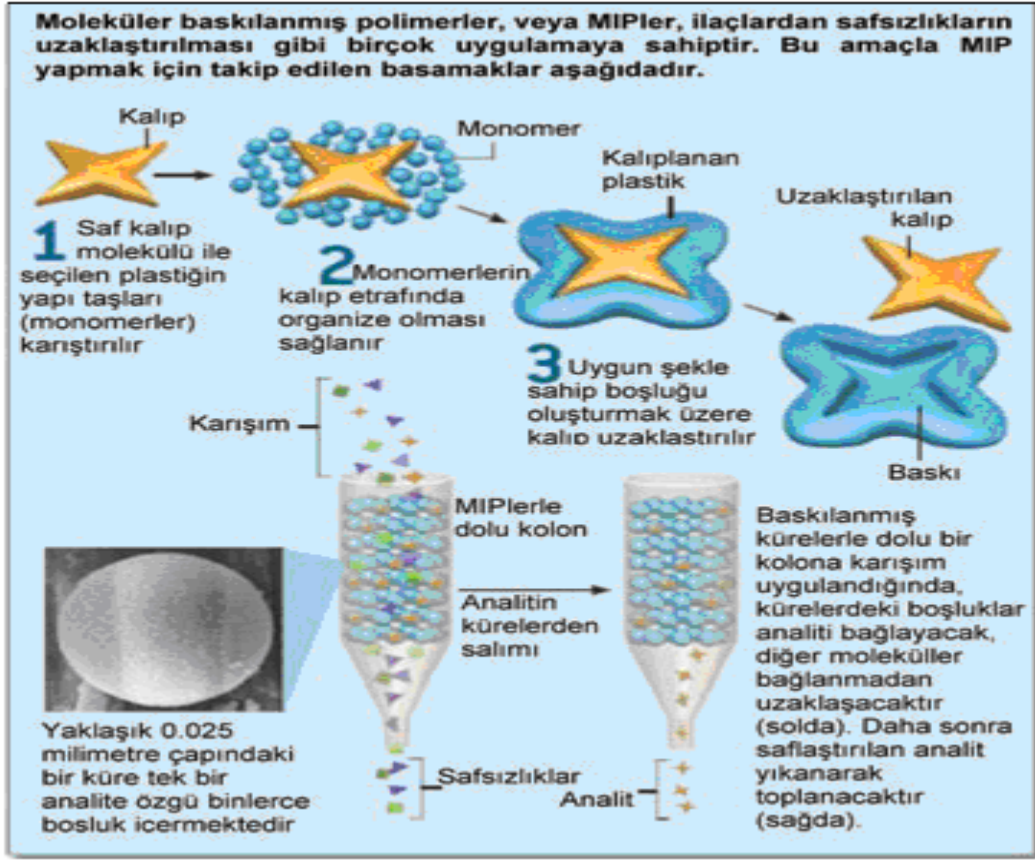
1. Doğal reseptörlere yakın ölçüde seçicilik ve afiniteleri,
2. Doğal moleküllere göre kararlılıklarının yüksek olması,
3. Hazırlanmalarının ve birçok farklı uygulamaya (protein saflaştırma, ağır metal uzaklaştırılması vb.) uyarlanmalarının kolay olması özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde araştırmalara konu olmaktadır.

Çevre, ilaç ve biyoteknoloji alanlarında hızlı ve verimli yeni yöntemlere sürekli ihtiyaç duyulması, araştırmacıları, daha iyi, daha seçici ve daha duyarlı analitik çalışmaların yapılmasına yöneltmiştir.

Molekül tanıma temeline dayanan ayırma sistemleri arasında molekül baskılama tekniği ile hazırlanan taşıyıcılar, hedef moleküle olan yüksek seçicilikleri nedeniyle oldukça ümit vaat etmektedirler. İlk defa 1972'de *Günter Wulff* ve çalışma grubu tarafından tanımlanan molekül baskılama tekniği, sentetik polimerlerde fonksiyonel grupların üç boyutlu yapılarının düzenlenmesiyle, oldukça seçici bağlanma bölgeleri elde etmek amacıyla kullanılmıştır.

Molekül baskılama, genel olarak ilaçların, herbisitlerin, aminoasitlerin ve türevlerinin, peptitlerin, proteinlerin vb. bileşiklerin seçici tanıma matrislerinin hazırlanması için geliştirilmiş bir yöntemdir [Denizli A., 2004].

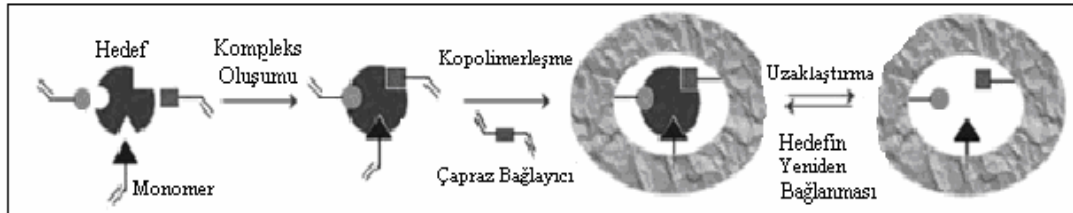




Şekil 4.2. Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi [BTD, 2008].

#### 4. 2. 1. İyon Baskılama

Baskılı çapraz bağlı polimerler sentezinde metal katyonlar baskı olarak görev yapabilirler. İyon baskılama, moleküler baskılamaya benzer. Hedef molekül olarak iyon kullanılmaktadır.



Şekil 4.3. İyon baskılama tekniğinin şematik gösterimi [İşler A. G., 2008].

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi; metal iyonunun baskılanmasında, metal katyonu fonksiyonel monomer ile karıştırılarak kompleks oluşumu sağlanır. Çapraz bağlayıcı ile kopolimerleşme gerçekleştirildikten sonra metal iyonu asidik çözeltiler yardımıyla

uzaklaştırılır. Baskılanan molekülde seçici yuvalar oluşur ve bağlanma analit büyüklüğü ve şekliyle uyumludur [İşler A. G., 2008].

İyon baskılama yöntemi ile polimerlerin hazırlanması ve kullanımı üzerine bazı güncel çalışmaların özetleri şöyledir;

J. O. Romani, A. M. Pineiro, P. B. Barrera ve A. M. Esteban, Ni(II) tanınma ve ön deriştirme için 2-(diethylamino) etil metakrilat, divinilbenzen (DVB) ve 5-vinil-8-hidroksikinolin (5-VHQ) ile 8-hidroksikinolin (HQ) şelatlarını kullanarak yeni bir iyon baskılanmış polimer sentezlemişler ve bu polimerleşme koşullarında 5-VHQ ile yapılan IIP'lerin daha seçici olduğunu görmüşlerdir [Romani J.O., 2009].

M. Saraji ve H. Yousefi, yeni bir Nikel baskılanmış polimeri; Ni-ditizon kompleksi, 4-vinilpridin (4-VP) monomeri, EGDMA çapraz bağlayıcısı ve AIBN başlatıcısı kullanarak sentezlemişler ve çeşitli su örneklerindeki Ni(II) iyonunu, baskılanmış polimerlerdeki Ni baskılama etkisinden yararlanarak çeşitli iyonlar ile bağlı seçicilik faktörü ile kıyaslayarak, atık su ve nehir suyundaki Ni(II) tayini için kullanmışlardır [Saraji M., 2009].

S. Sadeghi ve A. A. Mofrad, uranil baskılanmış polimeri; piroksisam şelatı kullanarak, 4-VP monomeri, EGDMA ve DVB çapraz bağlayıcıları ve AIBN başlatıcısı ile ortama kararlılık sağlayan stiren monomeri katarak farklı oranlarda üçlü kompleks oluşturarak sentezlemişler ve  $UO_2^{2+}$ -Pir:-VP' nin 1:2:2 mol oranında 0,8 ng/mL tayin sınırı ile 150 zenginleştirme faktöründe en iyi baskılamayı elde etmişlerdir. [Sadeghi S., 2007]

J. Zhao, B. Han ve Y. Zhang, HQ şelatı kullanarak 8-akriloloiksinolinin (8-AOQ) elde etmişler ve EGDMA ile çapraz bağlayarak Zn(II) iyonu baskılanmış polimerik yapıyı elde etmişlerdir. Zn(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve zenginleştirme faktörü için optimum pH bulunmuş ve birkaç tane farklı iyon ile yarışmalı adsorpsiyonu karşılaştırılarak, baskılanan IIP'lerin daha seçici olduğu bulunmuştur [Zhao J., 2007].

D. K.Singh ve S. Mishra, uranil iyonu baskılanmış polimerleri hazırlarken üçlü kompleks oluşumu için uranil tuzunu salisilaldoksim ve 4-VP ile etkileştirmiş, daha sonra metakrilik asit monomeri, EGDMA çapraz bağlayıcısı ve AIBN başlatıcısı ile 2-metoksi etanol çözücüsünü (gözenek yapıcı) kullanmışlardır. Sonuçta  $UO_2^{2+}$ :SALO:VP'nin 1:2:2 oranında en iyi zenginleştirme oranına sahip olduğunu bulmuşlardır [Singh D.K., 2009].

S. S. Arani, S. J. Ahmadi, A. B. Samani, M. G. Maragheh, samaryum iyonu baskılanmış polimerleri; 5-VHQ, 4-VP, ve samaryum iyonunun üçlü kompleks oluşturmaları ile ortama stiren fonksiyonel monomeri, divinilbenzen çapraz bağlayıcısı ile AIBN başlatıcısının eklenmesi ile gözenek yapıcı olarak 2-metoksi etanol varlığında sentezlemiş ve bunun sonucunda da baskılanmış polimerlerin, baskılanmamış polimerlere karşı daha iyi bir

ön deriştirme ve adsorpsiyon özellikleri ile seçicilik etkisi gösterdiğini belirtmişlerdir [Arani S., 2008].

S. Walas, A. Tobiasz, M. Gawin, B. Trzewik, M. Strojny ve H. Mrowiec, bakır baskılanmış polimeri sentezlemek amacıyla; salen-Cu(II) kompleksini oluşturarak stiren ve DVB ile polimerleştirmişlerdir. Metali uzaklaştırma aşamasında uzaklaştırma çözeltilerinin türleri ve miktarlarını değiştirerek, zenginleştirme faktörünü karşılaştırmışlardır [Walas S., 2008].

Nd<sup>3+</sup>'nin seçici katı faz ekstraksiyonu için neodiyum baskılanmış polimerler; metal ile 5-VHQ ve 4-VP üçlü kompleks oluşturmasından sonra ortama stiren, DVB ve AIBN eklenmiş, 15 dakika N<sub>2</sub> gazı geçirilerek 65<sup>0</sup>C'de polimerleştirilmiştir. Neodiyum baskılanmış polimerlerin baskılanmamışlara göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini bulunmuştur [Guo J., 2009].

C. Esen, M. Andac, N. Bereli, R. Say, E. Henden ve A. Denizli, N-metakriloil-(L)-sistein monomerini sentezlemiş, ardından bu monomer ile 2-hidroksietilmetakrilat(2-HEMA) monomerini ve etilen glikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısını kullanarak PHEMAC-Pb<sup>2+</sup> polimerlerini hazırlamışlardır. Sonuçta PHEMAC-Pb<sup>2+</sup> partiküllerinin baskılanmamış polimerlere göre daha fazla adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini gözlemişlerdir [Esen C., 2009].

I. Dakova, I. Karadjova, I. Ivanov ve V. Georgieva, bakır iyonu baskılanmış polimerleri PAR şelati, MAc monomeri ve TMPTMA çapraz bağlayıcısını kullanarak hazırlamışlardır. Ni(II) ve Cu(II) baskılanmış polimerlerin hem metal farklılığına göre hem de şelat kullanarak ve kullanmayarak sentezlenen polimerlerin seçicilik katsayısı karşılaştırılmış ve bunlardan metal olarak Ni(II) nin ve Cu(II)-PAR kompleksli IIP'lerin seçicilik katsayısının diğerlerine göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır [Dakova I., 2007].

N. T. Hoai, D.K. Yoo, D. Kim, 4-VP ve MAc monomerlerini kullanarak Cu(II) baskılanmış polimerleri sentezlemişlerdir. FT-IR ve SEM ile karakterize ettikleri polimerleri metal iyon adsorpsiyonunda ve seçicilik çalışmalarında kullanmışlardır. Sonuçta Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) karışımından bakır baskılanmış polimerlerin Cu(II) iyonu için yüksek oranda seçici olduğunu belirtmişlerdir [Hoai N.T., 2010].

L. M. Kindschy ve E. C. Alocilja, metakrilik asit ve EGDMA kullanılarak teofilin baskılanmış polimerler elde edilmiştir. Bu polimerler kimyasal yapıları birbirine benzer olan teofilin ve kafeinin seçici ayrılmasında kullanılmıştır [Kindschy L.M., 2007].

Denizli A., Demiralay A. Ç., Alsancak G., Andaç M., ve Say R, Ni<sup>2+</sup> baskılanmış monolitik kolonların hazırlanması için N-metakroil-(L)-histidin metil ester (MAH)

monomeri kullanmışlardır. Önce fonksiyonel monomer MAH ile  $Ni^{2+}$  kompleksleştirilmiş ve ardından PHEMAH- $Ni^{2+}$  monolit komonomer olarak 2-HEMA, çapraz bağlayıcı olarak EGDMA, başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS), çözücü olarak toluen ve aktivatör olarak 4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetsülfonik asit (HEPES) kullanılarak yığın polimerleşme yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra hedef molekül ( $Ni^{2+}$ ), PAR: $NH_3-NH_4Cl$  (pH=10,00): $H_2O$  (27:48:25, %v/v) karışımını içeren çözelti kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Baskılanmamış ve baskılanmış monolitlerin denge şişme oranları sırasıyla %64.9 ve %72.8'dir. Böylece baskılanmış türlerin metal iyon boşlukları ile daha iyi tuttuğunu öne sürmüşlerdir [Denizli A., 2010].

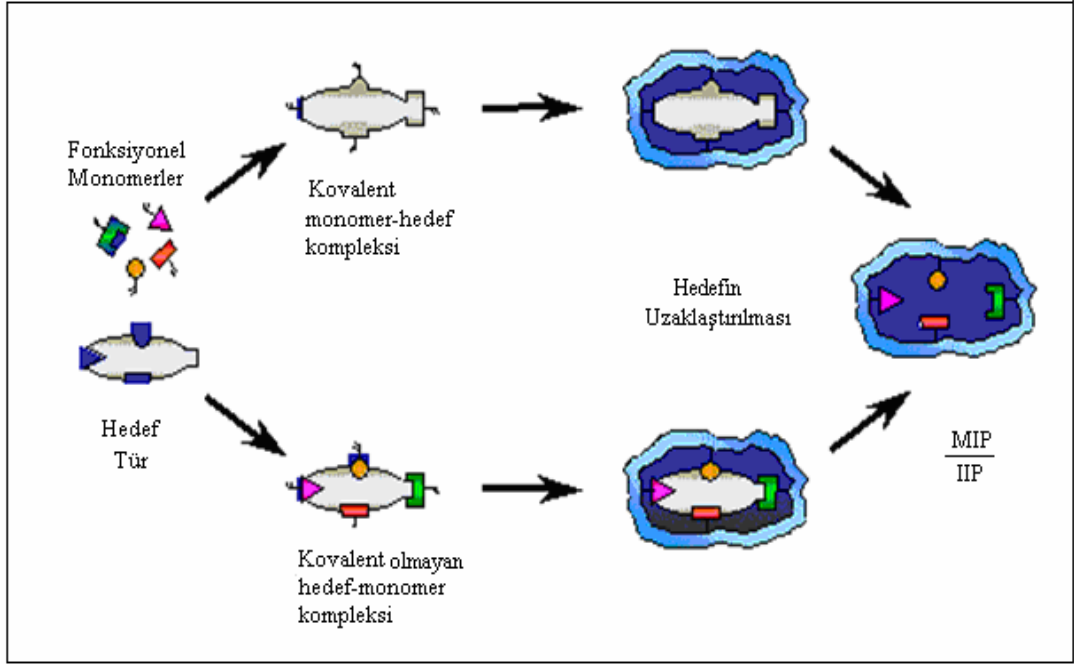
Naidu R. G., Gladis M., J., Krishna G., P., Rao P., T., neodyum iyonu baskılanmış materyalleri sentezlemek üzere 4-VP monomeri ve DVB çapraz bağlayıcısı ile 2-metoksi etanol de çözülerek AIBN başlatıcısı ile polimerleştirmişlerdir. IIP ve NIP karakterizasyonu ile baskılama etkisi araştırılmış ve IIP'lerin daha iyi adsorplayıcı olduğu bulunmuştur [Naidu R. G., 2005].

Singh D. K. ve Mishra S., nikel iyonu baskılanmış polimerleri sentezlemek için, 2-HEMA ve vinilbenzoat kompleksini EGDMA çapraz bağlayıcısı ile etkileştirerek 2-metoksi etanol çözücünde serbest radikal polimerleşmesi ile sentezleyerek FT-IR ve SEM ile karakterizasyonunu yapmışlardır. IIP ve NIP polimerlerin adsorpsiyon kapasitesi, optimum pH, Zn(II), Cu(II) ve Co(II) ile Ni(II) arasındaki bağıl seçicilik faktörü karşılaştırılmış ve Ni(II) baskılanmış olan Cu(II)/Ni(II) IIP'lerin daha iyi bağıl seçiciliğe sahip olduğu bulunmuş ve IIP deniz suyundan Ni(II)'in uzaklaştırılması için test edilmiştir [Singh K. D., 2010].

#### **4. 3. Molekül Baskılama Tekniğinin Sınıflandırılması**

Molekül baskılama işleminin ilk basamağında, fonksiyonel monomer ve hedef molekül kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanabilir. Hedef ile monomer arasındaki etkileşimin türüne göre molekül baskılama ikiye ayrılır. Bu bakımdan molekül baskılama işlemi kovalent ve kovalent olmayan molekül baskılama olarak iki gruba ayrılabilir [Daştan M., 2006].

Her iki baskılama türünün özellikleri, avantaj ve dezavantajları aşağıdaki şekilde sunulmaktadır.



Şekil 4.4. Kovalent ve kovalent olmayan molekül baskılama tekniğinin şematik gösterimi [Büyüktiryaki S., 2008].

Bu zamana kadar yapılan pek çok MIP çalışması radikal polimerleşmesi ile hazırlanan organik polimerleri açıklamaya yöneliktir. Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler;

1. Bazik (4-VP),
2. Asidik gruplar (MAc-IAc),
3. Yüklü gruplar (3-akrilamidopropiltrimetilamonyum klorür),
4. Hidrofobik (Sty),
5. Hidrojen bağı gösteren (AAm) vb. sayılabilir.

Monomerlere ek olarak polimer karışımı sıklıkla, analit moleküllerinin baskılanmış bölgelere ulaşmasına izin veren, polimerde poröz bir yapı sağlayan bir çözücü içerir. Örneğin; toluen, kloroform vb. [Ersöz A., 2004].

#### 4. 3. 1. Kovalent Molekül Baskılama

İlk kovalent molekül baskılama 1977 yılında Günter Wulff ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde polimerleşme öncesi, fonksiyonel monomer ve hedef molekül birbirine kovalent bağ ile bağlanır. Oluşan kovalent kompleks, moleküller arası kovalent bağ korunarak polimerleştirilir. Polimerleşmeden sonra kovalent bağ kırılır ve

hedef molekül, polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur.

Hedef monomer kompleksi ester, asetal/ketal, Schiff bazı, metal koordinasyonu v.b. gibi tersinir kovalent bağlanma ile oluşur. Hedef molekül, baskılanmış polimerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur (Şekil 4.5). Spesifik ve homojen bağlanma bölgeleri elde etmek için baskılama işlemi esnasında uygun hedef-monomer kompleksleri elde etmek gerekmektedir. Kovalent baskılamada kullanılan fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve kalıbın oranları, kovalent olmayan baskılamaya göre daha farklı kullanılmaktadır. Kovalent baskılamada kullanılan hedef sayısı, oldukça sınırlıdır ve polimerleşebilen monomerlerle tersinir kovalent etkileşimlerinin sayısı da azdır. Ayrıca hedef ve fonksiyonel monomer arasındaki kovalent bağın kırılma işlemi, çoğunlukla asit hidrolizini gerektirmektedir

Yani ilk molekül baskılama işlemi kovalent molekül baskılama tekniği ile yapılmıştır. Ancak 1981 yılında Mosbach ve grubu kovalent baskılamanın her zaman gerekli olmadığını ortaya koymuştur.

Kovalent olmayan molekül baskılama, geniş bir spektrumdaki hedef moleküller için kolay ve kabul edilebilir bir seçicilik sağladığından genellikle tercih edilmektedir [Daştan M., 2006].



Şekil 4.5. Kovalent baskılamanın şematik gösterimi [Denizli A., Ersöz A., Say R., 2004].

#### 4. 3. 1. 1. Kovalent Baskılamanın Avantajları

1. Monomer-hedef molekül kompleksi oldukça kararlıdır ve stokiyometrik oranlarda gerçekleşir. Bunun sonucu olarak molekül baskılama işlemi ve polimer üzerindeki bağlanma merkezlerinin yapısı daha kesindir.

2. Monomer-hedef arasındaki kovalent bağların kararlı oluşu nedeniyle çok çeşitli polimerleşme koşulları oluşabilir. Bu polimerleşme koşulları (yüksek sıcaklık, yüksek ya da düşük pH ve polar çözücüler gibi) istenildiği gibi uygulanabilir. Çünkü kompleksler kovalent bağlarla oluşturulmuştur ve oldukça kararlıdır.

#### **4. 3. 1. 2. Kovalent Baskılamanın Dezavantajları**

1. Monomer-hedef molekül kompleksinin sentezinde sık sık sorunlar çıkabilir ve sentez işlemi pek ekonomik olmamakla birlikte oldukça zahmetlidir.
2. Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı ve tersinir kovalent bağ çeşitleri sınırlıdır.
3. Kovalent bağ oluşumu nedeniyle tekrar bağlanma ve salım kinetikleri yavaştır.
4. Polimerleşmeden sonra hedef molekülü uzaklaştırmak zordur.
5. Üçüncü basamaktaki hedef uzaklaştırma işlemi sırasında kovalent bağlar koparken baskılamanın etkisi kısıtlanabilir.

#### **4. 3. 2. Kovalent Olmayan Baskılama**

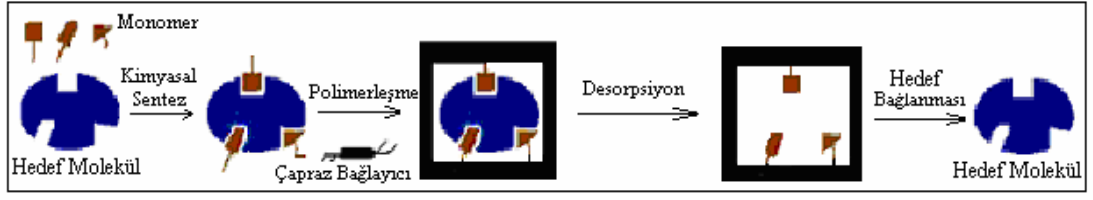
Kovalent olmayan baskılama, fonksiyonel monomer ile hedef molekülün bağlanması kovalent olmayan(hidrojen bağı ya da koordinasyon bağ oluşumu gibi) etkileşimlerle gerçekleşir. Hedef ve fonksiyonel monomer arasında kovalent bağlanmanın her zaman gerekli olmadığını Mosbach ve çalışma arkadaşları ortaya koymuştur [Daştan M., 2006].

Hedef molekül polimerleşmeden sonra uygun çözücülerle polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanır (Şekil 4.6).

Kovalent olmayan baskılama, kalıbın uzaklaştırma işleminin basitliği ve polimerde çok sayıda afinitesi yüksek bölgeler oluşturması nedeniyle MIP'lerin hazırlanmasında günümüzde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yaklaşım esnasında hedef ve monomer arasında bağlanma gerçekleşerek özel bağlanma bölgeleri oluşur ve ardından çapraz bağlayıcı ile kopolimerleşme gerçekleşir.

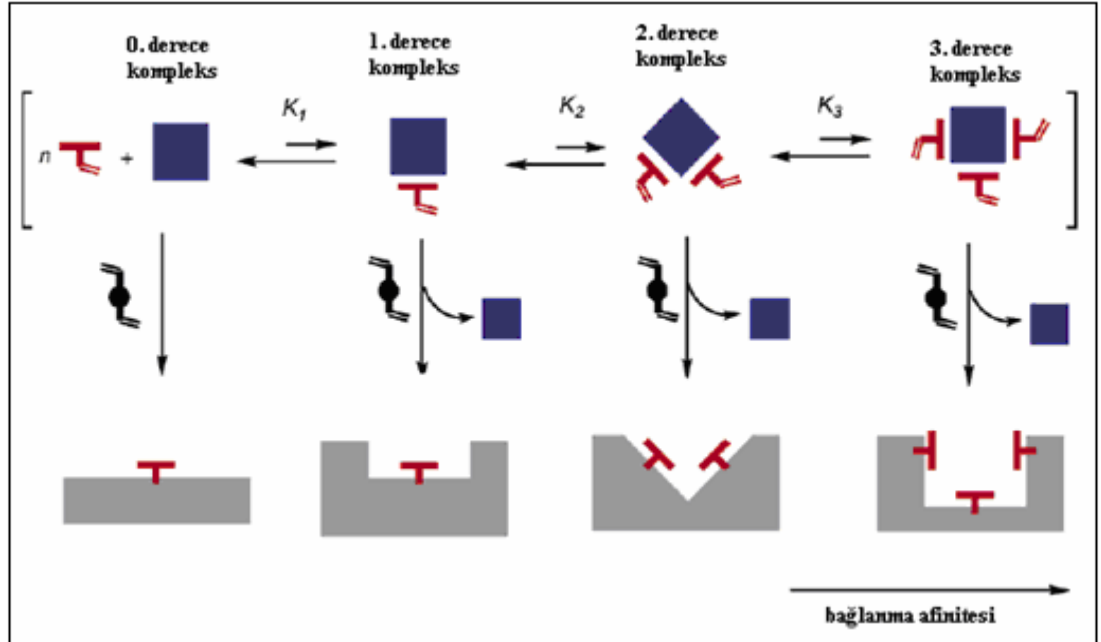
Kovalent olmayan etkileşimde hedef molekül olarak, hidroksil, karboksil, amino grup ve amit gibi polar grupları olan bileşikler seçilmelidir. Baskılanmış moleküller, kovalent olmayan etkileşimler (hidrofobik, elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağı ve metal koordinasyonu gibi.) yoluyla polimerle hem baskılama işlemi hem de tekrar bağlanma ile etkileşmektedir.

Bu etkileşimler, bileşenlerin tepkime karışımına eklenmesiyle kolaylıkla gerçekleşebilir. Polimerleşmeden sonra, hedef molekül, polimer yapı içinden uygun çözücüler ile uzaklaştırılır [Daştan M., 2006].



Şekil 4.6. Kovalent olmayan baskılamanın şematik gösterimi [Denizli A., 2004].

Kovalent olmayan baskılamada ön polimerleşme işlemi esnasında hedef molekül ile fonksiyonel monomerin kompleksleşmesi farklı derecelerde olur. Bu durum farklı bağlanma afinitelerine sahip farklı bağlanma bölgeleri oluşturur (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Kovalent olmayan baskılama mekanizmasının farklı derecelerde bağlanma özellikleri [Denizli A., 2004].

Başarılı bir kovalent olmayan baskılamada en önemli noktalardan biri hidrojen bağı oluşturacak merkezlerin tepkime ortamında oluşmasıdır. İyi bir çözücünün bu oluşumu desteklemesinin yanında fonksiyonel monomer ve hedef molekülü çözebilmesi de diğer bir gereksinimdir. Organik çözücüler sahip oldukları elektrostatik özellikler ve hidrojen bağı oluşumunu desteklemesi sebebiyle molekül baskılama işlemlerinde tercih edilirler. Ancak hedef molekül ile fonksiyonel monomer arasındaki etkileşimler organik çözücü varlığında oluşturulduğundan, malzeme biyolojik sıvılarda ve suda aynı etkileşimleri göstermeyebilir. Bunun yanı sıra, yapıdan uzaklaştırılmamış organik çözücüler biyo-uyumluluğu azaltabilir.



Tüm bu dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla, molekül baskılama işlemlerinin su ortamında gerçekleştirilmesi ve bu sistemlerde seçiciliğin artırılması yönünde çalışmalar önem kazanmıştır [Daştan M., 2006].

Kovalent olmayan baskılama, fonksiyonel monomerlerle kovalent olmayan etkileşime girebilme yeteneğine sahip olan, biyolojik bileşikler de içeren çok sayıda bileşik olmasından dolayı molekül baskılama için kovalent baskılama yöntemine göre daha çok gelecek vaat etmektedir.

Kovalent olmayan molekül baskılama işlemlerinde hedef molekül ile fonksiyonel monomer arasında kovalent olmayan etkileşimler gerçekleşir. Elde edilen polimerik yapının seçiciliği kovalent bağların tekrar oluşmasına bağlıdır. Bu yüzden fonksiyonel monomer seçimi çok önemlidir [Daştan M., 2006].

#### **4. 3. 2. 1. Kovalent Olmayan Baskılamanın Avantajları**

1. Kovalent monomer-hedef kompleksinin sentezine gerek yoktur. Sentez oldukça basittir.
2. bağlanma sadece zayıf kovalent olmayan etkileşimlerle gerçekleştiğinden hedef molekülün uzaklaştırılması çok ılımlı koşullarda doğrudan basit bir çözücü ekstraksiyonu ile gerçekleşir ve polimer yapıdan kolaylıkla uzaklaştırılır.
3. Hedef molekül, polimerleşmeden sonra polimerden kolayca uzaklaştırılır; çünkü kovalent olmayan etkileşimler daha zayıftır.
4. Hedef molekülün tekrar bağlanma ve ayrılma kinetiği hızlı ve kolaydır. .
5. Kovalent olmayan baskılama, kovalent baskılama metoduna göre daha kolaydır ve kovalent bağlanmaya göre daha yüksek afiniteye sahip bağlanma bölgeleri oluşmaktadır.

#### **4. 3. 2. 2. Kovalent Olmayan Baskılamanın Dezavantajları**

1. Kovalent olmayan etkileşimleri arttırmak amacıyla uygulanabilecek polimerleşme koşulları sınırlıdır. Bu nedenle polimerleşme koşulları, kovalent olmayan etkileşimleri maksimuma ulaştırmak için çok dikkatli seçilmelidir.
2. Yüksek oranda kullanılan fonksiyonel monomerler (dengeyi etkileşim oluşumu yönüne kaydırmak için), bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla fazlaca kullanılır ve spesifik olmayan bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olabilir.

Görüldüğü gibi her iki yöntemin de birbirlerine göre üstünlükleri vardır. Yöntemin seçimi, hedef molekülün çeşidine, yapısına, seçiciliğin derecesine, zamana ve maliyete göre değişmektedir.

Molekül baskılama tekniğinin kullanıldığı ilk yıllarda temel kavramların gelişmesi ve baskılanmış polimerlerin optimize edilmesi, kovalent etkileşimlerle gerçekleştirilmiştir. Kovalent olmayan etkileşimler, uygulamadaki kolaylıkları nedeniyle giderek daha cazip hale gelmiştir [Denizli A., 2004].

Bununla beraber, kovalent etkileşimlerde monomer ile hedef molekül arasında belirli bir stokiyometrik oran vardır. Kovalent olmayan etkileşimlerde bağlanma sabitleri daha düşüktür ve baskılama işlemi sırasında monomerlerin bağlanma bölgelerinin ortamda fazlasıyla bulunması istenir. Sonuçta, oluşan polimerdeki bağlanma bölgeleri boşlukların içerisine tam olarak yerleşemez. Özellikle katalitik uygulamalarda ve kromatografik amaçlı çalışmalarda bu durum bir engel teşkil etmektedir. Bu yüzden, bağlanma sabitlerinin yüksek olduğu durumlarda ( $K_a=10^2-10^7$ ), kovalent olmayan etkileşimlerde de stokiyometrik oran kullanılmaktadır. Günümüzde baskılanmış polimerler temeline dayanan en etkin katalitik sistemlerde kovalent ve stokiyometrik kovalent olmayan etkileşimler kullanılmaktadır

Baskılanmış boşluklardaki fonksiyonel gruplar farklı polimer zinciri bölgelerine yerleşmişlerdir ve çapraz bağlarla belirli bir yönlendirme ile durmaktadırlar. Böylece, molekül tanıma polimer zincirinin düşük molekül ağırlıklı bir bölgesinde gerçekleşmez. Bunun yerine polimer zincirinin tamamı molekül tanımadan sorumludur. Bu durum, enzimlerin aktif bölgelerinin yapılarına benzetilebilir. Hedef molekül ile baskılanmış boşluk arasındaki ilişki, yüz yıl kadar önce enzim katalizi için Emil Fischer tarafından tanımlanan kilit-anahtar prensibiyle örtüşmektedir.

Molekül baskılama işlemi için her türlü polimerleşme (radikal, anyon, katyon ve kondenzasyon) yöntemi kullanılabilir. Yeter ki polimerleşme koşulları bileşenlere (hedefler, çapraz bağlayıcılar, monomer ile kovalent olmayan etkileşimler ve diğerleri) zarar vermesin. Bununla beraber, hazırlanmasında ve uygulanmasındaki kolaylığı nedeniyle en çok *serbest radikal polimerleşme teknikleri* kullanılmaktadır [Andaç M., 2007].

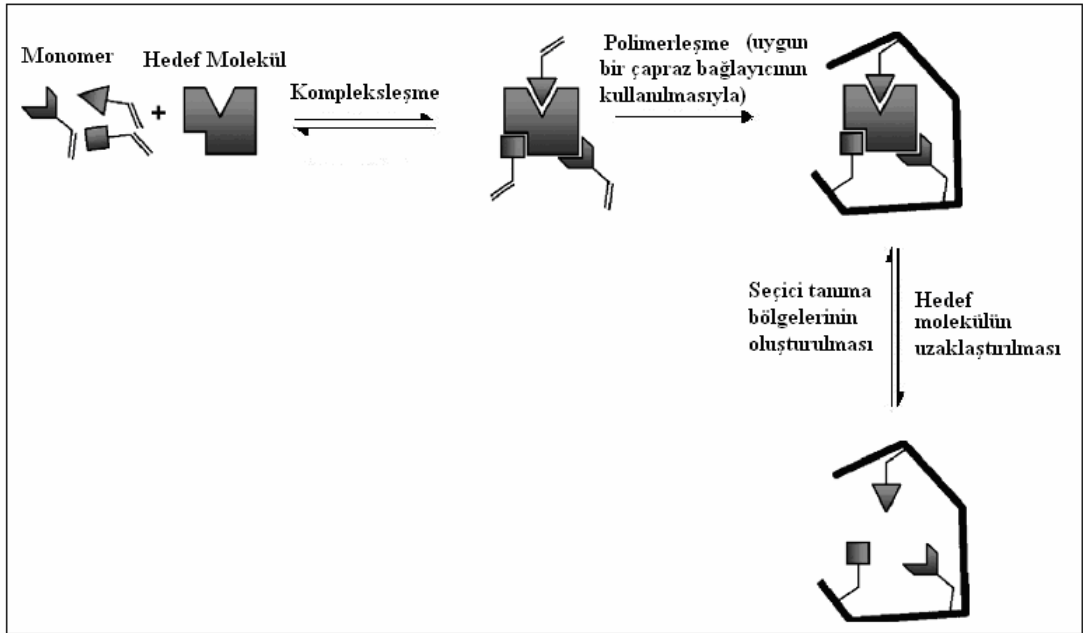
#### **4. 4. Molekül Baskılamanın İşlem Basamakları**

Molekül baskılama işlemi genel olarak üç basamaktan oluşur. İlk basamakta baskılanacak molekül ile fonksiyonel monomer etkileşerek bir kompleks oluştururlar [BTD, 2004]. Yani ilk basamak ön kompleksleşme adımıdır. Burada fonksiyonel gruplar içeren polimerleşebilen uygun monomerler, hedef ya da başka bir deyişle kalıp moleküle kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturur. Bu basamakta hedef etrafında fonksiyonel monomerin bağlandığı bir yapı oluşumu söz konusudur. Bu etkileşimde hedef molekülün üç boyutlu yapısı ve kimyasal özellikleri önemli bir yer tutar.

İkinci basamakta bu kompleks yapı, işlevsel monomer üzerinden polimerleştirilir. Yani bu adım polimerleşme adımıdır ve burada monomer-hedef kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir.

Üçüncü ve son olan bu basamakta ise polimerleştirme gerçekleşikten sonra hedeflenen molekül, genellikle yıkama işlemiyle polimerik yapıdan uzaklaştırılır. Yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, hedef molekül polimerden uzaklaştırılır. Uygun koşullar altında, bu boşluklar hedef molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanır, seçici ve etkin olarak hedef molekülü bağlar. Böylelikle, geride baskılanmış bağlanma bölgelerine sahip bir polimer kalır (Şekil 4.8) [Andaç M., 2007].

Artık bu polimer hedef molekül için yüksek seçicilik ve ilgiye sahiptir. Örneğin, hedef molekülü de içeren bir karışım, baskıladığımız polimer ile etkileşecek olursa, sahip olduğu bağlanma bölgeleri nedeniyle yalnızca hedef molekülü tanıyarak ona bağlanacak ve böylelikle hedef molekülün karışım ortamından uzaklaştırılması sağlanacaktır [BTD, 2004].



Şekil 4.8. Molekül baskılama tekniğinin şematik gösterimi [Denizli A., 2004].

MIP'ler, genellikle serbest radikal polimerleşmesi ya da polikondenzasyon gibi doğrudan polimerleşme işlemleriyle fonksiyonel monomerlerden sentezlenirler

Günümüzde MIP'ler, çoğunlukla *kovalent olmayan baskılamayla* hazırlanmaktadır. Yaygın olarak da MAc gibi metakrilik monomerler ve kloroform, toluen, tetrahidrofur ve

asetonitril gibi gözenek yapıcı çözeltilerde hazırlanan farklı çapraz bağlayıcılar (çoğunlukla EGDMA) kullanılmaktadır [Denizli A., 2004].

#### 4. 5. MIP Hazırlama Teknikleri

MIP hazırlama yöntemi olarak aşağıdaki yöntemler verilebilir.

1. Yığın polimerleşmesi,
2. Süspansiyon polimerleşmesi,
3. Kimyasal grafting,
4. Soft lithography,
5. Molekül self-assembled yaklaşımı,
6. Elektro polimerleşme.

Molekül baskılamada genel olarak *yığın polimerleşmesi* kullanılır. Elde edilen katı polimer parçalanır ve uygun boyutlara öğütülür. Bu işlem zaman alıcı bir işlemdir. Ayrıca bu polimerlerin sensörlerde algılayıcı elemanlar olarak modifiye edilmeleri kolay değildir ve elde edilen sensörün performansı düşüktür. Bu problemi çözmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu yaklaşımlardan bir tanesi de elektro polimerleşmedir. Bu yöntemle herhangi bir şekil ve büyüklükteki elektrotun yüzeyine sıkıca bağlanmış polimer lifleri kolayca oluşturulabilir ve film kalınlığı iletken polimerler için geçirilen yük miktarı kontrol edilerek ya da iletken olmayan filmlerin self-regülasyonu ile ayarlanabilir. Bu özellik kimyasal sensörlerin gelişimi için transducer yüzeyi ve kaplama malzemesi arasında doğrudan bir ilişki oluşturma imkânı verir [Büyüktiryaki S., 2008].

#### 4. 6. Molekül Baskılama Tekniğinde Önemli Hususlar

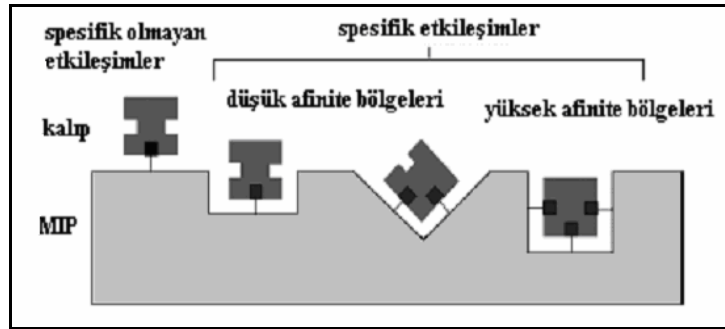
Molekül baskılama son derece basit bir işlem olarak gözüküyor olsa da, yöntemin başarısı bazı noktalara dikkat edilmesine bağlıdır. En temel nokta, polimerleşme sırasında monomer ve hedef molekül etkileşimlerinin kararlı olmasıdır. Kararsızlık, seçicilik ve ilgiyi olumsuz yönde etkiler. Bu yüzden molekül baskılama işlemlerinde kullanılan çözücü çok önemli ve kararlılığı artırmak amacıyla pek çok uygulamada, su benzeri organik çözücüler kullanılır. Hazırlanan baskılanmış polimerlerin rijid, yani mekanik açıdan kararlı yapıda olması da baskılamanın başarısını etkileyen bir diğer nokta ve kararlı bir yapı için, ortama çapraz bağlanmayı sağlayacak bir molekülün de, yüksek oranda bileşimler sağladıkları için tercih edilir. Bunun yanı sıra poli(etilen glikol) katılarak hem işlevsellik sağlanır, hem de immünojenite (bağışıklık sisteminde tepkiye yol açma özelliği) düşürülür. Bazı çalışmalarda

poli(etilen glikol) yerine onunla aynı işlevselliğe sahip olan kararlaştırıcı özellikteki Stiren katılır.

Molekül baskılama alanında yapılan çalışmalarda, pek çok molekül başarılı bir şekilde baskılanmış durumdadır. Ancak bu konudaki en önemli kısıtlama, baskılanacak molekülün küçük olması gerekliliğidir. Baskılanan molekülün daha sonra polimerik yapıdan uzaklaşması gerektiğinden, polimerin gözeneklerinden geçebilecek kadar küçük olması koşulu aranır [BTD, 2004].

Fonksiyonel monomer, genellikle iki fonksiyonel grup içerir. Bunlardan biri, hedefle doğrudan kovalent olmayan etkileşime ya da tersinir kovalent etkileşime girer, diğeri ise hedefle etkileşime girmeyen çapraz bağlayıcı ile kovalent bağ yapabilir.

Molekül baskılanmış monolitin hazırlanmasında monomerin, çapraz bağlayıcının, gözenek oluşturucu ve hedef molekülün molar oranları ve polimerleşme sıcaklığının seçimi oldukça önemlidir. Ayrıca polimerleşme basıncı, tepkime zamanı ve tepkimenin gerçekleştiği kabın boyutu da molekül baskılanmış polimerin iyi bir sonuçla elde edilmesini etkilemektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Heterojen baskılanmış polimerdeki bağlanma bölgelerinin gösterimi [Denizli A., 2004].

Kararlı ve yüksek afiniteye sahip MIP hazırlanabilmesi için çapraz bağlayıcının seçimi çok önemlidir. Baskılanmış hedef 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 [Denizli A., 2004].

#### 4. 7. MIP'lerin Özellikleri

Yapay makro molekül reseptörler elde etmenin bir diğer yolu da molekül baskılama ile sentetik polimerler hazırlamaktır. Molekül baskılamada, hedef molekül çevresi ile

etkileşen bir hedef olarak davranır ve çapraz bağlı monomerler hedef molekül çevresinde düzenlenir ve hedef benzeri bir tabaka oluşturmak üzere birlikte polimerleşirler.

Temel olarak monomerler kovalent ya da kovalent olmayan (non-kovalent) etkileşimler yoluyla hedef molekül ile bir kompleks oluşturur. Polimerleşmeden sonra hedef molekül uzaklaştırılır ve bağlanma bölgeleri hedef moleküle büyüklük, şekil ve fonksiyonel grupların yerleşimi olarak tamamlayıcıdır. Böylece esas olarak hedef molekülü seçici olarak tekrar bağlayabilen polimer üzerine bir molekül bellek baskılanmıştır. Böylece MIP'ler biyolojik reseptörlerin en önemli iki özelliğine yani tanıma yeteneği ve spesifik hedef molekülleri bağlama yeteneğine sahiptirler. Fakat MIP'ler biyolojik reseptörlerden şu açılardan farklıdır:

1. MIP'ler çok büyük, katı ve çözünmezdirler.
2. Buna karşın bunların doğal karşılıkları daha küçük, esnek ve çoğu durumlarda çözünürdürler.
3. Büyüklüklerine bağlı olarak MIP'ler binlerce ya da milyonlarca bağlanma bölgesine sahiptirler.
4. Buna karşın biyolojik reseptörler çok az ya da sadece bir tane bağlanma bölgesine sahiptirler.
5. Buna ek olarak MIP'lerdeki bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojendir.

Ayrıca baskılama için kullanılan pek çok polimerin kaotik yapısı, heterojen gözenek büyüklüğü dağılımı ve bağlama bölgelerinin katı materyal boyunca bulunması genellikle kütle aktarımını yavaşlatır. Her zaman olmamasına karşın bu özellikler, MIP'lerin genel uygulamalarda doğal reseptörlerin yerini almalarını önlerler [Büyüktiryaki S., 2008].

MIP'ler yapay reseptörleri ile malzeme biliminde yeni bir sınıf oluştururlar. MIP'ler 1972'de Dusseldorf Üniversitesi'ndeki (Almanya) Günter Wulff tarafından keşfedilmelerinden bu yana bilim adamlarının ve mühendislerin ilgisini çekerek kromatografik adsorplayıcıların, membranların, sensörlerin, yapay enzim ve reseptörlerin elde edilmesini sağlamışlardır.

MIP'ler, doğal reseptörlere benzer olarak gösterdikleri afinite, seçicilik ve kararlılık, kolay sentezlenmeleri ve çeşitli uygulamalara kolay adapte olmaları gibi özellikleriyle araştırmaların hedefi olmuşlardır. Farklı amaçlar için, pek çok bileşik molekül olarak baskılanmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanı sıra elde edilen polimerik yapı, biyolojik yapılardan daha dayanıklı ve ucuzdur [Daştan M., 2006].

MIP'ler hedef molekül için eşsiz bir seçiciliğe sahiptir [Andaç M., 2007].

MIP'ler mekanik stres, yüksek sıcaklık, basınç, asit, baz, organik çözücü, metal iyonları ve geniş bir pH dağılımında çözücüler gibi fiziksel ve kimyasal faktörlere karşı oldukça dayanıklıdır. Ayrıca bu polimerler, tekrar tekrar kullanılabilir.

MIP'ler, biyolojik reseptörlerin spesifik hedef molekülü tanıma ve bağlanma gibi iki en önemli özelliğine sahiptirler. Ancak MIP'ler polimerleşme sırasında yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanıldığından rijid, büyük ve çözünmez oluşlarıyla biyolojik reseptörlerden farklıdır. Biyolojik reseptörler, daha küçük, esnek ve çoğunlukla çözünürdürler. Elde edilen polimerin boyutuna bağlı olarak MIP'ler yüzlerce hatta binlerce bağlanma merkezi içerebilirler, biyolojik moleküller ise çok daha az sayıda bağlanma merkezine sahiptirler [Daştan M., 2006].

MIP'ler, dış etkilere karşı fiziksel ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek polimerlerdir. Mekanik kuvvet, yüksek sıcaklık ve basınca, asit, baz, metal iyonlarına ve organik çözücülere karşı dayanıklıdır. MIP'lerin saklanma 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 tanıma bölgeleriyle karşılaştırıldığında bu özellikler oldukça avantajlıdır.

Molekül baskılanmanın her iki tipinde de hedef molekül uzaklaştırıldıktan sonra hedef molekülü boyut, büyüklük ve fonksiyonel grubuyla tanıyan üç boyutlu bir malzeme oluşmaktadır. Bu baskılanmış polimerik matriste moleküler hafıza yaratır.

MIP'ler kolay hazırlanabilir, kararlı, ucuz ve molekül tanıma yeteneğine sahip olmaları gibi çekici özellikleriyle, yeni bir tür adsorbent olarak araştırmacıların gözdesi olmuştur [indekjl]. Molekül tanıma yeteneğine sahip MIP'ler, afinite ayırma ortamı olarak kullanılabilirler. Bu güne kadar birçok molekül baskılama çalışmasında yığın polimerleşme yöntemi ile önemli avantajları nedeniyle monolitik adsorbentler hazırlanmıştır [Denizli A., 2004].

Plastik baskılar, yani MIP'ler bazı ilgi çekici özelliklere sahiptirler. Hazırlanmaları için görece az zaman gerektirdiğinden ve plastik monomerler ucuz olduğundan maliyetleri düşüktür ve sert koşullarda bile uzun süre kararlı kalabilirler. Bazı yapılar birkaç yıl süreyle işlevini koruyabilir.

MIP'ler kolay hazırlanabilir, kararlı, ucuz ve molekül tanıma yeteneğine sahip olmaları gibi çekici özellikleriyle, yeni bir tür destek maddesi olarak araştırmacıların gözdesi olmuştur [BTD, 2008].

#### **4. 8. Molekül Baskılama Birimleri**

Molekül baskılama son derece basit bir işlem olarak gözükyorsa da yöntemin başarısında pek çok faktör rol oynar. Bu faktörler, hedef molekülün doğası ve büyüklüğü, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, çözücü ve başlatıcının kimyasal yapısı ve özellikleri olarak sıralanabilir. Bu faktörlerin molekül baskılama üzerine etkileri aşağıda özetlenmiştir [Daştan M., 2006].

##### **4. 8. 1. Hedef Molekölü**

Tüm molekül baskılama işlemlerinde hedef molekül, baskılamanın başarısı açısından kilit rol oynar. Bağlanan fonksiyonel monomerler üzerindeki fonksiyonel gruplar hedef molekülle etkileşime girer. Ancak, tüm hedef moleküller çeşitli nedenlerle doğrudan hedef olmaya elverişli olmayabilir. Polimerleşme reçetesiyle uyumsuzluğa yol açmaması bakımından, hedef molekül polimerleşme şartlarında kimyasal olarak inert olmalıdır.

Hedef molekülün farklı tepkimelere girmesi ya da herhangi bir nedenle polimerleşme koşullarında kararsız olması gibi durumlarda alternatif baskılama stratejileri ortaya çıkabilir. Bu durumda oluşan tanıma merkezleri beklenildiği gibi olmayacak, dolayısıyla molekül baskılama, istenilen başarıyı gösteremeyecektir [Daştan M., 2006].

Bir hedef molekül incelenirken aşağıdaki sorular sorulmalıdır.

1. Hedef molekül, polimerleşebilen grup taşıyor mu?
2. Hedef molekül, polimerleşmeyi inhibe edecek ya da geciktirecek fonksiyonel gruplar (örneğin; tiol grubu) taşıyor mu?
3. Hedef molekül polimerleşmenin gerçekleştiği yüksek sıcaklıklarda (örneğin; AIBN' nin başlatıcı olarak kullanıldığı durumlarda sıcaklık 60<sup>0</sup>C civarında olur) ya da UV ışın varlığında kararlı kalabilir mi?

Hedef molekül ile ilgili bir diğer kısıtlama da molekül büyüklüğüdür. Çokbüyük moleküllerin polimerin çapraz bağları arasından uzaklaştırılması zor olacağından molekül baskılama işleminde genellikle küçük moleküller hedef olarak tercih edilir. Hedef olarak genellikle ilaçlar, proteinler, pestisitler, amino asitler, karbonhidratlar gibi çok sayıda molekül baskılama işleminde kullanılmıştır [Daştan M., 2006].

Kalıbın kimyasal karakteristiği ve yapısı, uygulanacak baskılama tekniğine göre seçilir. MIP'de hedef molekül olarak genellikle düşük molekül ağırlıklı organik moleküller kullanılır.

Bazı durumlarda proteinler, hücreler gibi büyük molekül ağırlıklı organik bileşikler de kullanılabilir. Eğer büyük hedef moleküller kullanılırsa baskılama işlemi esnasında



oyuklarda iyi bağlanma bölgeleri oluşturmak imkânsızdır. Proteinler gibi büyük biyo-moleküllerle baskılanmış polimerlerin sentezinde ısı ve fotokimyasal etkiler kullanıldığında proteinlerin ikincil ve üçüncül yapıları etkilenebilir. Ayrıca tekrar bağlanabilme özelliği de oldukça zorlaşır. 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 şelat oluşturabilecek fonksiyonel monomerler tercih edilmelidir.

Hedef molekülde bulunan fonksiyonel grubun sayısı ve tipi, hazırlanan polimerik kolonda seçiciliğe katkıda bulunur. Hedef molekülde bağ yapan grupların sayısı arttıkça bağlanma etkileşimi de artmaktadır. Molekül baskılama tekniği kullanılarak yapılan enantiomerik ayrımlarda, hedef molekül üzerindeki fonksiyonel gruplar sistematik olarak değiştirilerek enantiomerlerin seçiciliğinin nasıl etkilendiğine dair çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalar incelendiğinde hedef üzerindeki bağlanma etkileşimleri arttıkça ayırma faktörü ( $\alpha$ ) değerinin arttığı belirtilmiştir.

#### **4. 8. 2. Fonksiyonel Monomerler**

Monomerler, MIP işleminin gerçekleşmesi için anahtar bileşiklerdir. Baskılama işlemi esnasında monomer-hedef kompleksinin kararlı olması için fonksiyonel monomer seçimi ve ayrıca hedef molekülün ve fonksiyonel monomerin fonksiyonel grupları da oldukça önemlidir [Denizli A., 2004]

Fonksiyonel monomerler, baskılanmış tanıma merkezlerindeki bağlanma etkileşimlerinden sorumludurlar. Kovalent olmayanbağlanma protokollerinde hedef molekül ile fonksiyonel monomer etkileşimini arttırmak için fazla oranda fonksiyonel monomer kullanılır (hedef/fonksiyonel monomer oranı 1,4 ya da üzerinde olabilir). Diğer bir önemli faktör de hedef molekülün fonksiyonalitesi ile fonksiyonel monomerin fonksiyonalitesinin uyumudur (örneğin; hidrojen bağı vericisi, hidrojen bağı alıcısı gibi).

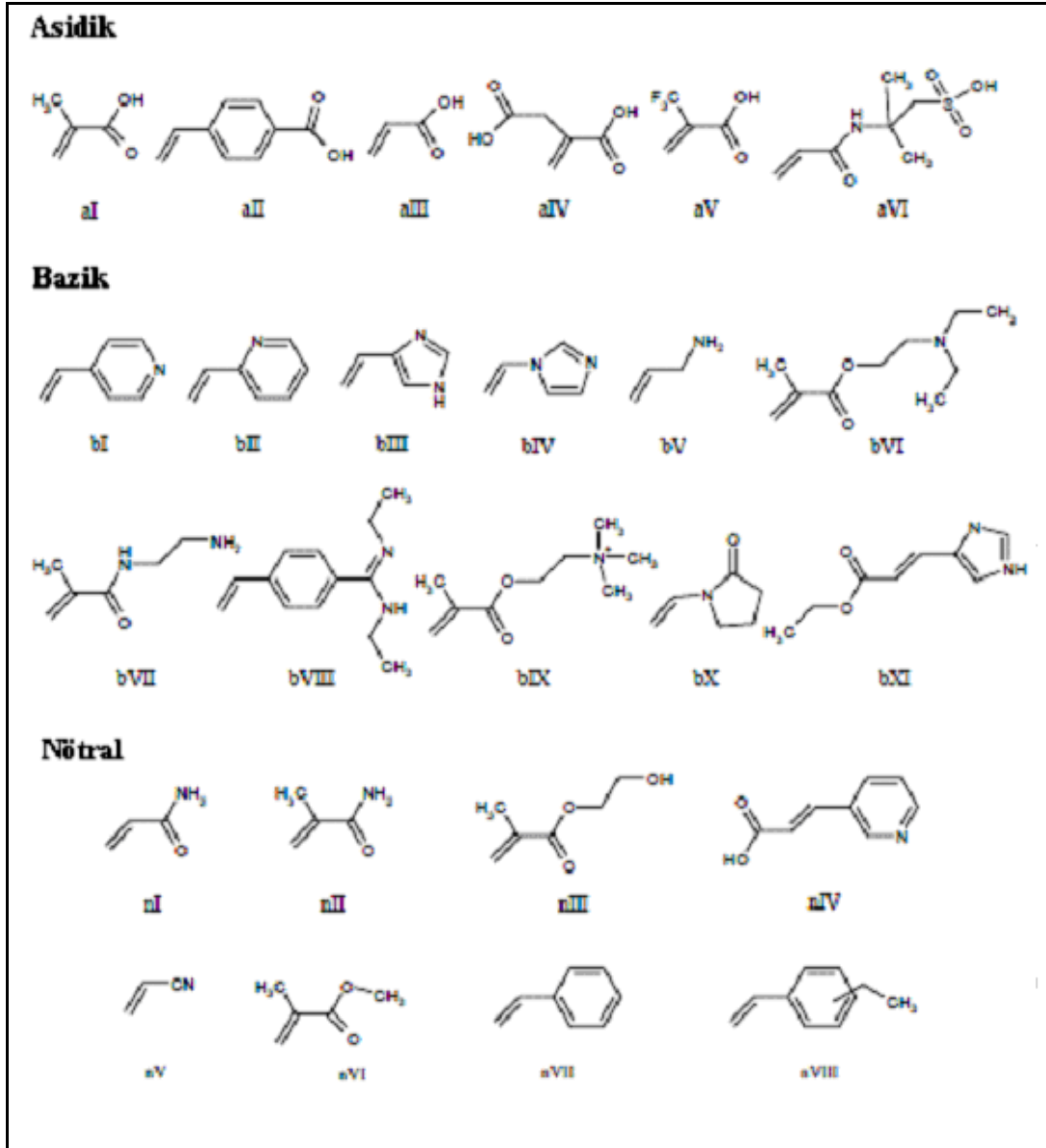
Bu uyum kompleks oluşumunu dolayısıyla da baskılamanın etkisini artırır. Birden fazla monomerin bir arada kullanıldığı durumlarda, monomerlerin reaktiflik oranlarının kopolimerleşmeyi desteklediğinden emin olmak gerekir. Molekül baskılamada kullanılan tipik fonksiyonel monomerler karboksilik asitler, sülfonik asitler ve heteroaromatik bazlardır [Daştan M., 2006].

Eğer hedef asidik grup taşıyorsa, seçilen monomerin bazik grup taşımasına dikkat edilir. Örneğin; karboksilik asit grubu taşıyan hedef molekülün baskılanması için monomer olarak özellikle vinilpiridin tercih edilmektedir. Bunun aksine metakrilik asit, bazik grup

taşıyan hedef moleküllerin baskılanması için sıklıkla kullanılan fonksiyonel monomerdır. Genellikle molekül baskılama çalışmalarında tek fonksiyonel monomer seçilmesine rağmen iki ya da daha fazla fonksiyonel monomerin aynı anda kullanımı da tanıma kapasitesinin geliştirilmesi için kullanılmaktadır. İki ya da daha fazla fonksiyonel monomerin bir arada kullanıldığı çalışmalarda, monomer-monomer etkileşimini minimuma indirmek için akrilamid ve poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) gibi nötral fonksiyonel monomerler kullanılmaktadır.

Monomerler, asidik, bazik, nötral, metallerle şelat oluşturabilen ve sıral monomerler olmak üzere beş grupta incelenebilir. Metakrilik asit ve akrilik asit, hidrojen alıcı ve hidrojen verici gibi karakteristik özelliği olan ve fonksiyonel grup içeren hedef molekülle iyi bir bağlanma bölgesi oluşturduğu için molekül baskılama tekniğinde sıklıkla tercih edilmektedir. Sıral bileşiklerin ayrılması için baskılama tekniği ile sabit fazların hazırlanmasında sıral monomerler kullanılmaktadır [Denizli A., 2004].

Kovalent baskılamada, hedef molekül vinil gruplarına kovalent olarak bağlanır. Akrilik asit amitleri ve esterleri ya da MAc en sık kullanılan monomerlerdir. Kovalent olmayan baskılamada, uygun fonksiyonel gruplara bağlı vinil monomerleri kullanılır [Andaç M., 2007].



Şekil 4.10. Kovalent olmayan baskılamada en yaygın kullanılan monomerler: **Asidik**; **aI**: Metakrilik asit (MAc), **aII**: p-vinilbenzoik asit, **aIII**: Akrilik asit (AAc), **aIV**: İtakonik asit (IAc), **aV**: 2-(triflorometil) akrilik asit (TFMAA), **aVI**: Akrilamido-(2-metil)-propan sülfonik asit (AMPSA). **Bazik**; **bI**: 4-vinilpiridin (4-VP), **bII**: 2-vinilpiridin (2-VP), **bIII**: 4-(5)-vinilimidazol, **bIV**: 1-vinilimidazol, **bV**: Allilamin, **bVI**: N,N-dietil aminoetil metakrilamit (DEAEM), **bVII**: N-(2-aminetil)-metakrilamit, **bVIII**: N,N-dietil-4-stirilamidin, **bIX**: N,N,N,-trimetil aminoetilmetakrilat, **bX**: N-vinilpirolidon (NVP), **bXI**: Ürokanik etil ester. **Nötral**; **nI**: Akrilamit (AAm), **nII**: Metakrilamit, **nIII**: 2-hidroksietil metakrilat (2-HEMA), **nIV**: trans-3-(3-piridil)-akrilik asit, **nV**: Akrilonitril (AN), **nVI**: Metil metakrilat (MMA), **nVII**: Stiren (Sty), **nVIII**: Etilstiren [Cormack P.A.G., 2004].

### 4. 8. 3. Çapraz Bağlayıcılar

Molekül baskılama tekniğinde EGDMA ve DVB en sık kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Bu çapraz bağlayıcıların baskılamadaki temel görevi, hedef molekül çevresinde sabit bir yapı ya da başka bir deyişle örgü yapı oluşturmaktır. Ayrıca baskılanmış polimerlerin çözücülerde çözünmesini engellemektir.

Baskılanmış polimerde çapraz bağlayıcı üç önemli fonksiyonu gerçekleştirir:

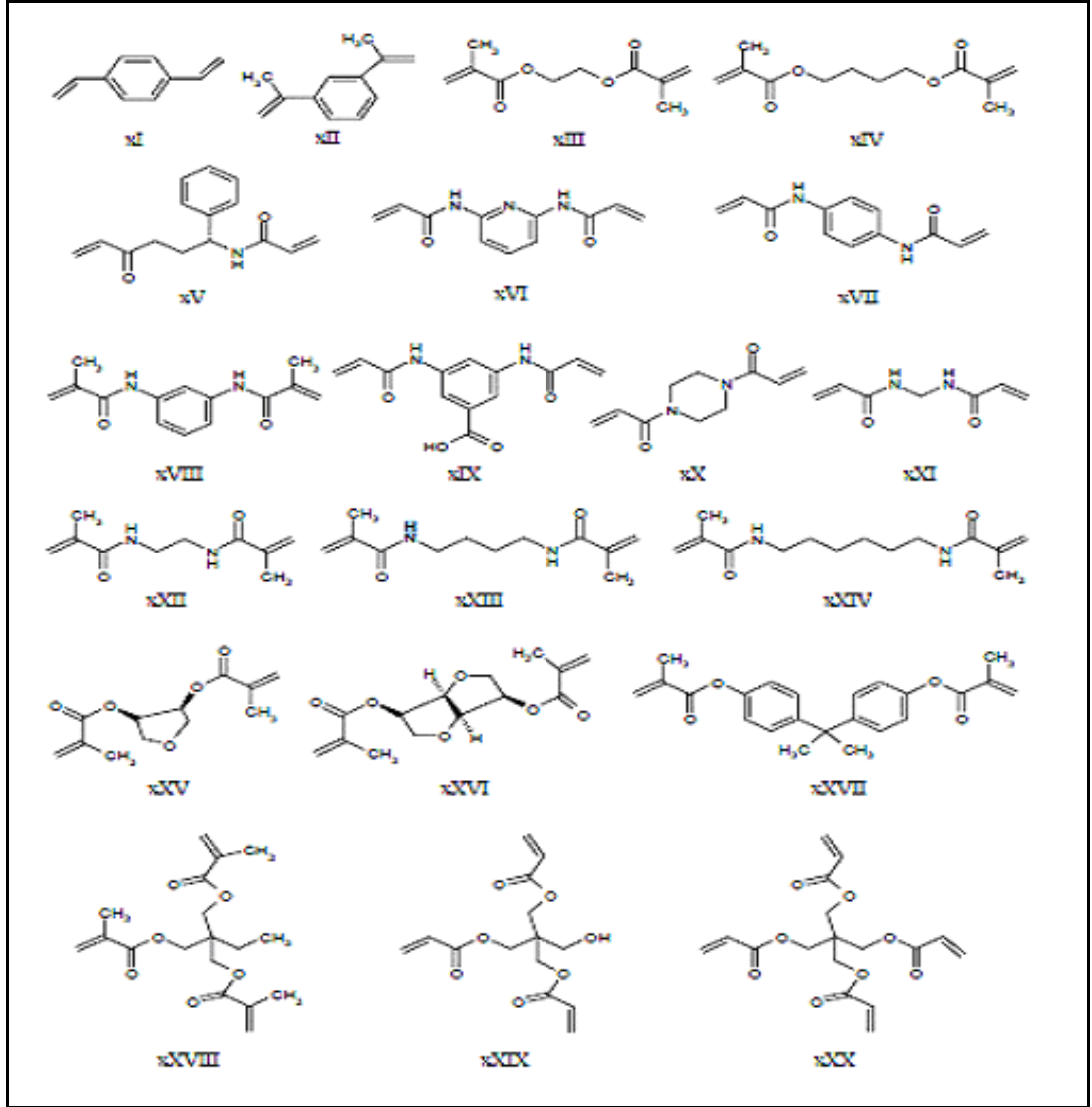
1. Çapraz bağlayıcı polimer matrisin biçimini kontrol altına almada önemlidir. Buna bağlı olarak polimer, jel formunda, makro gözenekli ya da mikro jel pudra şeklinde olabilir.
2. Baskılanmış bağlanma bölgelerinin kararlı kalmasına yardım etmektedir.
3. Polimer matrisin mekanik kararlılığını sağlamaktadır.

Baskılanmış polimerlerin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı ve çeşidi seçiciliği büyük ölçüde etkiler. Polimerleşmede 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 [Denizli A., 2004].

Molekül baskılama işlemlerinde genellikle yüksek oranlı çapraz bağlayıcı, makro gözenekli ve mekanik dayanıklılığı yüksek malzemeler elde edilmesi bakımından da tercih edilir. Bu nedenle MIP'ler genelde en az %80'in üzerinde çapraz bağlayıcı içerirler.

Birden fazla monomerin kullanıldığı durumlarda yukarıdaki özellikleri sağlayabilmek için çapraz bağlayıcının reaktivite oranı ile monomerlerin reaktivite oranı birbiriyle uyumlu olmalıdır. Yani etkin bir baskılama işlemi için, çapraz bağlayıcılarla fonksiyonel monomerler uyum içinde olmalıdır. Aksi takdirde fonksiyonel monomerden ya da çapraz bağlayıcıdan biri polimerleşme sırasında baskın çıkar ve kopolimerleşme gerçekleşmez. Başarılı bir çapraz bağlayıcının gelişigüzel kopolimerleşmesinin gerçekleşmesine, fonksiyonel uçların oluşmasına ve düzenli bir şekilde polimerik yapı içinde dağılmasına olanak sağlaması gerekir [Daştan M., 2006].

Çapraz bağlayıcı ajanın fonksiyonel monomere oranı da önemlidir. Eğer mol oranları çok küçükse, hedef moleküllerin bağlanma bölgeleri birbirlerine çok yaklaşır. Hedef molekülün bağlanma bölgeleri komşu bölgeler tarafından kapatılır ve etkin bir sonuç elde edilemez. Çok büyük mol oranlarında da, çapraz bağlayıcılar fonksiyonel monomerlerle ya da hedef molekülle kovalent olmayan etkileşimler göstermesi sonucu baskılamanın etkinliği yine azalmaktadır [Andaç M., 2007].



Şekil 4.11. Molekül baskılamada en yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılar: **XI**: p-divinilbenzen (DVB), **XII**: 1,3-diizopropenil benzen (DIP), **XIII**: Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), **xIV**: Tetrametilen dimetakrilat (TDMA), **XV**: N,O-bisakriloil-l-fenilalaninol, **XVI**: 2,6-bisakriloilamitopiridin, **XVII**: 1,4-fenilen diakrilamit, **XVIII**: N,N-1,3-fenilenbis (2 metil-2-propenamit) (PDBMP), **XIX**: 3,5-bisakrilamidobenzoik asit, **XX**: 1,4-diakriloil piperazin (DAP), **XXI**: N,N-metilen bisakrilamit (MDAA), **XXII**: N,N-etilen bismetakrilamit, **XXIII**: N,N-tetrametilenbismetakrilamit, **XXIV**: N,N-hekzametilen bismetakrilamit, **XXV**: Anhidroeritritol dimetakrilat, **XXVI**: 1,4;3,6-dianhidro-d-sorbitol 2,5-dimetakrilat, **XXVII**: izopropilenbis (1,4-fenilen) dimetakrilat, **XXVIII**: Trimetil propan trimetakrilat (TRIM), **XXIX**: Pentaeritritol triakrilat (PETRA), **XXX**: Pentaeritritol tetraakrilat (PETEA) [Cormack, P.A.G. ve Elorza, A.Z., 2004].

#### 4. 8. 4. Çözücüler

MIP'lerde çözücüler; hedef molekül, fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve tüm bileşenlerin tek bir fazda bir araya gelmesini sağlaması nedeniyle önemli bir parametredir. Bunun yanı sıra gözenek oluşumunu gerçekleştirecek makro gözenekli yapılar elde edilmesini sağlaması da bir diğer önemli fonksiyonudur. Bu nedenle çözücü kelimesi yerine sıklıkla porojen kelimesi de kullanılır. Polimerleşme esnasında, çözücü molekülleri polimer yapı içinde dağılır ve polimerleşme sonrasında çözücünün uzaklaşmasıyla polimer yapıda gözenekler oluşur. Makro gözenekli polimerik yapı hazırlanırken, porojenin özellikleri, polimerin morfolojisinin ve toplam gözenek hacminin kontrol edilmesinde kullanılabilir. Termodinamik açıdan iyi özelliklere sahip çözücüler kullanılması, düzgün gözenek oluşumu ve yüksek spesifik yüzey alanı oluşumunu sağlarken, termodinamik açıdan zayıf çözücüler düzensiz gözenek oluşumuna ve düşük spesifik yüzey alanı oluşumuna neden olur. Çözücü hacminin artırılması, gözenek hacminin de artırılmasını sağlar. Oluşan gözenekler, hedef molekülün yapıdan uzaklaştırılmasında ve tekrar spesifik bağlanmayı sağlamada önemli ölçüde etkindirler.

Molekül baskılama tekniğinde çözücülerin seçimi, baskılama yönteminin türüne bağlıdır. Kovalent baskılamada, baskılama işleminde kullanılan bileşenleri iyi bir şekilde çözdüğü müddetçe birçok çözücü kullanılabilir. Kovalent olmayan baskılamada ise çözücü, hedef ve fonksiyonel monomer arasındaki etkileşim, kompleks oluşumunda kritik bir rol oynar.

Çözücünün bu oluşumu desteklemesi ve dolayısıyla baskılamanın etkisini arttırıcı rol oynaması beklenir. En iyi çözücüler; toluen ve diklorometan gibi dielektrik sabiti düşük olan çözücülerdir. Polar çözücünün kullanımı, hedef molekül ile fonksiyonel monomer arasında oluşacak etkileşim kuvvetlerini azaltacak, bu da tanıma kapasitesini düşürecektir. Diğer yandan hazırlanan polimerin ortalama gözenek çapı da çözücü tipine bağlıdır. Örneğin, asetonitril oldukça polar bir çözücüdür ve dielektrik sabiti  $\epsilon=36$ 'dır. Bu nedenle, asetonitril varlığında kloroformda ( $\epsilon=5$ ) daha makro gözenekli polimerler oluşur. Yüzey alanı ve makro gözenekliliğin azalması, tanıma bölgelerine erişimim azaltacağından molekül tanımının azalmasına neden olacaktır [Daştan M., 2006].

Kloroform, birçok monomer ve hedef molekülü rahatlıkla çözebildiğinden yaygın kullanılan çözücülerden birisidir. Ticari kloroformda depolama süresince fosgen oluşumundan kurtulmak için çözücü etanolle stabilize edilir. Bu işlem, hedef molekül ve monomer arasında hidrojen bağı oluşumunu engellediği için çoğu molekül baskılama işlemi

(özellikle kovalent olmayan baskılama) için kloroformun uygun bir çözücü olmamasına sebep olur. Bunun için kloroform kullanılmadan önce damıtılmalıdır.

Gözenek yapıcı çözücüler, makro gözenekli polimerler olarak bilinen MIP'lerin gözenekli yapısının oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Bu çözücüler, özellikle MIP'in performansını ve polimerin biçimini doğrudan olarak etkilemektedir. MIP'lerin hazırlanmasında kullanılan gözenek yapıcı çözücülerin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Birincisi, hedef 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 MIP'lerin hazırlanmasında protosuz, apolar ve çok düşük  $\epsilon$  olan çözücüler (toluen, diklorometan gibi) tercih edilmelidir.

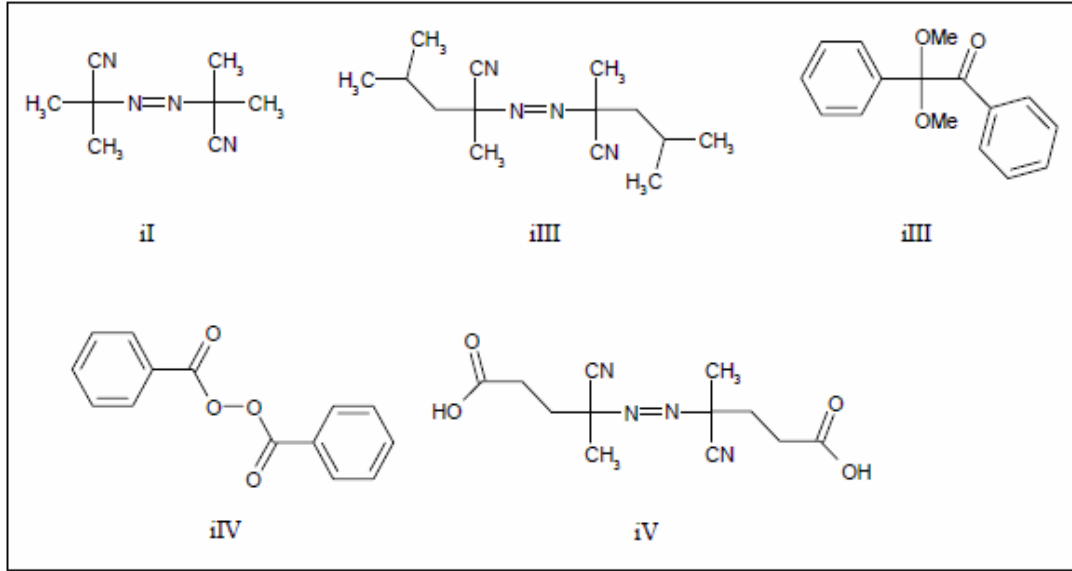
Polimerde gözenek oluşturucu çözücünün miktarının artması, gözenek hacmini artırır. Çözücüler, polimerleşme ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlar. Bağlanan hedef molekülün polimerden salınmasını da yapının gözenekliliği sağlar. Polimerleşme sırasında tepkime sıcaklığı, bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olur. Çözücülerin bir diğer rolü de polimerleşme sırasında tepkime ısını eşit olarak yaymaktır.

#### **4. 8. 5. Başlatıcılar**

Temel olarak her tür başlatıcı, molekül baskılama işlemlerinde kullanılabilir. Ancak polimerleşme sisteminin özellikleri gibi çeşitli kısıtlamalar başlatıcı seçiminde önemli rol oynar. Örneğin, hedef molekül fotokimyasal ya da termal olarak kararsız ise bu tip başlatıcıların kullanılması uygun olmayacaktır. Hedef ile fonksiyonel monomer arasındaki etkileşimin hidrojen bağı ile sağlandığı durumlarda düşük polimerleşme sıcaklığı tercih edileceğinden düşük sıcaklıklarda kullanılabilecek fotokimyasal başlatıcılar seçilmelidir [Daştan M., 2006].

Farklı kimyasal özelliklere sahip birçok kimyasal başlatıcı, serbest radikal polimerleşmesinde radikalik kaynak olarak kullanılmaktadır. Başlatıcılar, monomerlere göre oldukça az miktarlarda (yaklaşık olarak %1) kullanılırlar. Radikalik polimerleşme, radikal başlatıcıların ısı bozunmasıyla başlatılabilir. Isıl olarak bozunmalarda genellikle AIBN ya da ADVN kullanılır. Monomer ile hedef molekül arasındaki etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkılamaz. Bu koşullarda, ısı bozunma yerine UV

bozunma tercih edilmektedir. Polimerleşme esnasında en çok tercih edilen başlatıcıların kimyasal yapıları Şekil 4.12’de verilmiştir [Denizli A., 2004].



Şekil 4.12. Molekül baskılamada en yaygın kullanılan başlatıcılar: **i**:  $\alpha$ - $\alpha'$ -azoizobutironitril (AIBN), **ii**: azobisdimetilvaleronitril (ADVN), **iii**: Dimetilasetal benzil, **iv**: Benzoil peroksit (BPO), **v**: 4,4 –azo (4-siyanovalerik asit) [Cormack P.A.G., 2004].



## MIP'LERİN UYGULAMA ALANLARI VE GÜNCEL ÇALIŞMALAR

MIP'lerin doğal reseptörlere benzer bir ilgi ve seçicilik göstermelerine karşılık değişik ortam koşullarına karşı (örneğin; pH ve sıcaklık) daha kararlı olmaları nedeniyle en temel uygulama alanı ayırma işlemleridir. MIP'lerin, baskılanan hedef molekülü, ona çok benzer birçok molekül arasından (hatta bazı moleküllerin L ve D formlarının ayrılması gibi) tanıyabilme özelliklerinden dolayı, MIP'ler pek çok ayırma ve saflaştırma işlemi açısından oldukça ilgi çekicidirler. Naproxen, TİmoioI gibi ilaçların ayırma işlemleri, ilaçlarda molekülün tek bir formunun kullanılması gerektiğinden, MIP bunlar için en önemli ayırma işlemlerinden biri olup, baskılanmış polimerler kullanılarak yapılan ayırma işlemlerinde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiş durumdadır.

MIP'lerle ilgili en ilgi çekici gelişmelerin yaşandığı bir başka uygulama alanında ise, bu yapılar biyo algılayıcı ve enzimler ya da antikorlar gibi belirli molekülleri tanıma özelliği taşıyan yapılar kullanarak, çeşitli moleküllere karşı özgül olarak elde edilen tepkilerin uygun cihazlar yardımıyla (transducerlar) fiziksel ve ölçülebilir verilere dönüştürülmesini sağlayan düzeneklerdir.

Biyo-algılayıcılar, günümüzde çeşitli tanı kitlerinde sıklıkla kullanılmaktalar. Bunlar içerisinde en yaygın kullanılanlardan bir grup, kan şekerini, yani kandaki glukoz miktarını ölçen cihazlardır. Bu sistemde biyo algılayıcı, içerdiği tanıma elemanı aracılığıyla glukozla etkileşime girer. Bu etkileşimlerle elde edilen tepkiler, daha sonra uygun cihazlar yardımıyla ölçülebilir, fiziksel tepkilere dönüştürülür ve biz de sonuç olarak kanımızdaki glukoz miktarını sayısal bir değer olarak elde olarak kullanılabiliriz. Bu cihazlarda baskılanmış polimerlerin kullanılması hâlâ doğal yapıların yerini tümüyle almasa da, polimerler gösterdikleri kararlılık ile oldukça ilgi çekici bir seçenek oluştururlar. Daha önce de söz edildiği gibi, polimerlerin doğal yapılara göre gösterdikleri kararlılığın yanı sıra doğal yapılardan daha ucuz olmaları da avantajları arasındadır. Buna ek olarak polimerler, doğal almacı elde etmenin çok zor ya da mümkün olmadığı durumlarda yarar sağlarlar. Tüm bunların yanı sıra baskılanmış polimerlerin elde edilme maliyeti, doğal antikor ve reseptörlerden düşüktür ve poliklonal antikor elde etmek için hayvan gereksinimini ortadan kaldırır.

Molekül baskılamanın temel uygulama alanları, yukarıda sayılanlardır. Ancak, baskılanmış polimerler başka alanlara da uygulanabilirler. Örneğin, baskılanmış polimerlerin su arıtımında, su içerisindeki istenmeyen molekülleri tutucu bir eleman olarak kullanılması mümkündür. Baskılanmış polimerler, çeşitli savunma sistemlerinde de kimyasal ve biyolojik silah tehdidine karşı kullanılabilirler. Bu sistemlerde polimerlerin tanıma özelliğinden yararlanılarak kimyasal ya da biyolojik silah moleküllerinin polimer tarafından tespit edilmesi sağlanabilir ve erken uyarı sistemleri geliştirilebilir.

MIP'lerin son yıllarda hızla gelişen bir diğer uygulama alanı da hidrojellerdir. Hidrojeller büyük ölçüde sıvı tutma özelliğine sahip, düşük çapraz bağlı ağ benzeri yapılar olup ilaç salım sistemleri, kontakt lensler gibi değişik uygulama alanlarına sahiptirler. Ancak hidrojellerde molekül baskılama yapılması, farklı bir yöntem gerektirir; çünkü bu yapıların kararlı olmaması, esnek yapılar olması gerekir. Bu nedenle, molekül baskılamayla hidrojellerde şu an için, diğer polimerlerde olduğu gibi etkin bir tanıma elde edilebilmiş değildir. Ancak hidrojellerle yapılan molekül baskılama çalışmaları, molekül baskılamanın, hidrojellerin ilaç yükleme ve salım davranışı üzerinde olumlu gelişmeler sağladığını göstermektedir.

MIP'ler, farmakolojik, analitik ve biyolojik seçici molekül tanıma alanlarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Sıvı kromatografi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde MIP'lerin kullanımına yönelik çalışmalar sürekli artmaktadır. MIP'lerin bir diğer uygulama alanı ise sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanımlarıdır.

MIP'ler, antibadilerden daha büyük, rijiditeleri daha yüksek ve çözünürlükleri çoğu zaman az olmasına karşılık, doğal reseptör olan moleküllerin oldukça önemli bir özelliğini taşımaktadırlar; o da hedef moleküle özellikli bağlanma yeteneğidir.

MIP'ler immunodifüzyon, immunoelektroforez ya da doku immuno floresansı gibi bazı alanlarda suda çözünebilir antibadilerle rekabet edemez, buna karşın immobilize antibadilere dayalı immunoaffinite kromatografisi, immunoassay ve immunosensörler gibi tekniklerde oldukça önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkarlar [Büyüktiryaki S., 2008].

MIP'ler hem organik hem de sulu çözeltilerde gösterdikleri yüksek seçicilik, kararlılık ve tamamlayıcılık özellikleri nedeniyle MIP'lerin katı faz ekstraksiyonu ile örnek deriştirme ve saflaştırmada kullanımları da oldukça etkin olmaktadır. Rutin analizler, genellikle iyon-değişim ya da hidrofobik reçineler gibi bilinen adsorbentlerle, katı-faz ya da çözücü-faz ekstraksiyon basamakları içerirler. İşte bu işlemlerde kullanılan adsorbentlerin yerini MIPler almaya başlamıştır. Kan serumu, idrar gibi kompleks örneklerden bir çok bileşiğin

ekstraksiyonu bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Örneğin analizezik bir ilaç olan sameridin, kan plazmasından 20 nM seviyesinde ekstrakte edilmiş ve gaz kromatografisiyle tayin edilmiştir. Bu yolla elde edilen kromatogramlar, standart sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduyla elde edilenlerden çok daha temiz ve açık olmaktadır [Büyüktiryaki S., 2008].

MIP'lerin çok sayıdaki muhtemel kullanım alanından biri de istenmeyen maddelerin kandan uzaklaştırılmasıdır. Sorun olan maddelerin baskıları tüplere doldurulmuş plastik üzerine işlenmiştir. Sözelimi böbrek hastasının kanı vücut dışına alınıp bir kolondan geçirilerek zararlı maddelerden arındırılabilir. Hastanın kanı kolondan geçerken, kolondaki küreler seçilen maddeyi tutacak ve temizlenen kan tekrar hastaya verilecektir. Bu tür bir tedavi teorik olarak sürekli tekrarlanan hemodiyalize gereksinimi azaltacaktır. İstenmeyen maddeyle dolan kolon daha sonra yenisiyle değiştirilebilir. Baskılanmış araçlar istenmeyen maddelerin, sindirim sistemi gibi, vücudun diğer bölgelerinden uzaklaştırılmasında da kullanılabilirler. Örneğin, kolesterol baskılanmış polimerler, kandan kolesterol uzaklaştırılması için kullanılabilirler.

MIP'ler daha saf ilaç elde etmek için ilaç endüstrisinde de kullanılabilir. Bu tür bir saflık, özellikle ilaç molekülünün, birisi yararlı diğeri zararlı özellikte birbirinin ay ayna görüntüsü iki şekli olduğunda önemlidir. Thalidomide bu duruma klasik bir örnektir. İlacın yararlı şeklinin yanında zararlı bir şeklinin de bulunduğu fark edilene kadar, her iki şekli de içeren ilaçlar 1950 ve 1960'larda tedavi amacıyla kadınlara verilmiştir. Trajik olarak, gebelik süresince kadınların bu ilacı alması sonucu muhtemelen 10.000 bebek ciddi özürlerle dünyaya gelmiştir. İlaç üreticileri genellikle birbirinin ayna görüntüsü molekülleri ayrı olarak sentezlerler. Ancak üretim yöntemleri az da olsa istenmeyen molekül üretimiyle sonuçlanır. Tipik ticari yöntemlerle karşılaştırıldığında, MIP'lere dayalı yöntemler istenmeyen molekülleri teşhis etmek ve uzaklaştırmak için daha etkindir. Çünkü her bir şekil sadece kendisine uygun boşluğa oturacaktır.

MIP'lerin bu becerileri sayesinde, terör ve bilinmeyen hastalıklar konusunda toksin ve patojenlerin (hastalık yapıcı ajanlar) teşhisinde sensör bileşenlerin geliştirilmesinde çalışılmaktadır. MIP'lerin teşhisinde denedikleri zararlı bileşikler arasında, bir bitki öldürücü olan atrazin bulunmaktadır. Ayrıca plastik oyuklar biyoterör silahı olarak kullanılan sinir gazı Sarin'i de tanımlamıştır (1990'ların ortasında Sarin gazı Japonya'da iki kez terör saldırısında kullanılmış ve bu gaz 19 kişinin ölümüne ve binlerce insanın zehirlenmesine neden olmuştur).

MIP'ler ayrıca 2001 yılında ABD'de bazı memurlara ve medya çalışanlarına gönderilen mektuplara konulmuş ünlü antraks sporlarını teşhis etmek için de kullanılmıştır.

Daha da çarpıcı olan, çeşitli tip molekül baskılanmış polimerlerle donatılmış sensör birimiyle belirli bir örnekte tek seferde birkaç bileşiğin tayini yapılabilir. Bu tür çok işlevli sensör, bir elektronik çip üzerine yerleştirildiğinde, hedef maddelerden biri teşhis edildiğinde alıcıya ortamda bulunduğuyla ilişkin bir sinyal gönderecektir. Böylece çok sayıda MIP'lere sahip ayrı bölme istenmeyen maddeleri uzaklaştırmayacaktır. Kamu ve endüstri bu anlamda, göllerin, dere ve toprakların temizlenmesi için MIP'lere artan bir ilgi gösteriyor. Ne var ki, günümüzde sensörler bu teşhis işini biyolojik moleküllerle yapmalarına karşın bazı durumlarda laboratuvar koşullarından daha sert koşullarda çalışabilecek kadar dayanıklı olmamaktadırlar.

MIP uygulamalarının bir kısmı belirli bir boşluğa uyan mikroorganizma ya da moleküllerin yakalanmasına dayalıyken, antikorlar gibi diğer uygulamaları doğal bir molekülü taklit eden plastik yapıların oluşturulmasına dayanır. Vücudun bağışıklık sistemi, bir şekilde vücuda giren virüs ya da bakteri gibi yabancı organizmalara ait özel yapıları ya da antijenleri algıladığında, doğal olarak antikorları üretir. Antikor molekülleri çok yüksek özgüllüğe sahiptirler ve pek çok molekül arasından, bir anahtarın kilide uyması gibi sadece bir tanesini tanıyabilirler. Bu nedenle, teşhis kitlerinde araştırmacılar bunlardan fazlasıyla faydalanmıştır. Örneğin, kanla etkileştirildiğinde, bazı antikorlar eğer ortamda bakteri bulunuyorsa bunlara bağlanacak ve o kişinin enfekte olduğunu gösterecektir. Bazı antikorlar kanda çeşitli proteinlerin miktarını belirlemek için de kullanılabilir. Teşhis kitleri için gerekli olan antikorlar, yabancı proteinler ya da maddeler keçi ya da bir başka hayvana enjekte edilir. Daha sonra bunlara karşı oluşan antikorlar kandan saflaştırılarak temin edilirler. Ancak antikorların uzun ömürlü taklitleri, özgül bir antijen plastikle kalıplanarak da yapılabilir. Sonuç olarak elde edilen molekül baskılanmış polimerler, ilgili antikorla hemen hemen eşdeğer antijen bağlama bölgesine sahip olacaktır. Bu tür "plastibadiler" potansiyel olarak pek çok testte antikorların yerini alabilir. Dolayısıyla hayvanlara olan gereksinim azaltılabilir.

MIP'ler, uzun süreli etkiye sahip olduklarından endüstriyel enzimlere alternatif olarak da kullanılabilirler.

Yukarıdaki bilgilerden de anlaşılacağı gibi molekül baskılama konusu oldukça ilgi çekici ve gelecekte önemli gelişmelerin yaşanacağı bir konudur. Belki de bu yöntemin geliştirilmesiyle, çok daha iyi tanıma özelliklerine sahip yapılar elde edilebilecek ve şu an aklımıza gelmeyen birçok işlevin gerçekleştirilmesi mümkün olabilecektir [BTD, 2004].

Molekül baskılama,

1. Sıvı kromatografisi,
2. Katı faz ekstraksiyonu,
3. Kapiler elektroforez,
4. Kapiler elektrokromatografisi,
5. Kimyasal sensörlerde kullanılmaktadırlar [Daştan M., 2006].

### **5. 1. Sıvı Kromatografisi (LC)**

Molekül baskılanmış polimerlerde hedef molekülün tanınmasında hidrofilik etkileşimler önemli rol oynamaktadır. Bunun için ayırmalarda genellikle organik mobil fazlar kullanılır.

Molekül baskılama tekniği,

1. Önemli kiral bileşiklerin ayrılmasında,
2. Proteinlerin, DNA ve RNA'nın, nükleotid bazların, amino asitlerin, peptidlerin, hormonların, steroidlerin (kolesterol, kortikosteroid, testosteron vb.) ayrılmasında,
3. İlaç aktif maddelerinin ayrılmasında,
4. Şekerlerin ayrılmasında,
5. Ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması ve ağır metal detoksifikasyonunda,
6. İlaçların katı faz saflaştırılmasında,
7. MIP'ler adsorbentlerde, ilaç tasarımı ve optik alanlarda önemli kiral bileşiklerin ayrılmasında da kullanılmaktadırlar.

### **5. 2. Kapiler Elektroforez (CE) ve Kapiler Elektrokromatografisi (CEC)**

CE ve CEC yöntemlerinde baskılanmış polimerlerle kaplanmış kapilerler kullanılarak, özellikle kiral bileşiklerin, aromatik amino asitlerin ve lokal anestetik maddelerin ayrılması gerçekleştirilmektedir. Bu elektroforetik teknikler LC yöntemi ile karşılaştırıldığında daha iyi kromatografik performans ve MIP'lerin hazırlanmasında daha az kalıbın kullanılması gerektirdiğinden daha avantajlı olarak görülmektedir.

### **5. 3. Afinite Esaslı Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)**

Afinite ortamı için MIP'lerin etkinliği, SPE uygulamalarıyla da sağlanmaktadır. Molekül baskılamaya dayalı SPE sorbentleri, iyi seçiciliklerinden dolayı kromatografide kullanımı gittikçe artan sorbentlerdir. Klinik, ilaç, biyokimyasal ve çevre analizlerinde birçok uygulaması olan bir yöntemdir. Özellikle ilaçların ve plazma, idrar ve doku

homojenatı gibi biyolojik matrislerdeki endojen bileşiklerin analizlerinde önem kazanmaktadır.

Ayrıca;

1. Katalitik aktiviteye sahip polimerler ya da yapay enzim olarak,
2. Biyolojik reseptörleri taklit eden yapılar olarak,
3. Biyolojik sensörler olarak,
4. Seçimli difüzyonu sağlamak üzere tasarlanmış membranların yapımında,
5. Ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması ve ağır metal detoksifikasyonunda kullanılmaktadır [Denizli A., 2004].

#### 5. 4. Ayırma İşlemleri

Molekül baskılama, ayırma malzemesinin önceden belirlenmiş bir seçicilğe sahip olmasını sağlayan basit ve açık bir yöntemdir. Bunun yanı sıra molekül baskılama, ayırma işlemlerinde hedeflenen moleküle özgü tepki verebilen moleküllerin olmadığı, eldesinin zor ya da pahalı olduğu, molekülün çok hassas olması nedeniyle uygulamanın kısıtlandığı durumlarda, ucuz, basit ve dayanıklı bir alternatif oluşturur. Özellikle ilaç sanayinde, üretilen ilaçlarda kullanılan molekülün saf olmasının yanı sıra tek bir optik formda bulunması da istenir. Rasemik karışımların kiral ayırma işlemleri MIP'lerle yoğun olarak çalışılmıştır ve geniş uygulama alanı bulmuştur. Naproxen, Timolol gibi farmosetik malzemelerin kiral ayırma işlemleri gerçekleştirilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bunların yanı sıra, geleneksel kolon kromatografisi ve diğer ayırma sistemlerinde de MIP'ler ile ilgili gelişmeler elde edilmiştir. MIP'lerin kullanıldığı bir diğer ilgi çekici yaklaşımda ince tabaka kromatografisidir. Bu konuda yapılan bir çalışmada, L-fenil alanin baskılanmış polimerik parçacıklar cam plakalar üzerine kaplanmış ve bu şekilde ince tabaka kromatografisi ile baskılanmış molekül ve onun optik antipodeu arasında tanıma gerçekleşmiştir.

Ayırma alanında bir başka gelişme de MIP'lerin kapiler elektroforezde kullanılmasıdır. Polimerler, direkt olarak kapilerler içinde antiparazit ilaç olan pentamidine baskılanmışlar ve kapiler elektroforez sisteminde kullanılmışlardır.

MIP'lerin karakterizasyon işlemlerinde genellikle; <sup>13</sup>C-NMR analizi, FT-IR analizi, SEM ve TEM analizleri, şişme çalışmaları, elementel analiz, raman analizi, IR analizi, NMR analizi, HPLC ve UV analizleri, AAS, AES ve ICP analizleri, yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyut analizi gibi pek çok spektroskopik işlem kullanılmaktadır.

Sonuç olarak molekül baskılama genel olarak en çok ayırma sistemlerinde, biyomedikal, çevresel işlemler ve gıda analizi gibi işlemlerde endüstriyel olarak uygulama alanı bulmuştur [Daştan M., 2006].

### 5. 5. Son Yıllarda Molekül Baskılama Tekniği

Literatürde az olmakla birlikte iyon baskılanmış polimerler ile ilgili önemli çalışmalar mevcuttur. Bijü ve arkadaşları, Garcia ve grubu, Kiaro ve arkadaşları, Daniel ve arkadaşları, Kuchen, Birlik ve grubu, Zeng ve arkadaşları, Ersöz ve çalışma gurubu, Chen ve grubu IIP'lerle ilgili çalışmalarında bu iyonları seçici olarak uzaklaştırma çalışması yapmışlardır. Bunlardan bazıları;

Metilda ve çalışma grubu, 5,7-diklorokinolin-8-ol ve fonksiyonel monomer olarak 4-vinilpiridin baskılayıcı olarak  $UO^{2+}$  iyonunu divinil benzen ile çapraz bağlamışlardır. Elde edilen iyon baskılanmış polimerde  $UO^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$ 'nın adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Baskılayıcı olarak  $UO^{2+}$  iyonu ile hazırlanmış iyon baskılanmış polimerin diğer metal iyonlarına kıyasla daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir

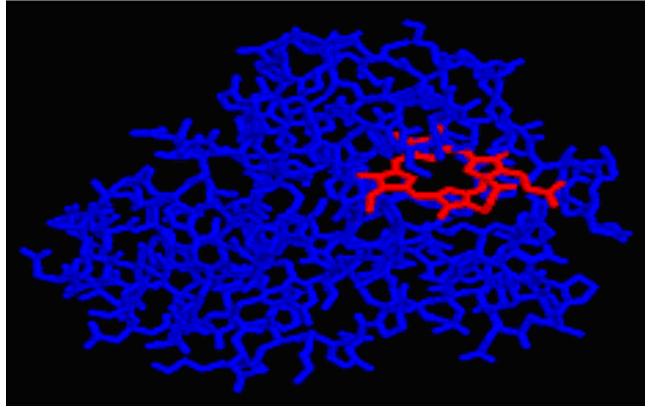
Büyükütyaki ve arkadaşları metal iyonlarının seçiciliğini ve adsorpsiyon kapasitesini oldukça arttırabilecek, metilciva baskılı polimerik mikroküre hazırlamak amacı ile 2-metakroil-(L)-amidosisstein ve metilciva klorürü belli derişimde etkileştirip etilen glikol dimetakrilat ile çapraz bağlamışlar ve metilciva baskılanmış mikro küreleri dispersiyon polimerleşme tekniği ile hazırlamışlardır. Elde edilen metilciva baskılanmış mikro kürelerin yapısını aydınlattıktan sonra adsorpsiyon-desorpsiyon, seçicilik, katı-faz ekstraksiyonu ve tekrar kullanılabilme özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları seçicilik çalışmasında baskılanmış mikro kürelerin baskılanmamış mikro kürelerle karşılaştırdıklarında  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarına karşı sırasıyla 20.83, 17.9, 20.9, 39.2 ve 114 kat daha seçici olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir.

Andaç ve arkadaşları çalışmalarında, iyon baskılı polimer sentezleyerek insan plazmasından yüksek dozdaki Cd(II) iyonlarının, seçicilik ile Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 32,5 mmol olarak bulunmuştur. Baskılı taneciklerin gerçel seçicilik katsayıları, Cd (II)/Pb(II), ve Cd(II)/Zn(II) için 7,8 ve baskısız polimerlerde 1683 kere daha büyük olduğunu saptamışlardır.

Dai ve arkadaşları ise; aminler ve sulfonik asitler gibi çok fonksiyonlu ligandları kullanarak, uranil iyonlarını uzaklaştırmak için mezoporoz adsorbanları hazırlamışlardır [İşler A. G., 2008].

Günümüzde baskılanmış polimerler temeline dayanan en etkin katalitik sistemlerde kovalent ve stokiyometrik kovalent olmayan etkileşimler kullanılmaktadır [Denizli A., 2004].

Türk araştırmacılar kalp krizi riskini belirleyen ve dünya genelinde kullanılan klasik testleri büyük oranda ucuzlatacak ve sonucu da hemen verecek yeni bir yöntem geliştirmiştir. Hacettepe Üniversitesi araştırmacılarının katıldığı çalışmada, molekül baskılama tekniğiyle miyoglobin proteinini kandan başarıyla belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Miyoglobin proteininde molekül baskılamanın gösterimi [www.teknoport.com.tr].

Hacettepe Üniversitesi'nden kimya ve tıp araştırmacıları, Türkiye'de her yıl 100 bin yeni vakanın örüldüğü hepatit hastalığından korunmak için yeni bir aşı yöntemi geliştirmiştir.

Yapılan çalışmada, molekül baskılama tekniği ile aşı için gereken koruyucu proteinler doğrudan kandan saflaştırılmıştır. Literatürde bir ilke imza atan bu çalışmayla, mevcutların aksine hepatite karşı anında direnç geliştiren aşuların üretim yolu açılmıştır.

Çalışma, Türkiye'de ABD kaynaklı milyonlarca dolarlık pazar payına sahip aşılarla olan dışa bağımlılığın ortadan kaldırılması için fırsat olarak gösterilmektedir. Prof. Dr. Adil Denizli, Hepatit B virüsü (HBV) ve bu virüse bağlı enfeksiyonların tüm dünyayı ilgilendiren bir sağlık sorunu olduğunu vurgulamaktadır.

Dünya nüfusunun yaklaşık %75'inin enfeksiyon riskinin yüksek olduğu bölgelerde yaşadığını, dünya genelinde iki milyardan fazla HBV enfeksiyonu ile 350 milyon kronik hastanın bulunduğu rapor edildiğini aktaran Denizli, Türkiye'de de yılda 100 bin yeni enfeksiyona rastlandığını bildirmiştir. Enfeksiyondan korunma yollarının başında



aşılmanın geldiğini vurgulayan Denizli, dünya genelinde kullanılan aşuların büyük oranının ABD kaynaklı olduğunu kaydetmiştir.

Günümüzde hepatit için kullanılan Rekombinant DNA aşuların her koşulda kullanılmadığını belirten Denizli, aşı uygulanan bazı kişilerde gerekli antikörlerin oluşmadığını ve bu nedenle de aşının tutmama ihtimalinin bulunduğunu kaydetmiştir. Denizli, aşuların 6 ayda 3 ayrı dozlama ile yapıldığına ve etkisi için 6 hafta beklemek gerektiğine de işaret etmiştir.

Özellikle enfeksiyon riskinin yüksek olduğu bölgelere yapılan ziyaretlerde, karaciğer nakil ameliyatlarında, doğum sırasında anneden kaynaklanabilecek hastalığın bulaşması ihtimalinde ve uzun dönemde tekrar enfeksiyon riskinin bulunduğu durumlarda hepatit B yüzey antibadisi (HBsAb) olarak adlandırılan koruyucu proteinlerin aşı olarak kullanıldığını bildiren Denizli, bu proteinin kaynağı olarak genetiği değiştirilmiş bitkilerin ya da hasta insan plazmalarının kullanıldığını söylemiştir.

HBsAb'lerin çok iyi saflaştırılması gerektiğine işaret eden Denizli, bu işlemler için mevcut sistemlerin hem maliyet hem de saflık açısından yeterli olmadığını belirtmiştir.

Denizli, HÜ'de başkanlığını yaptığı ve Dr. Lokman Uzun, Prof. Dr. Serhat Ünal ve Prof. Dr. Rıdvan Say'ın oluşturduğu ekibin, HBsAb saflaştırılması için hazırladığı molekül baskılanmış polimerleri doğrudan hasta plazmasından HBsAb antibadilerin saflaştırılması işlemini gerçekleştirerek literatürde bir ilke imza atmıştır.

Bu sistemlerin baskılanan hedef molekülü tanıma bölgelerine ve yüksek kararlılığa sahip olduklarını anlatan Denizli, bunların kuvvetli asit, kuvvetli baz ve organik çözücüler ile farklı sıcaklıklarda temas ettiklerinde bile molekülleri tanıma özelliklerini koruduklarını belirtmiştir.

Molekül baskılama sistemini kullanarak geliştirdikleri yöntemde, insan plazmasından gerekli saflaştırma işlemlerini mevcut yöntemlere göre çok daha iyi gerçekleştirdiklerini belirten Denizli, yeni yöntemleriyle ilgili şu bilgileri sunmuştur: "Hastalardaki Hepatit B yüzey antikörünü molekül baskılama tekniğiyle saf bir şekilde ayırmayı başardık. Hastanın plazmasından bu antikörleri izole ettik ve bunları daha sonraki basamak olan aşı yapımı için hazır hale getirdik. Çalışmamızda kullandığımız saflaştırma yönteminin günümüz yöntemlerine göre büyük avantajları bulunuyor. Bu yöntemde saflaştırma teknikleri tekrar tekrar kullanıldığından maliyet oldukça düşüyor. Hatta aşuların maliyetinin onda bir oranında azaltılması da mümkün hale geliyor".

Denizli, normal aşıların vücudun bağışıklık sistemini harekete geçirdiğini, bu nedenle de vücudun sanki hasta olmuş ve ardından da yenmiş gibi bir bağışıklık kazandığını anlatarak, “Günümüz aşılarında bağışıklık ömür boyu sürüyor ancak yeni yöntemle yapılan aşılarla koruma belli sürelerle ve anında etki edebilecek. Vücuda verilen yabancı bir madde vücudun savunmasını ve güvenliğini sağlayacak ve bir süre sonra vücuttan atılacak. Bunu ilaç gibi düşünebiliriz. Söz konusu çalışmanın sonuçlarıyla Türkiye’de yeni hepatit aşılarının üretilmesi için yeni bir kapı aralandı” demiştir.

Denizli ve ekibi, 2009 yılında hepatit teşhisinde kullanılan ithal testlere alternatif ve mevcut yöntemlere göre çok daha ucuz yeni bir yöntem geliştirmiştir [[www.guncel.net/saglik/genel/2009.02.26](http://www.guncel.net/saglik/genel/2009.02.26)].

MIP’lerin sentezi; yüksek seviyeli başarılarla molekül tanıma teorisi, kimyasal denge, termodinamik ve polimer kimyasında kimyasal olarak iyi anlaşılabilir bir kompleks arayışındadır.

Sonuç olarak MIP’lerin kimyasal, morfolojik ve molekül tanıma özellikleri giderek daha çok güçlü analitiksel teknolojilerin bir dizi tamamlayıcısı olarak uygun olarak karakterize edilmektedir [Cormack P.A.G., 2004].

MIP’lerin sahip oldukları, geniş kullanım alanı ve potansiyel uygulamaları nedeniyle değişik polimer özelliklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Seçicilik, kapasite, örneğin kullanılacağı ortam ihtiyaç duyulan özelliklerin bazılarıdır. Bu talep, MIP’lerin sentezinde değişik yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. MIP’ler; yığın, süspansiyon, çöktürme, emülsiyon, çekirdek kabuk (core-shell), film sentezi, aerosol polimerleşmesi, iki basamaklı şişme (two step swelling) ve silika parçacıkları yüzeyinde polimerleşme gibi değişik yöntemlerle sentezlenmişlerdir. Her bir yöntem, sentez esnasında farklı parametrelerin kontrol edilmesini gerektirir ve birbirinden farklı özelliklere sahip polimerler elde edilir.

Kronolojik olarak ilk kullanılan yöntem yığın polimerleşmesidir. Bu yöntem basitliği nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir. Yığın polimerleşmesinde genellikle organik çözücüler kullanılır ve tüm bileşenler (hedef molekül, monomer, çözücü ve başlatıcı) karıştırılarak polimerleştirilir. Sonuç olarak polimerik bir blok yapı elde edilir. Bu yöntemin dezavantajı elde edilen polimer üzerindeki merkezlerin büyük kısmının öğütme sırasında bozulmasıdır. Diğer bir dezavantaj da özellikle UV ile başlatılan tepkimelerde polimerleşme sırasında kontrolün zor oluşu nedeniyle polimerik matristeki heterojenliklerdir [İşler A. G., 2008].

## IIP ve NIP'LERİN KARAKTERİZASYONU

IIP'lerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları, spektroskopik, yüzey ve ısısal analiz yöntemleridir. Bu çalışmada da bu üç yöntem ile polimerlerin karakterizasyonuna ağırlık verilmiştir.

### 6. 1. Spektroskopik Özellikler

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül ya da iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan ya da yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Her atom, molekül ya da iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Ayrıca, bir örneğin manyetik alana yerleştirilmesi ile oluşan enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin ölçülmesi de bazı spektroskopik yöntemlerin temel ilkesidir [Bektaş S., 1997].

#### 6. 1. 1. İnfrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (IR)

Elektromanyetik spektrumun IR bölgesi, ışının  $12800$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılı ya da  $0,78$  ile  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boylu kısmını kapsar. Yani IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Moleküler maddeler için IR absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; moleküllerin bir titreşim ya da dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayılarak açıklanabilir. Çağdaş bir IR spektrometri her tip moleküler türün nitel ve nicel belirlenmelerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. FTIR ile hız, güvenilirlik ve kullanım kolaylıkları sağlanmıştır [Skoog vd., 1998].

#### 6. 1. 1. 1. Fourier Dönüşümlü Spektrometreler (FT-IR)

İnfrared bölge için iki çeşit çok amaçlı cihaz tanımlanmıştır. Birinde kodlama, kaynaktan gelen ışını, ışın yolu uzunluğu girişim deseni vermek üzere periyodik olarak değişebilen iki ayrı ışın demetine ayırarak yapılır. Bundan sonra verilerin işlenmesinde Fourier dönüşümü kullanılır. İkinci tip cihaz, spektral verileri kodlamak için

monokromatörün odak düzleminde hareketli bir maske kullanan ve dispersif bir cihaz olan Hadamard dönüşümlü spektrometredir.

FT-IR cihazı organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR spektrumu organik maddelerin yapısı ile ilgili doğrudan bilgiler sağlar. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler, endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların ya da katkı maddelerinin varlığı IR spektrumları ile kolayca anlaşılabilir. Cam IR ışını kuvvetli olarak absorpladığından deneyler için KBr, AgCl, NaCl ya da CaF<sub>2</sub>'den yapılmış kaplar ya da prizmalar kullanılır. Katı maddeler KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek, nujol ya da çözültide IR spektrumu alınır. Çözücü olarak yalnızca CCl<sub>4</sub> ya da CS<sub>2</sub> gibi çok az absorpsiyon bantları gösteren çözücüler kullanılır. IR spektrometresi üç kısımdan oluşur.

a) Işın kaynağı,

b) Monokromatör,

c) Alıcı.

Kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer. Böylece elektrik sinyaline çevrilir.

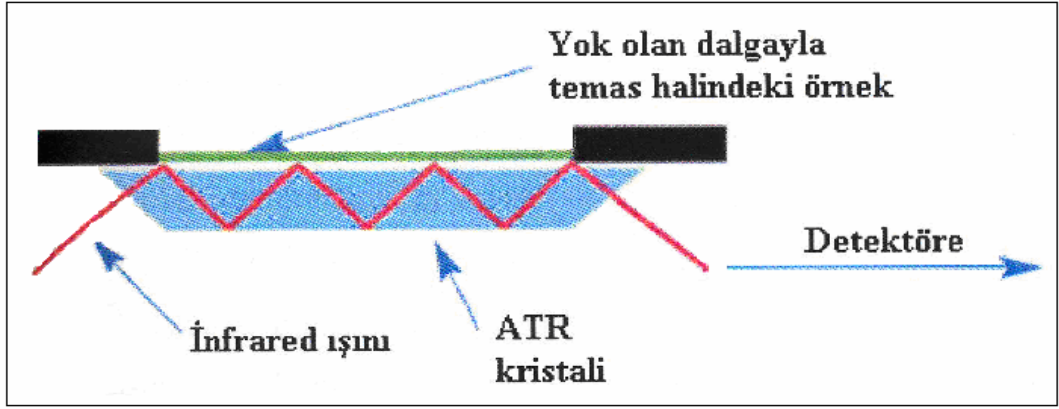
Çözelti hazırlamanın zor olduğu bileşikler için ATR tekniği uygulanır. Bu teknik örneğin kalınlığından bağımsızdır. Dolayısıyla uygulanması kolay ve soğurganlığı çok fazla olan maddeler açısından çok yararlıdır. ATR tekniği, polimer, köpük, dokuma maddesi, boya gibi kaplama maddesi, boya gibi kaplama maddesi ve baskı mürekkebi vb. maddelerin analizinde çok yararlıdır [Skoog vd., 1998].

### **6. 1. 1. 2. ATR/IR Spektroskopisi**

ATR tekniği, IR analizlerinin örnek hazırlama ve spektral yinelenebilirlik gibi en zorlu yönleri ile mücadele edilebilmesinden dolayı, katı ve sıvı örneklerin analizinde son yıllarda ortaya çıkan devrim niteliğindeki yeniliktir. Şekil 6.1'de ATR tekniğinde kullanılan düzenek görülmektedir [Perkin Elmer, 2005].

Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları, kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle, TIBTII karma kristali ya da ZnSe kristali kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam

etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin IR spektrumu elde edilebilmektedir. Bu yönteme, iç yansıma spektroskopisi (IRS) ya da azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir. İç yansıma spektroskopisi ile plastik, organik kaplama maddeleri, boyalar, yapışkanlar gibi maddelerin nitel analizleri yapılır [Bektaş S., 1997].



Şekil 6.1. ATR akış şeması [Perkin Elmer, 2005].

Polimer yapılarının aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntemlerden biri de IR spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır.

Günümüzde bilgisayar bağlantılı FT-IR ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır. Dalga boyu ayırıcısı yerine bir interferometrenin kullanıldığı bu teknikte, tüm dalga boylarında yayılan ışınlar bilgisayar yardımıyla her dalga boyunda ayrı ayrı çözümlenerek soğurumlar toplanmaktadır. Böylece düşük derişimlerdeki örneklerle çalışılabilmekte ve en zayıf soğurum değerleri bile büyük duyarlılıkla ölçülebilmektedir.

Modern IR spektrometri her tip moleküler türün nitel ve nicel belirlenmesinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. IR spektrometrenin uygulamaları, üç IR spektral bölgeye dayanan başlıca üç gruba ayrılır. Şimdiye kadar en yaygın kullanılan bölge  $670 \text{ cm}^{-1}$ 'den  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 \mu\text{m}$ - $14,9 \mu\text{m}$ )'e kadar olan orta-IR bölgesidir. Burada absorpsiyon, yansıma ve emisyon spektrumları hem kalitatif hem de kantitatif analizlerde kullanılır. Yakın-IR bölge  $4000 \text{ cm}^{-1}$ 'den  $14000 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,75 \mu\text{m}$ - $2,5 \mu\text{m}$ ) kadardır ve bu bölgede su, karbon dioksit, amin azotu ve tarım ve endüstri ile ilgili birçok başta başka basit maddelerin rutin nicel belirlenmesi yapılır. Bu belirlemeler, genellikle katı ya da sıvı numunelerin yansıma ölçümlerine ya da gazların geçirgenlik ölçümlerine dayanır. Uzak-IR bölgenin

kullanım alanı, absorpsiyon ölçümlerine dayanan, inorganik ve metal-organik bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasıdır [Kılıç E., 1998].

IR ile gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Bütün maddeler IR ışığını absorplama eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemelerin ilgilendiği bölgede IR ışınlarını geçirmesi istenir. Bir molekülün IR absorpsiyon spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Sadece bir molekülün optik izomerlerinin IR spektrumları birbirisinin aynısıdır. Bu nedenle, erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları, kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman IR spektrumları, maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır.

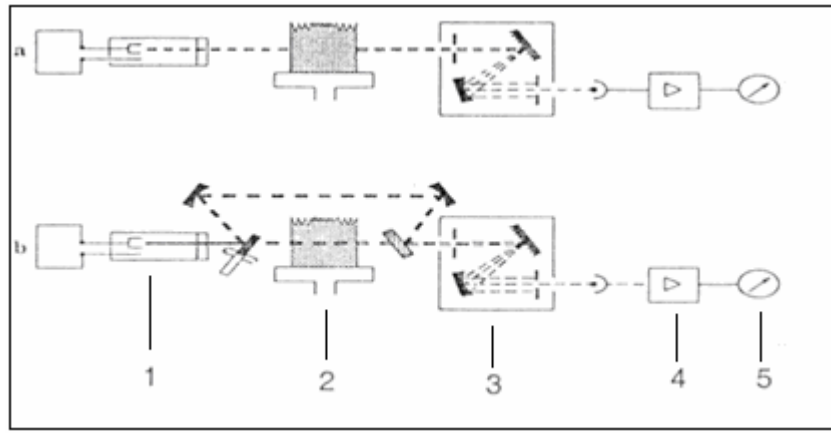
Moleküllerin IR spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin IR spektrumları, şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile ya da kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Kataloglardaki spektrumlar değişik koşullarda elde edilmiş olduklarından dikkatli olmak gerekir. Spektrumların özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşmalıdır. Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait IR bantlarının hangi dalga boyu aralıklarına gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tanımlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için IR kataloglarına başvurulmalıdır [Bektaş S., 1997].

### **6. 1. 2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)**

AAS metallerin çoğu ile az sayıda ametal analizinde kullanılmaktadır. AAS'de element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır. Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde yetmiş kadar element (metal/yarı metal) analiz edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementler bu metotla analiz edilemez. Yöntemin hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir. Işığı absorplayan atomlarda temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [İşler A. G., 2008].

AAS, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom

sayısına oranı Boltzmann eşitliği ile verilir. 3000 K'den düşük sıcaklıklarda, uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerdedir. İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerin en önemli bileşenleri, analiz elementlerinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [Bektaş S., 1997].

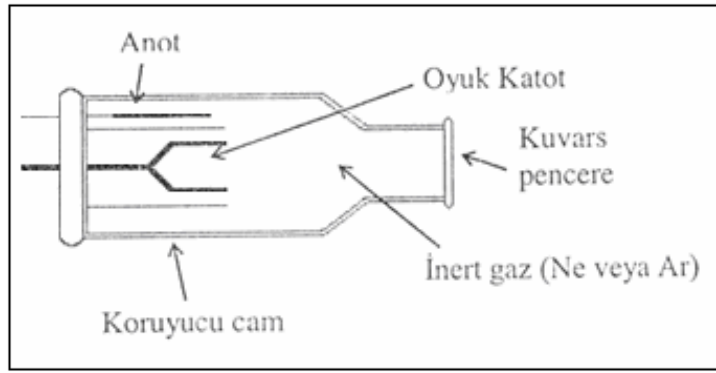


Şekil 6.2. AAS'nin şematik gösterilişi [Bektaş S., 1997].

1. Işık kaynağı, 2. Atomlaştırıcı, 3. Monokromatör,
4. Dedektör, 5. Ölçme sistemi (a. Tek ışın yollu, alternatif akımlı, b. Çift ışın yollu, alternatif akımlı cihazlar)

AAS'de ışık kaynağı olarak en çok oyuk katot lambaları (OKL) kullanılır. Oyuk katot lambası olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mmHg) neon ya da argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindirik şeklindedir ve analiz elementlerinden yapılmıştır. Anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaştırır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışığı yayırlar. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

AAS ile analizlerin en önemli dezavantajı, her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımını gerektirmesidir. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenerek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden ya da toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir [Bektaş S., 1997].



Şekil 6.3. Oyuk katot lambası [Bektaş S., 1997].

Absorpsiyon hücresi olarak adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizin başarısı, atomlaştırmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcıları iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar alevli ve alevsiz atomlaştırıcılardır. Bunların dışında alevli olmayan sistemler de vardır. Bunların en önemlisi, elektrotermal atomlaştırıcı olarak da adlandırılan grafit fırınlardır. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözelti aleve sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0,3-1,0 mL çözelti kullanılır.

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına dayanır, yani ortama gelen ışın şiddetinin,  $I_0$ , ortamdan çıkan ışın şiddetine,  $I$ , oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans, ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

6.1

A: Absorbans

$I_0$  = Ortama gelen ışın şiddeti

$I$  = Ortamdan çıkan ışın şiddeti



$\epsilon$  = Molar absorpsiyon katsayısı (L.cm/mol.)

$l$ : ışığın çözelti içerisinde kat ettiği yol (cm)

$C$ : Çözelti derişimi (mol/L) [Bektaş S., 1997].

Absorbans, ışığın geçtiği tabakanın kalınlığına ve absorplayan maddenin derişimine bağlıdır. Molar absorpsiyon katsayısı ise dalga boyuna ve absorplayan maddenin cinsine bağlı bir sabittir. Absorpsiyon miktarı ise belli bir geçiş için temel enerji seviyesindeki atom sayısına bağlıdır. Belli bir sıcaklıkta gaz fazında bulunan atomlardan ne kadarının uyarılmış halde olduğu Boltzmann eşitliği (6.2) ile bulunur.

$$N_i = N_o (g_i / g_o) e^{-\Delta E / kT} \quad 6.2$$

Burada;

$N_i$  ve  $N_o$ : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyedeki atomların sayısı,

$g_i$  ve  $g_o$ : Sırasıyla uyarılmış ve temel seviyelerin istatistik ağırlıkları,

$k$ : Boltzman sabiti,

$T$ : Mutlak sıcaklık (K),

$\Delta E$ : Uyarılmış ve temel haller arasındaki enerji farkı'dır.

Bu eşitliğe göre ortamın sıcaklığı artarsa, temel seviyedeki atom sayısı azalır. Uyarılmış seviyedeki atom sayısı temel seviyedeki atom sayısından oldukça küçüktür. 3000 K'nin altında 500 nm'den daha küçük dalga boylarında, uyarılmış seviyedeki atom sayısı, temel seviyedeki atom sayısının yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Bu nedenle temel seviyedeki atom sayısı, ortamdaki toplam atom sayısına eşit alınabilir [İşler A. G., 2008].

Çizelge 6.1. AAS yönteminde kullanılan çeşitli alev türleri [Bektaş S., 1997]

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık/ °C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

AAS, özellikle eser miktarlardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Lambert-Beer yasasına göre ölçülen absorbans, absorpsiyon

hücresindeki atom derişimiyle doğru orantılıdır. Analizi yapılacak element için, bilinen derişimde çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon (ayar) doğrusu ya da standart ekleme doğrusu oluşturulur ve örnek çözeltilisindeki derişim belirlenir.

Çizelge 6.2. AAS ile belirlenebilen elementler ve nm cinsinden dalga boyu değerleri [Bektaş S., 1997]

Li 670.8	Be 234.9											B 249.7					
Na 589.0	Mg 285.2											Al 309.3	Si 251.6				
K 766.5	Ca 422.7	Sc 391.2	Ti 364.3	V 318.4	Cr 357.9	Mn 279.5	Fe 248.3	Co 240.7	Ni 232.0	Cu 324.8	Zn 213.9	Ga 287.4	Ge 265.2	As 193.7	Se 196.0		
Rb 780.0	Sr 460.7	Y 407.7	Zr 360.1	Nb 405.9	Mo 313.3		Ru 349.9	Rh 343.5	Pd 244.8	Ag 328.1	Cd 228.8	In 303.9	Sn 286.3	Sb 217.6	Te 214.3		
Cs 852.1	Ba 553.6	La 392.8	Hf 307.2	Ta 271.5	W 400.8	Re 316.0		Ir 264.0	Pt 265.9	Au 242.8	Hg 185.0	Tl 377.6	Pb 217.0	Bi 223.1			
							Pr 495.1	Nd 463.4		Sm 429.7	Eu 459.4	Gd 368.4	Tb 432.6	Dy 421.2	Ho 410.3	Er 400.8	Tm 410.6
								U 351.4									

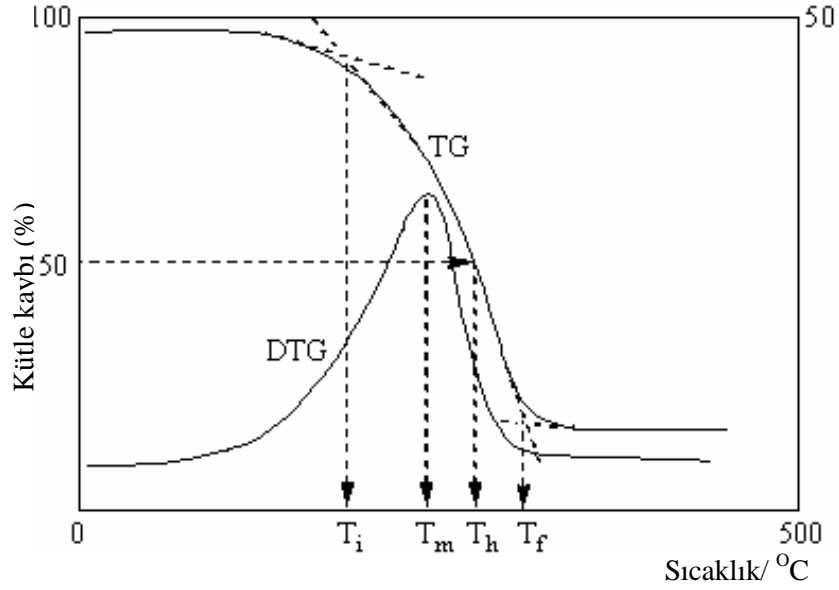
## 6. 2. Isısal Özellikler

Isısal kararlılık, bir polimerik maddenin ısıtıldığında özelliklerini hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak tanımlanır. Termogravimetrik analiz (TG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri polimerlerin ısısal özelliklerinin araştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerdir.

### 6. 2. 1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerler kullanımları sırasında sıklıkla yüksek sıcaklıklarla karşı karşıya kaldıkları için kullanım yerlerini belirlemek ya da kullanım sırasında ısıya karşı davranışlarını önceden tahmin etmek bakımından polimerlerin ısısal kararlılıklarının bilinmesi çok önemlidir. Polimerler ısıtıldıklarında ısı etkisiyle fiziksel ya da kimyasal birçok değişikliklere uğrarlar. Isısal bozunma tepkimesi sırasında polimerlerde genellikle kütle kaybı ve ısı alışverişleri olur. Isısal bozunma sırasında oluşan uçucu ürünler nedeniyle olan kütle kayıpları *termogravimetri* ile izlenir.

Termogravimetri (TG), ısıtılan bir maddenin ısısal bozunma nedeniyle oluşan kütle kaybını zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir ısısal analiz tekniğidir. Kütle kayıp hızını kaydeden termogravimetriye türevsel termogravimetri (DTG) denir. Tipik bir TG ve DTG eğrisi Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Polimerlerde karşılaşılan tipik TG ve DTG eğrileri [Işıkver Y., 2005].

Polimerlerin ısısal bozunma sıcaklıkları; ısısal bozunma tepkimesinin ilk başladığı sıcaklık (tepkimenin başlama sıcaklığı)  $T_i$ , tepkime hızının maksimum olduğu sıcaklık (maksimum hız sıcaklığı)  $T_{mak}$ , tepkimenin sona erdiği sıcaklık (tepkime sonu sıcaklığı)  $T_f$ , başlangıçtaki örnek kütlelerinin %50'sinin kaybolduğu sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı)  $T_h$  değerleridir. Tüm bu ısısal bozunma sıcaklıkları, dinamik termogravimetri ile kaydedilen ve Şekil 6.4'te gösterilen termogram üzerinden hesaplanabilmektedir.

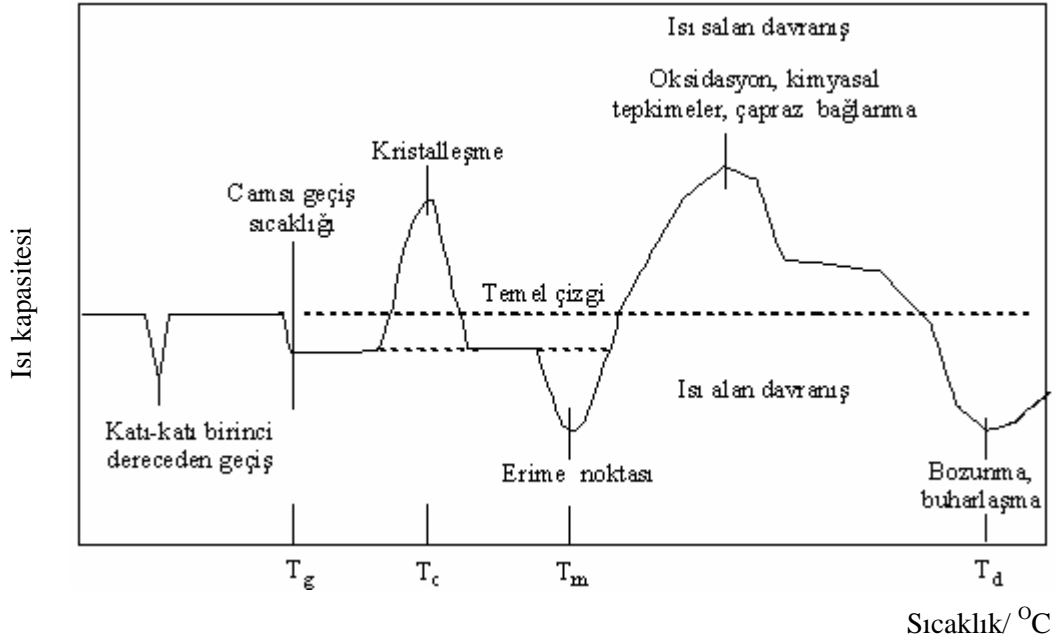
### 6. 2. 2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de *camsı geçiş sıcaklığı* ( $T_g$ )'dir. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi yaygın kullanıma sahiptir.

DSC, ısıtılan bir maddede referans maddeye göre oluşan fiziksel değişimler nedeniyle ortaya çıkan ısı akış hızını başka bir deyişle ısı kapasitesini zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. Tipik bir DSC eğrisi Şekil 6.5'de gösterilmiştir. Bu tip eğrilerde camsı geçiş genellikle termal çizgide oluşan bir sapma şeklinde gözlenir.

Camsı geçiş sıcaklığını polimer örneğinin şekli, ısı geçmişi ve denetlenen ısısal özellikler etkiler. Ayrıca polimerik zincirin mikro yapısı (esneklik ve polarlık), dallanma, moleküller arası bağlar, plastikleştirici, kristalinite, dolgu maddesi, taktisite, mol kütlesi, çözücü, çapraz bağlanma ve kopolimerleşme de camsı geçiş sıcaklığını etkileyen

özelliklerdir. Zincir esnekliği ve zincir simetrisinin artması camsı geçiş sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara kaydırırken, zincir sertliği ve polar gruplar camsı geçiş sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydırır. Mol kütesinin, dallanmanın ve moleküller arası bağlanmanın artması ile  $T_g$  yükselir. Plastikleştirici ise, polimere esneklik kazandırdığından  $T_g$ 'yi düşürür [Işıkver Y., 2005].



Şekil 6.5. Polimerlerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren DSC eğrisi [Işıkver Y., 2005].

### 6. 3. Yüzey Özellikleri

#### 6. 3. 1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskobidir. Ancak optik mikroskobinin ayırıcılığı ışık dalga boyuna kırımın etkisiyle sınırlıdır. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dur. Son iki yöntem bazen taramalı prop mikroskobu hakkında bilgi verecektir.

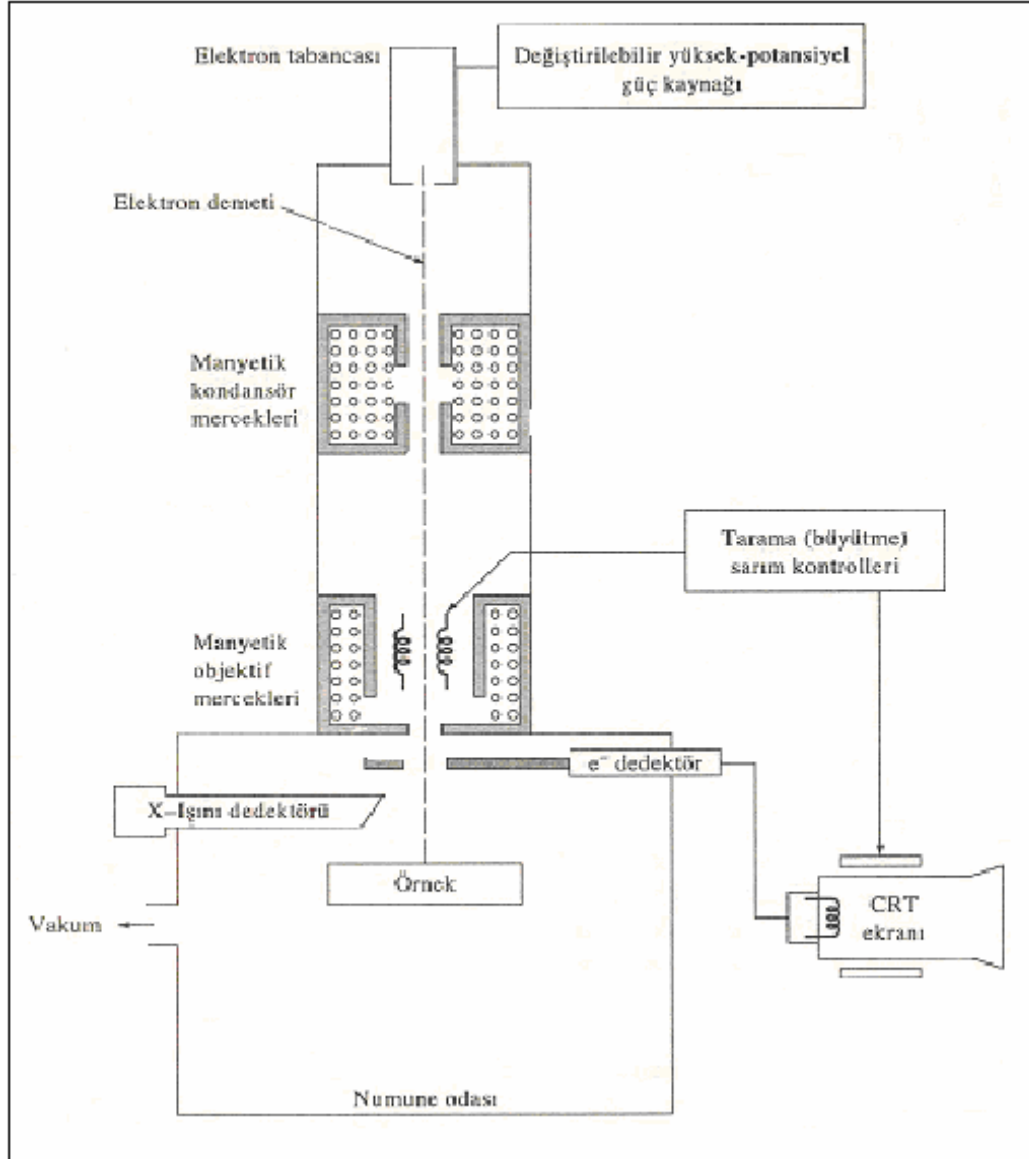
Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle ya da uygun bir prob ile Raster düzeninde taranır.

Raster düzeni bir katot ışınları tüpü ya da bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup bu sistemde bir elektron demetiyle (1) yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x-yönünde) tarama yapılır, (2) demet başlangıç pozisyonuna döner ve (3) aşağı doğru (y-yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z -yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır.

SEM, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroskop analizde kullanılan X-ışını emisyonudur.

Şekil 6.6'daki cihazda görülen şema, hem taramalı elektron mikroskopta hem de taramalı elektron mikroskopta kullanılan kombine bir cihazın şemasıdır. Şekilde görüldüğü gibi elektron tabancası kaynağı ve elektron odaklama sistemi ortak olduğu halde, elektron mikroskop bir elektron dedektörü, mikroskop ise bir X-ışını dedektörü kullanmaktadır.

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Genel olarak taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlar. Bu genellikle yüzeylerin davranışlarının anlaşılması için gereklidir. Böylece bir katının yüzey özellikleriyle ilgili çalışmalarda elektron mikroskopik incelemenin ilk adımını oluşturur [Kılıç E., 1998].

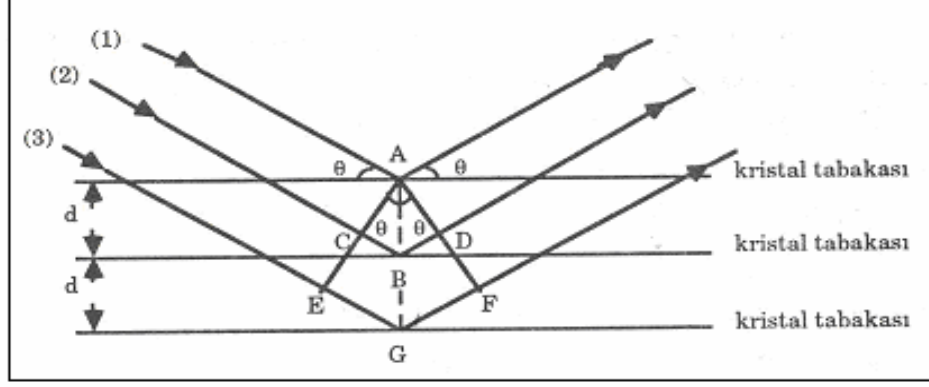


Şekil 6.6. SEM akış şeması [Bektaş S., 1997].

### 6. 3. 2. X-Işın Difraksiyonu (XRD)

Elektromanyetik ışımının dalga özelliklerinden birisi de kırınım olayıdır. Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışınım yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınımına uğrar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine  $\theta$  açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Aşağıdaki şekilde görülen bu olaya X-ışınları difraksiyonu adı verilir. Kristal yüzeyine  $\theta$  geliş açısı ile

gönderilen ışın A, B, G noktalarındaki atomlar tarafından saçılmaya uğratılmaktadır. “n” bir tam sayıyı göstermek koşulu ile,



Şekil 6.7. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı [Bektaş S., 1997].

$$CB + BD = n \cdot \lambda \quad 6.3$$

ise, (1) ve (2) ile gösterilen ışınlar arasında kuvvetlendirici girişim olayı gözlenir. Şekilde görüldüğü gibi kristalin arasındaki uzaklık d ise,

$$CB = BD = d \cdot \sin Q \quad 6.4$$

dır. Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile Bragg eşitliği olarak bilinen

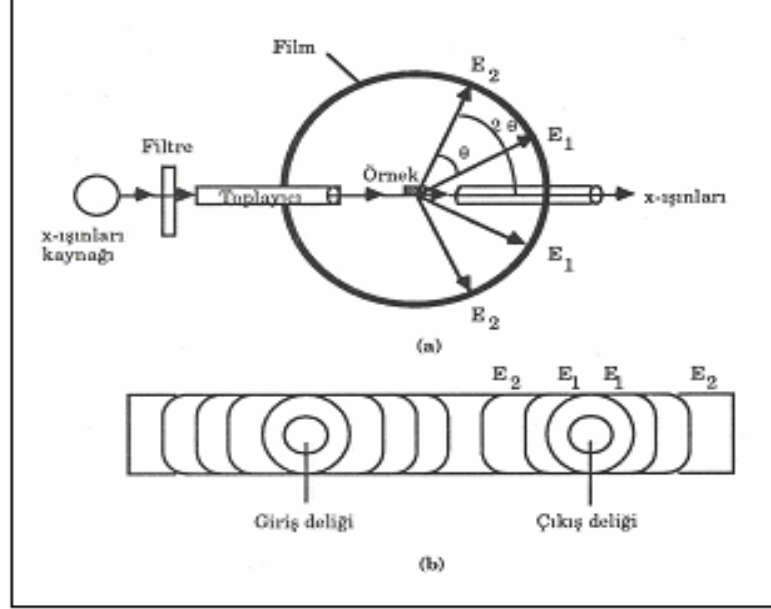
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin Q \quad 6.5$$

eşitliğine ulaşılır.

XRD bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur.

Kristal ve amorf yapıların X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak tanımlanmasında kullanılan iki yöntem vardır. Lue yöntemi adı verilen birinci teknikte X-ışınları demeti bir tek kristal üzerine düşürülür. Bu ışınların Bragg eşitliğini sağlayarak kırınıma uğrayan bölümü düzenekte dedektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur. Tek kristalin kullanıldığı bu yöntemde her bir düzlemin ayrı ayrı incelenmesinin gerekli olması çok büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle toz yöntemi olarak da adlandırılan Debye-Scherrer yöntemi daha çok uygulama alanı bulan bir tekniktir. İnce toz haline getirilen örnek 0,3-0,5 mm çapında bir tür içine doldurulur. Böylece örnek üzerine gönderilen X-ışınları demeti ile etkinleştğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı

olabildiğince artırılmış olur. Bu teknikte kullanılan cihaz Debye-Scherrer kamerası olarak adlandırılır (Şekil 6.5).



Şekil 6.8. (a) Debye-Scherrer kamerası ve (b) Debe-Scherrer deseni [Bektaş S., 1997].

Şekil 6.5’de dedektör olarak kullanılan fotoğraf filminin banyo edildikten sonraki görünümünü göstermektedir. Debye-Scherrer deseni adı verilen bu şekildeki her bir çizgi seti ( $E_1$ ,  $E_2$ , ) kristal tabakalarında gerçekleşen kırınım olayını göstermektedir. Her bir çizgi için, Bragg açısı  $Q$ , kameranın geometrisinden kolayca bulunabilir. Yöntemde genellikle Cu ya da Mo-K $\alpha$  hattı gibi monokromatik X-ışınları kullanıldığından Bragg eşitliğindeki tabakalar arasındaki uzaklığı belirten  $d$ , ölçülen  $Q$  açıları ile bulunabilir [Bektaş S., 1997].



## DENEYSEL TEKNİKLER

### 7. 1. DeneYlerin Yapıldığı Yer ve Tarih

Bu alışma, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Hidrojel Araştırma Laboratuvarı ve Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda Eylül 2009-Haziran 2011 tarihleri arasında yapılmıştır.

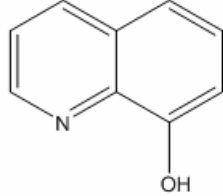
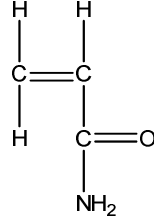
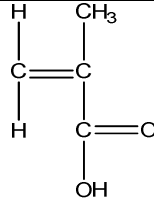
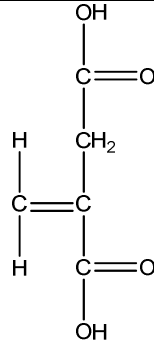
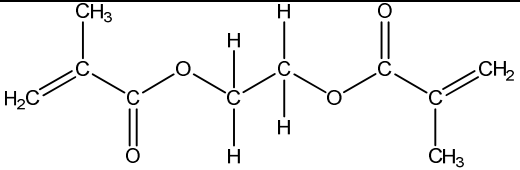
### 7. 2. Kullanılan Ara ve Gereler

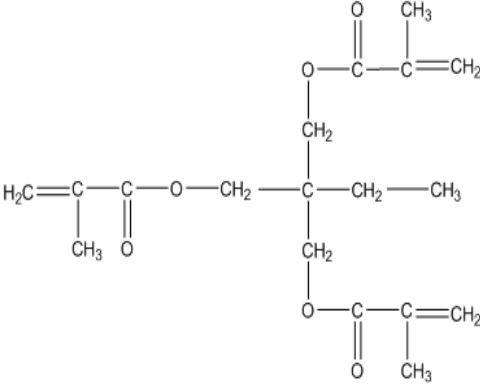
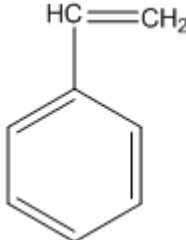
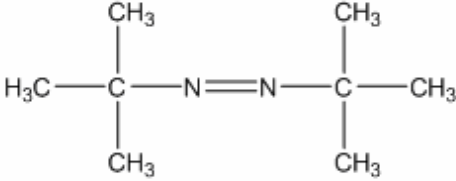
Bu alışmada monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı, polimer ve diğer türlerin tartılmasında  $\pm 0.0001$  g duyarlılıkla ölüm yapan Sartorius-BA 110S marka elektrikli terazi, metal iyonu baskılanmış polimerlerin hazırlanması ve hazırlanan bu polimerlerden metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla Chiltern HS31 marka manyetik karıştırıcı, kullanılan başlatıcının özelliği gereği polimerlerin  $60^{\circ}\text{C}$ 'de polimerleştirilebilmesi için Grant-W14 marka su banyosu, adsorpsiyon ve diğer etkilerin incelenmesinde inkübatör olarak P-Selecta Rotabit marka inkübatör, metal iyonlarının (Ni(II)/Co(II)) derişimlerinin belirlenmesinde Shimadzu FAAS 6300 (Japonya) marka alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. pH ile ilgili işlem ve çalışmalarda Introlab WTW SERIES pH 720 marka pH metre kullanılmıştır.

### 7. 3. Kullanılan Maddeler

Metal iyonu baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında hedef iyonu olarak  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Schuchardt, Germany) ve  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Darmstadt, Germany), monomer olarak AAm (Merck, Darmstadt, Germany), MAc (Merck, Darmstadt, Germany), IAc (Sigma, St. Louis, USA) kompekleştirici olarak HQ (Merck, Darmstadt, Germany), apraz bağlayıcı olarak EGDMA (Merck, Schuchardt, Germany), TMPTMA (Sigma, St. Louis, USA) ve ortamın kararlı olmasını sağlayan (stabilizer) Sty başlatıcı olarak AIBN (Fluka Chemie AG CH-9470 Buchs) zc ve gözenek yapıcı olarak sırasıyla  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Merck, Darmstadt, Germany),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (Merck, Darmstadt, Germany) pH etkisinin incelenmesinde  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (J. T. Baker, Deventer, Holland) ve  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Kimetsan, Ankara, Türkiye), hedef iyonların uzaklaştırılmasında  $\text{HNO}_3$  (Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan maddelerin kimyasal yapıları izelge 7.1'de sunulmuştur.

Çizelge 7.1. Kullanılan maddelerin kimyasal yapıları

Adı	Gösterimi	Kimyasal Yapısı
8-Hidroksikinolin	HQ	
Akrilamit	AAm	
Metakrilik Asit	MAc	
İtakonik Asit	IAc	
Etilen Glikol Dimetakrilat	EGDMA	

Trimetilol Propan Trimetakrilat	TMPTMA	
Stiren	Sty	
$\alpha$ - $\alpha$ '-azoizobutironitril	AIBN	
Nikel(II) klorür Hekzahidrat		$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kobalt(II) klorür Hekzahidrat		$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Metanol		$\text{CH}_3\text{OH}$
Toluen		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Asetik Asit		$\text{CH}_3\text{COOH}$
Sodyum Asetat		$\text{CH}_3\text{COONa}$
Nitrik Asit		$\text{HNO}_3$

#### 7. 4. Nikel/Kobalt Baskılanmış Polimerlerin Hazırlanması

##### 7. 4. 1. IIP'lerin Hazırlanması

Metal iyon baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında, önce her bir polimer türü için ilgili metal tuzu ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ya da  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve HQ 50 mL'lik bir beherde, 9 mL metanol ve 3 mL toluen ile iki saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma AAm ve MAc ya da IAc monomerleri eklenerek iki saat karıştırılmıştır. Sonra çapraz bağlayıcı olarak

kullanılan EGDMA ya da TMPTMA ve ortamın kararlı olmasını sağlayan Sty eklenerek otuz dakika kadar çapraz bağlanmanın tamamlanması için karıştırılmıştır. Başlatıcı olarak AIBN eklenerek beş dakika çözünmesi sağlanmış ve çözelti 20 mL'lik deney tüplerine alınarak, ortamdaki moleküler oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 10 dakika N<sub>2</sub> gazı geçirilmiş ve su banyosunda 60°C'de yaklaşık olarak iki saatte polimerleştirilmiştir. Baskılanmamış olan polimerler de aynı yöntemle ve aynı koşullar altında metal iyonu olmaksızın hazırlanmış ve bu polimerler için NIP gösterimi kullanılmıştır. Hazırlanan polimerler bir miktar metanol ile yıkanarak oda sıcaklığında petri kaplarında kurutulmuştur.

Hazırlanan polimerlerde M<sup>2+</sup>/HQ monomer çapraz bağlayıcı stabilizer mol oranları 1/2:3:9:0,5 şeklinde olup, monomerlerin %1'i kadar başlatıcı miktarı kullanılmıştır.

Polimerlerin hazırlanmasında kullanılan maddelerin mol miktarları Çizelge 7.2'de sunulmuştur.

Çizelge 7.2. IIP'lerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddelerin mol miktarları

Polimer Türü	Madde miktarları/ mol									
	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	HQ	AAM	MAc	IAC	EGDMA	TMPTMA	Sty	AIBN
NIP-1	-	-	0.004	0.0012	0.0048	-	0.018	-	0.001	0.0636
IIP-1	0.002	-	0.004	0.0012	0.0048	-	0.018	-	0.001	0.0636
IIP-2	-	0.002	0.004	0.0012	0.0048	-	0.018	-	0.001	0.0636
NIP-2	-	-	0.004	0.0012	-	0.0048	0.018	-	0.001	0.0636
IIP-3	0.002	-	0.004	0.0012	-	0.0048	0.018	-	0.001	0.0636
IIP-4	-	0.002	0.004	0.0012	-	0.0048	0.018	-	0.001	0.0636
NIP-3	-	-	0.004	0.0012	0.0048	-	-	0.018	0.001	0.0636
IIP-5	0.002	-	0.004	0.0012	0.0048	-	-	0.018	0.001	0.0636
IIP-6	-	0.002	0.004	0.0012	0.0048	-	-	0.018	0.001	0.0636
NIP-4	-	-	0.004	0.0012	-	0.0048	-	0.018	0.001	0.0636
IIP-7	0.002	-	0.004	0.0012	-	0.0048	-	0.018	0.001	0.0636
IIP-8	-	0.002	0.004	0.0012	-	0.0048	-	0.018	0.001	0.0636

#### 7. 4. 2. IIP'lerden Metal İyonlarının Uzaklaştırılması

Metal iyonu baskılanmış polimerlerden metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla sentezlenen polimerler 0.1 M 250 mL HNO<sub>3</sub> ile dört kez 24 saat ve 250 mL damıtık su ile iki kez 24 saat yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra polimerler oda sıcaklığında petri

kaplarında kurutulmuştur. Nikel baskılanmış IIP'ler için IIP-1, IIP-3, IIP-5, IIP-7 gösterimleri, kobalt baskılanmış olan IIP'ler için ise IIP-2, IIP-4, IIP-6, IIP-8 gösterimleri kullanılmıştır.

## **7. 5. İyon Baskılanmış ve Baskılanmamış Polimerlerin Karakterizasyonu**

Sentezlenen polimer sayısının fazla olması nedeniyle polimerlerin karakterizasyonu için EGDMA ile çapraz bağlanmış olan IIP ve NIP'ler seçilmiştir.

### **7. 5. 1. Spektroskopik Analiz**

Hazırlanan NIP-1, IIP-1, IIP-2, NIP-2, IIP-3, IIP-4 polimerlerinin spektroskopik analizi için Perkin Elmer Spectrum 100 Pike Gladi FT-IR/ATR Marka Infrared Spektrofotometresi kullanılmıştır. Örneklerin 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında infrared spektrumları alınmıştır.

### **7. 5. 2. Isısal Analiz**

Hazırlanan NIP-1, IIP-1, IIP-2, NIP-2, IIP-3, IIP-4, polimerlerinin ısısal davranışlarının incelenmesi, polimerlerin kullanım amacı ve yerine göre seçilmesi açısından önemlidir. Termogravimetrik analiz (TG) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemleri polimerlerin ısısal özelliklerinin araştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerdir.

#### **7. 5. 2. 1. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Hazırlanan polimerlerin termogravimetrik analizleri (TGA), Shimadzu marka TGA-50 model alet ile yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı ortamında (25 mL  $\text{dk}^{-1}$ ) ve 10 $^{\circ}\text{C}$   $\text{dk}^{-1}$  ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmıştır.

#### **7. 5. 2. 2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

Hazırlanan polimerlerin DSC analizleri, Shimadzu marka DSC-50 model bilgisayar bağlantılı diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg kuru toz polimer örneği azot gazı atmosferinde (25 mL  $\text{dk}^{-1}$ ) ve 10 $^{\circ}\text{C}$   $\text{dk}^{-1}$  ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmıştır.

### **7. 5. 3. Yüzey Analizi**

Son yıllarda yapılan birçok molekül ya da iyon baskılama işlemlerinde genellikle yüzey analizi amacıyla pek çok spektroskopik analiz cihazlarından faydalanılmaktadır. Bu

çalışmada da sentezlenen polimerlerin yüzey analizlerinin araştırılması amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile X-ışını difraktometresi (XRD) kullanılmıştır.

#### **7. 5. 3. 1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Hazırlanan polimerlerin yüzey morfolojisi enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (Leo EVO 40XVP) ile araştırılmıştır.

#### **7. 5. 3. 2. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)**

Materyallerin faz tanınması ve kristal yapısı 30 dakika<sup>-1</sup> tarama oranında 30<sup>0</sup>-80<sup>0</sup> 2θ arasında ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) Cu<sub>α</sub> kullanılarak Rigaku RadB-DMAX II marka bilgisayar kontrollü ve bilgisayar bağlantılı X-ışınları difraktometresi ile alınmıştır. Deney sisteminde toz kırınım metoduna göre analiz yapılmış ve ilgili polimerlerin X-ışını difraktogramları alınmıştır.

### **7. 6. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu**

Hazırlanan polimerlere hedef tür olarak nikel ve kobalt iyonlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla hafıza etkisine sahip olan iyon baskılanmış polimerlere nikel ve kobalt iyonlarının tutunması spektroskopik ve adsorpsiyon dengesi olmak üzere iki ana grupta incelenmiştir.

#### **7. 6. 1. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyon Adsorpsiyonunun Spektroskopik**

##### **İncelenmesi**

Metal iyonları ile etkileştirilmiş EGDMA ile çapraz bağlı durum olan IIP polimerlerinin kimyasal yapılarının ve bağlanma mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla Perkin Elmer Spectrum 100 Pike Gladi FT-IR/ATR Marka Infrared Spektrofotometresi ile 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında infrared spektrumları alınmıştır.

#### **7. 6. 2. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu Dengesi**

Çalışmanın bu kısmında baskılanmış polimerlere metal iyonları adsorpsiyonu dengesini etkileyen pH, sıcaklık, adsorplayıcı kütlesi ve derişim etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları süresince nikel ve kobalt derişimleri Shimadzu FAAS 6300 (Japonya) marka alev atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

### **7. 6. 2. 1. pH Etkisi**

Nikel ya da kobalt iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla, yaklaşık olarak 0.1 g kuru toz polimer asetat tamponu ile beş farklı pH'ya (3, 4, 5, 6, 7) tamponlanmış 50 mg L<sup>-1</sup> (ppm) derişimindeki Ni<sup>2+</sup> ya da Co<sup>2+</sup> çözeltilisine konularak 24 saat 25°C'deki inkübatörde bekletilmiştir. Sonra dengedeki çözeltilerin derişimleri her bir pH için önceden hazırlanan çalışma grafikleri yardımıyla belirlenmiştir [EK-1, EK-2].

### **7. 6. 2. 2. Sıcaklık Etkisi**

Nikel ya da kobalt iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla, 0.1 g kuru toz polimer asetat tamponu ile pH=7.00'a tamponlanmış 50 ppm derişimindeki Ni<sup>2+</sup> ya da Co<sup>2+</sup> çözeltilisine konularak altı farklı sıcaklıkta (20, 25, 30, 35, 40°C) 24 saat inkübatörde bekletilmiştir. Sonra dengedeki çözeltilerin derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafikleri yardımıyla belirlenmiştir [EK-1, EK-2].

### **7. 6. 2. 3. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi**

Polimerlere metal iyon adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisinin incelenmesi amacıyla 0.02-0.1 g aralığındaki kuru polimerler asetat tamponu ile pH=7.00'a tamponlanmış 50 ppm derişimindeki metal iyon çözeltilisine konularak 25°C'de 24 saat bekletilmiştir. Çözeltilerin denge derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafikleri yardımıyla belirlenmiştir [EK-1, EK-2].

### **7. 6. 2. 4. Derişim Etkisi**

Nikel ya da kobalt derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla, 0.1 g kuru polimer asetat tamponu ile pH=7.00'a tamponlanmış 5-100 ppm derişimindeki Ni<sup>2+</sup> ya da Co<sup>2+</sup> çözeltilerine konularak 25°C'deki inkübatörde 24 saat bekletilmiştir. Dengedeki çözeltilerin derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafikleri ile belirlenmiştir [EK-1, EK-2].

## **7.7. Seçicilik Etkisi**

Seçicilik çalışmalarında; nikel ya da kobalt iyon baskılanmış polimerlerin her birine asetat tamponu ile pH=7.00'a tamponlanmış 50 ppm Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonları karışımını içeren çözeltili konularak 25°C'de 24 saat inkübatörde bekletilmiştir. Dengedeki çözeltilerin derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafikleri yardımıyla belirlenmiştir [EK-1, EK-2].

### **7. 8. Yinelenebilirlik Etkisi**

Baskılanmış polimerlerin adsorpsiyon-desorpsiyon yinelemesi ile kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer pH=7.00'a tamponlanmış 50 ppm metal iyon içeren çözeltiliye konularak 25°C'de 24 saat bekletilmiştir. Adsorpsiyon sonrası her metal iyonlarının denge derişimleri belirlenmiş ve adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sonrası polimerlere bağlanan metal iyonları 0.1 M HNO<sub>3</sub> ve su ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve sıyırma çözeltilerindeki metal iyon miktarı FAAS ile izlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri dört kez tekrarlanmıştır.

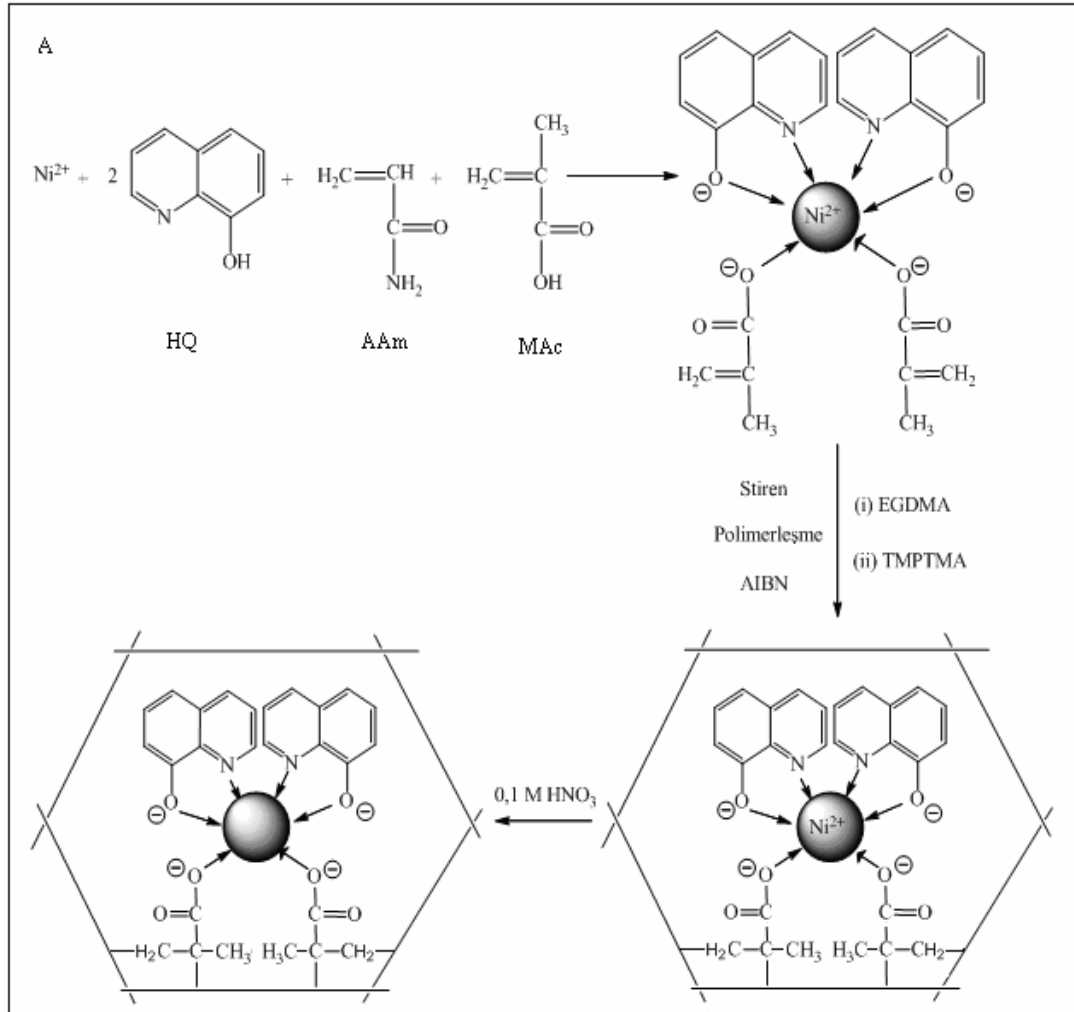


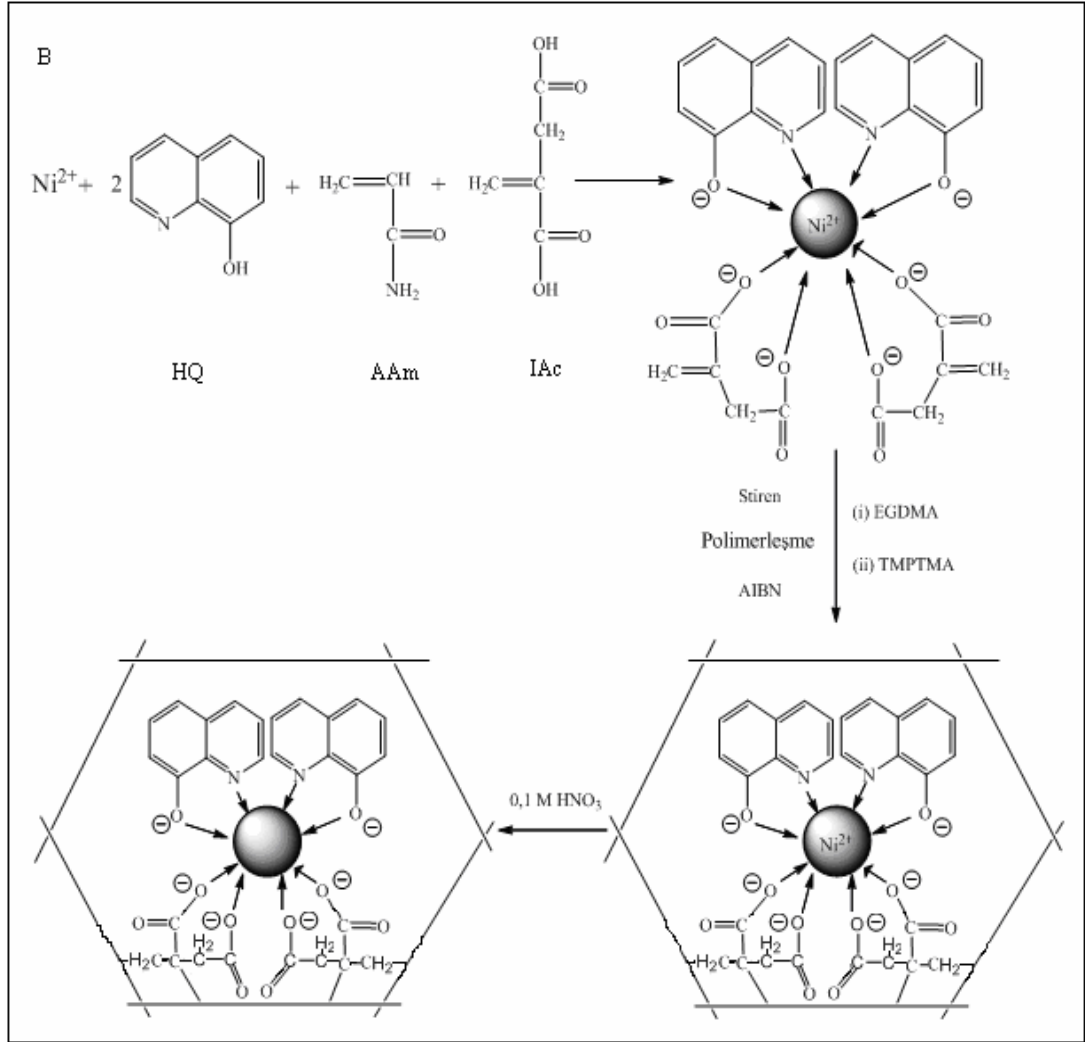
## BULGULAR VE TARTIŞMA

### 8. 1. İyon Baskılanmış Polimerlerin (IIP'lerin) Hazırlanması

Polimerleşme monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların metal iyon-şelat kompleksi ile karıştırıldıktan sonra  $\alpha$ - $\alpha$ -azoizobutironitril ile çözeltide radikalik katılma polimerleşme tepkimesi ile yapılmıştır.

IIP-1 ve IIP-3 polimerlerinin hazırlanma şeması Şekil 8.1'de sunulmuştur.  $\text{Co}^{2+}$  hedefi için de (IIP-2, IIP-4) benzer şema önerilebilir.





Şekil 8.1.  $Ni^{2+}$  baskılanmış polimerlerin hazırlanma şeması,

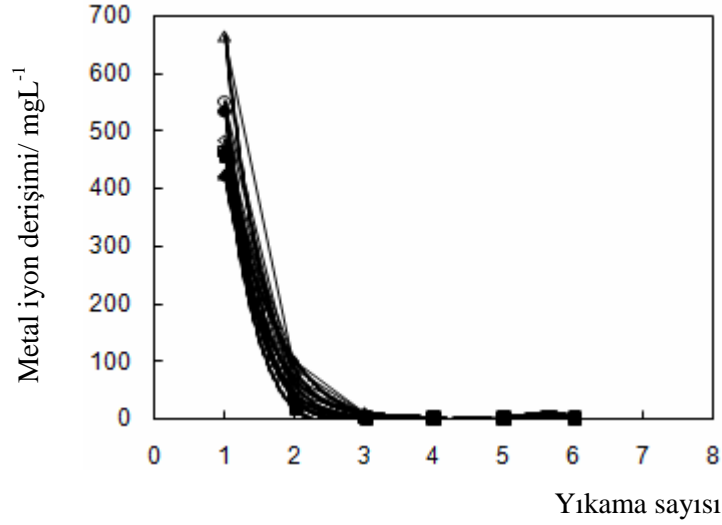
A; Metakrilik Asit (MAc) monomeri, B; İtikonik Asit (IAc) monomeri.

Baskılama işleminde polimer özelliklerini değiştirebilecek şu etkenler incelenmiştir:

1. Fonksiyonel monomer türünün inceleneceği, bir karboksil gruplu metakrilik asit ve iki karboksil gruplu itakonik asit monomerleri uygun oranda karıştırılarak farklı yapılar da NIP ve IIP'ler sentezlenmiştir.
2. Çapraz bağlayıcı türü etkisinin incelenmesi amacıyla iki fonksiyonlu etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve üç fonksiyonlu trimetilol propan trimetakrilat (TMPTMA) çapraz bağlayıcıları kullanılmıştır.
3. Hedef iyon türü etkisi için  $Ni^{2+}$  ya da  $Co^{2+}$  iyonlarını içeren metal tuzları polimerleşme sırasında ortama eklenerek bu iyonla özgül baskılanmış polimerler sentezlenmiştir.

## 8. 2. IIP'lerden Hedef Metal İyonlarının Uzaklaştırılması

Metal iyonu baskılanmış polimerlerden metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla sentezlenen polimerler 0.1 M 250 mL HNO<sub>3</sub> ile dört kez ve 250 mL damıtık su ile iki kez yıkanmıştır. Her bir yıkama işleminde 24 saat beklenilmiştir. Yıkama çözeltilerinden alınan örneklerdeki metal iyon derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Her bir yıkama işleminden sonra uzaklaştırılan metal iyon derişimi grafiğe alınmış ve Şekil 8.2'de sunulmuştur [EK-1, EK-2].



Şekil 8.2. Yıkama işleminden sonra uzaklaştırılan metal iyon derişimi,  
o; IIP-1, ●; IIP-2, □; IIP-3, ■; IIP-4, △; IIP-5, ▲; IIP-6, ◇; IIP-7, ◆; IIP-8.

Grafikten görüleceği gibi 0.1 M nitrik asit ile ilk yıkamanın ardından metal iyon baskılanmış polimerlerdeki metal iyonlarının hemen hemen tamamı uzaklaştırılmıştır. 6. yıkamanın sonunda ise IIP'lerde hiç metal iyonu kalmamaktadır.

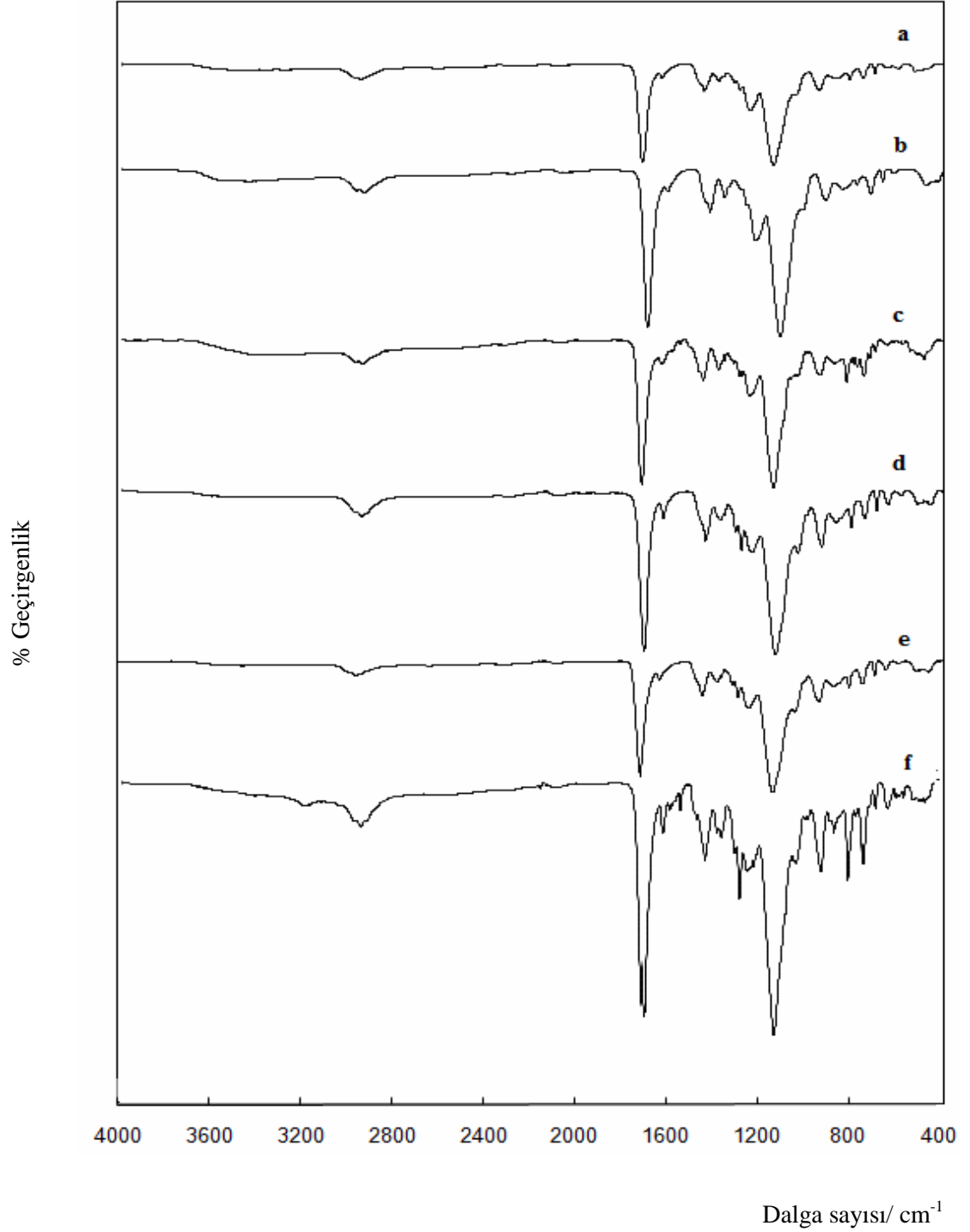
## 8. 3. İyon Baskılanmış ve Baskılanmamış Polimerlerin Karakterizasyonu

İyon baskılanmış (IIP) ve baskılanmamış (NIP) polimerlerin yapılarının spektroskopik, ısıl ve yüzey analizlerini araştırmak için yapılan çalışmalar bu bölümde değerlendirilmiştir.

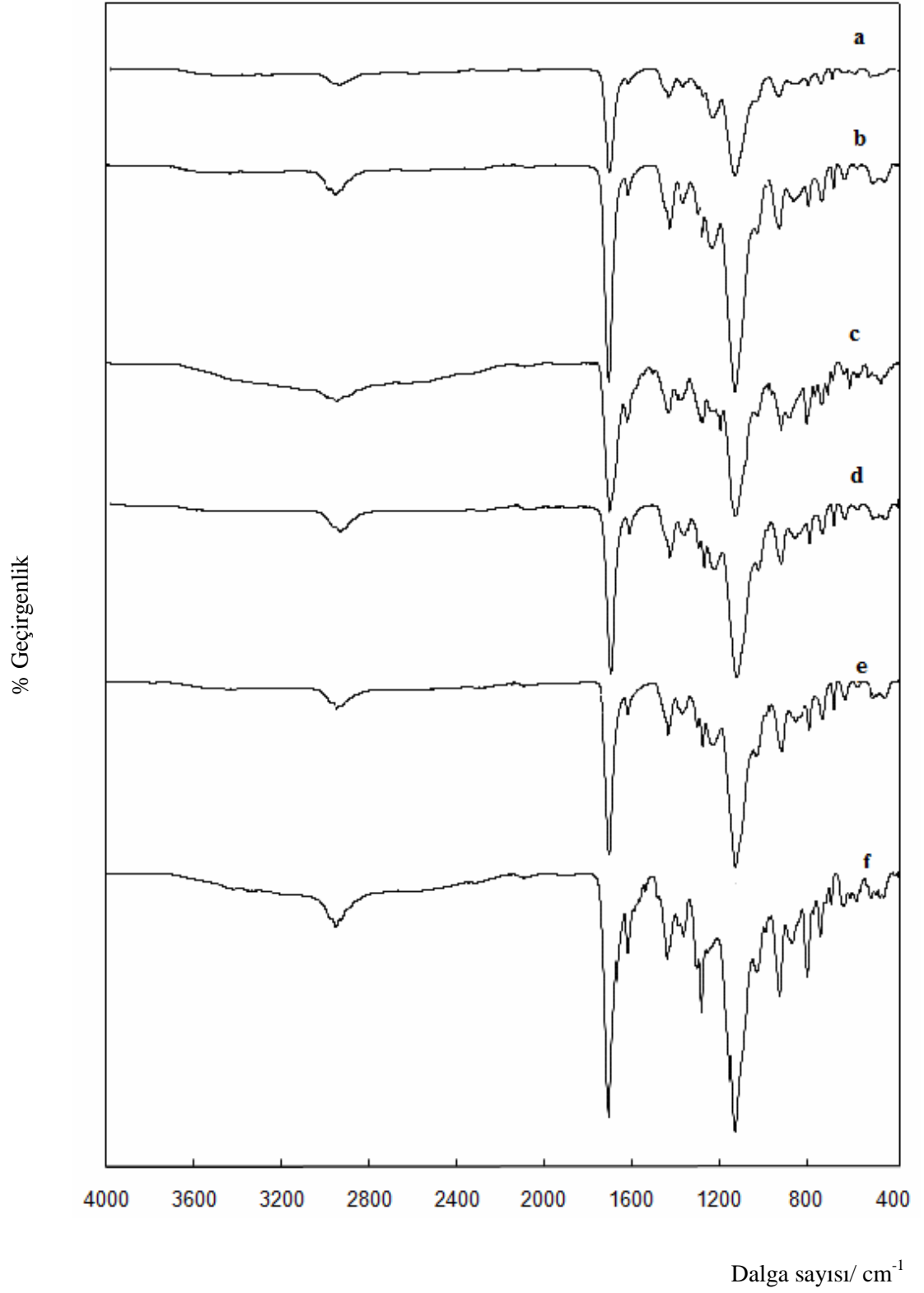
### 8. 3. 1. Spektroskopik Analiz

EGDMA ile çapraz bağlanmış, metal iyon baskılanmamış polimerlerin (NIP-1 ve NIP-2) ve metal iyon baskılanmış (IIP-1 ve IIP-3) ve (IIP-2 ve IIP-4) polimerlerin kimyasal

yapılarını ve olası etkileşmeleri aydınlatmak amacıyla infrared spektrumları alınarak Şekil 8.3-4'te sunulmuştur.



Şekil 8.3. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu,  
**a**; NIP-1, **b**; Yıkanmış IIP-1, **c**; Yıkanmamış IIP-1,  
**d**; NIP-2, **e**; Yıkanmış IIP-3, **f**; Yıkanmamış IIP-3.



Şekil 8.4. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu,  
**a**; NIP-1, **b**; Yıkanmış IIP-2, **c**; Yıkanmamış IIP-2,  
**d**; NIP-2, **e**; Yıkanmış IIP-4, **f**; Yıkanmamış IIP-4.

Metal iyon baskılanmış bütün polimerlerde, yaklaşık olarak  $2956\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında C-H güçlü alkan (alifatik) gerilme bandı gözlenmiştir. Bu dalga sayısındaki grup polimerlerin yapısında yoğun bir şekilde C-H grubunun bulunduğunu vurgulamaktadır.

Bu spektrumlardan açıkça görüldüğü gibi  $1638-1648\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındaki bantlar polimer partiküllerinde vinil gruplarının varlığını göstermektedir. Bu sonuç monomerlerin ve çapraz bağlayıcının polimerleşmesi olarak yorumlanmıştır.

Ayrıca, bütün polimerlerde yaklaşık olarak  $1722\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında C=O güçlü karbonil gerilme bandı gözlenmektedir. Polimerik yapı içerisinde akrilamid, metakrilik ve itakonik asit monomeri ile EGDMA çapraz bağlayıcısının yapısında C=O fonksiyonel grubu bulunmaktadır.

Aynı zamanda, tüm metal iyon baskılanmış polimerlerde  $1150\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında C-O güçlü gerilme bandı gözlenmektedir. Bu da yapı içerisinde -COOH grupları içeren monomerlerin varlığının yanı sıra EGDMA ve HQ'de bulunan 8-nolu konumdaki C-O nedeniyledir.

Yine bütün polimerik yapılarda,  $675-1000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında C-H güçlü alken bükülme bandı görülmektedir. Bu bantlar tüm polimerik yapı içerisindeki türlerin C-H işlevsel grubunun varlığındandır. Ancak burada  $815\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki bant birçok yapıda mevcut olan C-C grubunun gerilme bantıdır.

Yaklaşık olarak  $1455\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında değişken alkan bükülme bandı ile C=C orta-zayıf aromatik gerilme çoklu bantları görülmektedir. Yapı içerisinde zaten yüksek oranda C-H işlevsel grupları bulunmakta ama sentezlenen polimerler içerisinde aromatik yapılarda bulunan C=C işlevsel grupları IR spektrumları ile gözlenmektedir.

Aynı zamanda tüm polimerlerde yaklaşık olarak  $1636\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında C=C değişken alken gerilme bandı ile  $1550-1640\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki N-H güçlü amit gerilme bandı gözlenmektedir. Bu yapılar monomerlerden, çapraz bağlayıcılardan ve HQ'dan ileri gelmektedir.

$1080-1360\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki C-N orta zayıf amin gerilme bandı ile  $1210-1320$  arasında bir karbonil grubu içeren C-O güçlü asit gerilme bandı gözlenmektedir. Ayrıca  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında bir karbonil grubu içeren fonksiyonel grubun C-O ester gerilme bantları mevcuttur.

Yıkılmamış IIP'lerde; bir -COOH grubu içeren metakrilik asit ile hazırlanan IIP-1 ile iki -COOH grubu içeren itakonik asit ile hazırlanan IIP-3 türü için  $675-1000\text{ cm}^{-1}$  arasındaki güçlü alken bükülme bantları ile  $2955\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında alifatik alkan C-H gerilme bantları farklılık göstermektedir. IIP-3 polimerindeki -COOH sayısının fazlalığı bantların

daha fazla sayıda ve daha keskin olmasına neden olmaktadır. Yine karboksilik asit grubu sayısı farklı olan IIP-2 ve IIP-4 polimerlerinde de bu durum görülmektedir. Benzer durum, metal iyonu baskılanmamış polimerler olan NIP-1 ile NIP-2 arasında da gözlenmektedir.

Yıkılmış polimerlerin IR spektrumları ile baskılanmamış olan polimerlerin IR spektrumları birbirine çok benzemektedir. Sonuç olarak yıkanmadan önceki ve sonraki polimer partiküllerinin IR spektrumlarının birbirine benzemesi yıkama işleminin polimer ağ yapısına zarar vermediğini ve hedef türün uzaklaştırıldığını ortaya koymaktadır.

### **8. 3. 2. Isısal Analiz**

Polimerik materyallerin ısısal davranışlarının incelenmesi polimerin kullanım amacı ve yerine göre seçilmesi açısından önemlidir. EGDMA ile çapraz bağlanmış NIP-1, NIP-2 ve IIP-1, IIP-2, IIP-3 ve IIP-4 polimerlerinin ısısal analizleri; termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile yapılmıştır.

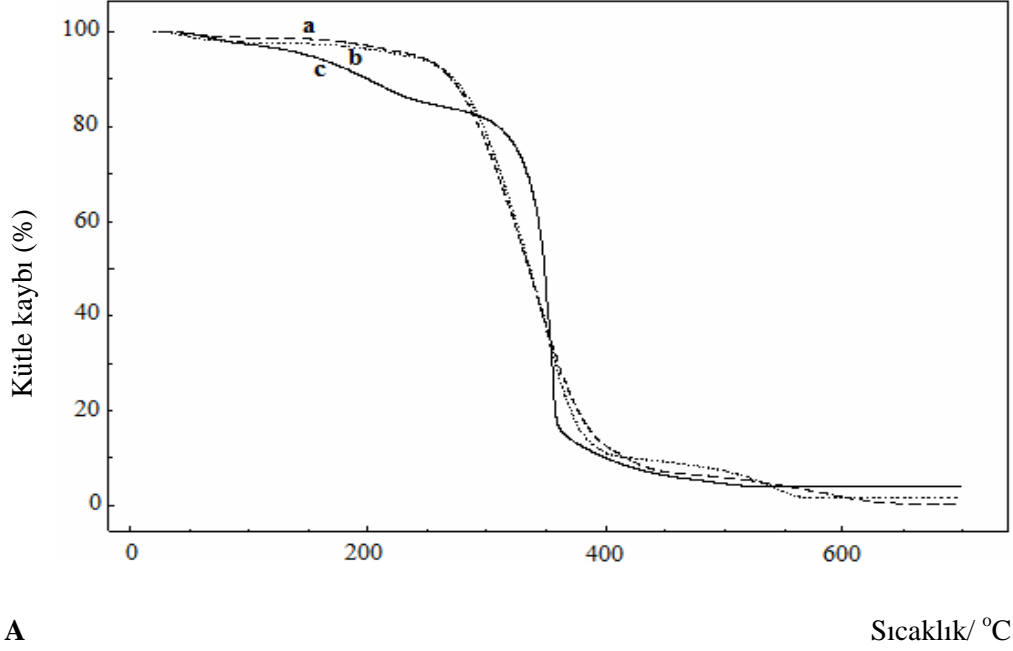
#### **8. 3. 2. 1. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

NIP, yıkanmış ve yıkanmamış IIP' lerin ısısal bozunmalarını incelemek için EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin 10°C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında ve azot atmosferinde TG termogramları alınmış ve TG termogramları Şekil 8.5-6'da sunulmuştur.

TG termogramlarından hazırlanan NIP ve yıkanmış IIP polimerlerin tek basamaklı ısısal bozunma tepkimesi verdiği görülmektedir. Yine Ni<sup>2+</sup> baskılanmış yıkanmış IIP türlerin termogramlarının NIP'lerinin termogramları ile çakıştığı ancak Co<sup>2+</sup> iyonu baskılanmış yıkanmış IIP türlerinin NIP'lerinin termogramlarından biraz farklı olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, sıyırma ile Ni<sup>2+</sup> iyonlarının daha iyi uzaklaştırıldığı söylenebilir.

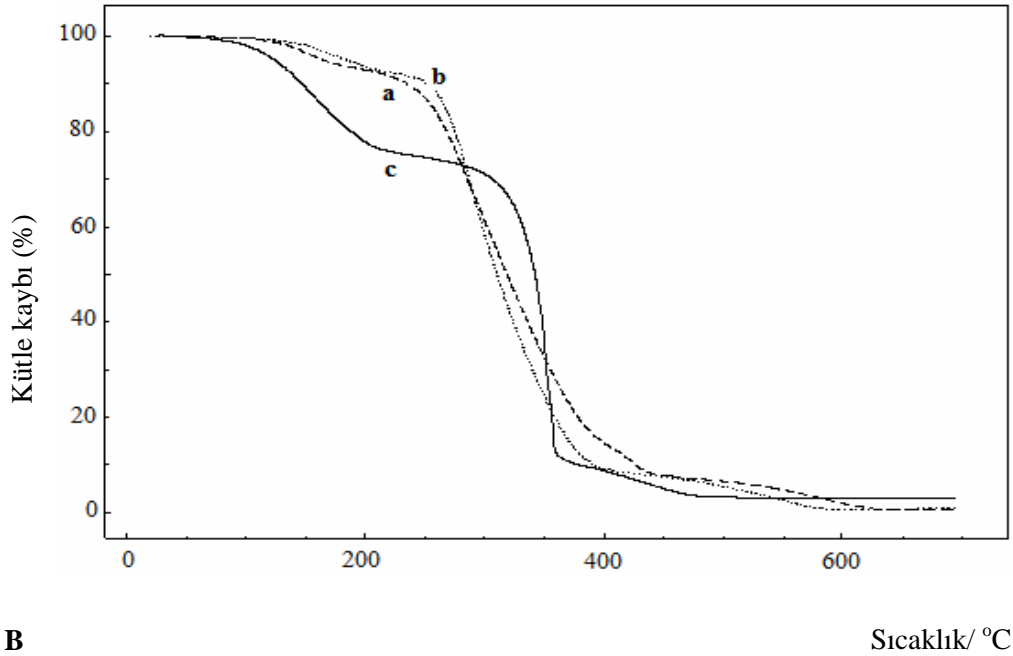
Tüm polimerlerde yaklaşık 100°C'ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı; polimerlerin yapısındaki bağlı çözücünün buharlaşmasından ileri gelmektedir. 250°C'ye kadar NIP ve yıkanmış IIP polimerlerde ısı etkisi ile herhangi bir yapısal bozunmanın olmadığı görülmektedir. Yıkanmamış IIP polimerleri ise iki basamaklı ısısal bozunma tepkimesi vermektedir. İlk bozunma sıcaklığı 120-130°C civarında olup metal-HQ kompleksi nedeniyle [Biju V. M., 2003]. 150°C'ye kadar yıkanmamış IIP polimerlerde ısı etkisi ile herhangi bir yapısal bozunmanın olmadığı görülmektedir. 250-400°C aralığındaki bozunma sürecinde, karboksil gruplarının moleküller içi ve moleküller arası tepkimelerle bozunması söz konusudur. Karboksil gruplarının yapıdan ayrılmasının 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği ve 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise öneminin daha da arttığı

belirtilmektedir [Peniche, 1999]. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kalan polimerin ana zincir kırılmasını içeren kütleli bozunması gerçekleşmektedir.



**A**

Sıcaklık/ °C



**B**

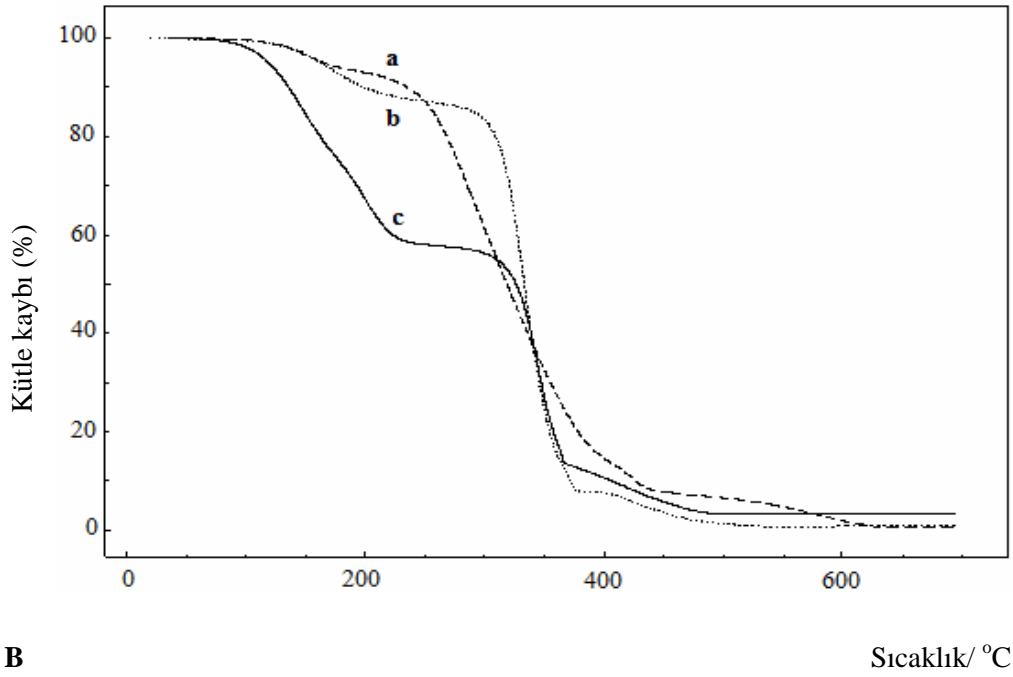
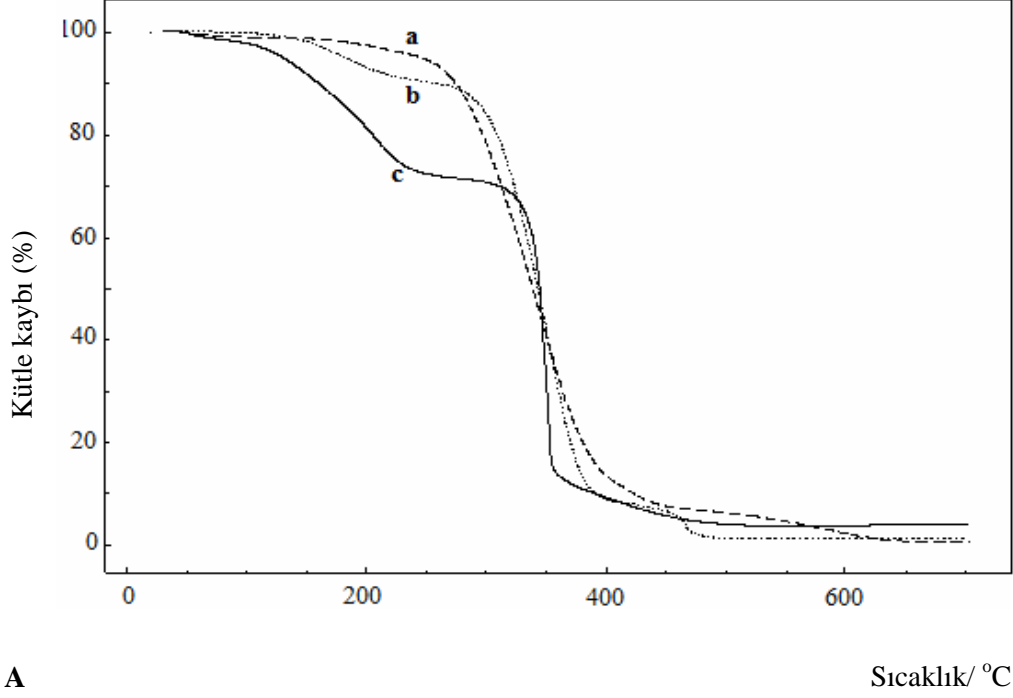
Sıcaklık/ °C

Şekil 8. 5. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin TG termogramları,

**A.** a; NIP-1, b; Yıkanmış IIP-1, c; Yıkanmamış IIP-1,

**B.** a; NIP-2, b; Yıkanmış IIP-3, c; Yıkanmamış IIP-3.





Şekil 8. 6. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin TG termogramları,

**A.** a; NIP-1, b; Yıkanmış IIP-2, c; Yıkanmamış IIP-2,

**B.** a; NIP-2, b; Yıkanmış IIP-4, c; Yıkanmamış IIP-4.

Hazırlanan polimerlerin ısısal kararlılıklarının nicel olarak karşılaştırılabilmesi amacıyla Şekil 8.5-6'da sunulan termogramlardan her bir örneğe ilişkin tepkime başlama sıcaklığı ( $T_i$ ), maksimum hız sıcaklığı ( $T_{mak}$ ), tepkime sonu sıcaklığı ( $T_f$ ), yarı ömür sıcaklığı ( $T_h$ ), maksimum bozunma hızı ( $r_{mak}$ ) ve maksimum hızda kalan madde miktarı ( $C_{mak}$ ) değerleri gibi ısısal kararlılık parametreleri belirlenerek Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Çizelge 8.1. NIP ve IIP'lerinin TG parametreleri

Polimer	$T_{i(1)}/$ °C	$T_{i(2)}/$ °C	$T_{mak}/$ °C	$T_{f(1)}/$ °C	$T_{f(2)}/$ °C	$T_h/$ °C	$r_{mak}/$ mgdk <sup>-1</sup>	$C_{mak}/$ %
NIP-1	-	269.60	344.15	-	383.61	334.94	0.93	43.70
NIP-2	-	254.45	293.29	-	382.46	322.81	0.73	67.96
Yıkanmamış IIP-1	131.57	338.26	352.42	247.45	358.53	348.08	4.09	41.11
Yıkanmış IIP-1	-	275.73	354.09	-	382.16	341.82	1.00	39.23
Yıkanmamış IIP-2	119.85	332.87	345.65	233.08	352.63	340.53	4.14	61.84
Yıkanmış IIP-2	-	295.11	347.80	-	377.29	339.94	0.84	40.47
Yıkanmamış IIP-3	121.12	336.53	356.32	199.50	364.41	344.79	2.65	53.56
Yıkanmış IIP-3	-	264.67	292.65	-	382.58	314.35	0.90	68.89
Yıkanmamış IIP-4	119.25	331.00	349.04	228.12	366.88	330.44	1.20	48.66
Yıkanmış IIP-4	-	310.22	336.62	-	373.61	337.26	1.88	50.32

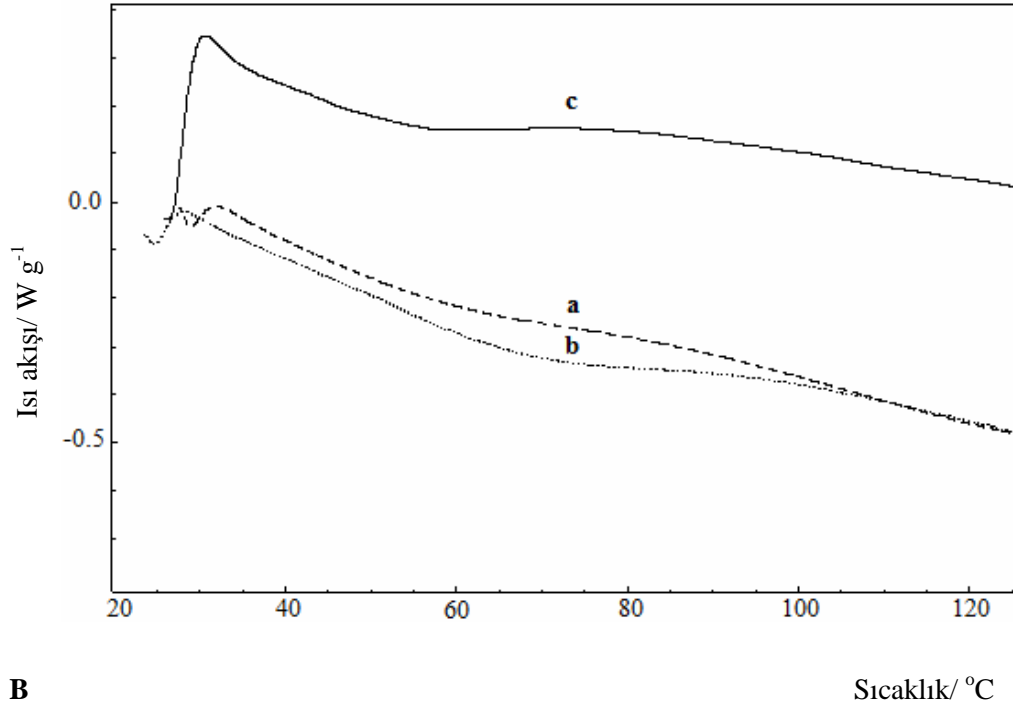
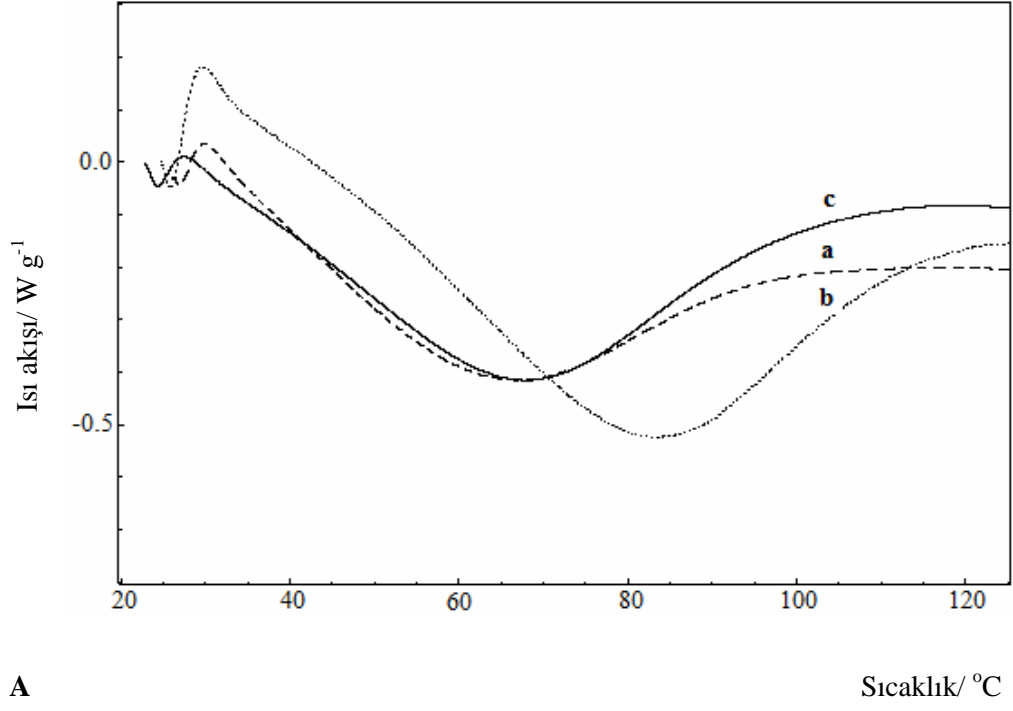
NIP-1 polimerinin tüm T değerleri, yıkanmış IIP-1 ve IIP-2 polimerlerinin T değerlerine oldukça yakın çıkmıştır. Benzer durum NIP-2 ile yıkanmış IIP-3 ve IIP-4 polimerleri için geçerlidir. Bu IIP polimerlerinden metal iyonlarının yıkama ile oldukça iyi uzaklaştırıldığı göstermektedir. Yine yapısında içerdiği metal iyonları nedeniyle yıkanmamış IIP polimerlerinin T değerleri yıkanmış polimerlerin T değerlerinden daha yüksektir. Maksimum hızda kalan madde miktarı (%  $C_{mak}$ ) değerleri ise, %39-69 arasında değişmektedir.

### 8. 3. 2. 2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

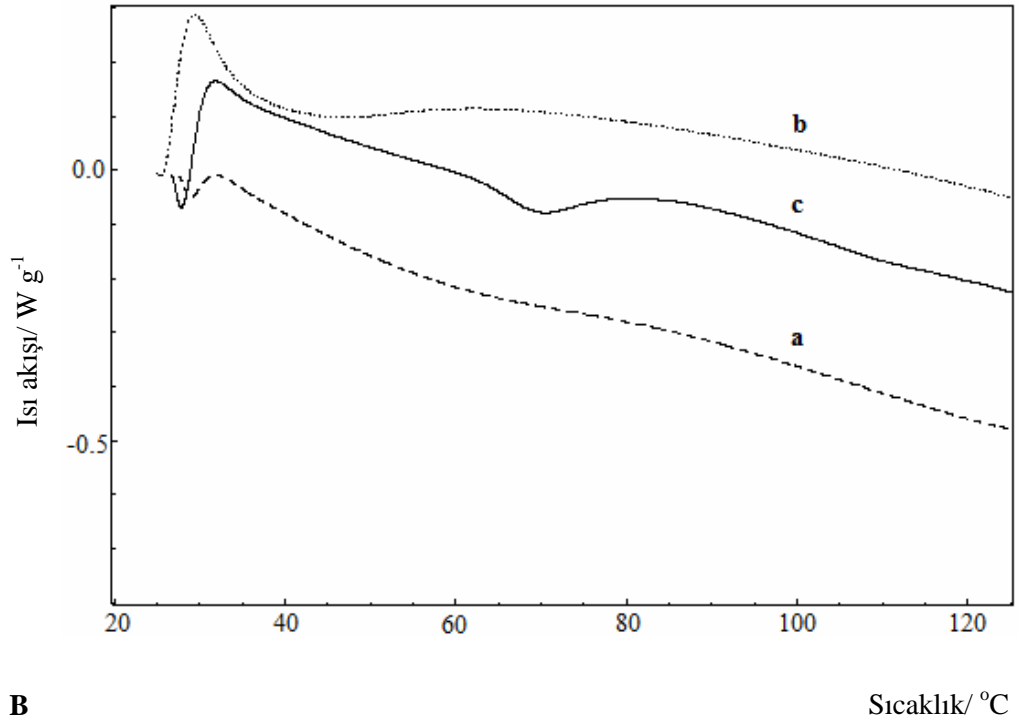
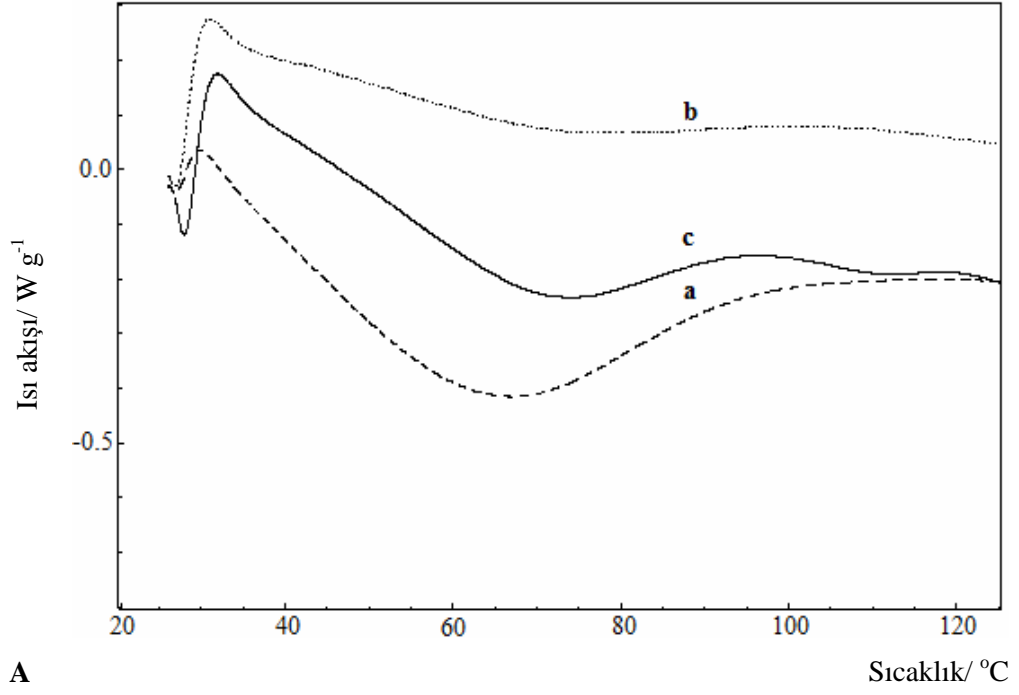
DSC analizleri ile polimerlerin camsı durumdan kauçuğumsu duruma geçişini karakterize eden camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve ısı etkisi ile polimerlerde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimler açıklanabilmektedir. Genel olarak bir DSC eğrisinde gözlenen endotermik sapsmalar ya da küçük pikler; camsı geçişi, endotermik pikler; erime ve ısısal parçalanma tepkimelerini, ekzotermik pikler ise; kristallenme, çapraz bağlanma ya da halkalaşma tepkimelerini göstermektedir [Rabek, 1980]. Polimerik maddelerin

kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )'dir [Dinçer, 2002].

NIP, yıkanmış ve yıkanmamış IIP'lerin camsı geçiş sıcaklığı diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile belirlenmiştir. Yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı ( $N_2$ ) atmosferinde ve  $10^{\circ}C\ dk^{-1}$  ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmış ve örnek olarak EGDMA ile çapraz bağlı IIP-1, IIP-2, IIP-3, VE IIP-4 polimerlerinin DSC eğrisi Şekil 8.7-8'de sunulmuştur. Termogramlardan belirlenen  $T_g$  değerleri ise Çizelge 8.2'de verilmiştir.



Şekil 8.7. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin DSC eğrisi,  
**A.** a; NIP-1, b; Yıkanmış IIP-1, c; Yıkanmamış IIP-1,  
**B.** a; NIP-2, b; Yıkanmış IIP-3, c; Yıkanmamış IIP-3.



Şekil 8.8. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin DSC eğrisi,

**A.** a; NIP-1, b; Yıkanmış IIP-2, c; Yıkanmamış IIP-2,

**B.** a; NIP-2, b; Yıkanmış IIP-4, c; Yıkanmamış IIP-4.

Çizelge 8.2. EGDMA ile çapraz bağlanmış NIP ve IIP polimerlerinin T<sub>g</sub> değerleri

Polimer türü	Camsı geçiş sıcaklığı/ °C
NIP-1	64.81
NIP-2	59.43
Yıkanmamış IIP-1	66.15
Yıkanmış IIP-1	78.53
Yıkanmamış IIP-2	70.61
Yıkanmış IIP-2	73.25
Yıkanmamış IIP-3	54.07
Yıkanmış IIP-3	67.89
Yıkanmamış IIP-4	66.04
Yıkanmış IIP-4	69.35

Çizelge 8.2'den görüleceği gibi bir -COOH grubu içeren metakrilik asit ile hazırlanmış polimerlerin T<sub>g</sub> değerleri iki -COOH grubu içeren itakonik asit ile hazırlanmış polimerlerin T<sub>g</sub> değerlerinden daha büyük çıkmıştır. Polimerlerin yapısında bulunan -COOH gruplarının plastikleştirici etkisi nedeniyle itakonik asit ile hazırlanmış olan IIP'lerin T<sub>g</sub>'lerinin düştüğü görülmektedir. Yine yıkanmamış IIP'nin T<sub>g</sub> değerleri yapılarında bulunan metal iyonların plastikleştirici etkisi nedeniyle yıkanmış polimerlere göre daha düşüktür. Polimerler yaklaşık 70°C'ye kadar sert ve camsı yapılarını korumaktadır.

### 8. 3. 3. Yüzey Analizi

EGDMA ile çapraz bağlanmış durumda olan yıkanmamış IIP'ler, yıkanmış IIP'ler ve NIP'ların yüzey yapılarının aydınlatılması için bu polimerlerin yüzey analizleri; polimerlerin yüzey yapılarının aydınlatılmasında çok sık kullanılan iki spektroskopik teknik olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile yapılmıştır.

#### 8. 3. 3. 1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu ile genellikle söz konusu örneğin mikro yapısı, örnekteki farklı fazların belirlenmesi, *grain* olarak da bilinen tanecik boyutu, şekli ve tanecik sınırları gibi daha birçok özellik belirlenebilmektedir. SEM ile daha çok polimerler için sentezlenen maddenin *uniformity* olarak bilinen düzgünlüğü ve aynılığı da belirlenebilir.

Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü (*resolution, çözünürlük- $\mu\text{m}/\text{nm}$* ) 0.05 nm'ye kadar inmiştir. Hazırlanan NIP ve IIP'nin SEM görüntüleri çeşitli büyütme (*magnification-KX*) değerlerinde alınmıştır. Ancak en iyi görüntü için büyütme değeri olarak 20.00 KX ile 1  $\mu\text{m}$  çapındaki görüntüler alınmıştır.

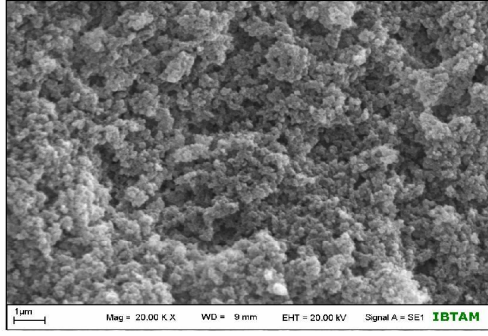
Hazırlanan polimerlerin yüzey morfolojisi enerji dağıtıcı X-ışını spektrometresi kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (Leo EVO 40XVP) ile alınmış ve yüzeylerinin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 1  $\mu\text{m}$ 'de ve 20.00 KX büyütme değerlerindeki SEM görüntüleri Şekil 8.9-12'de sunulmuştur.

SEM görüntülerinde oldukça düzgün, düzenli ve homojen karakteristik bir yüzey yapısı gözlenmiştir. Polimerlerin yüzeyinde yer yer boşluklar mevcut olup bunlar homojen olarak dağılmıştır.

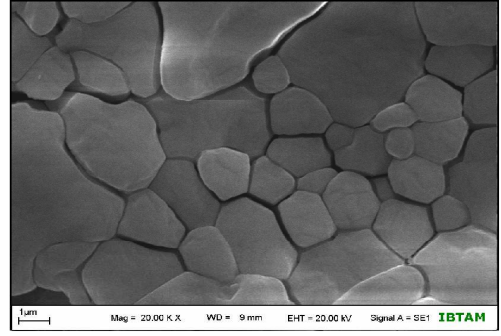
Polimerlerin SEM görüntülerinden, metal iyon baskılanmış polimerlerin polimer matriksinde bir görüntü değişikliği yarattığı görülmektedir. Ancak NIP'in SEM görüntüsü ile yıkanmış IIP'lerin SEM görüntüsü birbirine benzemektedir. Aralarında görülen küçük morfolojik farklılıklar polimerleşmede hedef iyonun varlığından dolayıdır. Sonuçta metal iyonlarının yıkanarak uzaklaştırılması ile baskılanmamış polimerlere yakın bir ara materyal elde edilmektedir.

Yıkanmamış IIP'ler ile NIP'lerin taramalı elektron mikrografları arasında belirgin bir farklılık görülmektedir. Yıkanmamış IIP'lerin SEM görüntüleri hedef iyonunun homojen olarak bağlandığını daha çok göstermektedir. Yıkanmamış IIP'lerin yüzeyinde metal iyonların bağlı olması sonucu kaba ve toplanmış bir yapı gözlenmiştir.

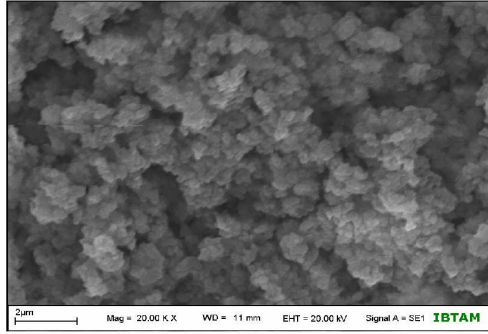
Adsorpsiyon yüzey alanını artıran ve yüzeyde açık bağlanma yerlerini oluşturan çapraz bağlanma ve baskılama tepkimesinin ürünü olan yıkanmış IIP'lerin küresel yüzeyinde hedef iyonunun kolayca bağlanmasını sağlayan birçok mikro gözenek vardır. Bu durum, hedef iyonunun tekrar bağlanmasının mümkün olabileceğini ve adsorpsiyon kapasitesini artırmaya uygun olduğunu göstermektedir.



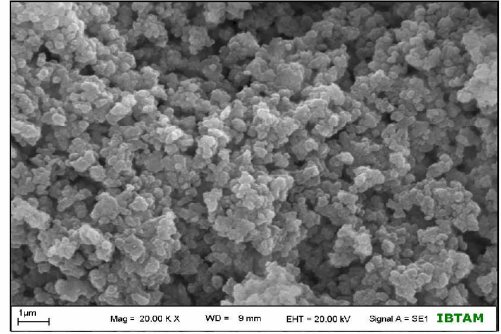
NIP-1



NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

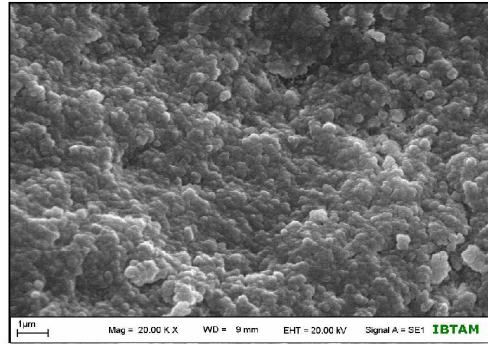


Yıkanmamış IIP-1

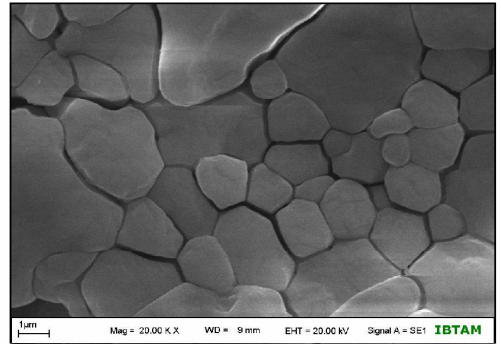


Yıkanmış IIP-1

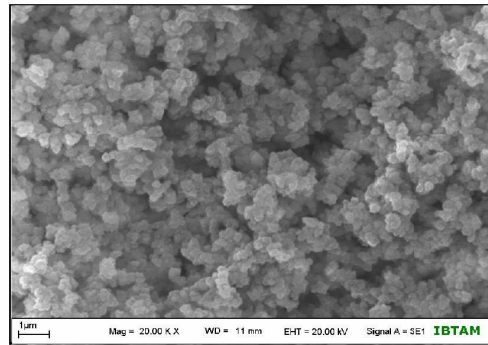
Şekil 8.9. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri (20.00 KX-1 µm).



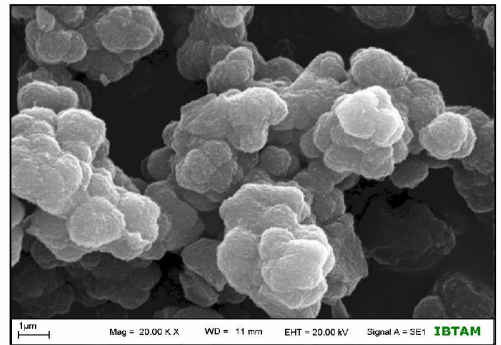
NIP-2



NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O



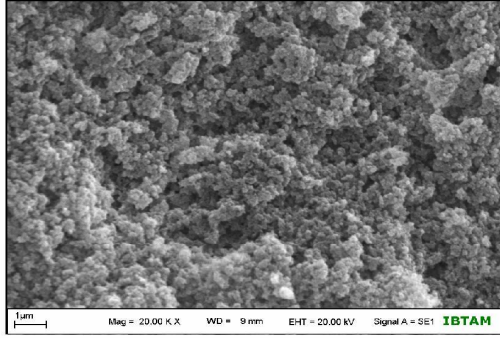
Yıkanmamış IIP-3



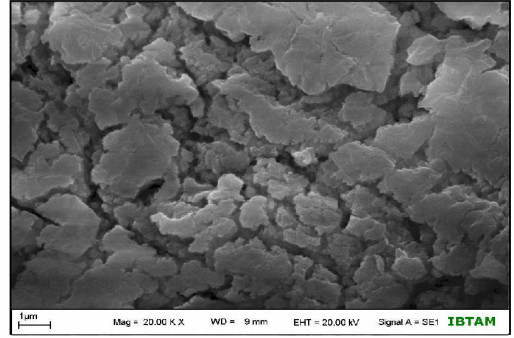
Yıkanmış IIP-3

Şekil 8.10. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri (20.00 KX-1 µm).

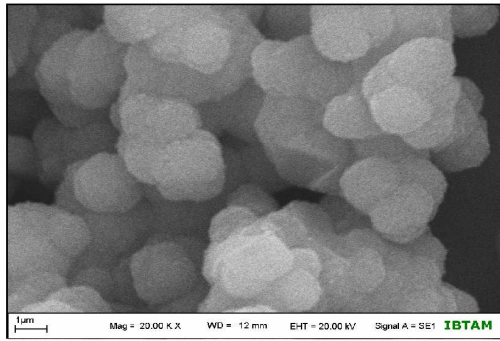




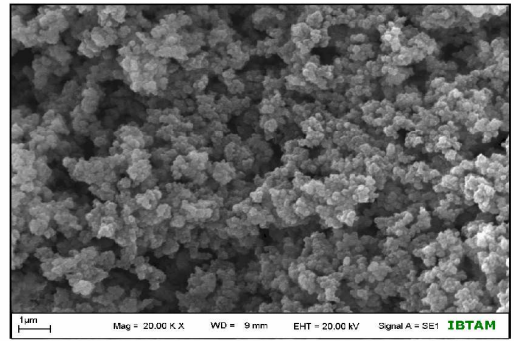
NIP-1



CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

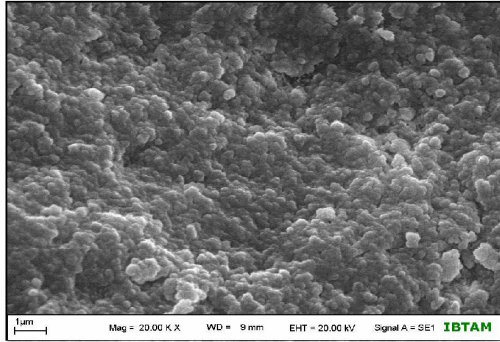


Yıkanmamış IIP-2

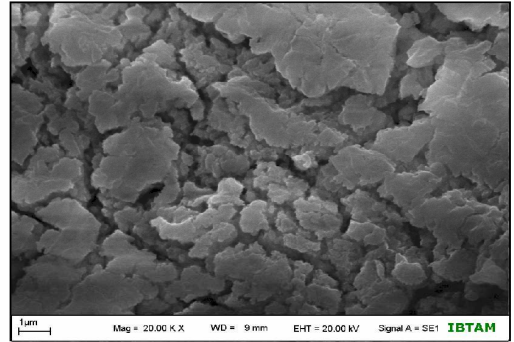


Yıkanmış IIP-2

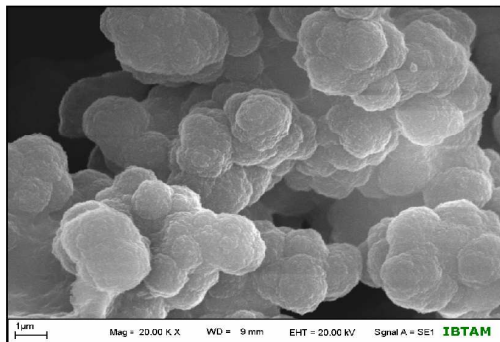
Şekil 8.11. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri (20.00 KX-1 µm).



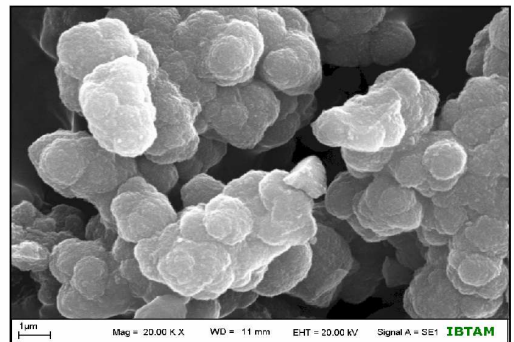
NIP-2



CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O



Yıkanmamış IIP-4



Yıkanmış IIP-4

Şekil 8.12. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin SEM görüntüleri (20.00 KX-1 µm).

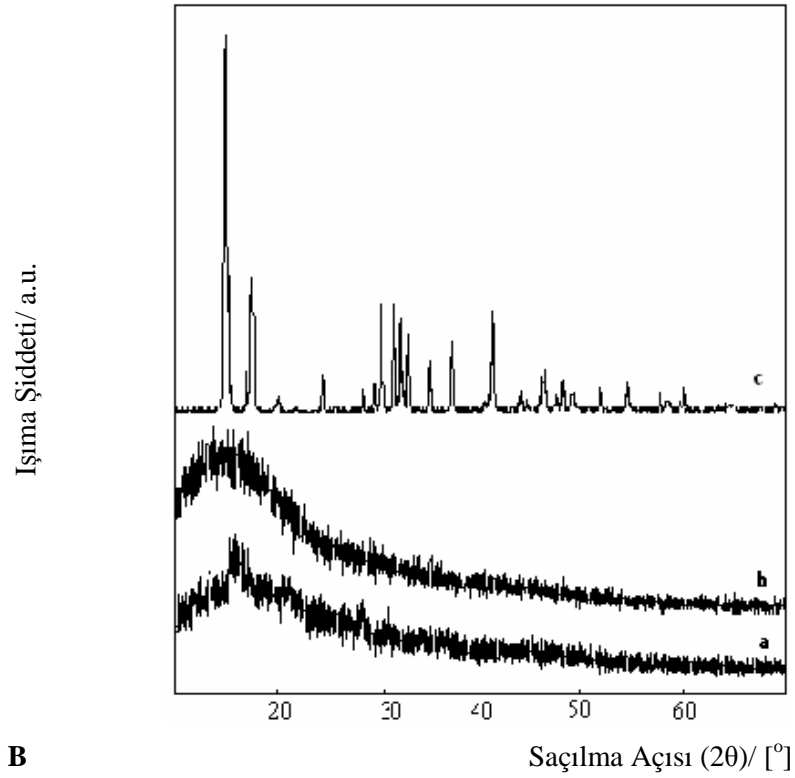
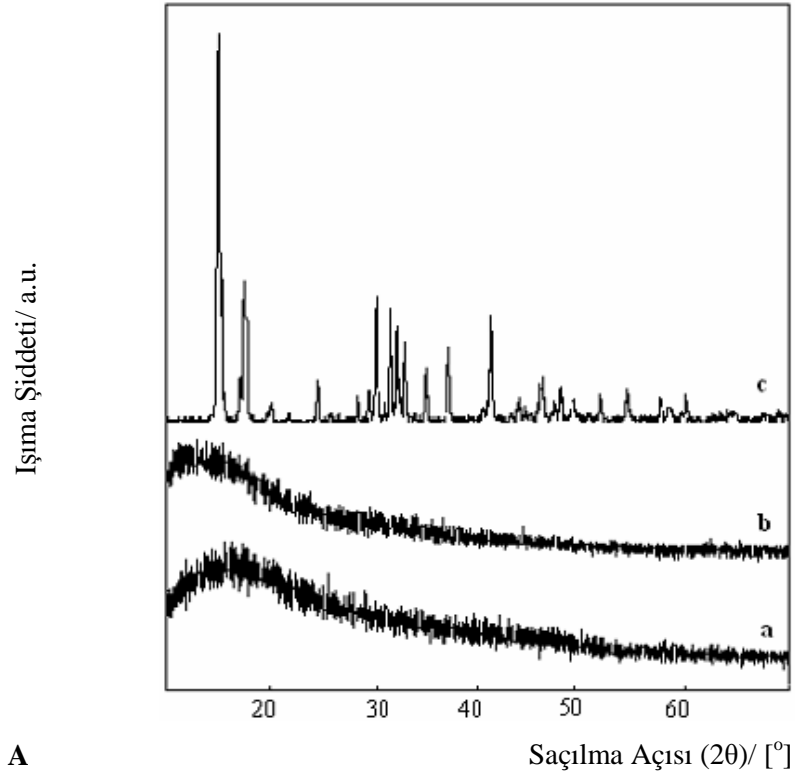
### 8. 3. 3. 2. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

Polimerlerin yapısal özellikleri X-ışını difraksiyonu ile karakterize edilebilmektedir. Belirli bir dalga boyunda, elektromanyetik ışın malzeme yüzeyine çarpılarak yansıtılır ve yansıyan ışın Bragg yasasına göre yorumlanarak oluşan yapı hakkında bilgi verir. XRD ile yapının amorf ya da kristal olup olmadığının yanı sıra oluşan kristallerin kimyasal formülleri, kristal parametrelere ve birim hücre tipleri gibi değerleri hesaplanabilmektedir.

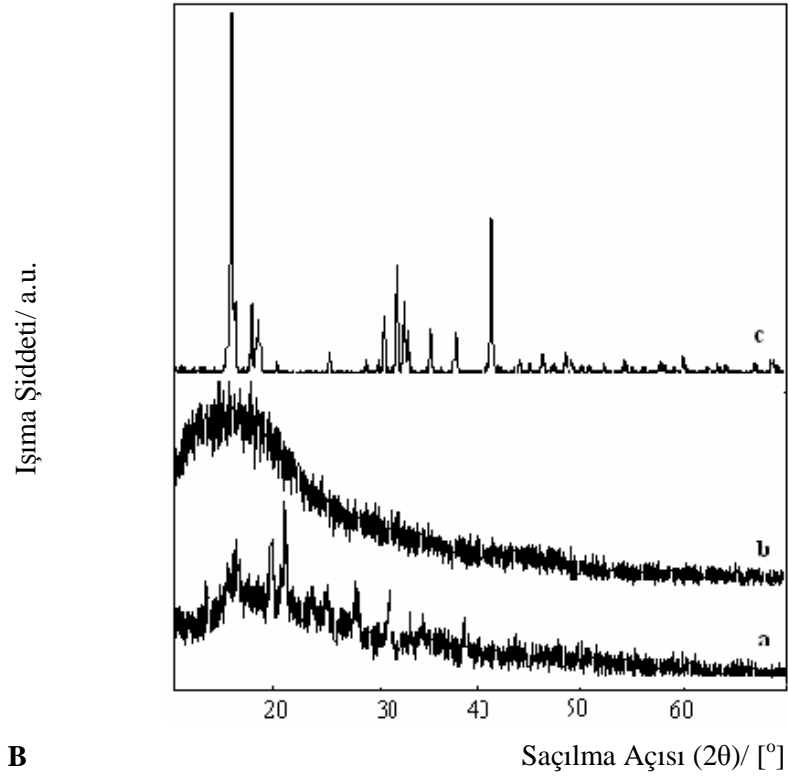
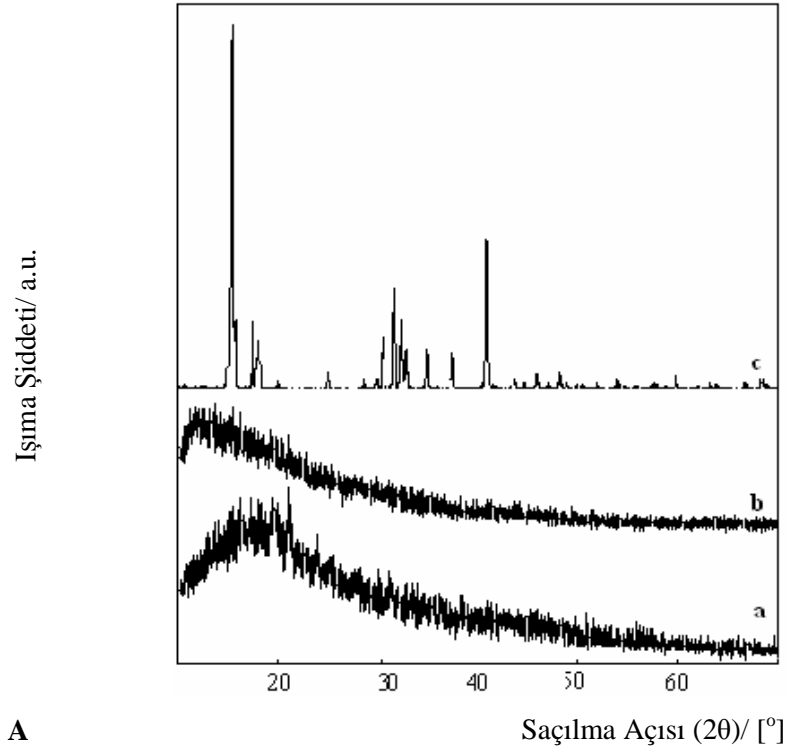
Sentezlenen yıkanmış IIP ve yıkanmamış IIP'lerin yüzey analizi baskılanan metal iyonun tuzunun XRD'si ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Burada NIP'ler için bir durum söz edilememektedir. Çünkü; NIP'ler hedef türün hiçbir özelliğini içermemektedir.

Materyallerin faz tanınması ve kristal yapısı 30 dakika<sup>-1</sup> tarama oranında 30<sup>0</sup>-80<sup>0</sup> 2θ değerleri arasında (λ=1,5405 Å) Cu<sub>α</sub> kullanılarak Rigaku RadB-DMAX II marka bilgisayar kontrollü ve bilgisayar bağlantılı X-ışınları difraktometresi ile alınmıştır. Deney sisteminde toz kırınım metoduna göre analiz yapılmıştır. Nikel (II) klorür heksahidrat, yıkanmış ve yıkanmamış IIP partiküllerinin XRD modelleri Şekil 8.13-14'de sunulmuştur.

Yıkanmış ve yıkanmamış IIP'lerin XRD modelleri açılma açısı (2θ/ saçılma açısı) ile karakterize edilmiştir. Saf nikel(II) klorür heksahidrat'ın XRD modelinde 2θ = 16.5, 18.6, 29.2, 32.8, 35.5, 37.5 değerleri karakteristik kırınım pikleridir. Yıkanmamış polimerdeki 2θ değerleri metal tuzundaki kadar belirgin olmasa da mevcuttur. Belirgin olmaması polimerin yoğun amorf yapısı ile açıklanabilir. Yıkanmış IIP'lerde ise bu piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç ise; yıkama boyunca tüm nikel iyonlarının polimerden tamamen uzaklaştığını göstermektedir. Benzer açıklamalar Co<sup>2+</sup> baskılanmış polimerler için de söylenebilir.



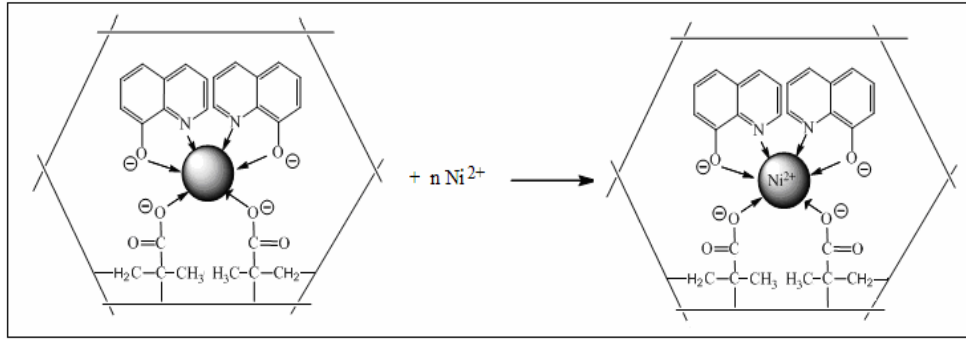
Şekil 8.13.  $\text{Ni}^{2+}$  baskılanmış polimerlerin XRD sonuçları,  
**A. a.** Yıkanmamış IIP-1, **b.** Yıkanmış IIP-1, **c.**  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
**B. a.** Yıkanmamış IIP-3, **b.** Yıkanmış IIP-3, **c.**  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



Şekil 8.14.  $\text{Co}^{2+}$  baskılanmış polimerlerin XRD sonuçları,  
**A. a.** Yıkanmamış IIP-2, **b.** Yıkanmış IIP-2, **c.**  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
**B. a.** Yıkanmamış IIP-4, **b.** Yıkanmış IIP-4, **c.**  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

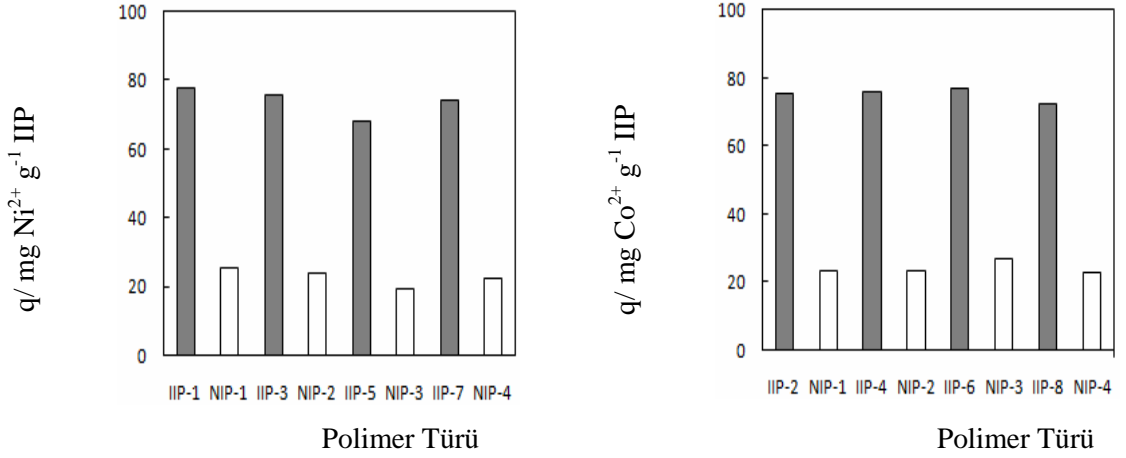
#### 8. 4. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu

IIP'lere metal iyonlarının olası bağlanma mekanizması örnek olarak EGDMA ile çapraz bağlı IIP-1 polimeri için şematik olarak Şekil 8.15'de sunulmuştur. Benzer mekanizmalar diğer adsorpsiyon işlemleri için önerilebilir. Şekilden görüldüğü gibi metal baskılama işlemi ile polimerlerin yapısında bu metale özgü boşluklar oluşmakta ve hafıza etkisi yaratılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi sırasında hedef tür bu etki ile daha kolay ve daha fazla tutunmaktadır.



Şekil 8.15. EGDMA ile çapraz bağlı IIP-1 ile Ni<sup>2+</sup> etkileşimi.

Tüm NIP ve IIP polimerlerine metal iyon adsorpsiyonunu karşılaştırmak amacıyla 0.1 g kuru toz polimerler pH=7.00'a tamponlanmış 500 mg L<sup>-1</sup> ilgili metal iyon içeren çözeltilerde 25°C'de 24 saat bekletilmiştir. Çözeltilerin denge derişimleri çalışma grafikleri yardımıyla belirlenmiştir. Polimerlere adsorplanan madde miktarı (q) hesaplanmış ve adsorplanan madde miktarının NIP ve IIP grupları arasındaki değişimini gösteren grafikler çizilerek Şekil 8.16'da sunulmuştur.



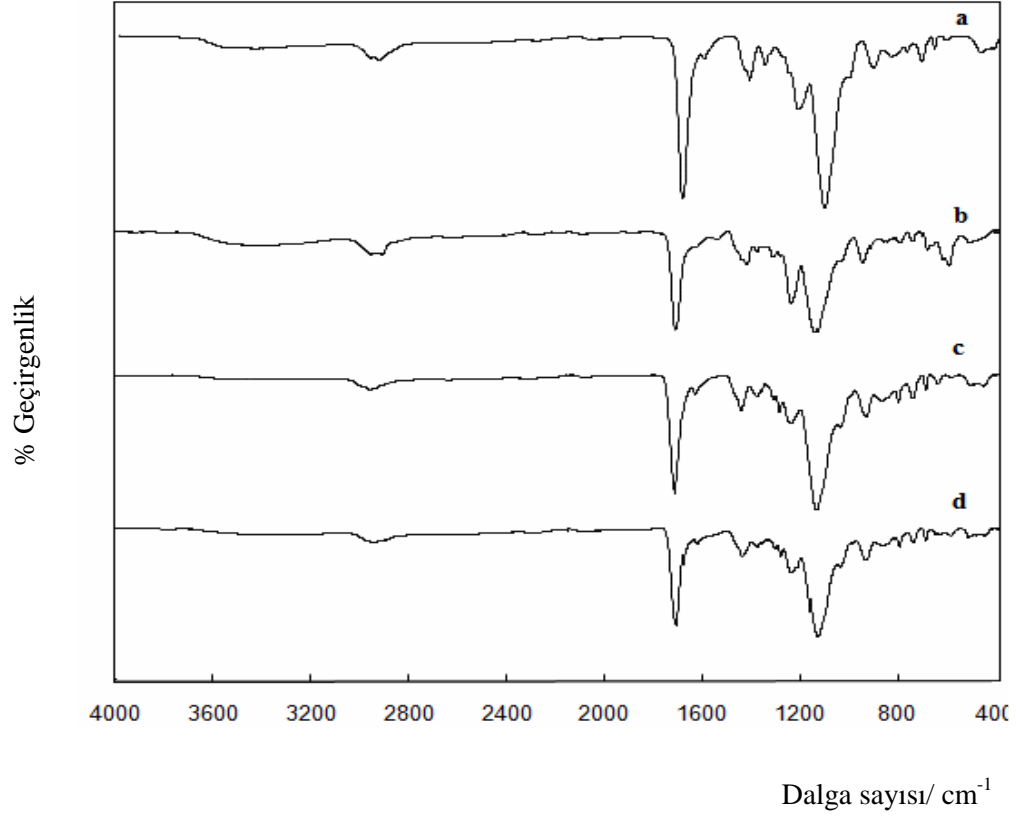
Şekil 8.16. Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarının hazırlanan NIP ve IIP'lere adsorplanan madde miktarları. ■; IIP, □; NIP.

Şekil 8.16'dan görüleceği gibi IIP'ler NIP'lerine göre metal iyonlarını yaklaşık 4 kat daha fazla adsorlamaktadır. Hedef türün uzaklaştırılmasından sonra oluşan IIP tanıma oyuk bölgeleri baskılanan hedef türün büyüklük ve koordinasyon geometrisine tamamlayıcı özellik göstermektedir. Oysa NIP polimer ağ yapısındaki ligand fonksiyonallitesi rastgele dağılım göstermektedir. Metal iyon baskılanarak hafıza özelliği kazandırılan IIP'lerinin bu özelliğe sahip olmayan NIP'ine göre daha fazla madde adsorplaması amaçlanan ve beklenen bir olaydır. IIP'lerin NIP'larına göre metal iyonlarını daha fazla tutması nedeniyle adsorpsiyonu etkileyen pH, sıcaklık ve derişim etkileri sadece tüm IIP'ler için incelenmiştir.

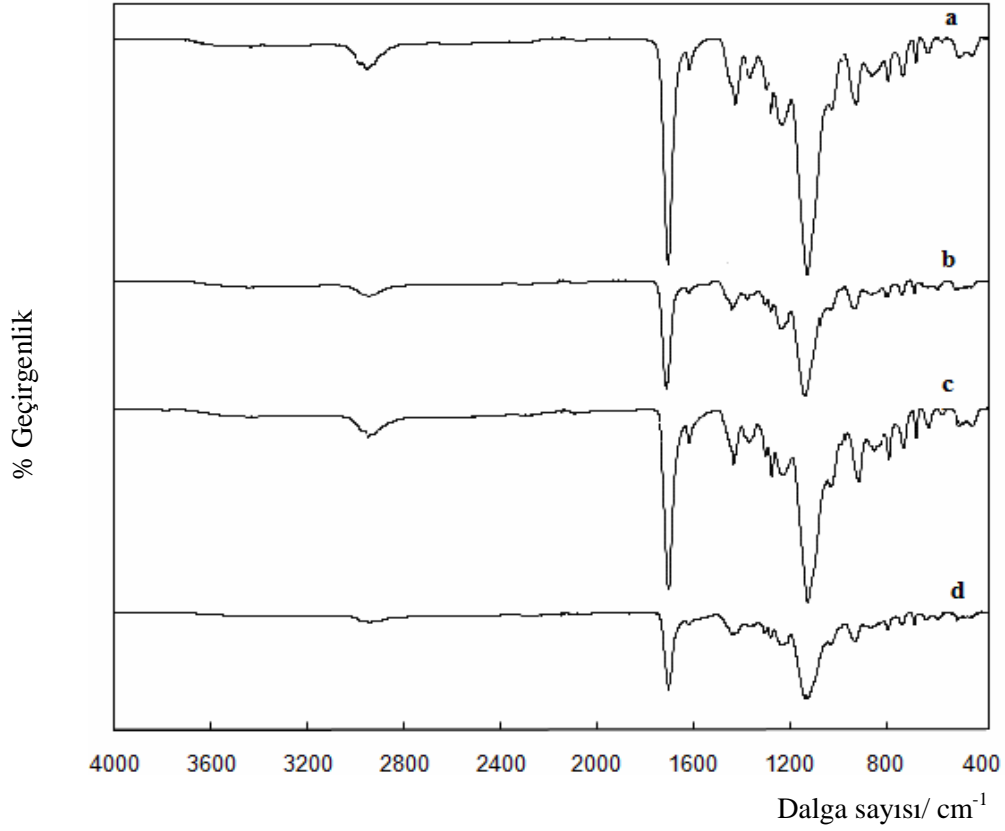
#### 8. 4. 1. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyon Adsorpsiyonunun Spektroskopik

##### İncelenmesi

Metal iyonları ile etkileştirilmiş EGDMA ile çapraz bağlı durum olan IIP polimerlerinin kimyasal yapılarının ve bağlanma mekanizmalarının aydınlatılması amacıyla infrared spektrumları alınmış ve bu spektrumlar Şekil 8.17-18'de sunulmuştur.



Şekil 8.17. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu,  
**a**; Yıkanmış IIP-1, **b**; Adsorpsiyon sonrası Yıkanmış IIP-1,  
**c**; Yıkanmış IIP-3, **d**; Adsorpsiyon sonrası Yıkanmış IIP-3.



Şekil 8.18. EGDMA ile çapraz bağlı polimerlerin IR spektrumu, **a**; Yıkanmış IIP-2, **b**; Adsorpsiyon sonrası Yıkanmış IIP-2, **c**; Yıkanmış IIP-4, **d**; Adsorpsiyon sonrası Yıkanmış IIP-4.

Genel olarak bu kısımdaki IR spektrumları birbirine çok benzemektedir. Yıkanmış IIP'lerin bantları adsorpsiyon sonrası IIP'lerin bantlarına göre daha keskindir. Bu sonuca göre adsorpsiyonla birlikte metal iyonlarının yapıya bağlanmasıyla bantların şiddetlerinin azaldığı söylenebilir.

#### **8. 4. 2. İyon Baskılanmış Polimerlere Metal İyonları Adsorpsiyonu Dengesi**

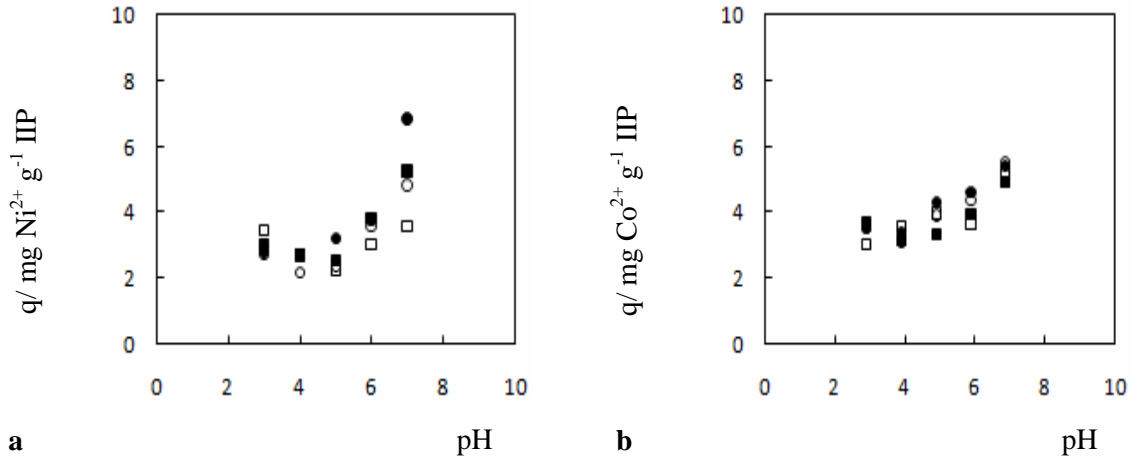
Çalışmanın bu kısmında baskılanmış polimerlere metal iyonları adsorpsiyonu dengesine etki edecek olan; pH, sıcaklık, polimer kütlesi ve derişim etkisi incelenmiştir.



#### 8. 4. 2. 1. pH Etkisi

Yapılarında iyonlaşabilen asidik ya da bazik grupların bulunduğu polimerlere adsorplanan madde miktarının pH ile değiştiği bilinmektedir. Bu etkinin araştırılması amacıyla farklı pH' lardaki çözeltilerden adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Ancak bazik ortamlarda OH<sup>-</sup> iyonu nikel iyonlarının çökmesine neden olmaktadır. Bu nedenle pH=7.00'ın üzerinde çalışılmamıştır.

pH'nın metal iyon adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer 25°C'de asetat tamponu ile beş farklı pH'a (3, 4, 5, 6, 7) tamponlanmış 50 ppm derişimindeki metal iyon çözeltilerine konularak 24 saat bekletilmiştir. Çözeltilerin denge derişimleri her bir pH için önceden hazırlanan çalışma grafikleri (EK-1, EK-2) yardımıyla belirlenmiştir. Her bir pH'da adsorplanan madde miktarı (q) hesaplanmış ve adsorplanan madde miktarının pH ile değişimini gösteren eğriler çizilerek Şekil 8.19'da sunulmuştur.



Şekil 8.19. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonuna pH etkisi,

**a.** o; IIP-1, •; IIP-3, □; IIP-5, ■; IIP-7

**b.** o; IIP-2, •; IIP-4, □; IIP-6, ■; IIP-8.

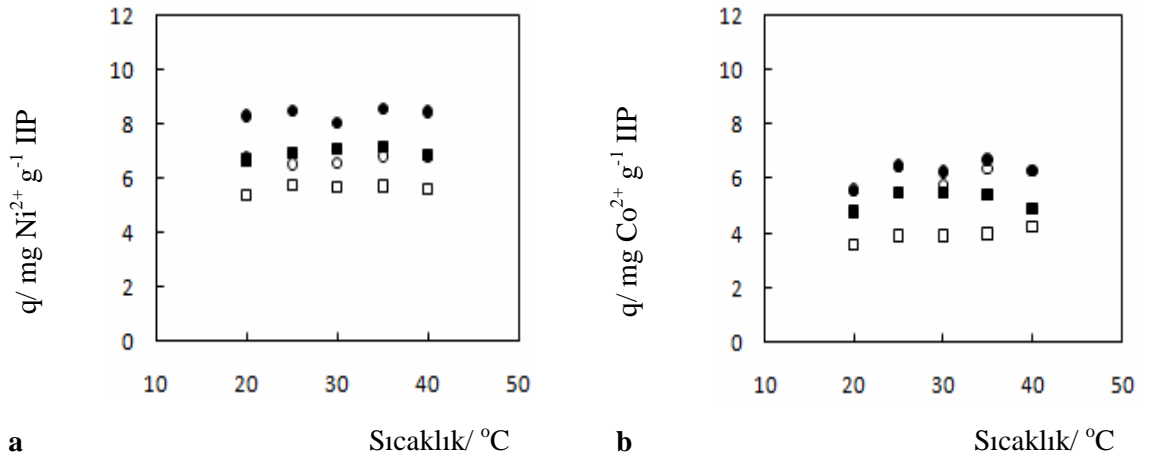
Grafiklerden de görüleceği gibi polimerlere adsorplanan metal iyon miktarı pH ile değişmekte ve pH=7.00'da en yüksek değere ulaşmaktadır. Bu nedenle sıcaklık ve derişim etkisi pH=7.00 seçilerek yapılmıştır. Çapraz bağlayıcı ve karboksilik asit monomer türünün farklı olduğu bütün polimerler benzer davranış göstermektedir.

Yapılarında iyonlaşabilen asidik -COOH grupları içeren polimerlerin pH arttıkça iyonlaşmaları artarak metal iyonları ile daha fazla etkileşeceği bilinmektedir. Yine metal iyonları ile polimer matrisinde bu iyonlar için hafıza etkisi sağlayan HQ

maddesi, pH artışı ile daha güçlü kompleks oluşturma eğilimindedir.

#### 8. 4. 2. 2. Sıcaklık Etkisi

Polimerlere metal iyon adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer asetat tamponu ile pH=7.00'a tamponlanmış 50 ppm derişimindeki metal iyon çözeltilisine konularak beş farklı sıcaklıkta (25, 30, 35, 40, 45°C) 24 saat bekletilmiştir. Çözeltilerin denge derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafikleri yardımıyla belirlenmiştir. Her bir sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı hesaplanmış ve adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini gösteren eğriler çizilerek Şekil 8.20'de sunulmuştur.



Şekil 8.20. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi,

**a.** o; IIP-1, •; IIP-3, □; IIP-5, ■; IIP-7

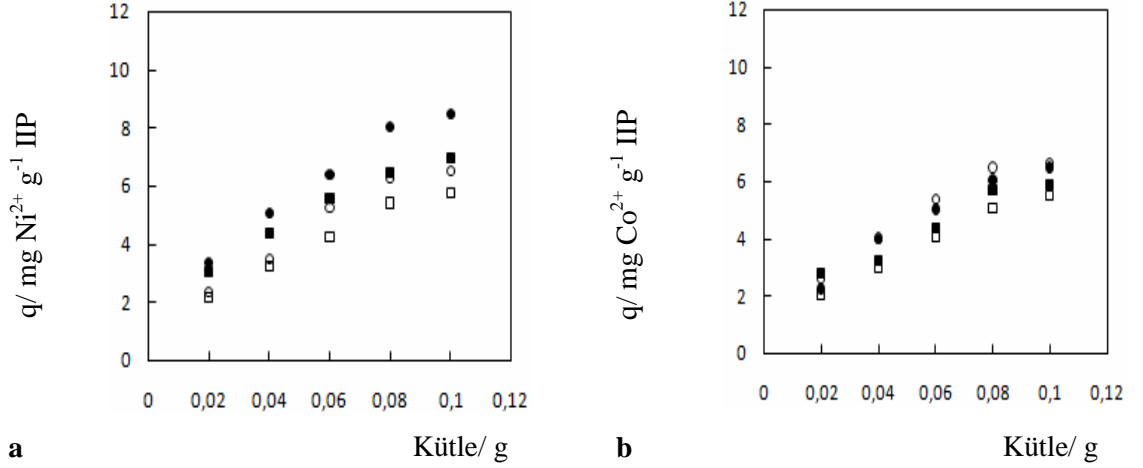
**b.** o; IIP-2, •; IIP-4, □; IIP-6, ■; IIP-8.

Grafiklerden görüleceği gibi, çalışılan sıcaklık aralığında adsorplanan madde miktarında büyük bir değişiklik olmamıştır. Bu nedenle bu sıcaklık aralığında polimerlere metal iyon adsorpsiyonuna sıcaklığın belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

#### 8. 4. 2. 3. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi

Polimerlere metal iyon adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisinin incelenmesi amacıyla 0.02-0.1 g aralığındaki kuru polimerler asetat tamponu ile pH=7.00'a tamponlanmış 50 ppm derişimindeki metal iyon çözeltilisine konularak 25°C'de 24 saat

bekletilmiştir. Çözeltilerin denge derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafikleri yardımıyla belirlenmiştir. Her bir kütlede adsorplanan madde miktarı hesaplanmış ve adsorplanan madde miktarının polimer kütlesi ile değişimini gösteren eğriler çizilerek Şekil 8.21’de sunulmuştur.



Şekil 8.21. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisi,

**a.** o; IIP-1, •; IIP-3, □; IIP-5, ■; IIP-7

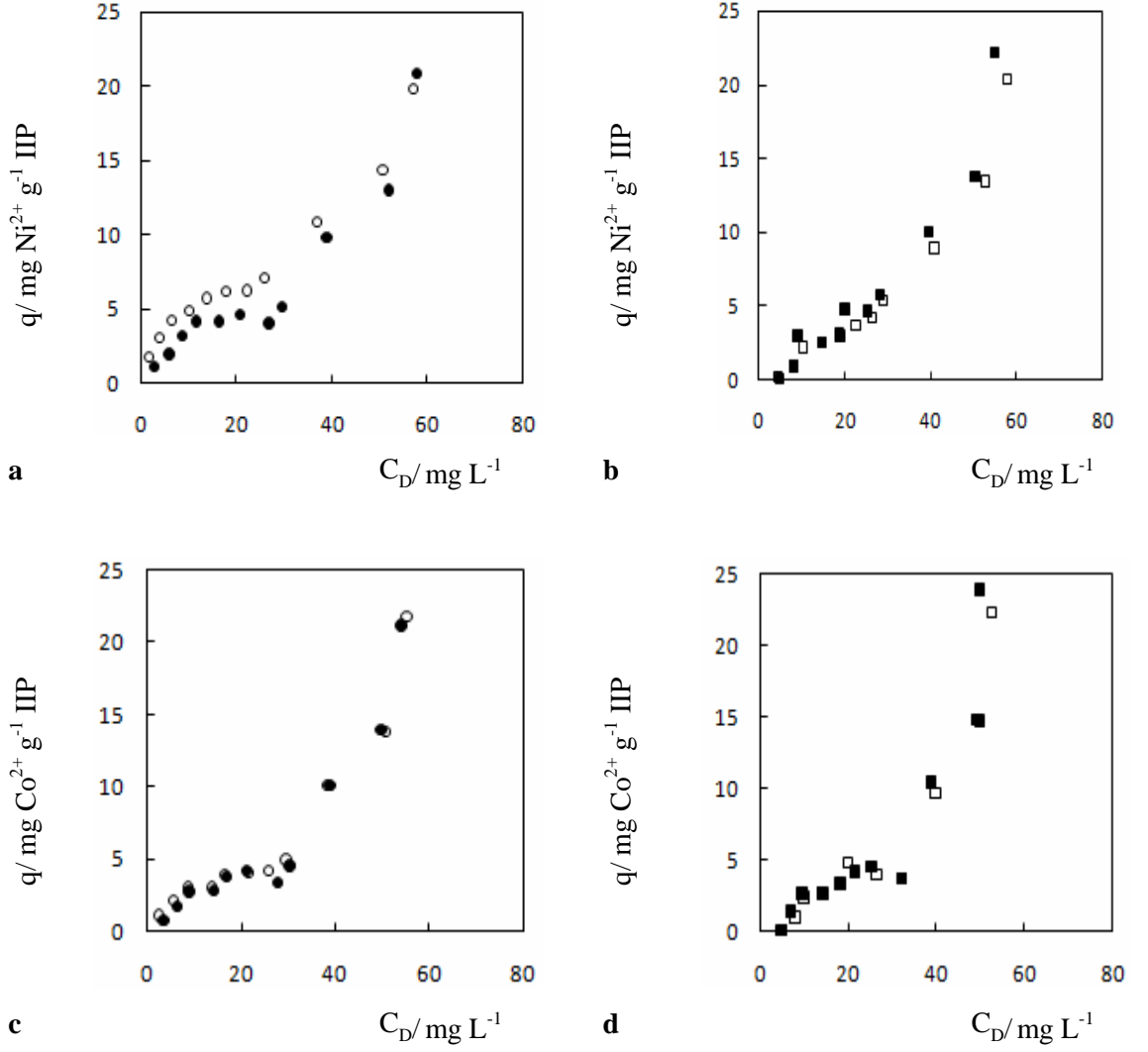
**b.** o; IIP-2, •; IIP-4, □; IIP-6, ■; IIP-8.

Grafiklerden de görüleceği gibi polimerlere adsorplanan metal iyon miktarı adsorplayıcı kütlesi ile değişmekte ve 0.1 g'da yaklaşık olarak dengeye ulaşmaktadır. Bu nedenle optimum adsorplayıcı kütlesi değeri 0.1 g alınarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 8. 4. 2. 4. Derişim Etkisi

Metal iyon derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla, 0.1 g kuru polimer asetat tamponu ile pH=7.00'a tamponlanmış 5-100 ppm derişimlerindeki Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> çözeltilerine konularak 25°C'de 24 saat bekletilmiştir. Dengedeki çözeltilerin derişimleri önceden hazırlanan çalışma grafikleri ile belirlenmiştir. Herbir derişim için, başlangıç (C<sub>T</sub>) ve denge (C<sub>D</sub>) derişimleri kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi (C<sub>B</sub>) ve bu değerden yararlanılarak da adsorplanan madde miktarı,  $q = \frac{C_B \cdot V}{m}$

eşitliği ile bulunmuştur. Adsorplanan madde miktarının ( $q$ ) denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eş sıcaklık eğrileri Şekil 8. 22'de sunulmuştur.



Şekil 8.22. IIP'lere metal iyon adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri.

**a.** o; IIP-1, •; IIP-3, **b.** □; IIP-5, ■; IIP-7

**c.** o; IIP-2, •; IIP-4, **d.** □; IIP-6, ■; IIP-8.

Şekil 8.22.a ve c'de sunulan EGDMA ile çapraz bağlı IIP-1, IIP-3 ve IIP-2, IIP-4 polimerlerine metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre L tipi eğrilere benzemektedir [Giles, 1960]. Bilindiği gibi L tipi eğrilerin en niteleyici özelliği adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı ile kuvvetli moleküller

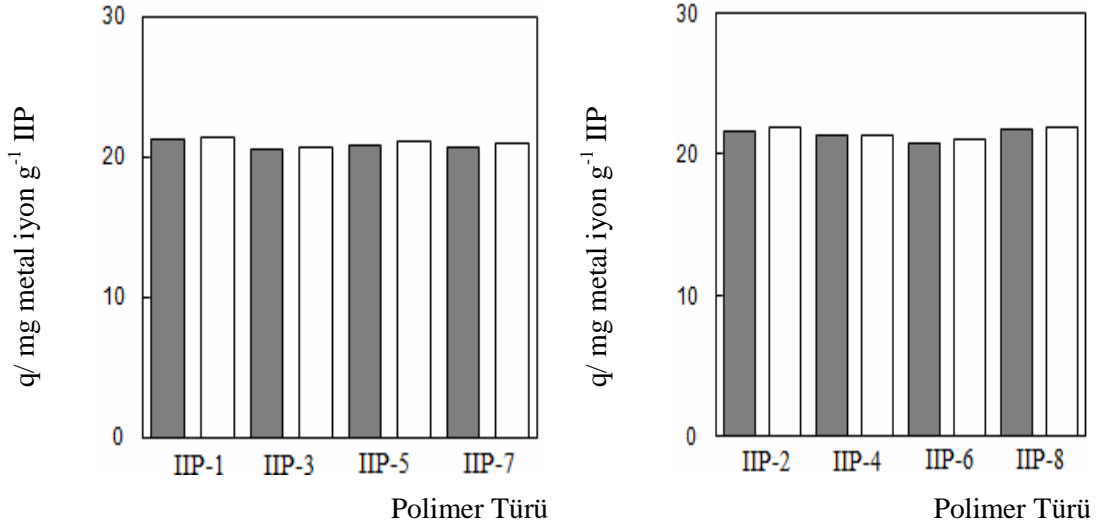
arası etkileşime sahip olmasıdır. Baskılama işlemi ile hafıza etkisi yaratılarak adsorplayıcı tür ile adsorplanan arasında güçlü etkileşmelerin gerçekleşmesi sağlanmıştır.

Şekil 8.22.b ve d'de sunulan TMPTMA ile çapraz bağlı IIP-5, IIP-7 ve IIP-6, IIP-8 polimerlerine metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre S tipi eğrilere benzemektedir [Giles, 1960]. Eğride görülen ilk bükülme, artan derişimle adsorpsiyonun daha kolay olduğunu göstermektedir. Bu tip eğri veren çözünen molekülleri, adsorplanan tabaka ile az moleküler etkileşime sahiptir ve adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

Monokarboksilik asit olan MAc monomeri içeren iyon baskılanmış IIP-1, IIP-2 polimerlerine ya da dikarboksilik asit olan IAc monomeri içeren iyon baskılanmış IIP-3, IIP-4 polimerlerine metal iyon adsorpsiyonu karşılaştırıldığında monomer türünün çok fazla etkili olmadığı görülmektedir.

## 8. 5. Seçicilik Etkisi

Baskılanmış polimerlerin baskılamada kullanılan hedef türü seçiciliğinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer pH=7.00'a tamponlanmış 100 ppm Ni<sup>2+</sup> ve 100 ppm Co<sup>2+</sup> karışımını içeren çözeltiye konularak 25°C'de 24 saat bekletilmiştir. Adsorpsiyon sonrası her iki metal iyonunun denge derişimleri belirlenmiş ve adsorplanan madde miktarları hesaplanarak Şekil 8.23'de sunulmuştur.

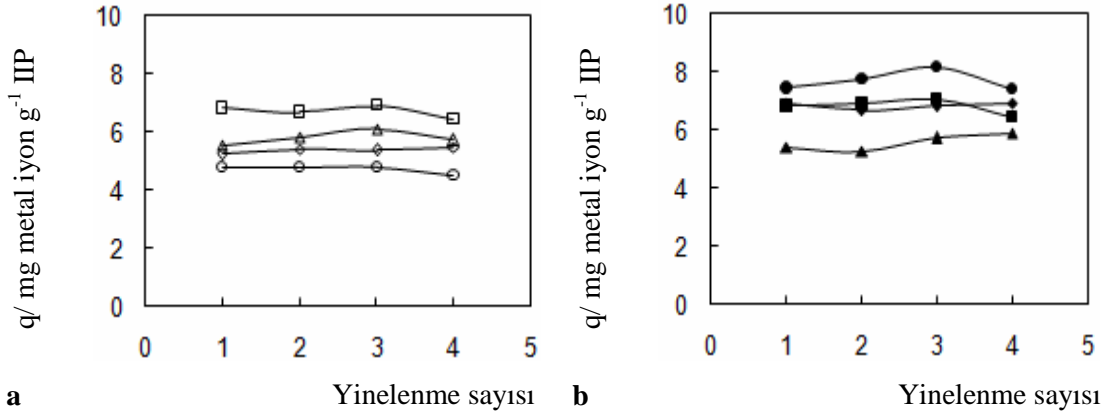


Şekil 8.23. Hazırlanan IIP'lerin Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarını seçiciliği, ■; Ni<sup>2+</sup> iyonu, □; Co<sup>2+</sup> iyonu.

Şekil 8.23'den görüldüğü gibi hazırlanan IIP'ler Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarını çok yakın miktarlarda adsorplamaktadır. Hedef türlerin kimyasal özellikleri bakımından (gerek inorganik gerekse mevcut kimyasal doğaları yönünden) birbirlerine benzerliği ve her iki türün iyonik yarıçaplarının (nikelin iyonik yarıçapı: 69 pm, kobaltın iyonik yarıçapı: 72 pm) birbirine çok yakın ve küçük olması nedeniyle hazırlanan IIP'lerin iyon seçici davranış göstermediği söylenebilir [Mishra S., 2010]. Ancak kimyasal özellikleri ve yarıçapları farklı başka metal iyonları için seçici davranış gösterebileceği düşünülmektedir.

## 8. 6. Yinelenebilirlik Etkisi

Baskılanmış polimerlerin adsorpsiyon-desorpsiyon yinelenmesi ile kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer pH=7.00'a tamponlanmış 50 ppm metal iyon içeren çözeltiliye konularak 25°C'de 24 saat bekletilmiştir. Adsorpsiyon sonrası her metal iyonlarının denge derişimleri belirlenmiş ve adsorplanan madde miktarları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sonrası polimerlere bağlanan metal iyonları 0.1 M HNO<sub>3</sub> ve su ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve sıyırma çözeltilerindeki metal iyon miktarı FAAS ile izlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri dört kez tekrarlanarak yinelenebilirlik sayısına karşı adsorplanan metal iyon miktarları grafiğe alınmış ve Şekil 8.24'te sunulmuştur.



Şekil 8.24. Hazırlanan IIP'lerin metal iyonları adsorpsiyonu için yinelenebilirliği,

**a.** o; IIP-1, □; IIP-3, △; IIP-5, ◇; IIP-7,

**b.** ●; IIP-2, ■; IIP-4, ▲; IIP-6, ◆; IIP-8.

Dört kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri sonucunda IIP'lerin hafıza etkisini ve yapısal sağlamlığını koruduğu görülmüştür.

## SONUÇLAR

► Bu çalışmada  $M^{2+}/HQ$  kompleksi eklenerek akrilamit ve karboksilik asit monomerlerinin EGDMA ya da TMPTMA ile çapraz bağlanması sonucu toz yapıda IIP polimerleri radikalik katılma polimerleşmesi ile sentezlenmiştir. Yine metal iyonu kullanılmaksızın aynı yöntemle NIP polimerleri sentezlenmiştir. Hazırlanan polimerlerde  $M^{2+}/HQ$ :monomer:çapraz bağlayıcı:stabilizer mol oranları 1/2:3:9:0,5 şeklinde olup, monomerlerin %1'i kadar başlatıcı miktarı kullanılmıştır.

► Metal iyonu baskılanmış polimerlerden metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla sentezlenen polimerler 0.1 M 250 mL  $HNO_3$  ile dört kez ve 250 mL damıtık su ile iki kez yıkanmıştır. Yıkama çözeltilerinden alınan örneklerdeki metal iyon derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Sonuçta, 0.1 M  $HNO_3$  ile ilk yıkamanın ardından metal iyon baskılanmış polimerlerdeki metal iyonlarının hemen hemen tamamı uzaklaştırılmıştır. 6.yıkamanın sonunda ise IIP'lerde hiç metal iyonu kalmamaktadır.

► Hazırlanan NIP ve IIP polimerlerinin kimyasal yapılarının aydınlatılması amacıyla alınan infrared spektrumlarında, 1638-1648  $cm^{-1}$  dalga sayısı arasındaki bantlar polimerlerde vinil gruplarının varlığını göstermektedir. Bu sonuç monomerlerin ve çapraz bağlayıcının polimerleşmesi olarak yorumlanmıştır. Ayrıca, bütün polimerlerde yaklaşık olarak 1722  $cm^{-1}$  dalga sayısında C=O güçlü karbonil gerilme bandı gözlenmektedir. Polimerik yapı içerisinde akrilamid, metakrilik asit ve itakonik asit monomeri ile EGDMA çapraz bağlayıcısının yapısında C=O fonksiyonel grubu bulunmaktadır. Aynı zamanda, tüm metal iyon baskılanmış polimerlerde 1150  $cm^{-1}$  dalga sayısında C-O güçlü gerilme bandı gözlenmektedir. Bu da yapı içerisinde -COOH grupları içeren monomerlerin varlığının yanı sıra EGDMA ve HQ'de bulunan 8-nolu konumdaki C-O nedeniyledir. Yıkamamış IIP'lerde; bir -COOH grubu içeren metakrilik asit ile hazırlanan IIP-1 ile iki -COOH grubu içeren itakonik asit ile hazırlanan IIP-3 türü için 675-1000  $cm^{-1}$  arasındaki güçlü alken bükülme bantları ile 2955  $cm^{-1}$  dalga sayısında alifatik alkan C-H gerilme bantları farklılık göstermektedir. IIP-3 polimerindeki -COOH sayısının fazlalığı bantların daha fazla sayıda ve daha keskin olmasına neden olmaktadır. Yine karboksilik asit grubu sayısı farklı olan IIP-2 ve IIP-4 polimerlerinde de bu durum görülmektedir. Benzer durum, metal iyonu baskılanmamış polimerler olan NIP-1 ile NIP-2 arasında da gözlenmektedir. Yıkamış



IIP'lerin IR spektrumları ile NIP polimerlerin IR spektrumları birbirine çok benzemektedir. Sonuç olarak yıkanmadan önceki ve sonraki polimerlerinin IR spektrumlarının birbirine benzemesi yıkama işleminin polimer ağ yapısına zarar vermediğini ve hedef türün uzaklaştırıldığını ortaya koymaktadır.

► TG termogramlarından hazırlanan NIP ve yıkanmış IIP polimerlerin tek basamaklı ısıl bozunma tepkimesi verdiği görülmektedir. Tüm polimerlerde yaklaşık 100°C'ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı; polimerlerin yapısındaki bağlı çözücünün buharlaşmasından ileri gelmektedir. 250°C'ye kadar NIP ve yıkanmış IIP polimerlerde ısı etkisi ile herhangi bir yapısal bozunmanın olmadığı görülmektedir. Yıkanmamış IIP polimerleri ise iki basamaklı ısıl bozunma tepkimesi vermektedir. İlk bozunma sıcaklığı 120-130°C civarında olup metal-HQ kompleksi nedeniyledir. 150°C'ye kadar yıkanmamış IIP polimerlerde ısı etkisi ile herhangi bir yapısal bozunmanın olmadığı görülmektedir. 250-400°C aralığındaki bozunma sürecinde, karboksil gruplarının moleküller içi ve moleküller arası tepkimelerle bozunması söz konusudur. Karboksil gruplarının yapıdan ayrılmasının 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği ve 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise öneminin daha da arttığı belirtilmektedir. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kalan polimerin ana zincir kırılmasını içeren kütsel bozunması gerçekleşmektedir. NIP-1 polimerinin tüm T değerleri, yıkanmış IIP-1 ve IIP-2 polimerlerinin T değerlerine oldukça yakın çıkmıştır. Benzer durum NIP-2 ile yıkanmış IIP-3 ve IIP-4 polimerleri için geçerlidir. Bu IIP polimerlerinden metal iyonlarının yıkama ile oldukça iyi uzaklaştırıldığını göstermektedir. Yine yapısında içerdiği metal iyonları nedeniyle yıkanmamış IIP polimerlerinin T değerleri yıkanmış polimerlerin T değerlerinden daha yüksektir. Maksimum hızda kalan madde miktarı (%C<sub>mak</sub>) değerleri ise, %39-69 arasında değişmektedir.

► DSC termogramları ile polimerlerin camı geçiş sıcaklıkları 54-78°C arasında bulunmuştur. Bir -COOH grubu içeren metakrilik asit ile hazırlanmış polimerlerin T<sub>g</sub> değerleri iki -COOH grubu içeren itakonik asit ile hazırlanmış polimerlerin T<sub>g</sub> değerlerinden daha büyük çıkmıştır. Polimerlerin yapısında bulunan -COOH gruplarının plastikleştirici etkisi nedeniyle itakonik asit ile hazırlanmış olan IIP'lerin T<sub>g</sub>'lerinin düştüğü görülmektedir. Yine yıkanmamış IIP'nin T<sub>g</sub> değerleri yapılarında bulunan metal iyonların plastikleştirici etkisi nedeniyle yıkanmış polimerlere göre daha düşüktür. Polimerler yaklaşık 75°C'ye kadar sert ve camı yapılarını korumaktadır.

► Polimerlerin SEM görüntülerinden, metal iyon baskılanmış polimerlerin polimer matriksinde bir görüntü değişikliği yarattığı görülmektedir. Ancak NIP'in SEM görüntüsü ile yıkanmış IIP'lerin SEM görüntüsü birbirine benzemektedir. Aralarında görülen küçük

morfolojik farklılıklar polimerleşmede hedef iyonun varlığından dolayıdır. Yıkanmamış IIP'ler ile NIP'lerin taramalı elektron mikrografları arasında belirgin bir farklılık görülmektedir. Yıkanmamış IIP'lerin SEM görüntüleri hedef iyonunun homojen olarak bağlandığını daha çok göstermektedir. Yıkanmamış IIP'lerin yüzeyinde metal iyonların bağlı olması sonucu kaba ve toplanmış bir yapı gözlenmiştir.

► Saf nikel(II) klorür heksahidrat'ın XRD modelinde  $2\theta = 16.5, 18.6, 29.2, 32.8, 35.5, 37.5$  değerleri karakteristik kırınım pikleridir. Yıkanmamış polimerdeki  $2\theta$  değerleri metal tuzundaki kadar belirgin olmasa da mevcuttur. Belirgin olmaması polimerin yoğun amorf yapısı ile açıklanabilir. Yıkanmış IIP'lerde ise bu piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç ise; yıkama boyunca tüm nikel iyonlarının polimerden tamamen uzaklaştığını göstermektedir. Benzer açıklamalar  $\text{Co}^{2+}$  baskılanmış polimerler için de söylenebilir.

► pH=7.00'a tamponlanmış 500 ppm ilgili metal iyon içeren çözeltilerde yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda metal iyonlarını IIP'ler NIP'lerine göre daha fazla adsorplamaktadır. Hedef türün uzaklaştırılmasından sonra oluşan IIP tanıma oyuk bölgeleri baskılanan hedef türün büyüklük ve koordinasyon geometrisine tamamlayıcı özellik göstermektedir. Oysa NIP polimer ağ yapısındaki ligand fonksiyonallitesi rastgele dağılım göstermektedir. Metal iyon baskılanarak hafıza özelliği kazandırılan IIP'lerinin bu özelliğe sahip olmayan NIP'ine göre daha fazla madde adsorplaması amaçlanan ve beklenen bir olaydır. Bu sonucun ardından adsorpsiyonu etkileyen pH, sıcaklık ve derişim etkileri sadece tüm IIP'ler için incelenmiştir.

► Polimerlere adsorplanan metal iyon miktarı pH ile değişmekte ve pH=7.00'da en yüksek değere ulaşmaktadır. Bazik ortamlarda  $\text{OH}^-$  iyonu nikel iyonlarının çökmesine neden olmaktadır. Bu nedenle pH=7.00'ın üzerinde çalışılmamıştır. Yapılarında iyonlaşabilen asidik -COOH grupları içeren polimerlerin pH arttıkça iyonlaşmaları artarak metal iyonları ile daha fazla etkileşeceği bilinmektedir. Yine metal iyonları ile polimer matrisinde bu iyonlar için hafıza etkisi sağlayan HQ maddesi, pH artışı ile daha güçlü kompleks oluşturma eğilimindedir.

► 20-40°C sıcaklık aralığında yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda adsorplanan madde miktarında büyük bir değişiklik olmamıştır. Bu nedenle bu sıcaklık aralığında polimerlere metal iyon adsorpsiyonuna sıcaklığın belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

► EGDMA ile çapraz bağlı IIP-1, IIP-3 ve IIP-2, IIP-4 polimerlerine metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre L tipi eğrilere benzemektedir. TMPTMA ile çapraz bağlı IIP-5, IIP-7 ve IIP-6, IIP-8 polimerlerine metal iyonlarının adsorpsiyon izotermi Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre S

tipi eğrilere benzemektedir. Monokarboksilik asit olan MAc monomeri içeren iyon baskılanmış IIP-1, IIP-2 polimerlerine ya da dikarboksilik asit olan IAc monomeri içeren iyon baskılanmış IIP-3, IIP-4 polimerlerine metal iyon adsorpsiyonu karşılaştırıldığında monomer türünün çok fazla etkili olmadığı görülmektedir.

► Hazırlanan IIP'lerin seçicilik çalışmaları sonucunda Ni<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> iyonlarını çok yakın miktarlarda adsorpladığı görülmüştür. Hedef türlerin kimyasal özellikleri bakımından birbirlerine benzerliği ve her iki türün iyonik yarıçaplarının (nikelin iyonik yarıçapı: 69 pm, kobaltın iyonik yarıçapı: 72 pm) birbirine çok yakın ve küçük olması nedeniyle hazırlanan IIP'lerin iyon seçici davranış göstermediği söylenebilir. Ancak kimyasal özellikleri ve yarıçapları farklı başka metal iyonları için seçici davranış gösterebileceği düşünülmektedir.

► Hazırlanan IIP'lerin yinelenebilirliğinin incelenmesi amacıyla 4 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri sonucunda IIP'lerin hafıza etkisini ve yapısal sağlamlığını koruduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışmada sentezlenen metal iyon baskılanmış polimerler, hedef metal iyon adsorpsiyon kapasitesi, etkinliği ve seçiciliği artırılmış, tekrar tekrar kullanılabilen polimerik malzemelerdir. Bu polimerik adsorbanları diğer metal iyon gidermede kullanılan adsorplayıcılardan ayıran en önemli özellik, baskılanan hedefe özgü olması yani hedefi seçici olarak adsorplaması ve defalarca kullanılabilir olmasıdır. Metal iyonların atık sulardan uzaklaştırılması veya metal iyonların ön deriştirilmesi için ideal bir malzeme olarak önerilebilir.

## DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

1. A.Abe, A.-C. Albertsson, R. Duncan, K.Dušek, W. H. de Jeu J. F. Joanny, H.-H.Kausch, S.Kobayashi, K.-S. Lee, L. Leibler T. E. Long, I.Manners, M.Möller, O.Nuyken, E. M. Terentjev B.Voit, G.Wegner, 2005, Microlithography-Molecular Imprinting, *Springer-Verlag*, Netherlands.
2. Acar I., Güçlü G., Güçlü K., Özkahraman B., 2011, Synthesis of Zn(II) Ion-Imprinted Polymeric Adsorbent for Selective Removal of Zinc from Aqueous Solutions, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **50**; 216–219.
3. Ahmadi S. J., Arani S. S., Maragheh M. G., Samani A. B., 2008, Synthesis of nano-pore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *Analytica Chimica Acta*, **623**; 82–88.
4. Akovalı G., 1984, Temel ve Uygulamalı Polimer, *A.Ü.F.F. Basımevi*, Ankara.
5. Alocilja C., E., Kindschy L. M., 2007, Development of a Molecularly Imprinted Biomimetic Electrode, *Sensors*, **7**; 1630-1642.
6. Alsancak G., Andaç M., Demiralay A. Ç., Denizli A., Say R., 2010, Nickel(II)-imprinted monolithic columns for selective nickel recognition, *Journal of Applied Polymer Science*, **117 (6)**; 3704-3714.
7. Ammari Alahyar S., Charki A., Fasihi J, Shamsipur M., Sharghi H., 2011, Adsorption of uranyl ion onto an anthraquinone based ion-imprinted Copolymer, *Reactive&Functional Polymers*, **2899**; 1-32.
8. Andaç A. A., Andaç M., Candan N., Denizli A., Say R.,Tüzmen N, 2009, Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column, *Materials Science and Engineering C*, **29**; 144-152.
9. Andaç M., Bereli N., Denizli A., Esen C., Henden E., Say R., 2009, Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb<sup>2+</sup> ions, *Materials Science and Engineering C*, **29**; 2464–2470.
10. Andaç M., Denizli A., Garipcan B., Yavuz H., Uzun L., 2007, Hepatit Teşhisine Yönelik Tayin Kitlerinin Hazırlanması, *Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu*, Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No: 104 M 366, Ankara.

11. Andaç M., Denizli A., Karakoç V., Özkara S., Say R., 2010, Ion-Imprinted PHEMA Based Monolith for the Removal of Fe<sup>3+</sup> Ions from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, **10.1002**; 1829-1836.
12. Asanuma H., Komiyama M., Mukawa T., Takeuchi T., 2003, Molecular Imprinting, From Fundamentals to Applications, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim.
13. B. Boutevin, C. Boyer, I. Csetneki, G. David, J.S. Ferguson, G. Filipcsei, B. Gong, S. Li, W. Li, A. R. Sanford, A. Szilágyi, M. Zrínyi, 2007, Oligomers Polymer Composites Molecular Imprinting, *Springer-Verlag*, Berlin/Germany.
14. Babu E. J. P., Daniel S., Rao P. T., 2005, Preconcentrative separation of palladium (II) using palladium(II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models, *Talanta*, **65**; 441-452.
15. Baghel A., Boopathi M., Mahato T. H., Pandey P., Sekhar K., Singh B., 2007, Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, *Biosensors and Bioelectronics*, **22**; 3326-3334.
16. Baghel A., Boopathi M., Pandey P., Singh B., Mahato T.H., Gutch P.K., Sekhar K., 2007, Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, *Biosensors and Bioelectronics*, **22**; 3326–3334.
17. Barrera P. B., Esteban A. M., Pineiro A. M., Romani J. O., 2008, Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Analytica Chimica Acta*, **630**; 1-9.
18. Bektaş S., Genç Ö., Yıldız A., 1997, Enstrümental Analiz Yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64*, 2. Baskı, Ankara.
19. Bereli N., Denizli A., Odabaşı M., 2005, Protein Saflaştırılması için Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Tasarımı ve Üretimi, *Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu*, Temel Bilimler Araştırma Grubu, Proje No: TBAG-2372 (103T163), Ankara.
20. Bermejo-Barrera P., Martin-Esteban A., Moreda-Pineiro A., Otero-Romaní J., 2008, Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Analytica Chimica Acta*, **630**; 1–9.
21. Bilim ve Teknik Dergisi, 2004, 439.sayı, *Tübitak Yayınları*, Ankara.
22. Bilim ve Teknik Dergisi, 2008, 492.sayı, *Tübitak Yayınları*, Ankara.
23. Biju V.M., Gladis J. M., Rao T. P., 2003, Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Analytica Chimica Acta*, **478**; 43–51.

24. Birlik B., Denizli A., Ersöz A., Gedikbey T., Say R., Yılmaz F., 2003, Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads, *Analytica Chimica Acta*, **480**; 251-258.
25. Büyüktiryaki S. Ersöz A., Keçili R., Say R., 2008, 8-OHdG Bellekli Polimerik Film Kaplanmış Kuvars Kristal Mikrobaleks Elektrot Geliştirilmesi ve DNA'nın Oksidatif Zararının Saptanması için Biyosensör Olarak Kullanımı, *Tübitak*, Proje No: 104 M 374, Ankara.
26. Campbell I. M., 1994, Introduction to Synthetic Polymers, *Oxford Univ. Pres*, NewYork.
27. Chakraborty G., Ghatak S., Gupta K., Jana P. C., Meikap A. K., 2009, Synthesis of Copper Chloride and Cobalt Chloride Doped Polyanilines and Their Magnetic and Alternating-Current Transport Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **10**, **1002**; 2911–2917.
28. Chang X., Chen S., Huang X., Liu Y., Zhai Y., 2007, Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer, *Analytica Chimica Acta*, **593**; 123-128.
29. Chang X., Liu J., Liu Y., Ruan X., Zhai Y., 2008, Metal ion-small molecule complex imprinted polymer membranes: Preparation and separation characteristics, *Reactive& Functional Polymers*, **68**; 284-291.
30. Cheng Z., Fangfang H., Wang H., Wang Y., Yang S., Zhang H., 2011, Synthesis and characterization of an ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of thorium(IV), *Microchim Acta*, **10.1007**; s00604-011-0576-5.
31. Cormack P. A. G., Elorza A. Z., 2004, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *Journal of chromatography B*, **804**; 173–182.
32. Dai J., Gao J., Liu Y., Liu Z., Yan Y., Wang Y., Xie J., 2010, A surface ion-imprinted mesoporous sorbent for separation and determination of Pb(II) ion by flame atomic absorption spectrometry, *Microchim Acta*, **172**; 309–317.
33. Dakova I., Evtimova B., Georgiev G., Georgieva V., Karadjova I., 2007, Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads, *Analytica Chimica Acta*, **584**; 196–203.
34. Daniel S., Kala R., Prasada Rao T., 2006, Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Analytica Chimica Acta*, **578**; 105–116.
35. Daniel S., Kala R., Rao T. P., 2006, Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Analytica Chimica Acta*, **578**; 105–116.

36. Daştan M., Ertan S., Gümüşderelioğlu M., 2006, Hücre Biyoteknolojisi Uygulamaları için Peptid Baskılanmış Akrilik Polimerlerin Sentezi ve Kullanım Potansiyelinin Araştırılması, *Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu*, Temel Bilimler Araştırma Grubu, Proje No: TBAG-2463, Ankara.
37. Denizli A., Ersöz A., Say R., 2004, Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns, *Analytica Chimica Acta*, **502**; 91-97.
38. Denizli A., Uzun L., Yavuz H., Yavuz Özkara S., 2008, Demir(III) İyonları Baskılanmış Polimerlerin Tasarımı, Üretimi ve Talasemi Hasta Plazmasından Demir İyonlarının Uzaklaştırılması, *Tübitak*, Proje No: 104 M 467, Ankara.
39. Emgenbroich M., J.Hall A., Sellergren B., 2005, Imprinted Polymers, *Springer-Verlag*, Top Curr Chem, 249; 317–349, Berlin Heidelberg.
40. Dinçer S., Köseli V., Kesim H., Rzaev Z. M. O., Pişkin E., 2002, Radical copolymerization of N-isopropylacrylamide with anhydrides of maleic and citraconic acids, *European Polymer Journal*, **38**; 2143-2152.
41. Ersöz A., 2004, Moleküler Baskılama Tekniği ile Kapiler Kolonlarda Fenole Seçici Monolitik Malzemelerin Hazırlanması ve Kapiler Elektrokromatografi Uygulamalarında Kullanımı, *Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu*, Proje No: MİSAG-235, Eskişehir.
42. Esteban A. M., Pineiro A. M., Romani J. O., Barrera P. B., 2009, Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support, *Microchemical Journal*, **93**; 225–231.
43. Gawin M., Konefal J., Mrowiec H., Tobiasz A., Trzewik B., Walas S., Witek E., 2009, Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **Article in Pres.**
44. Gawin M., Mrowiec H., Strojny M., Tobiasz A., Trzewik B., Walas S., 2008, Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen–Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper, *Talanta*, **76**; 96–101.
45. Giles C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa S. N., Smith D., 1960, Studies in adsorption part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surfaces areas of solids, *Journal of Chemical Society*, 3973-3993.

46. Gladis M., J., Krishna G., P., Naidu R. G., Rao P., T., 2005, Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles, *J. Mol. Recognit*, **18**; 109–116.
47. Han B., Jingchan Z., Yanfeng Z., Wang D., 2007, Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application, *Analytica Chimica Acta*, **603**; 87–92.
48. Hoai T. N., Kim D., Yoo K. D., 2010, Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method, *Journal of Hazardous Materials*, **173**; 462–467.
49. <http://www.guncel.net/saglik/genel/2009/02/26>.
50. <http://www.mipdatabase.com/>
51. <http://www.teknoport.com.tr/2009/03/17/kalp-krizini-olcen-testte-turk-imzasi/>
52. <http://en.wikipedia.org/wiki/Enzyme>
53. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Kobalt>
54. Işıkver Y., Saraydın D., 2005, Çevre Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Biyomolekül Adsorpsiyonunda Kullanımı, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Sivas.
55. İşler A. G., 2008, Çift Baskılı Polimerlerle Cd(II) İyonlarının Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
56. Jiajia G., Jibao C., Qingde S., 2009, Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition, *Journal of Rare Earths*, **27**; 1-22.
57. Khajeh M., Sanchooli E., 2010, Synthesis of ion-selective imprinted polymer for manganese removal from environmental water, *Polym. Bull*, **10**; 1007; s00289–010–0389–4.
58. Kaliyappan T., Kanan P., Raman A., 2009, Studies on poly(8-acryloyloxy-quinoline) and its metal complexing ability in aqueous medium, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **36**; 4, 517-530.
59. Kan J., Tan Y., Zhang Y., 2009, Synthesis and properties on polyaniline in the presence of nickel chloride, *EXPRESS Polymer Letters*, **Vol: 3**, No.6; 333–339.
60. Karabörk M., Say R., 2007, İyon Baskılamaya Dayanan Katı-faz Ekstraksiyon Uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
61. Karadağ E., Saraydın D., Güven O., 1997a, Influence of some crosslinkers on the swelling of acrylamide/crotonic acid hydrogels, *Turkish Journal of Chemistry*, **21**; 151-161.



62. Karadağ E., Saraydın D., Güven O., 1997b, Interaction of nicotine and its pharmaceutical derivatives with acrylamide/itaconic acid hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**; 733-739
63. Khajeh M., Sanchooli E., 2009, Imprinted polymer particles for preconcentration of copper from water and biological samples, *Environ Chem Lett*, **1007**; s-10311-009-0260-8.
64. Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., 1998, Enstrümental Analiz İlkeleri, *Bilim Yayıncılık*, 2. Baskı, Ankara.
65. Kim D., To Hoai N., Yoo K. D., 2009, Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method, *Journal of Hazardous Materials*, **Article in Press**.
66. Lok, C. M., Son, R., 2009, Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis-a perspective, *International Food Research Journal*, **16**; 127–140.
67. Mishra S., Singh K. D., 2009, Synthesis and characterization of  $UO_2^{2+}$ -ion imprinted polymer for selective extraction of  $UO_2^{2+}$ , *Analytica Chimica Acta*, **644**; 42–47.
68. Mishra S., Singh K. D., 2010, Synthesis, Characterization and Analytical Applications of Ni(II)-Ion Imprinted Polymer, *Applied Surface Science*, **10**; 1016.
69. Mishra S., Singh K. D., 2010, Synthesis and characterization of Hg(II)-ion-imprinted polymer: Kinetic and isotherm studies, *Desalination*, **Article in Press**.
70. Mofrad A. A., Sadeghi S., 2007, Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, *Reactive&Functional Polymers*, **67**; 966–976.
71. M. Rotello V., S. Thayumanavan, 2008, Molecular Recognition and Polymers, *John Wiley&Sons*, Canada.
72. Okudan M. D., 2009, Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (HDS) Katalizör Atıklarına Asidik ve Alkali Liç Uygulaması, Made Mühendisliği, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, 1-2.
73. Osada Y., Khokhlov A.R., Khokhlov A.R., 2001, *Polymer Gels and Networks*, **1st edition**, Book News, Inc., Portland.
74. Peniche C., Argüelles-Monal W., Davidenko N., Sastre R., Gallardo A., Roman J.S, 1999, Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation, *Biomaterials*, **20**; 1869-1878.
75. PerkinElmer, 2005, Technical Note FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR), *PerkinElmer Life and Analytical Sciences*, ABD 5p.

76. Piletsky S., Turner A., 2006, Molecular Imprinting of Polymers, *Biotechnology Intelligence Unit*, Landes Bioscience, Texas/USA.
77. Rabek J. F., 1980, Experimental Methods in Polymer Chemistry, *John Wiley*, New York.
78. Reza Rajabi H., Siavash Madaeni S., Vatanpour V., Zinadini S., 2011, Development of ion imprinted technique for designing nickel ion selective membrane, *Journal of Membrane Science*, **10556**;1-33.
79. Saçak M., 2002, Polimer Kimyası, *Gazi Kitap evi*, Ankara.
80. Saçak M., 2008, Polimer Kimyası, *Gazi Kitap evi*, Ankara.
81. Sağlam A., 2010, İyon Baskılanmış Poli(N-izopropilakrilamid-2-metakrilamidosisitein), P(NIPA-MAC), Isıya Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanması, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
82. Sarajı M., Yousefi H., 2009, Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples, *Journal of Hazardous Materials*, **167**; 1152–1157.
83. Saraydın D., Güler H., 1991, Kolesterolün ısı bozunma kinetiğinin farklı dinamik termogravimetri yöntemleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmesi, *University of Marmara Journal of Sciences and Technology*, **8**; 85-99.
84. Saraydın D., 1992, Doktora tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi*, Sivas.
85. Saraydın D., Karadağ E., Çetinkaya S., Güven O., 1995, Preparation of acrylamide/maleic acid hydrogels and their biocompatibility with some biochemical parameters of human serum, *Radiation Physics and Chemistry*, **46**; 1049-1052.
86. Saraydın D., Koptagel E., Ünver-Saraydın S., Karadağ E., Güven O., 2001a, In vitro biocompatibility of radiation induced acrylamide and acrylamide/maleic acid hydrogels, *Journal of Material Science*, **36**; 2473-2481.
87. Saraydın D., Çaldıran Y., 2001b, In vitro dynamic swelling behaviors of polyhydroxamic acid hydrogels in the simulated physiological body fluids, *Polymer Bulletin*, **46**; 91-98.
88. Saraydın D., Işıkver Y., Karadağ E., Şahiner N., Güven O., 2002, In vitro dynamic swelling behaviors of radiation synthesized polyacrylamide with crosslinkers in the simulated physiological body fluids, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **187**; 340-344.
89. Sellergren B., 2001, Molecularly Imprinted Polymers, Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry, Department of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry, *Johannes Gutenberg University*, Elsevier Science, Amsterdam Netherlands.

90. Skoog D. A, Leary J. J., 1992, Principles of Instrumental Analysis, 4. ed., *Saunders College Publishing*, Florida, USA.
91. Su H., Li J., Tan T., 2007, Adsorption mechanism for imprinted ion ( $\text{Ni}^{2+}$ ) of the surface molecular imprinting adsorbent (SMIA), *Biochemical Engineering Journal*, **39**; 503–509.
92. Şolpan D., Duran S., Saraydın D., Güven O., 2003, Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, **66**; 117-127.
93. WULF G., Molecular Imprinting, Institute of Organic Chemistry II, *University of Diisseldorf*, 0-4000, Diisseldorf, Germany.
94. Yan H., Row H. K., 2006, Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *Journal of Molecular Sciences*, **7**; 155-178.

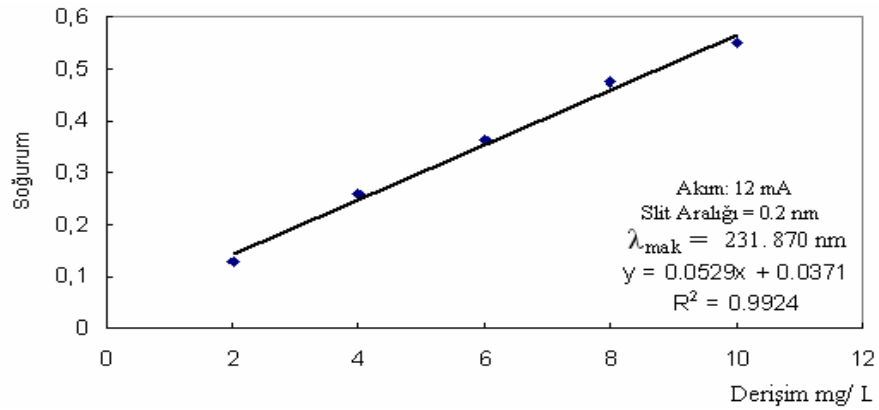
## ÖZGEÇMİŞ

<b>Kişisel bilgiler</b>	
<b>Adı Soyadı</b>	Sabri BAYLAV
<b>Doğum Yeri ve Tarihi</b>	Tokat, 01.10.1987
<b>Medeni Hali</b>	Bekâr
<b>Yabancı Dili</b>	İngilizce
<b>İletişim Adresi</b>	Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140-Sivas
<b>E-posta Adresi</b>	sabribaylav@hotmail.com

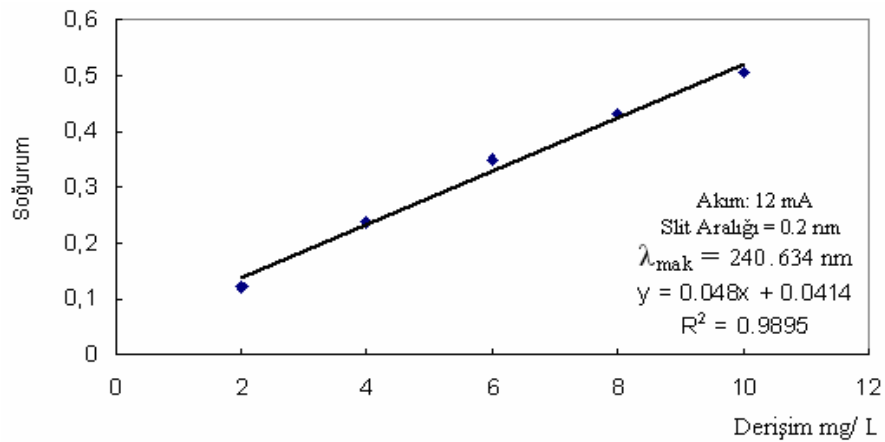
<b>Eğitim ve Akademik Durumu</b>	
<b>Lise</b>	Zile Dinçerler Lisesi, 2004
<b>Lisans</b>	Cumhuriyet Üniversitesi, 2008
<b>Pedagojik Formasyon</b>	Cumhuriyet Üniversitesi, 2010-2011
<b>Yüksek Lisans</b>	Cumhuriyet Üniversitesi, 2008-2011

## EKLER

Nikel ya da kobalt iyonlarının derişiminin belirlenmesi için oluşturulan kalibrasyon (ayar) eğrileri aşağıdaki şekillerde sunulmuştur. Bu eğrilerin elde edilmesi için 2-10 ppm aralığında farklı nikel yada kobalt derişimlerinde beş Ni(II) ya da beş Co(II) standardı kullanılarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Burada, x-ekseni ppm ( $\text{mg L}^{-1}$ ) cinsinden nikel (II) ya da kobalt (II) derişimini, y-ekseni ise absorplanan ışın miktarını (soğurum) göstermektedir.  $R^2$  ise kalibrasyon eğrisinin regrasyon katsayısıdır.  $\lambda_{\text{mak}}$ ; maksimum dalga boyu, 12 mA çalışılan akımı ve 0.2 nm ise slit aralığını göstermektedir.



EK-1. Nikel için çalışma eğrisi.



EK-2. Kobalt için çalışma eğrisi.