

**ORGANOFOSFAT ESTER HİDROLİZİ  
İÇİN POLİMER DESTEKLİ KATALİZÖRLER  
HAZIRLANMASI VE HİDROLİZ KİNETİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

Murat ERDEM  
Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı  
Şubat 2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje no: 041018**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Murat Erdem**'in “**Organofosfat Ester Hidrolizi İçin Polimer Destekli Katalizörler Hazırlanması ve Hidroliz Kinetiğinin İncelenmesi**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi, 22 Ocak 2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı):	<b>Prof. Dr. Hayrettin TÜRK</b>	.....
Üye	<b>: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR</b>	.....
Üye	<b>: Doç. Dr. Rıdvan SAY</b>	.....
Üye	<b>: Doç. Dr. Vural BÜTÜN</b>	.....
Üye	<b>: Yard. Doç. Dr. Fatma TÜMSEK</b>	.....

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun**  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

**ÖZET**  
**Doktora Tezi**

**ORGANOFOSFAT ESTER HİDROLİZİ İÇİN**  
**POLİMER DESTEKLİ KATALİZÖRLER HAZIRLANMASI VE**  
**HİDROLİZ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Murat ERDEM**  
**Anadolu Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK**  
**2006, 178 sayfa**

Bu tez çalışmasında, reçine ve lateks desteklere bağlanmış *o*-iyodosobenzoat (İBA) katalizörü ile organofosfat ester bileşikleri olan paraoksonun (PO) ve *p*-nitrofenil difenil fosfatın (PNPDPP) hidrolizi araştırılmıştır. Bu amaçla *o*-iyodosobenzoatın elektrostatik olarak bağlanabileceği reçine ve lateks formunda destekler hazırlanmış ve bunların İBA bağlama kapasiteleri belirlenmiştir. Reçine destekler yapılarındaki kuaterner amonyum grubunun alkil gruplarından biri *n*-hekzadesil, lateksler ise yapılarındaki kuaterner amonyum grubunun alkil gruplarından biri *n*-hekzadesil, *n*-oktil veya metil grubu olacak şekilde sentezlenmişlerdir.

Reçinelere ve latekslere bağlanmış İBA katalizörleri ile PO ve PNPDP hidrolizi için farklı İBA derişimlerinde pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da  $k_{gözlenn}$  hız sabiti değerleri bulunmuş ve  $[İBA]-k_{gözlenn}$  grafiklerinden  $k_{kat}$  hız sabiti değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca *n*-hekzadesiltrimetilamonyum bromürlü ortamda PO'nun İBA ile hidroliz kinetiği de araştırılmıştır. Reçinelerin hidrofilitik/hidrofobik karakterleri, İBA bağlama kapasiteleri, reçinenin yapısındaki çapraz bağlayıcı monomer, fonksiyonel monomer oranları ve kuaterner amonyum fonksiyonelliği eşdeğer kütle sayısı gibi etkenler reçinelerin substrat hidrolizinde farklı oranda aktivite göstermelerine neden olmuştur. En etkin İBA/reçine katalizörü için pH 9,0'da  $k_{gözlenn}$  ve  $k_{kat}$  değerleri sırasıyla PO hidrolizinde  $1,03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ve  $0,18 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , PNPDP hidrolizinde ise  $2,20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ve  $3,89 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bulunmuştur. Latekslerde ise kuaterner amonyum grubuna bağlı alkil grubu metil, *n*-oktil, *n*-hekzadesil olarak değiştikçe İBA/lateks katalizörü PO ve PNPDP'nin hidrolizinde daha yüksek katalitik aktiflik göstermiştir. En etkin İBA/*n*-hekzadesil grubu içeren vinil benzil klorür bazlı lateks için pH 9,0'da  $k_{gözlenn}$  ve  $k_{kat}$  değerleri sırasıyla PO hidrolizinde  $2,71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ve  $5,29 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , PNPDP hidrolizinde ise  $3,28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ve  $651,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Organofosfat Ester, *o*-İyodosobenzoik Asit, İBA, Reçine, Lateks, Paraokson, *p*-Nitrofenil Difenil Fosfat

**ABSTRACT**  
**Ph.D Dissertation**

**PREPARATION OF POLYMER SUPPORTED CATALYSTS FOR  
ORGANOPHOSPHATE ESTER HYDROLYSIS AND INVESTIGATION  
OF HYDROLYSIS KINETICS**

**Murat ERDEM**  
**Anadolu University**  
**Graduate School of Sciences**  
**Chemistry Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK**  
**2006, 178 pages**

In this study, the hydrolysis of organophosphate ester compounds paraoxon (PO) and *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate (PNPDPP) catalyzed by *o*-iodosobenzoate (IBA) bound to resin or latex supports were investigated. For this purpose, resins and latexes which can bind IBA to their quaternary ammonium groups electrostatically were synthesized and their IBA binding capacities were determined. The synthesized resins supports contain *n*-hexadecyl group on their quaternary ammonium groups whereas the latexes contain *n*-hexadecyl, *n*-octyl, or methyl group on their quaternary ammonium groups.

In the hydrolysis experiments, at pH 7.0, 8.0, and 9.0,  $k_{\text{observed}}$  rate constants were determined for the hydrolysis of PO and PNPDPP catalyzed by IBA bound to resins and latexes at different IBA concentrations and thereafter,  $k_{\text{cat}}$  rate constants were calculated from the slopes of [IBA]- $k_{\text{observed}}$  graphics. Also, the hydrolysis of PO with IBA in *n*-hexadecyltrimethylammonium bromide containing medium was investigated. Because the variations in the hydrophobic/hydrophilic characters of resins, their IBA binding capacities, type of cross-linking agent, ratio of functional monomers, and the equivalent number of quaternary ammonium groups in the resins gave different activities for the hydrolysis of the substrates. At pH 9.0,  $k_{\text{observed}}$  and  $k_{\text{cat}}$  were determined for the most active IBA/resin catalyst as  $1.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $0.18 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for PO hydrolysis, respectively and  $2.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $3.89 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for PNPDPP hydrolysis, respectively. In latex bound IBA catalysis, changing one of the alkyl groups of the quaternary ammonium group in the latexes the order of methyl, *n*-octyl and *n*-hexadecyl yielded higher catalytic activities for the hydrolysis of PO and PNPDPP. At pH 9.0,  $k_{\text{observed}}$  and  $k_{\text{cat}}$  were determined for the most active IBA/latex catalyst as  $2.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $5.29 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for PO hydrolysis, respectively and  $3.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $651.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for PNPDPP hydrolysis, respectively.

**Keywords:** Organophosphate Ester, *o*-Iodosobenzoic Acid, IBA, Resin, Latex, Paraoxon, *p*-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate

## TEŞEKKÜR

“Organofosfat Ester Hidrolizi İçin Polimer Destekli Katalizörler Hazırlanması ve Hidroliz Kinetiğinin İncelenmesi” adlı tez çalışması Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Prof.Dr. Hayrettin TÜRK danışmanlığında yapılmıştır.

Akademik ortama adım attığım günden bu yana birçok konuda daima desteğini gördüğüm, bugüne dek oluşmuş bilimsel tecrübelerimin en önemli kaynağı değerli danışmanım Sayın Prof.Dr. Hayrettin TÜRK’e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Doktora tez konum olan organofosfat ester hidrolizi ile, bu konuda yürütmüş olduğu bir Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) Projesinde araştırmacı olarak bana görev vererek tanışmamı sağlayan, ayrıca Tez İzleme Komitemde de yer alarak beni destekleyen ve önerilerde bulunan Sayın Doç.Dr. Rıdvan SAY’a, yine Tez İzleme Komitemde yer alan ve tez sürecindeki değerli yardımları ve önerileri için Sayın Doç.Dr. Vural BÜTÜN’e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan Rektörler Sayın Prof.Dr. Engin ATAÇ, Sayın Prof.Dr. Fevzi SÜRMEİ’ye ve Rektör Yardımcısı ve Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanı Sayın Prof.Dr. Nezih VARGAN’a ve Komisyonu Yönetimine teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamı sağlayan Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne ve Enstitü Müdürü Sayın Prof.Dr. Altuğ İFTAR’a, Fen Fakültesi Dekanlığına ve Dekanlar Sayın Prof.Dr. Ahmet ÖZATA ve Sayın Prof.Dr. Mustafa ŞENYEL’e, Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına ve Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr. Lale ZOR’a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca nezaket göstererek tez savunma jürimde yer alan değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Eyüp ÖZDEMİR’e ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Fatma TÜRMEK’e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında verdiği doğrudan katkı dolayısıyla Sayın Yard.Doç.Dr. Hüseyin BERBER’e ve özellikle Yard.Doç.Dr. Turgay TAY ve Araş.Gör. Yasemin ÇİMEN başta olmak üzere bölümümdeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

En büyük teşekkürü ise, daima yanımda olan ve hayatımın en önemli parçaları olan bağlama tellerim sevgili Eşim ve Oğluma etmek isterim.

Murat ERDEM

Şubat 2007

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Organofosfatların Zehirleyici Özelliklerinin Yok Edilmesine Yönelik Geliştirilmiş Bazı Dekontaminantlar.....	5
1.2. <i>o</i> -İyodosokarboksilatlar ile Miselli Ortamda Organofosfatların Hidrolizi .....	9
1.3. Mikroemülsiyon Ortamında, Reçinelere veya Koloidal İyon Değiştirme Reçinelerine Bağlanmış İBA ile Organofosfat Hidrolizi .....	27
1.3.1. Mikroemülsiyon ortamında İBA ile organofosfat hidrolizi .....	27
1.3.2. Reçinelere ve diğer rijit desteklere bağlanmış İBA ile organofosfat hidrolizi .....	30
1.3.3. Koloidal iyon değiştirme reçinelerine bağlanmış İBA ile organofosfat hidrolizi .....	36
1.4. Organofosfat Hidrolizinde Diğer Nükleofiller.....	42
1.4.1. $\alpha$ -etkili nükleofiller .....	42
1.4.2. Metal kompleksleri ve metallomiseller.....	47
1.5. Biyolojik Katalizörler .....	56
1.6. Çeşitli Katalitik Sistemlerin PNPDP, PO ve Paration Hidrolizindeki Aktifliklerinin Karşılaştırması .....	59
1.7. Polimer Sentezi .....	63

<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>68</b>
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler .....	68
2.2. Analizler ve Aletli Analizler .....	68
2.3. İBA Bağlanabilecek Reçinelerin ve Koloidal İyon Değişirme Reçinelerinin Hazırlanması .....	69
2.3.1. İBA bağlanabilecek reçinelerin sentezi.....	69
2.3.1.1. EDMA çapraz bağlı poli-[2-(metakriloiloksi)-etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür reçinelerinin 2-(dimetilamino)-etil metakrilat monomerinden sentezi .....	69
2.3.1.2. DVB ile çapraz bağlı poli[2-(metakriloiloksi)-etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür reçinesinin 2-(dimetilamino)etil metakrilat monomerinden sentezi.....	71
2.3.1.3. Poli[2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür'ün [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerinden sentezi .....	72
2.3.1.4. Çapraz bağlı poli[12-(4-stiriloksi)dodesil]trimetilamonyum bromür ve poli(4-stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür reçinelerinin sentezi.....	73
2.3.1.5. Reçinelerin <i>o</i> -iodosobenzoat iyonu bağlama kapasitelerinin belirlenmesi .....	74
2.3.2. İBA bağlanabilecek koloidal iyon değişirme reçinelerinin sentezi.....	74
2.3.2.1. Poli(stirilmetil)trialkilamonyum klorür latekslerinin sentezi.....	74
2.3.2.2. Stiren ve [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerlerinden L-S-DMA-C <sub>16</sub> lateksinin sentezi .....	77

2.3.2.3. Latekslerdeki kuaterner amonyum gruplarının miktarının belirlenmesi .....	78
2.4. <i>p</i> -Nitrofenil Difenil Fosfat (PNPDPP) Sentezi .....	79
2.5. Organofosfat Hidrolizi .....	80
2.5.1. Örnek bir reaksiyon verisinin analizi .....	80
2.5.2. PO'nun ve PNPDPP'nin reçinelere bağlanmış İBA ile hidrolizi .....	81
2.5.3. PO'nun ve PNPDPP'nin koloidal iyon değiştirme reçinelerine bağlanmış İBA ile hidrolizi .....	82
<b>3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>84</b>
3.1. İBA Bağlanabilecek Reçine ve Lateks Formundaki Polimer Desteklerin Hazırlanması .....	86
3.1.1. Elektrostatik olarak İBA bağlanabilecek reçinelerin sentezi.....	86
3.1.1.1. <i>p</i> -DMA-EDMA'nın sentezi .....	88
3.1.1.2. <i>p</i> -DMA-DVB'nin sentezi.....	92
3.1.1.3. <i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4'ün sentezi.....	92
3.1.1.4. <i>p</i> -S-C <sub>16</sub> -5 ve <i>p</i> -VBC-C <sub>16</sub> -6'nın sentezi .....	99
3.1.1.5. <i>p</i> -DMA-EDMA ve <i>p</i> -DMA-DVB'deki tersiyer amin gruplarının kuaternizasyonu.....	99
3.1.1.6. Reçinelerin <i>o</i> -iodosobenzoat iyonu bağlama kapasitelerinin belirlenmesi .....	100
3.1.2. Elektrostatik olarak İBA bağlanabilecek latekslerin sentezi....	103
3.2. <i>p</i> -Nitrofenil Difenil Fosfat Sentezi.....	106
3.3. <i>o</i> -İyodosobenzoat ile Paraokson ve <i>p</i> -Nitrofenil Difenil Fosfatın Hidrolizi .....	110
3.3.1. <i>o</i> -İyodosobenzoat ile katalizlenen organofosfat hidrolizinin kinetiği.....	110
3.3.2. Paraoksonun CTAB'li ortamda İBA ile ve iyon değiştirme reçineleri ve latekslere bağlanmış İBA ile hidrolizi.....	112



3.3.2.1. İBA ile paraoksonun CTAB’li ortamda hidrolizi.....	112
3.3.2.2. Paraoksonun iyon değiştirme reçinesine bağlanmış İBA ile hidrolizi .....	131
3.3.2.3. Paraoksonun koloidal anyon değiştirme reçinesine bağlanmış İBA ile hidrolizi.....	138
3.3.2.4. Farklı ortamlarda İBA ile paraoksonun hidrolizinin değerlendirilmesi.....	143
3.3.3. PNPDP’ nin iyon değiştirme reçineleri ve lateklere bağlanmış İBA ile hidrolizi.....	145
3.3.3.1. PNPDP’ nin iyon değiştirme reçinelerine bağlanmış İBA ile hidrolizi .....	145
3.3.3.2. PNPDP’ nin lateklere bağlanmış İBA ile hidrolizi ..	151
3.3.3.3. Farklı ortamlarda İBA ile PNPDP’ nin hidrolizinin değerlendirilmesi.....	158
3.4. Sonuç.....	159
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>162</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. VX'in hipokloröz asit çözeltisi ile oksidasyonu .....	7
1.2. G-ajanlarının DS2 ile zehirleyici etkilerinin yok edilmesi .....	8
1.3. İBA ve tautomer yapısı .....	11
1.4. İBX ve tautomer yapısı .....	11
1.5. PNPDP' nin İBA tarafından katalizlenmiş hidroliz reaksiyonunun mekanizması.....	13
1.6. 25 °C'de, pH 8,0'da, $1 \times 10^{-5}$ M parationun CTACl derişiminin bir fonksiyonu olarak İBA veya İNA ile hidrolizi reaksiyonuna ilişkin yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri .....	26
1.7. Kuaterner TMAQ gruplarının mol yüzdesinin, PNPDP' nin 25 °C'deki hidroliz reaksiyonunun ikinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi .....	40
1.8. 40 µM İBA ve 0,2 mg/mL TMAQ60 lateksi veya çapraz bağlanmamış TMAQ60 polielektroliti varlığında NaCl derişimindeki değişimin PNPDP' nin hidroliz reaksiyonuna ait gözlenen hız sabiti üzerine etkisi .....	41
1.9. VX'in 0,1 M hidroperoksit varlığındaki hidroliz reaksiyonu .....	46
1.10. $5,0 \times 10^{-4}$ M PO'nun pH 9,0'da farklı sistemlerle hidrolizi sırasında açığa çıkan ürün <i>p</i> -nitrofenol derişiminin zamana bağlılığı .....	55
1.11. Organofosfor hidrolazın metal merkezinin X-ray kristalografik yapısı.....	57
1.12. OPH enziminin iki metal atomlu katalitik merkezi ile substratın reaksiyonu sürecinde oluşturdıkları düşünölen ve X-ray yapısal analizleriyle de desteklenen kompleks yapısının şematik gösterimi.....	58
1.13. Emölsiyon polimerizasyonunun mekanizması.....	65
3.1. Bazı misel yapılarının şematik gösterimi a) küresel, b) disk, c) çubuk ve d) ters misel .....	85
3.2. EDMA ile çapraz bağlanmış poli[(2-dimetilamino)etilmetakrilat]'ın kimyasal yapısı.....	89

3.3. <i>p</i> -DMA-EDMA polimerinin a)ışık mikroskobu ile i) 1000 kez ve ii) 400 kez büyütülmüş fotoğrafları (Cetveldeki her bir çizgi arası 10µm'ye denk gelmektedir.), b) SEM ile i ve ii)1000 kez, iii)500 kez ve iv)250 kez büyütülmüş görüntüleri .....	90
3.4. <i>p</i> -DMA-EDMA polimerinin FTIR spektrumu.....	91
3.5. <i>p</i> -DMA-DVB polimerinin kimyasal yapısı.....	92
3.6. 2-Dimetilaminoetil metakrilatın 1-bromohehzadekan ile reaksiyonundan [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerinin eldesi.....	93
3.7. [2-(Metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerinin FTIR spektrumu.....	94
3.8. 2-Dimetilaminoetil metakrilat monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	95
3.9. [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	96
3.10. EDMA ile çapraz bağlanmış poli[2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür'ün kimyasal yapısı.....	97
3.11. <i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4 polimerinin FTIR spektrumu.....	98
3.12. Poli(2-dimetilaminoetil metakrilat)'ın 1-bromohehzadekan ile reaksiyonu ile <i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -1 ve <i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -2 yapılarının eldesi .....	100
3.13. Koloidal anyon değiştirme reçinelerinin hazırlanışının şematik gösterimi.....	104
3.14. L-VBC-C <sub>8</sub> lateksinin zetametredeki boyut dağılımının şematik gösterimi.....	105
3.15. PNPDPP sentezi.....	107
3.16. PNPDPP'nin FTIR spektrumu .....	108
3.17. PNPDPP'nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	109
3.18. 1,0x10 <sup>-5</sup> M paraoksonun farklı İBA derişimlerinde hidrolizi sonucu oluşan <i>p</i> -nitrofenol derişiminin zamana bağıllığı .....	115
3.19. 1,0x10 <sup>-5</sup> M paraoksonun farklı İBA derişimlerinde hidroliz reaksiyonunun birinci-dereceden hız denklemine göre grafikleri.....	116
3.20. Paraoksonun pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da 1,0x10 <sup>-2</sup> M CTAB içeren ortamda	

$k_{gözlenn}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağlılığı .....	118
3.21. Paraoksonun İBA ile farklı derişimlerde CTAB içeren ortamlarda hidrolizi sonucu oluşan <i>p</i> -nitrofenol derişiminin zamana bağlılığı.....	121
3.22. Paraoksonun İBA ile farklı derişimlerde CTAB içeren ortamlarda hidroliz reaksiyonunun birinci-dereceden hız denkleminde göre grafikleri.....	123
3.23. Paraoksonun İBA ile pH 7,0, 8,0 ve 9,0 hidroliz reaksiyonlarına ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin CTAB derişimine bağlılığı .....	123
3.24. Paraoksonun farklı İBA derişimlerinde pH 8,0'da hidrolizi reaksiyonunda (a) oluşan <i>p</i> -nitrofenol (NF) miktarının zamana bağlılığı, (b) birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilmiş grafikleri.....	126
3.25. Paraoksonun İBA ile farklı derişimlerde CTAB içeren ortamlarda pH 8,0'da hidrolizi reaksiyonunda (a) oluşan <i>p</i> -nitrofenol miktarının zamana bağlılığı, (b) birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilmiş grafikleri.....	127
3.26. pH 8,0'da, CTAB içeren ortamda paraoksonun İBA ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin İBA derişimine bağlılığı .....	128
3.27. Paraoksonun İBA ile farklı yüzey aktif maddeler varlığında hidrolizi sonucu oluşan <i>p</i> -nitrofenolün derişiminin zamana bağlılığı.....	130
3.28. Paraoksonun İBA ile farklı yüzey aktif maddeler varlığında hidrolizi reaksiyonunun birinci-dereceden hız denkleminde göre grafikleri.....	130
3.29. Paraoksonun İBA ile farklı yüzey aktif maddeler varlığında hidrolizi reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin yüzey aktif madde türüne bağlılığı.....	131
3.30. İBA bağlanmış reçineler ile paraoksonun pH 9,0'da hidrolizi reaksiyonunda zamana göre oluşan <i>p</i> -nitrofenol derişimi .....	133
3.31. İBA bağlanmış reçineler ile paraoksonun pH 9,0'da hidrolizi reaksiyonunun birinci-dereceden hız denkleminde grafiği.....	134
3.32. Reçine türünün pH 7,0, pH 8,0 ve pH 9,0'da paraoksonun hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi .....	134
3.33. <i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4 reçinesi ile farklı pH'larda paraoksonun hidrolizi	

reaksiyonunun birinci-dereceden hız denklemine göre grafiği.....	135
3.34. İBA bağlanmış reçineler ile paraoksonun pH 9,0'daki hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin reaksiyon ortamındaki İBA derişimine bağıllığı .....	136
3.35. Paraoksonun pH 9,0'da İBA bağı lateksler ile hidrolizinde zamana göre oluşan <i>p</i> -nitrofenol derişimi .....	139
3.36. Paraoksonun pH 9,0'da İBA bağı lateksler ile hidrolizinin birinci-dereceden hız denklemine göre grafiği .....	139
3.37. Paraoksonun İBA bağlanmış L-VBC-C <sub>16</sub> lateksi ile hidroliz reaksiyonunda yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin İBA derişimine bağıllığı .....	141
3.38. Paraoksonun İBA bağı lateksler ile pH 7,0'da hidroliz reaksiyonunda lateks derişiminin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi .....	143
3.39. İBA bağı reçineler ile PNPDP' nin pH 9,0'da hidrolizinde zamana göre oluşan <i>p</i> -nitrofenol derişimi .....	146
3.40. PNPDP' nin İBA bağı reçineler ile pH 9,0'da hidrolizi reaksiyonunun birinci-dereceden hız denklemini grafiği .....	146
3.41. İBA bağlanmış reçineler ile PNPDP' nin pH 9,0'daki hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin reaksiyon ortamındaki İBA derişimine bağıllığı .....	148
3.42. PNPDP' nin İBA bağı reçineler ile pH 9,0'da hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin reaksiyon ortamındaki polimer miktarına bağıllığı. ....	148
3.43. PNPDP' nin İBA bağı <i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4 reçinesi ile pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da hidrolizi reaksiyonunun birinci dereceden hız denklemine göre grafiği....	149
3.44. PNPDP' nin İBA bağı reçineler ile üç farklı pH'da hidroliz reaksiyonunun ait yalancı-birinci-dereceden hız sabiti verilerinin grafik gösterimi.....	150
3.45. PNPDP' nin pH 9,0'da İBA bağı lateksler ile hidrolizinde zamana göre oluşan <i>p</i> -nitrofenol derişimi .....	152
3.46. PNPDP' nin pH 9,0'da İBA bağı lateksler ile hidrolizinin birinci-dereceden hız denklemine göre grafiği .....	152

3.47. PNPDPDPP'nin İBA bağlı L-VBC-C <sub>16</sub> lateksi ile pH 9,0'da hidroliz reaksiyonunun hızının İBA derişimine bağlılığı.....	154
3.48. PNPDPDPP'nin İBA bağlanmış L-VBC-C <sub>16</sub> lateksi ile hidroliz reaksiyonunda yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin İBA derişimine bağlılığı .....	154
3.49. PNPDPDPP'nin İBA bağlı lateksler ile katalizlenmiş hidrolizine ilişkin ikinci-dereceden hız sabitleri .....	156
3.50. PNPDPDPP'nin İBA bağlı lateksler ile pH 9,0'da hidroliz reaksiyonunda lateks derişiminin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi .....	157

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. PNPDPDPP'nin İBA ve türevleri ile miselli CTACl'li ortamda hidrolizine ilişkin kinetik verilerin karşılaştırılması.....	22
1.2. Soman, sarin ve tabun ile PO'nun İBA ve bazı İBA türevleri ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonlarındaki hız sabitleri .....	24
1.3. İBA ve İNA ile bazı fosfotriesterlerin parçalanmalarına ait kinetik veriler .....	25
1.4. Mikroemülsiyon ve miselik CTACl ortamlarında 47 ile PNPDPDPP'nin hidrolizine ilişkin kinetik veriler .....	29
1.5. Destekli iyodosobenzoatlar ile PNPDPDPP'nin hidroliz reaksiyonuna ilişkin kinetik veriler .....	35
1.6. Çeşitli lateks sistemlerinde İBA ile katalizlenmiş PNPDPDPP hidrolizi için hız sabiti değerleri .....	39
1.7. TBAQ24 lateksi ile miselli ortamda İBA ile PNPDPDPP'nin hidrolizine ilişkin $k_{kat}$ değerleri .....	40
1.8. PNPDPDPP'nin farklı katalitik sistemlerle hidrolizine ait kinetik verilerin karşılaştırması .....	60
1.9. Paraoksonun farklı katalitik sistemlerle hidrolizine ait kinetik verilerin karşılaştırması .....	61
1.10. Parationun farklı katalitik sistemlerle hidrolizine ait kinetik verilerin karşılaştırması .....	62
3.1. Sentezlenen polimerlerin monomer bileşimleri ve hesaplanan polimer bileşimleri.....	88
3.2. Sentezlenen reçinelerin yapısal karakterlerine ilişkin bazı nitel ve nicel özellikler .....	102
3.3. L-VBC ve L-S-DMA-C <sub>16</sub> latekslerinin mol %'si olarak monomer bileşimleri.....	104
3.4. L-VBC ve organofosfat model bileşiklerine karşı katalitik etkinlikleri test edilen diğer latekslerine ait bazı nicelikler .....	105
3.5. Paraoksonun CTAB'li ortamda İBA ile hidroliz reaksiyonuna ait	

yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri .....	117
3.6. Paraoksonun pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da İBA içeren ve içermeyen ortamlarda hidrolizine ait kinetik veriler.....	124
3.7. pH 8,0'da paraoksonun İBA katalizli hidroliz reaksiyonunun $k_{gözlenen}$ değerleri .....	128
3.8. İBA bağlı reçineler ile paraoksonun hidrolizine ilişkin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti değerleri .....	137
3.9. $1,0 \times 10^{-5}$ M paraoksonun çeşitli lateks sistemlerinin varlığında İBA ile katalizlenmiş hidrolizine ilişkin kinetik veriler.....	142
3.10. PNPDP' nin İBA bağlı reçineler ile üç farklı pH'da hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabiti değerleri.....	149
3.11. PNPDP' nin İBA bağlı lateksler ile katalizlenmiş hidrolizine ilişkin kinetik veriler .....	155



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

DDT	: Diklorodifenil trikloroetan,
CWC	: Kimyasal Silahlar Antlaşması (Chemical Weapon Convention)
PO:	: Paraokson
GB	:Sarin, izopropilmetilfosfonoflorüdat
GD	:Soman, pinakoilmetilfosfonoflorüdat
GA	:Tabun, etil- <i>N,N</i> -dimetilfosforamidosiyanidat
VX	: <i>O</i> -etil- <i>S</i> -[2-(diizopropilamino)etil]metilfosfonotiyoat
Rusya VX'i	: <i>O</i> -izobütil- <i>S</i> -[2-(diethylaminoetil)metil]fosfotiyoat
PNPDPP	: <i>p</i> -Nitrofenil difenil fosfat
EPN	: Etil( <i>p</i> -nitrofenil)fenilfosfonotiyoat
DS2	: Decontamination Solution 2
İBA	: <i>o</i> -İyodosobenzoat anyonu
İBX	: <i>o</i> -İyodoksibenzoat anyonu
CTACl	: Hekzadesiltrimetilamonyum klorür
PNPA	: <i>p</i> -Nitrofenil asetat
PNPH	: <i>p</i> -Nitrofenil hekzanoat
NPIPP	: <i>p</i> -Nitrofenil izopropilfenilfosfinat
SB3-16	: N-Hekzadesil- <i>N,N</i> -dimetil-3-amino-1-propan sülfonat
İNA	: İyodosonaftoat
İPA	: İyodosofenantroat
TEM	: Transmission Electron Microscope
TAPS	: N-Tris(hidroksimetil)metil-3-aminopropansülfonik asit
CTAB	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
OPH	: Organofosfor hidrolaz
Tris-HCl	: Tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür
DMA	: 2-(Dimetilamino)etil metakrilat
PVA	: Poli(vinil alkol)
EDMA	: Etilen glikol dimetakrilat
AIBN	: 2,2'-Azo- <i>bis</i> -isobütironitril

THF	: Tetrahidrofuran
VBC	: Vinilbenzil klorür
DVB	: Divinilbenzen
EVB	: Etilvinilbenzen
UV	: Ultraviyole
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	: Fourier dönüşüm infrared spektroskopi
NF	: <i>p</i> -Nitrofenol
$k_{\text{gözlener}}$	: Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti
$k_{\text{kat}}$	: İkinci-dereceden hız sabiti
BET	: Brunauer Emmett Teller

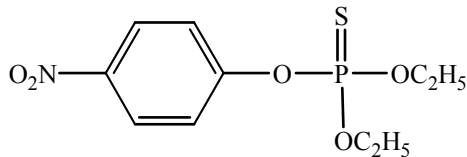
## 1. GİRİŞ

Pentavalent organofosfor bileşikleri olan organofosfatların (organofosfat esterlerinin) canlılar üzerinde akut toksik etki yapmaları, bu tür bileşiklerin ekonomik değeri olan hayvanların ve tarımsal alanların zararlı canlılardan korunmasında biyosit (pestisit) olarak kullanılmak üzere geliştirilmelerine, endüstriyel üretimlerine ve dünya çapında yaygın olarak kullanılmalarına neden olmuştur (Toy ve Walsh 1987; Quin 2000). Pestisitler hedef organizmalara bağlı olarak insektisitler (böcek öldürücüler), fungusitler (mantar öldürücüler), herbisitler (yabani ot öldürücüler) gibi birkaç gruba ayrılmaktadır. Organofosfatların akut toksik etkileri nedeniyle insanlara karşı kitle imha silahı (kimyasal savaş ajanı) olarak da kullanılabilecekleri düşüncesi, bazı devletlerin bu alanda araştırma yapmalarına ve bu amaçla kullanılabilecek bazı organofosfat bileşiklerini üretip stoklamalarına sebep olmuştur. Sonuçta, organofosfatlar daha fazla hayvansal ve tarımsal üretim yapılabilmesini sağlayarak insan refahının daha da artmasını sağlarken, kullanımları sonrası yarattıkları sorunlar ile birçok ülkenin elinde bulunan kimyasal savaş ajanı organofosfat stokları, bu maddelerin hızlı bir şekilde deaktivasyonunu veya detoksifikasyonunu sağlayabilecek katalizörler geliştirilmesini gerektirmekte ve bu konuda yoğun araştırma çalışmaları yürütülmektedir.

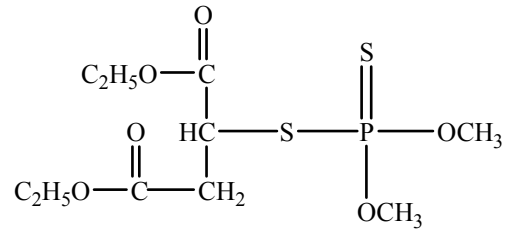
Tarımsal zararlılara karşı kimyasalların kullanımının M.Ö. 12. yüzyıla kadar uzandığı bilinmektedir. Tarım alanında kimyasal mücadele II. Dünya Savaşı'na kadar anorganik bileşikler ve bazı bitkisel ürünlerle yapılmış, II. Dünya Savaşı sırasında askerlerdeki bitlere karşı kullanılan 1,1,1-trikloro-2,2-bis(p-klorofenil)etan'ın (diklorodifenil trikloroetan, DDT) savaş sonrasında tarım zararlılarına karşı da kullanılıp başarı sağlanması ile hız kazanmıştır (Öncüler 1991). Günümüzde, tarım ilacı kullanılmadan üretim yapılması durumunda, ürün miktarında ortalama % 65 oranında azalma olmaktadır. Ayrıca gübreleme, sulama, toprak işlenmesi vb. verimi artırıcı geleneksel yöntemler bazı bitkilerde hastalıkların ve bitki zararlılarının daha da artmasına neden olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, tarım ilaçları alternatif bir çözüm üretilmediği sürece dünyada kullanılmasından vazgeçilemeyecek maddeler arasında yeracaktır. Günümüzde,

tarımda ilaç kullanımı yerine biyolojik mücadele, organik tarım, alternatif tarım, ekolojik tarım tanımlarını kapsayan yeni üretim yöntemleri de kullanılmaya başlanmış olsa da, bu yöntemlerin kullanımı halen dünyanın en gelişmiş ülkelerinde bile genel eğilim halini almamıştır (Öztürk 1997).

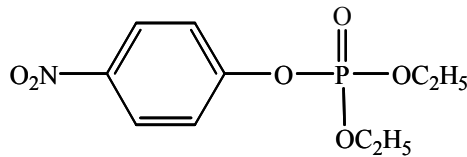
Zararlı canlılara karşı zamanında insektisit olarak yoğun bir şekilde kullanılmış olan organoklor bileşiklerinin, doğada uzun süre parçalanmadan kalmaları, insan ve çevre için tehlike arz etmeleri nedeniyle günümüzde kullanımları oldukça azalmıştır. Ancak bu bileşiklerin yerine kullanılan ve daha kolay parçalanabilen organofosfatlar ise insanlar için daha zehirleyicidir. Bu tür organofosfat olarak ilk kez 1944 yılında sentezlenmiş olan paration (1) insan ölümüne en çok yol açan organofosfat bileşiğidir. Bütün memeliler için oldukça toksik bir bileşik olduğu için, bu insektisitini yerini zamanla malation (2) almıştır. Malation, böcek ve memeli metabolizmasındaki farklılıklar dikkate alınarak sentezlendiğinden toksisitede daha seçicidir (Güven 1999). Paration (1) ve malationun (2) yanında paraokson da (PO, 3) tarımsal mücadelede sık kullanılan bir pestisitir (Krieger 2001).



1



2

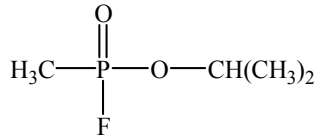


3

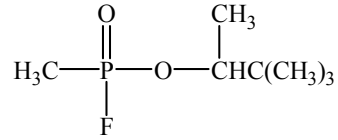
Günümüzde zehirli etkilerini mümkün olduğu kadar kısa sürede kaybedecek yapıdaki pestisitler üretilmesine rağmen, bunların suda kısmen de olsa çözünür olmaları sebebiyle yağmur ve nehirler aracılığıyla taşınmaları, dolayısıyla içme

sularına karışarak insan sağlığını tehdit etmeleri halen güncel bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır (Algeria ve Shaw 1999; Gilliom ve ark. 1999; Squillace ve ark. 2002). Ayrıca pestisitlerin bilinçsiz bir şekilde aşırı miktarlarda kullanımı, bu bileşiklerin çevrede birikmesine yol açmakta ve bu durum çevre için ekolojik bir tehdit oluşturmaktadır. İnsanların ve diğer memelilerin ölümcül dozun altında bile olsa uzun süreli olarak pestisitlere maruz kalması da gözardı edilmemesi gereken bir sağlık konusu olarak güncelliğini korumaktadır (Sultatos 1994).

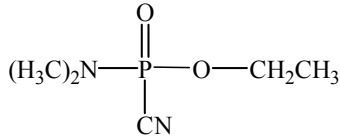
Pestisitler ile aynı sınıfta yer alan bazı bileşiklerin de I. Dünya Savaşından itibaren kimyasal savaş ajanı (kitle imha silahı) amacıyla üretildikleri ve kullanıldıkları görülmektedir. Kimyasal savaş ajanları, fizyolojik etkileri ile canlıları kitlesel olarak çok kısa bir sürede öldürme veya yaralama kapasitesine sahip zehirleyici etkisi yüksek, çevresel etkenlere ve degradasyona dayanıklı, taşınması ve saklanması kolay kimyasal zehirler olup hedef ülkede/toplumda asker ve sivilleri safdışı bırakmak, hareket yeteneklerini azaltmak, bitkisel ve hayvansal besinleri zehirleyerek kullanılamaz hale getirmek amaçlarına yönelik kullanılmak üzere veya tehdit unsuru olarak bulundurulurlar. Kimyasal savaş ajanlarının üretimi, saklanması ve kullanılması ilk olarak 1925 yılında imzalanan Cenevre protokolü ve son olarak 1993 yılında yapılan Kimyasal Silahlar Antlaşması (CWC- Chemical Weapon Convention) ile yasaklanmış olmasına rağmen, bu tür kimyasal maddeler kitle imha silahı olarak sınırlı da olsa kullanılmıştır. Halen G-ajanları; sarin (izopropilmetilfosfonoflorüdat, GB, 4), soman (pinakoilmetilfosfonoflorüdat, GD, 5), tabun (etil-*N,N*-dimetilfosforamidosiyanidat, GA, 6) ve daha fazla zehirleyici özelliğe sahip V-ajanları; VX (*O*-etil-*S*-[2-(diizopropilamino)etil]metilfosfonotiyoat, 7) ve Rusya VX'i (*O*-izobütil-*S*-[2-(diethylaminoetil)metil]fosfotiyoat, 8) gibi kimyasal savaş ajanlarının çeşitli ülkeler tarafından büyük miktarlarda stoklandığı raporları mevcuttur (Somani 1992; Munro ve ark. 1994; Munro ve ark. 1999; Yang 1995 ve 1999).



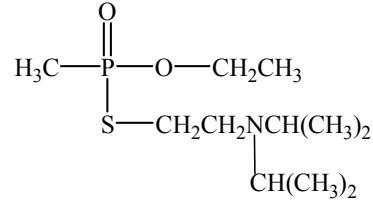
4, GB



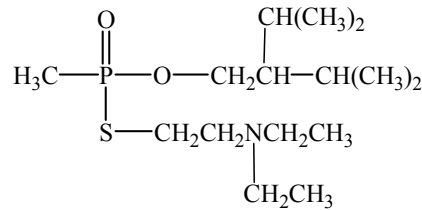
5, GD



6, GA



7, VX



8, Rusya VX'i

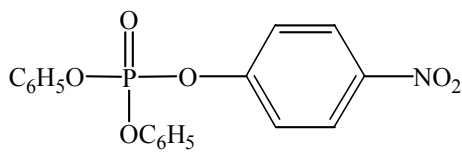
Özellikle 1950'li yıllardan itibaren kimyasal savaş ajanlarının kullanılmaları halinde etkilerini en düşük düzeye indirgeyebilmek için yapılan yoğun araştırmalara ve çalışmalara rağmen kimyasal silahların kullanımı halen sivil toplumları tehdit etmektedir (Anonim 1998). Japonya'da Tokyo metrosuna 1995 yılında sarin (4) gazı ile yapılan terörist saldırıyla birlikte bu kimyasal ajanların hızlı bir şekilde tespit edilmesi ve zehirleyici etkilerinin ortadan kaldırılmasına yönelik çalışmalar daha da yoğunlaşmıştır (Ember 1997; Yang 1999). Kimyasal savaş ajanları normal şartlar altında katı, sıvı veya gaz halinde bulunurlar ve vücuda ağız, burun, göz ve cilt yoluyla girerler. İklim koşullarına bağlı olarak kısa ve uzun süreli etki yapabilme özellikleri vardır (Anonim 1998).

Kimyasal savaş ajanları ve diğer organofosfatlar zehirleyici etkilerini doğrudan canlıların sinir sistemi üzerinde gösterirler ve asetilkolinesteraz enzimini tersinmez olarak inhibe ederler. Asetilkolinesteraz normal koşullarda, saniyenin binde biri kadar bir süre içinde, beyin ya da omurilikten gelen kasılma

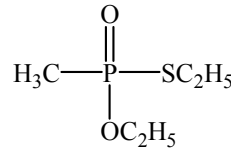
emrini ileten asetilkolin bileşimini hidroliz ederek (bozunmaya uğratarak) kasların gevşemesini sağlar. Bedenimizde istemli ya da istemsiz kas kasılmalarını sinir sinyalleri (impulsları) sağlar. Dolayısıyla asetilkolinesteraz enzimi yaşamın sürmesinde hayati bir öneme sahiptir (Benschop ve de Jong 1988; Somani 1992).

### **1.1. Organofosfatların Zehirleyici Özelliklerinin Yok Edilmesine (Detoksifikasyonuna) Yönelik Geliştirilmiş Bazı Dekontaminantlar**

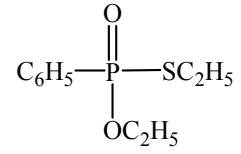
Kimyasal savaş ajanlarının detoksifikasyonuna yönelik çalışmalar, günümüzde sınırlı sayıda laboratuvarında yapılmaktadır. Ancak birçok laboratuvarında, bu konuda yürütülen araştırmalarda ise kimyasal savaş ajanlarının son derece yüksek toksik özelliklerinden kaçınmak amacıyla düşük toksik özelliğe sahip organofosfat model bileşikler kullanılmaktadır. Bu doğrultuda günümüzde çeşitli katalitik sistemlerin fosforolitik etkinliklerinin test edilmesinde *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP, **9**) ve PO (**3**) sıkça kullanılan model bileşiklerdir. Bunların yanında fosfonotiyoatlar (**10** ve **11**), tiyofosfinatlar (**12** ve **13**), paration (**1**), fonofos (**14**) ve EPN (**15**) gibi organofosfatlar da bazen kullanılan model bileşiklerdir.



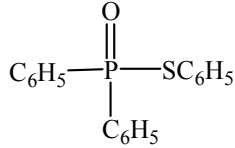
9, PNPDP



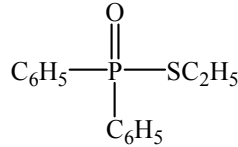
10



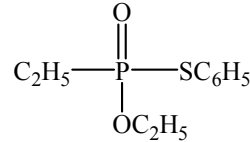
11



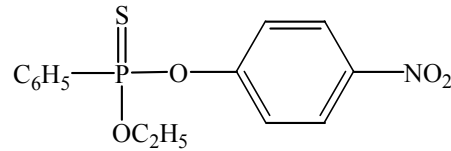
12



13



14

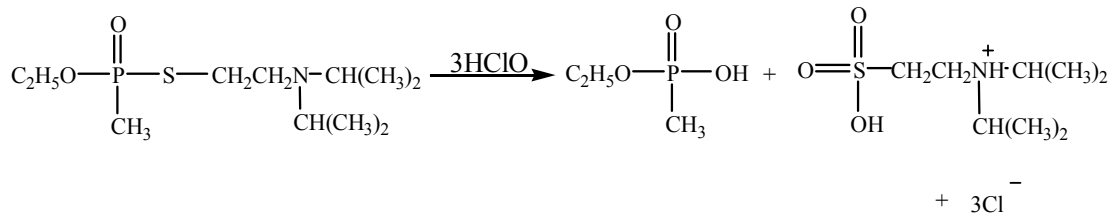


15

Organofosfatların (organofosfat ester bileşiklerinin) detoksifikasyonuna (zehirleyici özelliklerinin ortadan kaldırılmasına) yönelik günümüze dek birçok yöntem geliştirilmiş olup daha etkin veya alternatif temizleyici (dekontamine edici) sistemler geliştirilmesine yönelik çalışmalar halen devam etmektedir. I. Dünya Savaşı'ndan önce savaş alanlarında kimyasal savaş ajanı olarak klor gazı gibi zehirleyici özelliği olan, ancak dekontaminasyon gerektirmeyen kimyasallar kullanılmıştır. Ancak, I. Dünya Savaşında (1915 yılında) Almanya'nın savaş alanlarında hardal gazı ( $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) kullanmasıyla birlikte, kimyasal savaş ajanlarının dekontaminasyonu büyük önem kazanmıştır. Dekontaminant olarak kullanılan maddeler beyazlatıcı-ağartıcı (bleaching) tozlar ve potasyum permanganattır. Bu maddelerin aşırısı ile şiddetli bir şekilde reaksiyon veren kimyasal savaş ajanı, sıvı-sıvı (ağartıcı çözelti) veya sıvı-katı (ağartıcı toz) arayüzeyinde birkaç dakika içerisinde zehirleyici özelliğini büyük oranda ya da tamamen yitirerek farklı bileşiklere dönüşmektedir. II. Dünya Savaşı sırasında, süperklorlanmış ağartıcılar, organofosfat bazlı kimyasal savaş ajanlarını oksidasyona uğratarak bunların zehirleyici etkilerini ortadan kaldırmaları veya azaltmaları nedeniyle en yaygın olarak kullanılan dekontaminantlar olmuşlardır



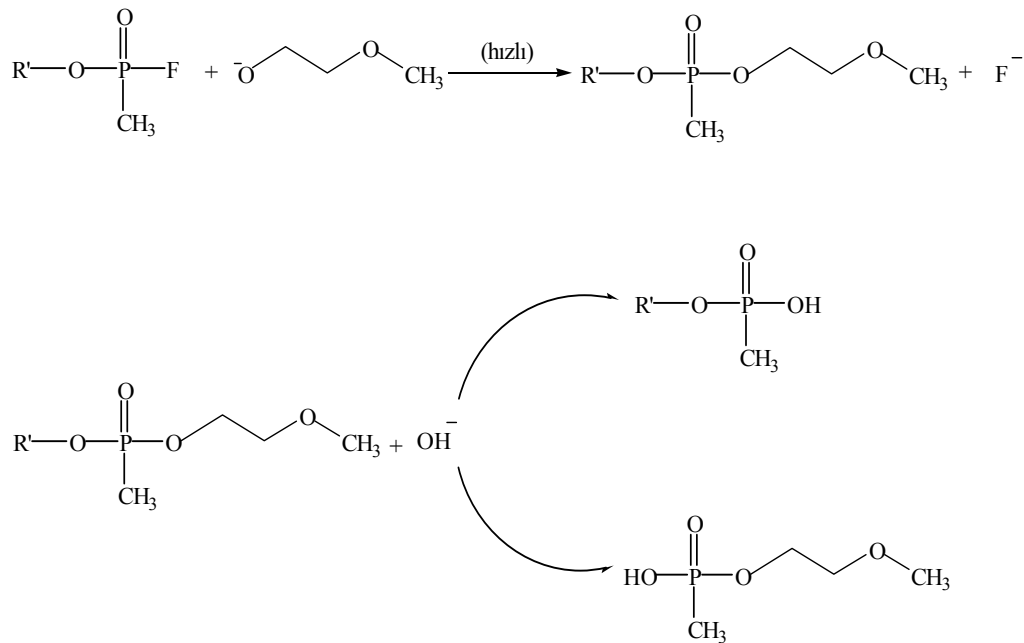
(Gustafson ve Martell 1962). Şekil 1.1'de verildiği gibi bir organofosfat parçalanma reaksiyonunda,  $\text{OCl}^-$  iyonu bazik ortamda nükleofilik saldırı ile organofosfattaki  $\text{P}=\text{X}$  bağını kırarak ( $\text{X}=\text{O}$ , S) organofosfata göre zehirleyici özellikleri olmayan ürünler oluşturur. Ancak, hipoklorit çözeltilerindeki aktif klor miktarı, çözelti belli bir raf ömrüne sahip olduğundan dolayı, zamanla azalmakta ve bu da çözeltilerin kullanılmadan kısa bir süre önce hazırlanmış olmasını gerektirmektedir. Ayrıca kimyasal savaş ajanlarının detoksifikasyonu için oldukça yüksek miktarlarda hipoklorit çözeltisine ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin düşük pH değerlerinde 3 mol hipokloröz asit ( $\text{HOCl}$ ) 1 mol VX'i (7) etkin bir şekilde nötralize ederken bazik şartlar altında VX'in (7) 1 molünü oksidasyona uğratmak için 10 molen daha fazla hipoklorit gerekmektedir. Yine de hipoklorit çözeltileri için en önemli sorun bu çözeltilerin birçok yüzeyde korozyona sebep olması ve soğuk havalarda etkinlik göstermemesidir.



Şekil 1.1. VX'in (7) hipokloröz asit çözeltisi ile oksidasyonu

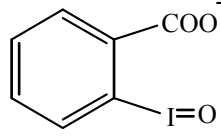
Hipoklorit çözeltilerinden kaynaklanan olumsuzlukların yanında daha etkin dekontaminantlar bulma ihtiyacı, araştırmacıları kimyasal savaş ajanlarının detoksifikasyonu için alternatif yöntemler araştırmaya itmiştir. 1960 yılında, DS2 (Decontamination Solution 2) olarak isimlendirilen ve uzun süre stoklanması durumunda bile aktivitesini yitirmeyen,  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $52\text{ }^\circ\text{C}$  arasında kullanılabilen yeni bir çözelti kimyasal savaş ajanlarını etkisizleştirmekte kullanılmak üzere geliştirilmiştir (Jackson 1960). DS2, susuz çözelti olup %70 dietilentriamin, %28 etilen glikol monometil eter ve %2 sodyum hidroksit içermektedir. Bu çözeltinin içerisindeki reaktif bileşen etilen glikol monometil eterin konjuge bazı olup organofosfat ile hızlı bir şekilde reaksiyon verir (Şekil 1.2). Bu reaksiyon, zehirleyici özelliği olmayan fosfat diester bileşiğinin hızlı bir şekilde oluşmasına

neden olur ve ardından bu bileşik de hidroksit iyonu ile reaksiyon vererek monoester haline dönüşür. Organofosfat ester bileşiğinin birinci basamak reaksiyonu sonunda etkinliğini kaybetmesi nedeniyle bu ikinci basamak reaksiyonu önemsizdir (Beaudry ve ark. 1992). DS2, organofosfatların dekontaminasyonunda hayli etkin bir çözelti olmasına ve çoğu metal yüzeyi için korozyona sebep olmamasına rağmen, plastik, kauçuk ve deriden yapılmış malzemelere zarar vermektedir. Daha da önemlisi insan cildine karşı yakıcı etkisi bulunmaktadır.



Şekil 1.2. G-ajanlarının DS2 ile zehirleyici etkilerinin yok edilmesi

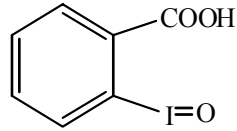
Organofosfat esterlerin bu yöntemler dışında detoksifikasyonunu sağlayan başka birçok yöntem de literatürde yayımlanmıştır. Bu tez çalışmasının konusu, bazı model organofosfatların hidrolizi için organofosfatları hidroliz ettiği bilinen nükleofilik *o*-iyodosobenzoat (İBA, **16**) iyonu içeren heterojen katalizör sistemleri hazırlamak ve geliştirmek olduğundan, organofosfatların İBA ile hidrolizine ilişkin literatürdeki çalışmalar sonraki sayfalarda detaylı olarak verilmiş ve ardından diğer katalitik sistemler de kısaca ele alınmıştır.



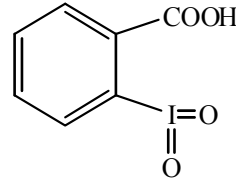
16, İBA

## 1.2. *o*-İyodosokarboksilatlar ile Miselli Ortamda Organofosfatların Hidrolizi

*o*-İyodosobenzoik asit (**17**) ve *o*-iyodoksibenzoik asit (**18**) gibi aşırı yüklü (hipervalent) heterosiklik iyot bileşikleri yüz yıldan fazla bir süreden beri bilinmekte ve çeşitli biyokimyasal ve analitik uygulamalarda oksidant olarak kullanılmaktadırlar (Chinard ve Hellerman 1961). Genellikle benziyodoksoller olarak isimlendirilen bu tür bileşiklerin bu amaçla kullanımları halen de devam etmektedir (Wirth 2001; Nicolaou ve ark. 2001).

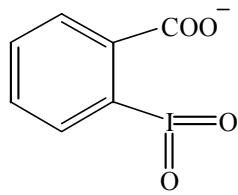


17

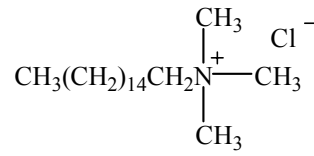


18

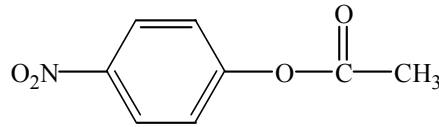
İyodosokarboksilat içeren katalitik sistemler ile organofosfat ester bileşiklerinin hidrolizi (detoksifikasyonu) çalışmalarının öncüsü Moss ve arkadaşları tarafından, **17** ve **18**'in konjuge bazı olan İBA ve *o*-iyodoksibenzoat'ın (İBX, **19**) sulu ve misel yapısındaki hegzadesiltrimetilamonyum klorürlü (CTACl, **20**) ortamda PNPDP ve *p*-nitrofenil asetat (PNPA, **21**) gibi bileşiklerin hidrolizi için kuvvetli birer nükleofil oldukları 1980'li yıllarda keşfedilmiştir (Moss ve ark 1983, Moss ve ark. 1984).



19, İBX

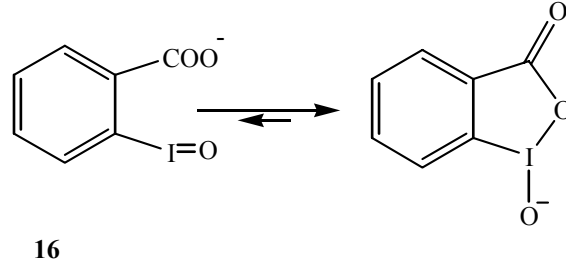
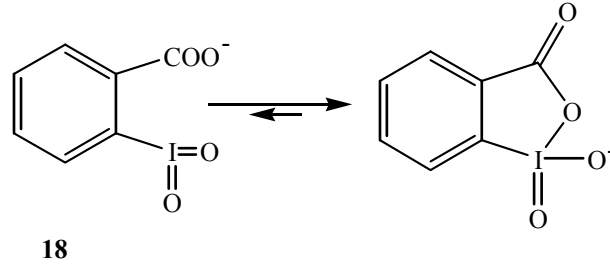


20, CTACl



21, PNPA

Gerçekte organofosfat esterlerinin hidrolizinde kuvvetli bir nükleofil ve gerçek bir katalizör olarak davranan yapı, İBA'nın valans tautomerik yapısı olan 1-oksido-1,2-benziodoksolin-3-on formudur (Şekil 1.3). Bu tautomerik form yapının bulunmayı tercih ettiği ve katalitik olarak aktif form olmasına rağmen literatürdeki yayınlar “reaktif fosfatların *o*-iyodosobenzoat ile hidrolizi (parçalanması)” şeklinde yapılmakta olup bu çalışmada da bu nükleofil İBA olarak isimlendirilecektir. İBA gibi halka yapısı oluşturamayan *m*-iyodosobenzoat iyonu ile benzer koşullarda yürütülen organofosfat esterlerinin hidrolizi reaksiyonlarında katalitik aktivite gözlenmemesi İBA tautomerinin (halkalı yapının) reaksiyonlardaki aktif nükleofil olduğunun kanıtı olarak verilmiştir (Moss ve ark. 1983). *o*-İyodoksibenzoat'ın tautomerik yapısı da Şekil 1.4'de verilmiştir. Tezin bundan sonraki sayfalarında tüm katalitik sistemlerdeki İBA'nın yapısı, termodinamiksel olarak yapının bulunmayı tercih ettiği halka formunda gösterilmiştir.

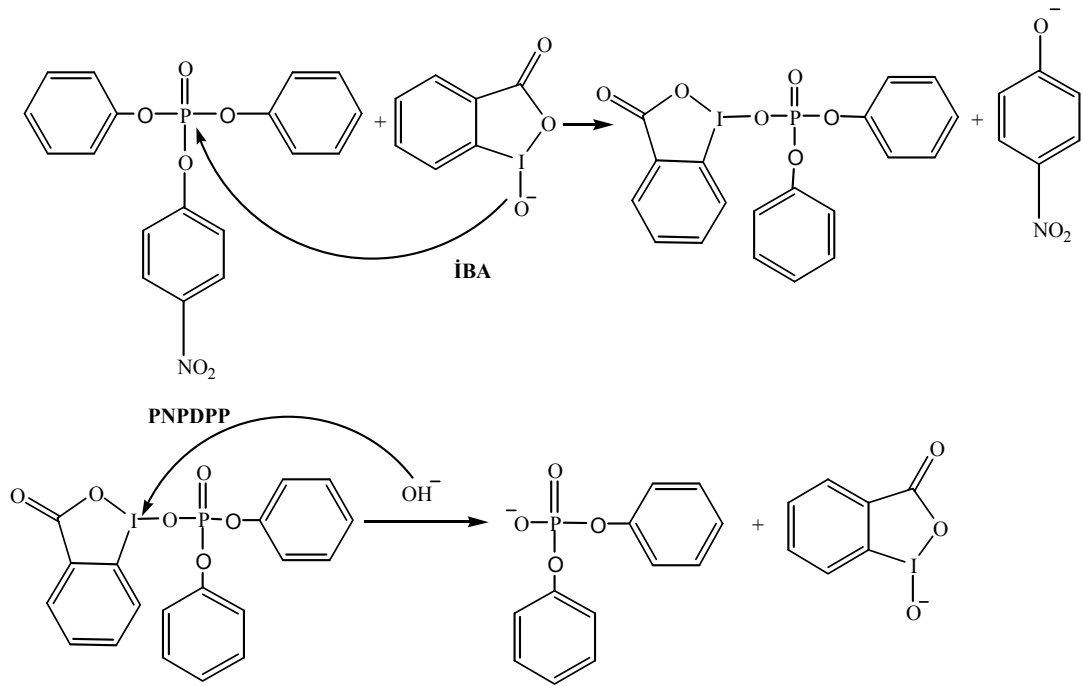
Şekil 1.3. İBA (**16**) ve tautomer yapısıŞekil 1.4. İBX (**19**) ve tautomer yapısı

Süpernükleofiller olarak da nitelendirilen iyodosobenzoat ve iyodoksibenzoat iyonları, konjuge asitleri benzer  $pK_a$  değerlerine sahip diğer nükleofillere kıyasla PNPDP ve benzeri organofosfatların hidrolizinde daha yüksek aktivite göstermektedirler (Picot 2004). İBA'nın konjuge asidinin  $pK_a$  değeri 7,25 olarak verilmiştir (Koser 1983). İBA'nın organofosfatlara karşı nükleofilik aktivitesi keşfedildiğinden bu yana, bu aktivite sulu ortamda katyonik miseller kullanılarak (micellar catalysis) daha da artırılmıştır.

Moss ve arkadaşlarının (1983) İBA'nın hidroliz reaksiyonlarında kuvvetli bir nükleofil olarak davrandığını buldukları çalışmada, PNPA ve PNPDP'nin İBA/CTACl katalitik sistemi ile hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hidroliz hız sabitleri ( $k_{gözlenen}$ ), katalizlenmemiş ortamlardakilere göre sırasıyla 1200 ve 820 kat daha büyük bulunmuştur.  $1,0 \times 10^{-4}$  M'dan  $2,0 \times 10^{-2}$  M'a kadar değişen 13 farklı CTACl derişiminde,  $1,0 \times 10^{-5}$  M PNPA'nın  $1,0 \times 10^{-4}$  M İBA ile hacmen % 1,1 DMF içeren 0,02 M'lık fosfat tamponunda pH 8,0'da 26 °C'de yürütülen reaksiyonlarda, artan CTACl derişimi ile reaksiyonun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin ( $k_{gözlenen}$ ) arttığı ancak  $1,0 \times 10^{-2}$  M CTACl derişiminden sonraki derişimler için pek değişmediği belirlenmiştir.  $k_{gözlenen}$  için maksimum değer olarak  $\sim 1,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  değeri  $1,0 \times 10^{-2}$  M CTACl derişiminde elde edilmiştir. Aynı

koşullarda, ancak ortamda CTACl bulunmadığı durumda elde edilen hız sabiti  $1,8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Miselli ortamda PNPA'nın hidroliz hızının artmasına neden olarak da hem İBA'nın hem de PNPA'nın miselde çözünürlüğünün artması verilmiştir. Ayrıca İBA içermeyen ancak CTACl içeren sistemde de bu hidroliz çok yavaş gerçekleşmiştir. Yukarıda PNPA hidrolizi için verilen koşullarda, organofosfat PNPDP'nin hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $k_{\text{gözlenen}}$ )  $2,38 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  bulunmuştur. Sözkonusu bu çalışmada elde edilen ve hız sabitinin pH'a bağlılığına ilişkin bilgiye göre de pH 7,25'in altında yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin değeri aniden düşmektedir. Bunun nedeni olarak *o*-iyodosobenzoik asidin  $\text{pK}_a$ 'sının 7,25 olmasından dolayı 7,25'in altındaki pH değerlerinde hakim yapının iyi bir nükleofil olmayan *o*-iyodosobenzoik asit olması verilmiştir.

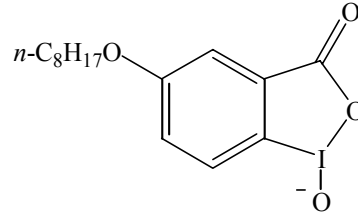
Şekil 1.5'de verilen PNPDP'nin İBA ile hidroliz reaksiyonunun mekanizmasına göre PNPDP'nin hidroliz reaksiyonu ürünü *p*-nitrofenol veya *p*-nitrofenolat iyonu olup bu yapının izlenmesi UV-vis spektrofotometresi ile kolayca yapılabilmekte ve absorpsiyon ölçümünden *p*-nitrofenolün veya *p*-nitrofenolatın nicel analizi, dolayısıyla reaksiyon kinetiğinin incelenmesi mümkün olmaktadır.



Şekil 1.5. PNPDPP'nin İBA tarafından katalizlenmiş hidroliz reaksiyonunun mekanizması

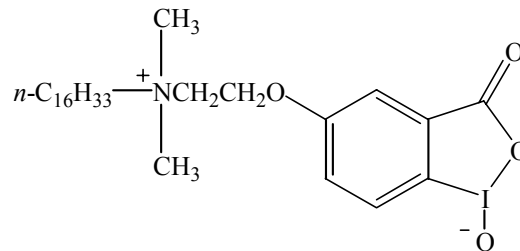
Moss ve arkadaşlarının bu çalışmalarından sonra gerek kendileri gerek başka gruplar bu katalitik sistemde yer alan yüzey aktif maddenin oluşturduğu misel yapıya (faza) daha iyi bağlanacak İBA'ya göre daha hidrofobik iyodosokarboksilat bileşikler sentezlemeye yönelmişler ve bu maddelerin organofosfatların hidrolizindeki etkinliklerini araştırmışlardır. Bu amaçla Moss ve arkadaşları (1984) daha yüksek hidrofobik karakteri nedeniyle miselik yapıya daha iyi bağlanması, dolayısıyla da daha fazla katalitik etkinlik göstermesi beklenen 5-(*n*-oktiloksi)-2-iyodosobenzoatı (**22**) sentezlenmiştir. Yapılan kinetik deneyler sonucu, **22**/CTACl sisteminin PNPA, *p*-nitrofenil hekzanoat (PNPH) ve organofosfat PNPDPP'nin hidrolizinde İBA/CTACl ve İBX/CTACl katalitik sistemlerinden her üç madde için de daha etkin olduğu bulunmuştur. **22**/CTACl sistemi, PNPDPP'nin hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitini ( $k_{gözlenen}$ ), yalnız CTACl ile katalizlenen reaksiyondakine göre yaklaşık 1800 kat arttırmıştır. PNPA, PNPH ve PNPDPP için aynı reaksiyon koşullarında **22**/CTACl katalizör sistemi ile sırayla  $3,39 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $0,54 \text{ s}^{-1}$  ve  $1,04 \text{ s}^{-1}$  yalancı-birinci-dereceden hız sabiti değerleri elde edilirken, İBA/CTACl katalizör sistemi için sırasıyla  $1,80 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $5,63 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ve  $6,45 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  yalancı-birinci-dereceden

hız sabiti değerleri elde edilmiştir. Ayrıca İBX/CTACl sistemi her üç maddeye karşı en düşük aktifliği göstermiştir.



22

Aynı çalışma grubu 1986 yılında iyodosobenzoat ile fonksiyonelleştirilmiş yüzey aktif madde **23**'ü sentezlemişler ve **23**'ün 3 model organofosfatın hidrolizlerini o güne kadar bilinen hidroliz katalizörlerinden daha etkin biçimde gerçekleştirdiğini bulmuşlardır (Moss ve ark 1986a).

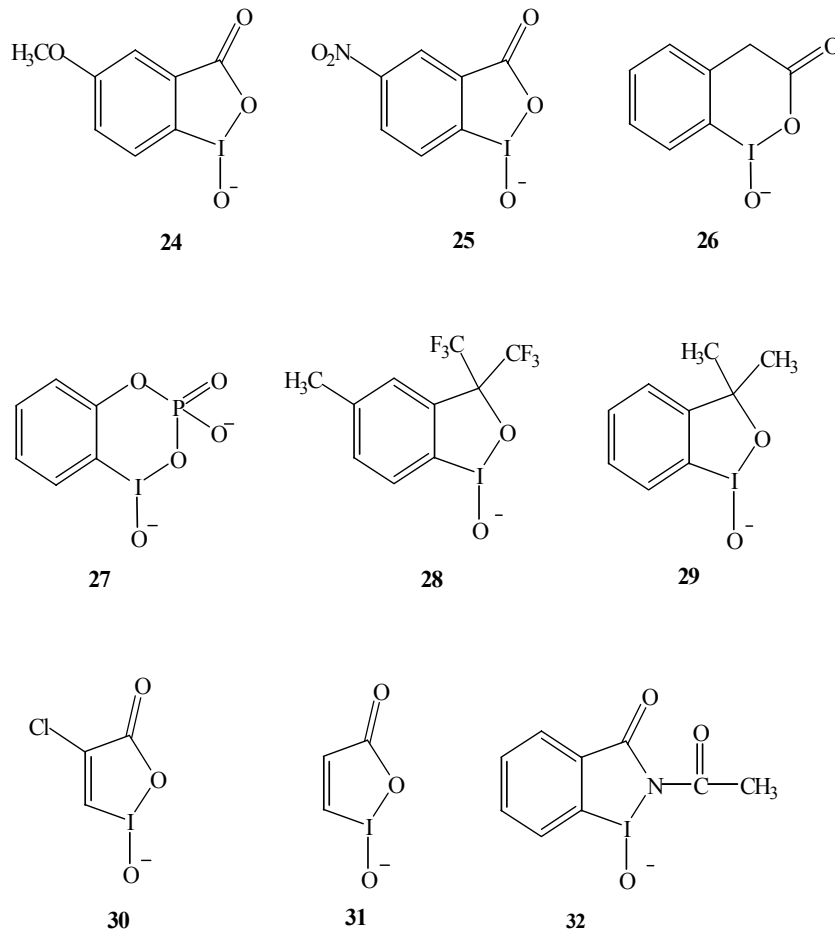


23

**23**'ün bir Zwitter iyon olması nedeniyle bazik çözeltilerdeki düşük çözünürlüğünü arttırmak için ortama ko-misel olarak CTACl ilave edilmiştir.  $4,0 \times 10^{-5}$  M **23** ile 5 eşdeğer CTACl sistemi, PNPDP' nin hidroliz hızını ise misel yapıdaki CTACl'ye göre 14700 kat arttırmıştır (Moss ve ark. 1986a). Özellikle, düşük CTACl derişimlerinde uzun alkil zincirli **22** ve **23**, organofosfat hidrolizi için şu ana kadar sentezlenmiş en reaktif İBA temelli katalizörlerdir. Tüm bu gelişmelerde, bir önemli olan nokta da, İBA'nın sözkonusu substratlara karşı bir "turnover" değerine sahip olması, yani bir katalizör olarak davranmasıdır (Moss ve ark. 1986a). Daha sonraki yıllarda, İBA'nın çeşitli türevleri sentezlenmiş ve bu şekilde çeşitli elektronik ve yapısal değişikliklerin (halka boyutu, süstitüentler, heteroatomlar ve farklı konumlardaki karbonil grupları) PNPDP' nin hidrolizine etkisi Moss ve Zhang (1992, 1993), Moss ve arkadaşları (1986b, 1989a, 1993a) ve

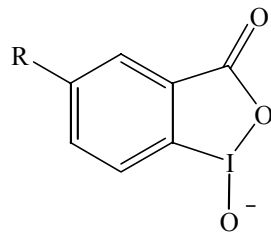


Katritzky ve arkadaşları (1988) tarafından incelenmiştir. Moss ve arkadaşlarının sentezlediği ve özellikle PNPDP' nin hidrolizinde kullandığı bazı yapılar aşağıda verilmiştir. Ancak bu İBA bazlı katalizörlerin (24-31) hiçbirisi miselik CTACl'li ortamda PNPDP' nin hidroliz reaksiyonunda İBA'nın gösterdiği aktifliğe ulaşamamışlardır. Bu örneklerin çoğu için, fosforolitik reaktivite İBA ve türevlerinin protonlanmamış karakterlerinin baskın olduğu zayıf bazik miselli çözeltilerde test edilmiştir.

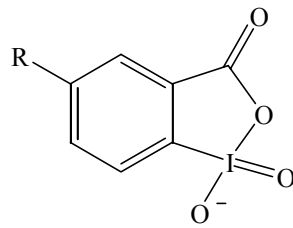


Katritzky ve arkadaşları (1988) alkil, alkiloksi, nitro, karboksil ve suda çözünebilen süstitüentler içeren *o*-iyodosobenzoik asit ve *o*-iyodoksibenzoik asit türevlerini (22, 25, 33a-d, 34a-f) sentezlemişler ve bunların  $1,0 \times 10^{-3}$  M ve  $5,0 \times 10^{-5}$  M'lık CTACl'li ortamlarda pH 8,5'de  $5,0 \times 10^{-5}$  M'lık PNPDP, *p*-nitrofenil izopropilfenilfosfinat (NPIPP) ve PNP' nin hidroliz reaksiyonlarının hız sabitine

etkilerini incelemişlerdir. Tüm bu İBA ve İBX türevi bileşikler gerçek birer katalizör olarak davranmış, artan katalizör derişimi ile birlikte hidroliz reaksiyon hızı da artmıştır. PNPDP' nin hidrolizi için en iyi katalizörün 5-dodesiloksi-2-iyodosobenzoat (**33b**) olduğu ve PNP' nin hidrolizi için ise 5-oktiloksi-, 5-dodesiloksi- ve 5-bütoksi-2-iyodosobenzoatların (**22**, **33b**, **33a**) etkin birer katalizör olduklarını gözlenmiştir. Çoğu durumda İBX türevlerinin sözkonusu organofosfatların hidrolizinde aktiflikleri iyodoso türevlerinin aktifliklerine yakın veya daha az olmuştur (Katritzky ve ark. 1988). İBA ile İBA türevlerinin (**22**, **25**, **33a-d**) katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında alkoksi grup içeren İBA türevlerinin PNPDP' ye karşı İBA'dan daha yüksek, diğer türevlerinin ise daha düşük katalitik aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Alkoksi grup içeren İBA türevlerinin yüksek aktivitesinin bu yapıların misel içinde çözünürlüğünün yüksek olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Katritzky ve ark. 1988).



33

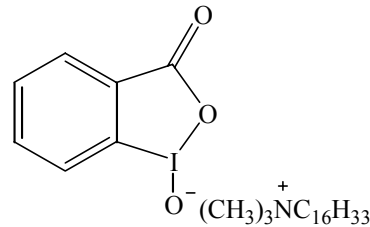
**R****a** O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>**b** O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>**c** O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>**d** CH<sub>3</sub>

34

**R****a** O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>**b** O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>**c** O(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>**d** O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH**e** CH<sub>3</sub>**f** NO<sub>2</sub>

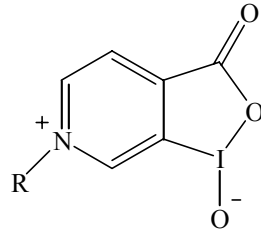
Bunton ve arkadaşları (1989) PNPDP' nin hidrolizini, 5-(*n*-oktiloksi)-2-iyodosobenzoat (**22**) ve İBA ile zwitteriyonik misel N-hekzadesil-N,N-dimetil-3-amino-1-propan sülfonat (SB3-16, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) içeren ortamda araştırmışlardır. 1,0x10<sup>-5</sup> M PNPDP' nin 2,5x10<sup>-4</sup> M **22** ile pH 9,0'da 0,196 M ve 0,0034 M SB3-16 içeren ortamlarda hidrolizi sonucu yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri sırasıyla 0,076 s<sup>-1</sup> ve 0,268 s<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu değerler Moss

ve arkadaşlarının (1984) **22** ile CTACl'li ortamda yürüttüğü deneyler ile paralellik göstermektedir. Yine bu çalışmada bir başka nükleofil olarak hekzadesiltrimetilamonyum iyodosobenzoat da (**35**) kullanılmış ve optimal koşullarda (0,4 M ve üzerinde CTAİBA derişimlerinde) PNPDPp'nin hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin değeri  $4,5 \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca PO ve parationun, **35**'in aşırısı ile yapılan hidrolizinde pH 9,0'da yarılanma ömürleri sırasıyla 50 saniye ve 3,8 dakika olarak bulunmuştur. Bu tür katalitik sistemde (CTAİBA), İBA'nın karşı iyon olması nedeniyle ortamda İBA ile miselik yalancı faza bağlanma yarışına girecek klorür veya tampon anyonları bulunmadığından katalitik etkinlik İBA/CTACl sistemlerine göre yaklaşık % 20-30 fazla olmuştur (Moss ve ark. 2001).



**35, CTAİBA**

Bir başka İBA türevi grubu olarak, İBA'nın konjuge asidine göre daha düşük  $pK_a$  (4,85) değerine sahip iyodosopiridinyum türevleri (**36a-c**) hazırlanmış ve bunların bazik ortam yanında, kısmen asidik ortamlarda da etkin bir fosforolitik reaktivite gösterdiği bulunmuştur (Moss ve Zhang 1993).  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  **36a**/ $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  CTACl katalitik sisteminin  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  PNPDPp'nin pH 8,0'da hidrolizi sonucu yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $k_{gözlenn}$ )  $0,18 \text{ s}^{-1}$  ve ikinci-dereceden hız sabiti ( $k_{kat}$ ) değeri  $1770 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak bulunmuş iken aynı koşullardaki İBA/CTACl katalitik sisteminin  $k_{kat}$  değerinin  $759 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olması bu sistemin reaktivitesi hakkında bilgi vermektedir. **36**'daki hidrokarbon zinciri uzunluğu azaldıkça PNPDPp'nin hidrolizi için yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{gözlenn}$ ) azalmaktadır. R grubu  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{31}$ ,  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$  ve  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  olduğunda yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri değerleri sırasıyla  $0,18 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,071 \text{ s}^{-1}$  ve  $0,0038 \text{ s}^{-1}$  olarak değişmiştir (Moss ve Zhang 1993).

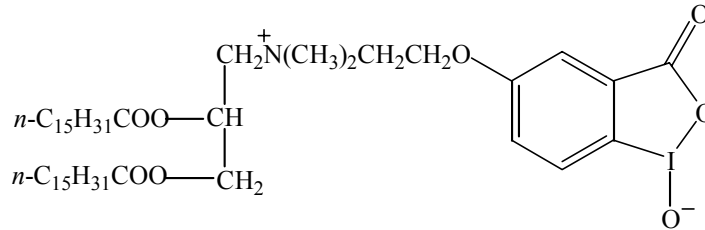


36

**R**

- a**  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$
- b**  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$
- c**  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$

Bir diğer çalışmada surfaktant vesikül yapısına sahip İBA bazlı **37** sentezlenmiş ve bu katalizör ( $2,5 \times 10^{-4}$  M) ilginç bir şekilde PNPDP'ye ( $1,0 \times 10^{-5}$  M) karşı sadece tamponlanmış reaksiyon koşullarındakinden yalnızca 7 kat hızlı ( $k_{\text{gözlenen}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) olacak şekilde çok düşük bir aktivite göstermiştir. **37**, CTACl ile komisel oluşturulduktan sonra kullanıldığında katalitik etkinliği 600 kat artmış ve  $k_{\text{gözlenen}}$  değeri  $6,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 'e yükselmiştir (Moss ve Ganguli 1989). Misel karakterli **23**'ün benzeri olan **37**'nin zincirinin daha uzun ve dallanmış olmasından dolayı daha az sayıda substrata ulaşım onu hidroliz edebildiği için **23**'e göre daha düşük bir aktiviteye sahip olduğu ifade edilmiştir.



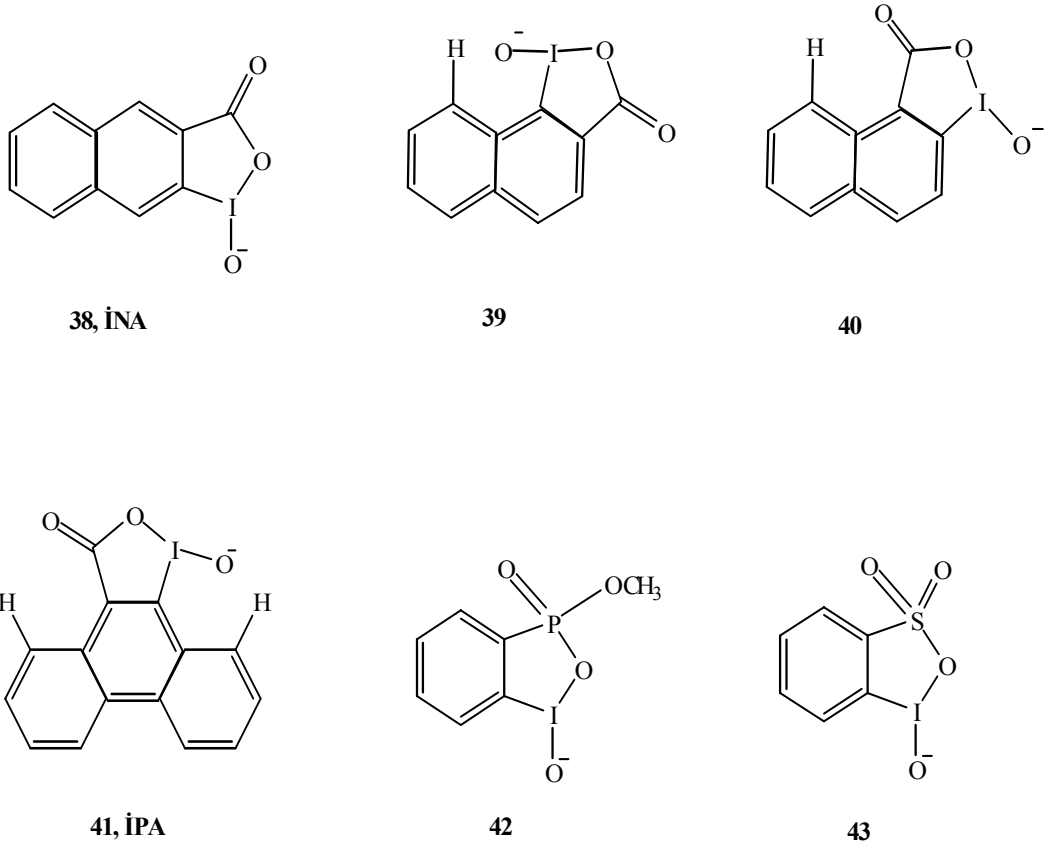
37

İBA yapısındaki endosiklik (halka içi) I-O bağının, hem eksosiklik (halka dışı) I-O<sup>-</sup> üzerindeki negatif yük yoğunluğunu hem de PNPDP'ye karşı nükleofilik reaktiviteyi nasıl etkilediğine yönelik çalışmalar yapmak üzere Moss ve arkadaşları (1993a, 1995, 1997) çeşitli iyodosoafatlar **38** (İNA), **39**, **40**, iyodosofenantroat **41** (İPA), siklik fosfonat **42** ve benzydoksitiyol **43** sentezlemişler ve bunların PNPDP'ye karşı miselik ortamdaki aktivitelerini incelemişlerdir.

İyodosoafat **39** ve **40** PNPDP'nin hidrolizinde İBA'ya kıyasla yaklaşık 4-6 kez daha aktifken, **38**'e kıyasla ise yaklaşık % 25 daha aktif olduğu

görülmüştür. Bu durumun iyodosonaftoatların aromatik karakterinin İBA'ya göre daha yüksek olması nedeniyle reaksiyonun meydana geldiği miselik yapıya daha iyi bağlanmalarından kaynaklandığı belirtilmektedir. Daha yüksek katalitik aktivite gösteren **39** ve **40**'ın, **38**'e göre farklılığı ise 8-*peri*-H atomu ile komşu oksijen atomu (**39**) ve karbonil (**40**) arasındaki sterik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler, endosiklik I-O bağının kısılmasına ve dolayısıyla nükleofilik karakterden sorumlu oksijen üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır (Moss ve ark. 1995). **38**, **39** ve **40** yapısının PNPDP' nin parçalanma reaksiyonundaki yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri sırasıyla  $0,26 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,36 \text{ s}^{-1}$  ve  $0,31 \text{ s}^{-1}$  dir (Moss ve ark. 1993a). Buna karşın **41**'in hem sterik etkileşimin olmasına hem de daha da baskın hidrofobik karakterine rağmen PNPDP'ye karşı reaktivitesi iyodosonaftoatlardan sadece az bir miktar fazla olmuş ve beklenilenden daha az yüksek aktivite gözlenmesinin sebebi olarak **41**'in nükleofilik konumu (I-O<sup>-</sup>) üzerindeki sterik kalabalıklık gösterilmiştir (Moss ve ark. 1995).

İyodosokarboksilat türevleri **42** ve **43** ise benzer koşullar altında İBA'dan daha düşük aktiflik göstermişlerdir (Moss ve ark. 1997). *Ab initio* hesaplamaları, bu türevlerin fosfonat ve sülfonat gruplarının etkisinden dolayı İBA'ya göre daha zayıf nükleofil olduklarını ve aktifliklerinin bu nedenle İBA'dan düşük olduğunu göstermiştir (Moss ve ark. 1997).



Bugün organofosfat hidrolizinde standart model madde olarak kullanılan PNPDP ile birlikte bazı organofosfatların iyodosobenzoat ve türevleri ile miselli ortamdaki hidrolizine ilişkin çalışmalar buraya kadar özetlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmaların PNPDP hidrolizi ile ilgili kinetik verileri Çizelge 1,1'de verilmiştir.

Bu çizelgedeki değerler için genel bir değerlendirme şu şekilde yapılabilir: PNPDP oldukça hidrofobik bir substrat olup hekzadesiltrimetilamonyumun oluşturduğu miselle bağlanma sabiti  $7 \times 10^3$  ile  $1,5 \times 10^4$  arasında verilmektedir (Bunton ve Robinson 1969; Leslie 1989). Bu durumda  $1,0 \times 10^{-5}$  M derişimde PNPDP, kritik misel derişiminde ( $\sim 1 \times 10^{-3}$  M) veya üzerindeki bir derişimde bulunan CTACI'ye tamamen bağlanır. Kısacası nükleofilin hidrofobik karakteri ne kadar yüksekse, miselik yapının içerisine girmesi o kadar kolay olur ve katalitik aktivite artar. **41**, **38** ve İBA katalizörlerinin organofosfat hidrolizindeki aktifliklerinin yazıldığı sırada azalması, hidrofobisitenin katalitik etkinlik üzerine etkisini göstermektedir.

Çizelge 1.1’de verilen katalizörlerin aktifliklerini kıyaslamak için ikinci-dereceden-hız sabiti ( $k_{\text{kat}}$ ) değerlerini göz önüne almak faydalı olacaktır. Organofosfatların hidrolizinde iyodosokarboksilatın molar katalitik etkinliğinin bir ölçüsü olan  $k_{\text{kat}}$  değeri belli bir organofosfatın hidrolizi için yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin maksimum değerinin katalizör derişimine oranı ile ifade edilir.  $k_{\text{kat}} > 10000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olan katalizörler oldukça etkin katalizörler olup CTA ile fonksiyonelleştirilmiş İBA (**35**) ve oktiloksiyodosobenzoat (**22**) bu etkin katalizörlerdendir. Diğer etkin katalizörler ( $k_{\text{kat}} > 1000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) ise yapılarıdaki aromatik halka fazlalığı nedeniyle hidrofobisiteyi yüksek olan **41** ve **38**’dir. Miselik CTACl ortamında PNPDP’ nin hidrolizi reaksiyonunda iyodosobenzoat (İBA) için belli koşullarda  $k_{\text{kat}} 759 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ’dir. İBA’nın hidrofobisitesi, dolayısıyla da aktivitesi **38** ve **41** benzerlerine göre daha düşüktür.

Substrat aşırısı gerektiren koşullar altında elde edilen *turnover sayısı* ( $k_{\text{turn}}$ ), yalancı-birinci-dereceden reaksiyonun hızının maksimum değerinin toplam katalizör derişimine oranı olup katalitik etkinliğin bir ölçüsü olarak kabul edilir. İyodosokarboksilatların PNPDP hidrolizinde gerçek birer katalizör oldukları ve *turnover sayısına* sahip oldukları görülmüştür (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. PNPDP' nin İBA ve türevleri ile miselli CTACl'li ortamda hidrolizine ilişkin kinetik verilerin karşılaştırılması<sup>a</sup>

Katalizör	pK <sub>a</sub>	$k_{gözlenn}^{maks}/s^{-1}$ <sup>b</sup>	[CTACl]x10 <sup>3</sup> /M <sup>c</sup>	$k_{kat}^d/M^{-1}s^{-1}$	$k_{turn}^e/s^{-1}$	kaynak <sup>f</sup>
<b>İBA</b>	7.25	0.064	1.0	759	0.024	[1]
<b>22</b>	7.20	1.04	0.2	14400	0.90	[2]
<b>23</b>	6.45	1.14	0.2	28500	0.17	[3]
<b>24</b>	7.20	0.055	1.0	635	0.038	[4]
<b>25</b>	6.73	0.062	0.5	648	0.035	[4]
<b>26</b>	7.44	0.0096	1.0	123	0.0058	[4]
<b>27</b>	7.40	0.0073	1.5	91	0.0042	[4]
<b>28</b>	7.75	0.0028	1.0	44	0.0020	[5]
<b>29</b>	>11	0.001 <sup>g</sup>	1.0			[5]
<b>31</b>	7.78	0.010	3.0	160		[5]
<b>36a</b>	4.85	0.18 <sup>h</sup>	0.1	1770	0.05	[6]
<b>37<sup>i</sup></b>	7.20	0.014		75	0.0012	[7]
<b>38(İNA)</b>	7.10	0.26	0.5	2950	0.16	[8]
<b>39</b>	7.20	0.36	0.5	4190	0.23	[8]
<b>40</b>	7.70	0.31	0.5	4660	0.10	[8]
<b>41(İPA)</b>	7.40	0.38	0.35	4750	0.091	[9]
<b>42</b>	6.80	0.0016	10.0	17		[10]
<b>43</b>	6.50	0.0013	1.0	13		[10]

<sup>a</sup>Standart koşullar: 0,02 M fosfat tamponu,  $\mu=0,08$  (NaCl), 25 °C, [PNPDPP]=0,01 mM, [katalizör]=0,1 mM.

<sup>b</sup>Maksimum yalancı-birinci-dereceden hız sabiti.

<sup>c</sup> $k_{gözlenn}^{maks}$  değerinin elde edildiği CTACl derişimi.

<sup>d</sup> $k_{kat}=k_{gözlenn}^{maks}/[katalizör]$ .

<sup>e</sup>1,0 mM CTACl varlığında 2 kat PNPDP' aşırısının hidrolizine ait *turnover* hız sabiti.

<sup>f</sup>Kaynaklar: [1]:Moss ve ark. 1983, [2]:Moss ve ark. 1984, [3]:Moss ve ark. 1986a, [4]:Moss ve ark. 1986b, [5]:Moss ve ark. 1989b, [6]: Moss ve Zhang 1993, [7]: Moss ve Ganguli 1989, [8]: Moss ve ark 1993a, [9]: Moss ve ark. 1995, [10]:Moss ve ark 1997.

<sup>g</sup>pH 10 fosfat tamponunda.

<sup>h</sup>pH 8,0 Tris tamponunda.

<sup>i</sup>Deneyler pH 8,0 Tris tamponunda, yüzey aktif madde ( $n-C_{16}H_{33}$ )<sub>2</sub>N<sup>+</sup>Me<sub>2</sub> ile 1:2 oranında karıştırılarak yapılmıştır.



İBA ile organofosfat hidrolizinde model madde olarak kullanılan PNPDP' nin yanında başka organofosfatların da hidrolizlerine yönelik yayımlar yapılmıştır. VX benzeri *O,S*-dietil fenilfosfonotiyoat, *S*-fenil difeniltiyofosfinat ve *S*-etil difeniltiyofosfinat'ın miselli CTACl ortamda ve pH 9,5'de, *o*-iyodosobenzoat'ın 3 kat fazlası ile hidrolize uğradığı gözlenmiştir. Hidroliz sırasında açığa çıkan etiltiyol, İBA'yı substratlara karşı aktif olmayan iyodobenzoata dönüştürdüğünden, bu reaksiyonlarda İBA katalitik özellik gösterememiştir. Bu nedenle substratın etkin bir şekilde parçalanabilmesi için aşırı İBA'ya ihtiyaç duyulmuştur (Moss ve ark. 1999).

*p*-Nitrofenil *O*-etil fenilfosfonotiyoat, *p*-nitrofenil *O*-metil fenilfosfonotiyoat, paration (1), *p*-nitrofenil *O*-metil fenilfosfonat ve PO'nun miselik CTACl ortamında İBA ve 2,3-iyodosonaftoat (38) ile de hidrolizi çalışılmıştır (Moss ve Morales-Rojas 2000). *p*-Nitrofenil *O*-metil fenilfosfonotiyoat ve paration (1) için İBA/38 sistemi ile hidroliz hızı, İBA veya 38 içermeyen ortama göre  $10^3$  ile  $10^4$  kat artmıştır. Tiyo fonksiyonelliğine sahip substratlar için iyodoso katalizörler yukarıda açıklanan nedenden dolayı katalitik *turnover* göstermezken, İBA ve CTACl'nin aşırısının kullanıldığı sistemde PO ve paration, sırasıyla yarılanma ömürleri 3,0 ve 7,7 dakika olacak şekilde pH 8,0'da ve 25 °C'de hidrolize uğramışlardır.

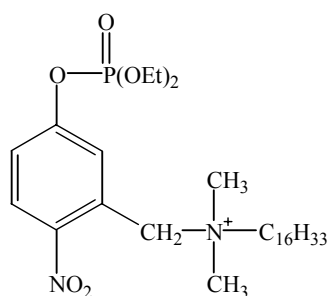
Hammond ve arkadaşları (1989) kimyasal savaş ajanları sarin (4), soman (5) ve tabun (6) ile pestisit PO'nun İBA ve bazı İBA türevleri (22, 25) ile hidrolizini CTACl'li ortamda pH 7,5'de araştırmışlardır. Kimyasal savaş ajanlarının ( $1,0 \times 10^{-3}$  M),  $1,0 \times 10^{-4}$  M katalizör ve  $1,0 \times 10^{-2}$  M CTACl derişimlerinde pH 7,5'de elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{gözlenn}$ ) Çizelge 1.2'de verilmiştir. Benzer koşullarda yürütülen PO hidrolizinde PO başlangıç derişimi  $6,5 \times 10^{-5}$  M alınmıştır. Genel olarak İBA'nın *n*-oktiloksi türevi (22) İBA'ya göre reaksiyonlarda daha yüksek katalitik aktivite gösterirken İBA'nın nitro türevi (25) daha düşük aktivite göstermiştir.

Çizelge 1.2. Soman, sarin ve tabun ile PO'nun İBA ve bazı İBA türevleri ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonlarındaki hız sabitleri

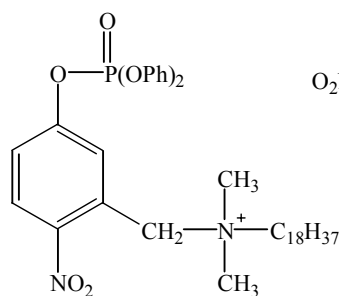
Katalizör	Substrat	$k_{gözlenen} \times 10^3 / s^{-1}$	$k_0 \times 10^4 / s^{-1}{}^a$	$k_{gözlenen} / k_0$
<b>İBA</b>	soman	8,08	3,07	26,3
<b>22</b>	soman	22,35	3,07	72,8
<b>25</b>	soman	4,77	3,07	15,5
<b>İBA</b>	sarin	2,35	1,04	22,6
<b>22</b>	sarin	7,73	1,04	74,3
<b>25</b>	sarin	1,61	1,04	15,5
<b>İBA</b>	tabun	1,99	2,37	8,4
<b>22</b>	tabun	7,72	2,37	32,6
<b>İBA</b>	PO	0,059	0,0453	13,1
<b>22</b>	PO	0,071	0,0453	15,7
<b>25</b>	PO	0,050	0,0453	11,1

<sup>a</sup>Katalizörsüz ancak CTACl ortamda elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabiti.

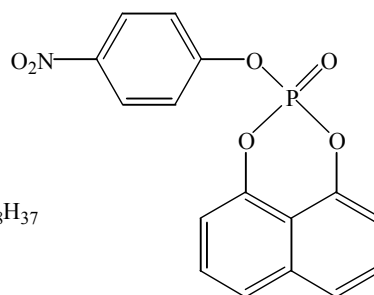
Organofosfat bileşiklerinin toksik özelliklerinden kaçınmak amacıyla düşük toksik özelliğe sahip model bileşikler kullanmak ve bu model bileşiklerdeki yapısal değişikliklerin hidroliz reaksiyonunda katalizörün aktifliği üzerine etkilerini belirlemek amacıyla ilk olarak Kotchevar ve arkadaşları (1994), yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş fosfotriesterler **44** (PNPDPP türevi) ve **45**'i (PO türevi) sentezlemiş ve bunların İBA ve İNA ile hidroliz reaksiyonlarını incelemişlerdir. Benzer şekilde yine bir PNPDP türevi olan **46** substratı için de aynı çalışmalar yapılmıştır (Moss ve ark. 1998).



44



45



46

CTACl miselik ortamında İBA ve İNA nükleofilleri, **44**, **45** ve **46** substratlarına karşı PNPDP'ye kıyasla 10-44 kez daha fazla katalitik etkinlik göstermiştir (Moss ve ark. 1998). Çizelge 1.3'de sözkonusu substratlar için elde edilen kinetik veriler PNPDP ve PO ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 1.3. İBA ve İNA ile bazı fosfotriesterlerin parçalanmalarına ait kinetik veriler<sup>a</sup>

Substrat	katalizör	$k_{gözlenen}^{maks}/s^{-1}$ <sup>b</sup>	[CTACl]x10 <sup>3</sup> /M <sup>c</sup>	$k_{gözlenen}^{maks}$ oranı
<b>PNPDPP (9)</b>	İBA	0,064	1,0	<b>(44/9)</b> 10,3
<b>PO (3)</b>	İBA	0,000135	5,0	
<b>44</b>	İBA	0,66	1,0	<b>(44/45)</b> 701,0
<b>45</b>	İBA	0,000941	1,0	<b>(45/3)</b> 7,0
<b>46</b>	İBA	2,82	1,0	<b>(46/9)</b> 44,1
<b>PNPDPP (9)</b>	İNA	0,26	0,5	
<b>PO (3)</b>	İNA	0,00024	2,5	
<b>44</b>	İNA	5,24	0,5	<b>(44/9)</b> 586,0
<b>45</b>	İNA	0,00893	0,5	
<b>46</b>	İNA	4,83	0,5	<b>(46/9)</b> 18,5

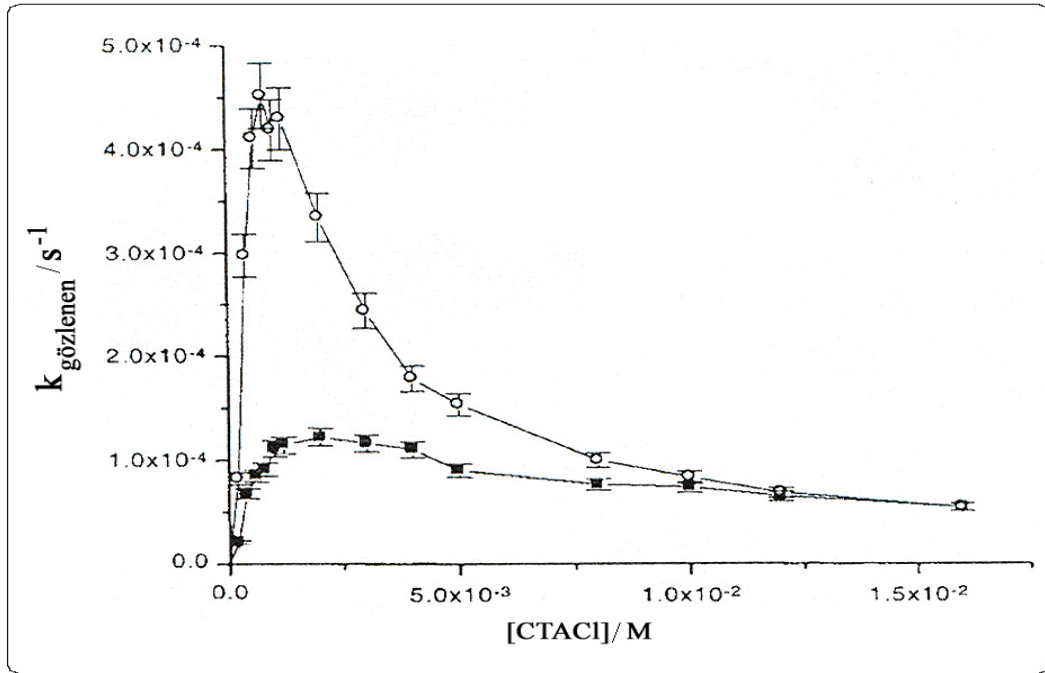
<sup>a</sup>Çoğu durumdaki standart reaksiyon koşulları: 0,02 M pH 8,0 fosfat tamponu,  $\mu=0,08$  (NaCl), 25 °C, [substrat]=0,01 mM, [katalizör]=0,1 mM.

<sup>b</sup>Maksimum yalancı-birinci-dereceden hız sabiti.

<sup>c</sup>Maksimum yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin elde edildiği CTACl derişimi.

İyodosobenzoat ve türevlerinin, organofosfatların hidrolizinde miselli ortamda katalitik aktivitelerinin onlarca kat artması, reaksiyonun meydana geldiği arayüzde reaktant ve katalizör derişimlerinin artmasından kaynaklandığı kabul edilmektedir (Fendler, J. H. ve Fendler, E. J. 1975; Fendler, J. H. 1982; Bunton 1991; Bunton ve Romsted 1999; Bunton ve ark. 1991; Romsted ve ark. 1997). Bu kabul, substrat derişiminin sabit tutulduğu durumda yüzey aktif madde derişimindeki değişimin substrat hidroliz hızına etkisi incelenerek kanıtlanmıştır (Şekil 1.6). Şekil 1.6'da paration'un (**1**) İBA ve İNA varlığında hidrolizi için CTACl derişiminin bir fonksiyonu olarak gözlenen hız sabitinin değişimi görülmektedir (Moss ve Morales-Rojas 2000). Hidroliz hızı düşük yüzey aktif madde derişimlerinde artan yüzey aktif madde miktarıyla artmış ve yüksek yüzey

aktif madde derişimlerinde ise hız sabitindeki bu artış yerini azalmaya bırakmıştır. CTACl derişimindeki artışla birlikte belli bir derişimden sonra bu iki katalitik yapının hidrofobik karakterlerindeki farklılıkların gözlenen reaksiyon hız sabitleri üzerine etkisi kalmamıştır. Bu tür nükleofilik biyomoleküler reaksiyonları açıklamakta yalancı faz (pseudophase) modeli (PIE) kullanılmaktadır (Bunton ve ark. 1991; Romsted ve ark. 1997; Berezin ve ark. 1973; Martinek ve ark. 1977; Menger ve Portnoy 1967; Romsted 1977; Savelli ve ark. 2001). Bu modelin temel varsayımlarından biri koloidal sistemin bir yalancı faz oluşturduğu ve bu fazın, içinde dağıldığı reaksiyon sisteminde bir arayüz oluşturduğudur. Reaktantlar, hidroliz reaksiyonunun meydana geldiği bu arayüzün hidrofilik ve hidrofobik kısımlarında belli oranlarda dağılım gösterirler.



Şekil 1.6. 25 °C'de, pH 8,0'da,  $1 \times 10^{-5}$  M parationun CTACl derişiminin bir fonksiyonu olarak İBA(■) veya İNA(○) ile hidrolizi reaksiyonuna ilişkin yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{\text{gözlenen}}$ ) (Moss ve Morales-Rojas 2000)

### **1.3. Mikroemülsiyon Ortamında, Reçinelere veya Koloidal İyon Değişirme Reçinelerine (Latekslere) Bağlanmış İBA ile Organofosfat Hidrolizi**

Organofosfat bileşiklerinin çoğunun (kimyasal savaş ajanları, böcek öldürücüler ve benzerleri) sudaki çözünürlükleri çok azdır (Yang ve ark. 1992). Bununla birlikte misel yapıcı yüzey aktif maddelerin ortama ilavesiyle organofosfatların sulu ortamdaki çözünürlükleri arttırılabilmektedir. Miselli ortamda İBA ve türevleri ile organofosfatların hidrolizine ilişkin önceki kısımda derlenen çalışmaların yanında, İBA içeren mikroemülsiyon sistemleriyle (Mackay ve ark. 1987; Knier ve ark. 1988; Burnside ve ark. 1988a ve b; Garlick ve ark. 1990; Menger ve Elrington 1991; Moss ve ark. 1993b; Menger ve Park 1994; Menger ve Rourk 1999), iyon değişirme reçinelerine ve latekslere bağlanmış İBA ile (Moss ve ark. 1988 ve 1989c; Moss ve Chung 1990a ve b; Ford ve Yu 1991 ve 1993; Lee ve Ford 1994; Ford ve ark. 1995; Ford 1997) organofosfatların hidrolizine yönelik birçok çalışma yapılmıştır.

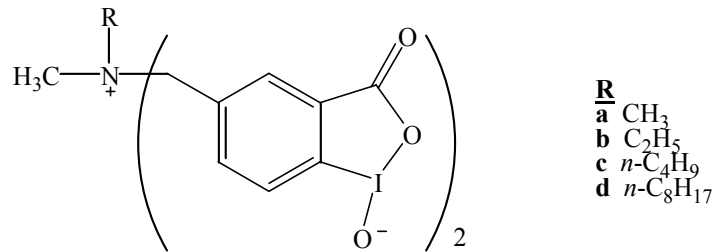
#### **1.3.1. Mikroemülsiyon ortamında İBA ile organofosfat hidrolizi**

Genel anlamda mikroemülsiyon sistemi (ME), termodinamik açıdan kararlı, hidrokarbon içerisinde dağılmış su damlacıkları (W/O) veya su içerisinde dağılmış hidrokarbon damlacıklarıdır (Jonsson ve ark. 1998; Tanford 1980; Holmberg 1998). Damlacıklar 6 ile 60 nm arasında bir boyuta sahip olup su, hidrokarbon, yüzey aktif madde ve genellikle kısa zincirli bir alkol olan ikinci bir yüzey aktif madde (ko-surfaktant) ile karıştırıldığında oluşurlar. Yüzey aktif madde ve ko-surfaktant, damlacık ile devamlı faz arasında bir arayüz oluştururlar. Mikroemülsiyon sistemlerindeki katalitik aktivite birçok yönden miselli sistemlerdekine benzer olmasından dolayı, sulu misel sistemleri için geliştirilen teorik katalitik aktivite modeli bu tür bir sisteme de uygulanabilmektedir (Tanford 1980).

Organofosfatların hidrokarbonların sudaki (O/W) emülsiyonlarında çözünürlüğü, yalnız miselli ortamdaki çözünürlüklerine kıyasla daha fazladır. Buna karşın, O/W mikroemülsiyon sistemlerinde iki faz arasındaki arayüz

hacminin (tabakasının), miselli ortamdaki arayüz hacminden daha küçük olmasından dolayı organofosfatların mikroemülsiyon sistemlerindeki hidroliz hızı miselli ortamda elde edilen hidroliz hızlarından daha düşüktür. Suda az çözünen hidrofobik yapıdaki organofosfatlar mikroemülsiyon sisteminde hidrokarbondan oluşan damlacıkların içinde yer alırken, İBA gibi anyonik karakteride olan nükleofiller, büyük oranda sulu faz ile katyonik yüzey aktif maddenin baş grupları arasındaki arayüzde bulunurlar. İBA ile organofosfatın hidroliz reaksiyonu arayüzde gerçekleştiği için hidroliz hızı, İBA'nın mikroemülsiyon sistemindeki dağılımına duyarlıdır.

Moss ve arkadaşları (1993b) tarafından sentezlenen çift İBA'lı katalizör (47a-d) hem miselli ortamda hem de mikroemülsiyon sisteminde PNPDP'nin hidrolizinde kullanılmış ve bu reaksiyon için elde edilen kinetik veriler Çizelge 1.4'de verilmiştir. Katalizör 47'deki R grubundaki karbon zincir uzunluğu arttıkça heriki reaksiyon ortamında da PNPDP'nin hidroliz hızı artmıştır. Bu çalışmada miselli sistemin, mikroemülsiyon sisteme göre PNPDP hidrolizinde daha etkin bir katalitik ortam sağladığı görülmüştür.



Çizelge 1.4. Mikroemülsiyon ve miselik CTACl ortamlarında **47** ile PNPDPp'nin hidrolizine ilişkin kinetik veriler<sup>a</sup>

R	Katalizör	$10^3 k_{\text{gözlenen}}^{\text{maks}}/\text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>		$10^3 k_0/\text{s}^{-1}$ <sup>c</sup>	$k_{\text{kat}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ <sup>d</sup>
<u>Miselli Ortam<sup>a</sup></u>					
Metil	<b>47a</b>	3,06	CTACl ( $5,0 \times 10^{-4}$ M) <sup>e</sup>	0,18	30,6
Etil	<b>47b</b>	2,38	CTACl ( $3,0 \times 10^{-4}$ M) <sup>e</sup>	0,15	23,8
Bütil	<b>47c</b>	8,93	CTACl ( $3,0 \times 10^{-4}$ M) <sup>e</sup>	0,18	89,3
Oktil	<b>47d</b>	53,1	CTACl ( $5,0 \times 10^{-4}$ M) <sup>e</sup>	<sup>f</sup>	531
<u>Mikroemülsiyonlu Ortam<sup>g</sup></u>					
Metil	<b>47a</b>	0,87			4,3
Etil	<b>47b</b>	0,46			4,6
Bütil	<b>47c</b>	0,66			6,6
Oktil	<b>47d</b>	2,1			21

<sup>a</sup>Standart koşullar: 0,02 M fosfat tamponu,  $\mu=0,08$  (NaCl), 25 °C, [PNPDPP]=0,01 mM, [katalizör]=0,1 mM.

<sup>b</sup>Maksimum yalancı-birinci-dereceden hız sabiti.

<sup>c</sup>CTACl'nin olmadığı ortamda hız sabiti ( $k_0$ ).

<sup>d</sup> $k_{\text{kat}}=k_{\text{gözlenen}}^{\text{maks}}/[\text{katalizör}]$ .

<sup>e</sup> $k_{\text{gözlenen}}^{\text{maks}}$  değerinin elde edildiği CTACl derişimi.

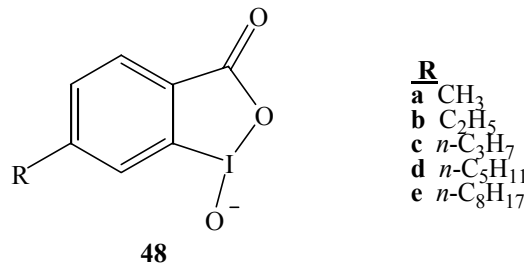
<sup>f</sup>Katalizör çözünmediğinden  $k_0$  hesaplanmamıştır.

<sup>g</sup>%4,5 CTAB, % 4,5 N-metilpirolidin, % 90 pH 9,3, 0,03 M sulu sodyum borat, % 1 toluen, [PNPDPP]=0,01 mM, [katalizör]=0,1 mM.

Mackay ve arkadaşları (1987), İBA ile katalizlenen PNPDPp'nin hidrolizinde reaksiyon ortamı olarak CTAB ve 1-bütanol ile stabilize edilmiş hegzadekan/su mikroemülsiyon ortamını kullanmışlar ve PNPDPp'nin mikroemülsiyon sistemindeki hidroliz hızını miselli ortamdakine göre daha düşük bulmuşlardır. Bu grubun bir başka çalışmasında ise, PNPDPp'nin İBA ve 4 türevi ile hidrolizini 3 farklı CTACl/ko-surfaktant (1-bütanol, N,N-dibütil formamid ve Adojen 464) mikroemülsiyon ortamında incelemişlerdir. Sonuç olarak elde ettikleri  $k_{\text{kat}}$  değerlerinin çoğu  $1-10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  arasında değişmiştir (Burnside ve ark. 1988b).

İBA'nın mikroemülsiyon sisteminde fazlar arasındaki dağılımını katalitik etkinliği arttıracak yönde ayarlayabilmek için İBA'nın hidrofobik karakterinde de

bazı değişiklikler yapılmıştır. Panetta ve arkadaşları (1990) yaptıkları çalışmada, hidrofobikliği alkil grubuyla değişen bir seri İBA türevleri (**48**) sentezlemişler ve bunların PNPDP'nin hidrolizindeki etkinliklerini %8 CTAB, %8 1-metil-2-pirolidinon (ko-surfaktant), %4 toluen ve %80 0,003 M'lık sulu borat tamponundan oluşan mikroemülsiyon sisteminde ölçmüşlerdir. **48**'in metil (**48a**) ve etil (**48b**) türevleri için  $k_{\text{kat}}$  değerleri sırasıyla 18,6 ve 22,9  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  elde edilmiş ve bu değerler İBA için elde edilen değerden ( $12,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) daha büyük olmuştur. Diğer taraftan *n*-oktil türevi'nin sodyum tuzu suda çözünmemiş, *n*-propil ve *n*-pentil türevleri PNPDP'nin hidrolizinde çok düşük katalitik etkinlik göstermişler ve bunun nedeni olarak da bunların yüksek hidrofobisitelerinden dolayı mikroemülsiyon sisteminde arayüzde bulunmaktan ziyade hidrokarbonca zengin bir bölgede (damlacıkta) yeralmalarının olabileceği ifade edilmiştir.



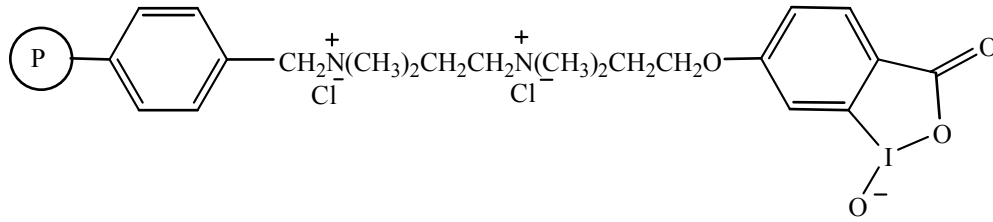
### 1.3.2. Reçinelere ve diğer rijit desteklere bağlanmış İBA ile organofosfat hidrolizi

Literatürde miselli ortamda *o*-iyodosobenzoat (İBA) ile organofosfatların hidrolizine ilişkin birçok çalışma bulunmasının yanında, reçineler ve silika gibi rijit desteklere bağlı İBA'nın kullanıldığı heterojen sistemlerle de bu hidroliz reaksiyonu araştırılmıştır (Moss ve ark. 1988; Moss ve ark. 1989c; Moss ve Chung 1990a; Moss ve Chung 1990b). İyodosokarboksilatların rijit desteklere bağlanmasıyla elde edilen destekli İBA bazlı katalizörlerin, miselli veya mikroemülsiyon sistemlere alternatif olarak geliştirilmiş olmalarının yanında, kolay taşınabilir ve uygulanabilir olmaları ve reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilmeleri gibi avantajları da bulunmaktadır. Organofosfat ester bileşiklerinin hidrolizinde *turnover* gerçekleştiren ve dolayısıyla gerçek bir

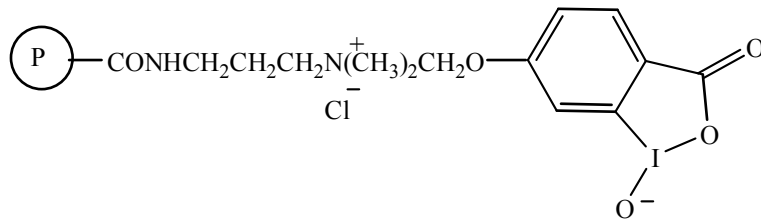


katalizör olarak davranan İBA'nın kovalent bağ ile bağlandığı sistemler için kullanılan desteklere polimerler (reçineler) (Moss ve ark. 1988; Moss ve Chung 1990a; Moss ve Chung 1990b), silikajel (Moss ve ark. 1989c) ve titanyum örnek olarak verilebilir (Moss ve Chung 1990b).

Polistiren ve poliakrilat bazlı polimerler ile destekli İBA katalizörler **49** ve **50** ilk olarak 1988 yılında Moss ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş, PNPDP ve sinir ajanı somanın hidrolizine yönelik yapılan çalışmalarda düşük de olsa katalitik aktivite göstermişlerdir. Düşük aktivitenin başlıca nedeni olarak polimerde yüksek miktarda İBA fonksiyonelliğinin oluşturulamamış olması verilmiştir. **49**'da iyodoso grup eşdeğer kütle sayısı  $1,2 \times 10^{-3}$  ek/g **49**, **50**'de ise bu değer  $3,2 \times 10^{-4}$  ek/g **50** olmuştur (Moss ve ark. 1988). 0,62  $\mu$ mol PNPDP'nin 6,0  $\mu$ ek iyodoso grup içeren 5 mg **49** ile pH 8,0'da 0,02 M fosfat tamponu içeren 2,5 mL'lik çözeltide yürütülen hidroliz reaksiyonunda yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $k_{g\ddot{z}lenen}$ )  $0,011 \text{ s}^{-1}$  ve ikinci-dereceden hız sabiti  $4,6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. **50**'nin katalizörlüğünde yürütülen aynı koşullardaki deneyde bu değerler sırasıyla  $0,011 \text{ s}^{-1}$  ve  $17 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olmuştur. Benzer koşullardaki miselli ortamdaki bir deneyde 5-metoksi-2-iyodosobenzoat ile  $1,0 \times 10^{-3}$  M CTACI'de PNPDP'nin hidrolizinde ikinci-dereceden hız sabiti ( $k_{kat}$ )  $550 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu da göstermektedir ki bu ilk polimer destekli İBA katalizörler organofosfat hidrolizinde yeteri kadar etkin olamamışlardır. Düşük aktifliğin bir diğer nedeni olarak da bu polimerlerin sulu ortamdaki "ıslanabilirlik" problemi verilmiştir.

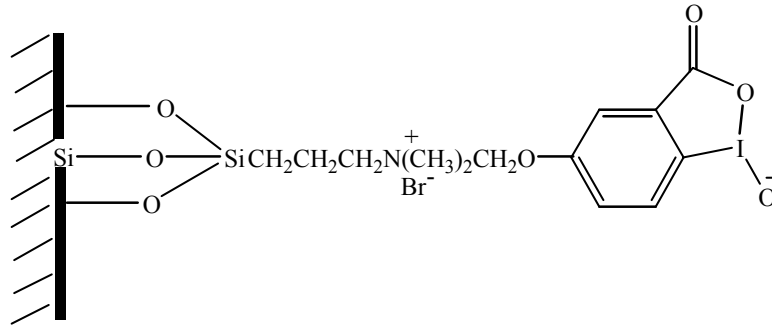


49

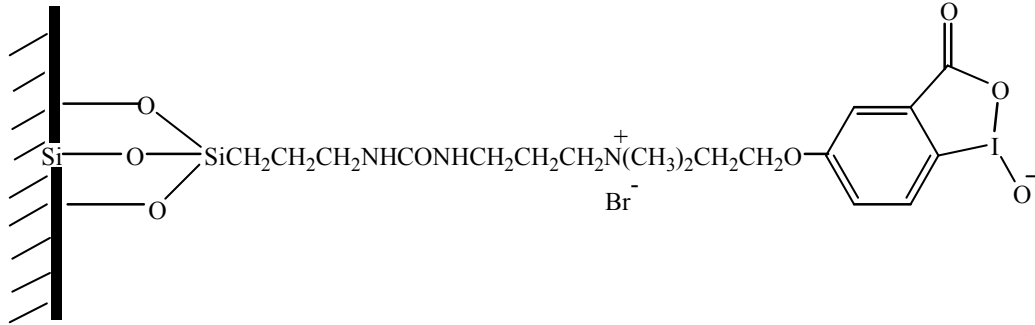


50

Heterojen katalizörler **49** ve **50**'de karşılaşılan "ıslanabilirlik" problemini aynı çalışma grubu PNPDP ve somanın hidrolizinde silikaya bağlanmış İBA'lar (**51** ve **52**) kullanarak aşmaya çalışmıştır (Moss ve ark. 1989c). Ayrıca silika bazlı iyodosobenzoat katalizörler, **49** ve **50**'ye göre daha polar olmalarının yanında hazırlanmaları da daha kolay ve ucuzdur. **51**'in farklı iki yolla hazırlanan örneklerinin İBA fonksiyonelliği  $1,0 \times 10^{-4}$  ek/g **51** ve  $1,8 \times 10^{-4}$  ek/g **51** olmuştur. **52**'de ise bu fonksiyonellik  $1,0 \times 10^{-4}$  ek/g **52** olmuştur.  $5,0 \times 10^{-5}$  M PNPDP'nin 15 mg (1,5  $\mu$ ek) **51** veya **52** ile 3 mL pH 8,0'da ve fosfat tamponunda hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri **51** için  $0,018 \text{ s}^{-1}$  ve **52** için  $0,017 \text{ s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu katalitik sistemle elde edilen ikinci-dereceden hız sabiti ( $k_{\text{kat}}$ )  $40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olmuştur. Bu sonuçlar silika bazlı İBA'ların PNPDP'nin hidrolizini polimer bazlı **49** ve **50**'ye göre yaklaşık 2-8 kat daha hızlı, ancak miselli sisteme göre de 16 kat daha yavaş gerçekleştirdiklerini göstermektedir. **51** ve **52** için, kimyasal savaş ajanı somanın (GD) da hidrolizinde etkin oldukları gözlenmiştir (Moss ve ark. 1989c).



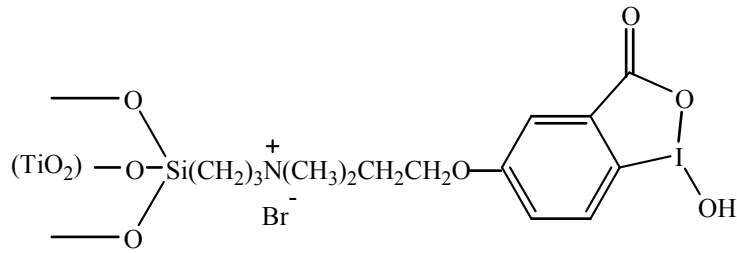
51



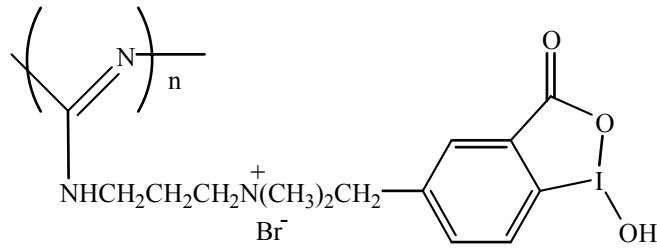
52

Moss ve Chung (1990b) İBA'yı titandioksit ve naylon olarak nitelendirdikleri bir yapıya kovalent bağla bağlayarak organofosfatların hidrolizi için iki yeni destekli İBA katalizörü (**53** ve **54**) hazırlamışlardır. Titandioksit birçok boyanın içeriğinde bulunması ve naylonun da sentetik kumaşların üretiminde fiber olarak kullanılması nedeniyle savaş ajanlarını kendi kendine temizleyen boyalı kumaş üretebilmek amacıyla bu malzemelerin İBA desteği olarak katalitik testlerini yapmışlardır. Bu katalizörlerin sentezi sonucu  $\text{TiO}_2$ 'ye bağlanmış İBA'nın miktarı  $1,3 \times 10^{-4}$  ek/g **53** ve naylona bağlanmış İBA'nın miktarı  $2,5 \times 10^{-4}$  ek/g **54** olarak bulunmuştur. İki destek arasındaki temel farklardan biri de partikül boyutudur.  $\text{TiO}_2$  bazlı destekte partiküllerin ortalama çapı 43 nm (standart sapma 11,8 nm) iken naylon bazlı partiküllerin ortalama çapı 724 nm (% 90'ı 500-1000 nm çaplı) olarak belirlenmiştir.  $3,3 \times 10^{-5}$  M (0,10  $\mu\text{mol}$ ) PNPDP'ın 10 mg titandioksit destekli İBA (**53**, 1,3  $\mu\text{mol}$  İBA) ve naylon destekli İBA (**54**, 2,5  $\mu\text{mol}$  İBA) ile 3 mL çözelti hacminde pH 8,0'da ve 0,02 M fosfat tamponunda yürütülen hidrolizinde **53** için  $k_{\text{gözlener}}=4,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ve  $k_{\text{kat}}=10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , **54** için  $k_{\text{gözlener}}=1,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ve  $k_{\text{kat}}=14 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  elde edilmiştir. Bu katalitik sistemlere ayrıca CTACl ilave edildiğinde gerek **53**'ün gerekse **54**'ün katalitik etkinliği önemli oranda artmıştır. Naylon destekli İBA (**54**) içeren reaksiyon

ortamına, derişimi  $1,0 \times 10^{-4}$  M olacak şekilde CTACl eklendiğinde yalancı-birinci-dereceden hız sabiti  $6,7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $k_{\text{kat}} \sim 80 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) değerine yükselmiştir. CTACl'nin bu etkisi  $\text{TiO}_2$  bazlı İBA'da da (**53**) gözlenmiş ve  $2,5 \times 10^{-4}$  M'lık CTACl varlığında  $k_{\text{gözlenen}} 0,039 \text{ s}^{-1}$  değerine yükselmiştir. PNPDP hidrolizinde **53** ve **54**'ün aktivitesinin ortama CTACl ilavesiyle artmasının nedeni olarak CTACl'nin bir katı-sıvı faz transfer ajanı işlevi görmesi, dolayısıyla katı destek yüzeyinde substrat-İBA etkileşimine aracılık etmesi verilmiştir.

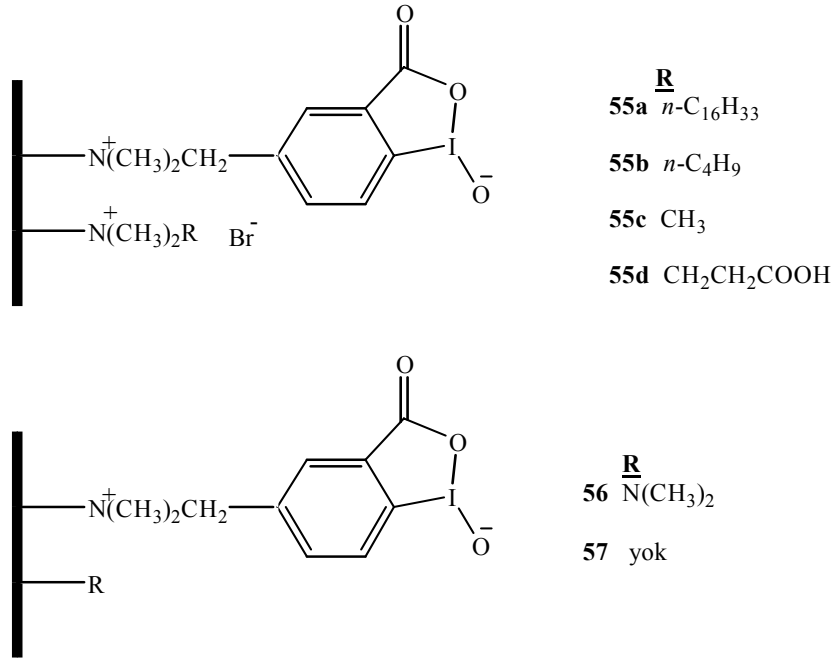


53



54

Bir başka çalışmada, PNPDP'nin heterojen şartlar altında hidrolizini sağlamak üzere akrilik anyon değiştirme reçinesi IRA-35 kullanılarak bir seri İBA destekli malzeme (**55**) hazırlanmıştır (Moss ve Chung 1990a). Bu reçinelerin avantajı "ıslanabilirlik" problemlerinin olmaması ve yüksek miktarda İBA bağlayabilmeleridir. Çizelge 1.5'de, bu rijit destekli İBA katalizör sistemleri ile PNPDP'nin hidrolizine ilişkin elde edilen kinetik veriler verilmiştir.



Çizelge 1.5. Destekli iyodosobenzoatlar ile PNPDP' nin hidroliz reaksiyonuna ilişkin kinetik veriler<sup>a</sup>

Katalizör	İBAx10 <sup>3</sup> /Mek	CTACI'siz ortam		0.5 mM CTACI		Kaynak <sup>d</sup>
		10 <sup>3</sup> k <sub>gözleneren</sub> <sup>maks</sup> /s <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	k <sub>kat</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> <sup>c</sup>	10 <sup>3</sup> k <sub>gözleneren</sub> <sup>maks</sup> /s <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	k <sub>kat</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> <sup>c</sup>	
<b>55a</b>	9,2	67	22	<sup>e</sup>	<sup>e</sup>	[1]
<b>55b</b>	12	16	4,0	9,1	2,3	[1]
<b>55c</b>	13	7,4	1,7	3,4	0,8	[1]
<b>55d</b>	12	1,9	0,48	51	13	[1]
<b>56</b>	9,2	5,2	0,17	71	23	[1]
<b>57</b>	15	17	3,4	49	9,9	[1]
<b>50</b>	3,2	11	17	<sup>f</sup>	<sup>f</sup>	[2]
<b>51</b>	1,0	18	40	<sup>f</sup>	<sup>f</sup>	[3]
<b>54</b>	2,5	12	14	67	~80	[4]

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: 0,02 M pH 8,0 fosfat tamponu,  $\mu=0,08$  (NaCl), 25 °C, [PNPDP]=0,01 mM, [Katalizör]=0,033 mM.

<sup>b</sup>Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti.

<sup>c</sup> $k_{\text{kat}} = k_{\text{gözleneren}}^{\text{maks}} / [\text{katalizör}]$ .

<sup>d</sup>Kaynaklar: [1]: Moss ve Chung 1990a; [2]: Moss ve ark. 1988; [3]: Moss ve ark. 1989c; [4]: Moss ve Chung 1990b.

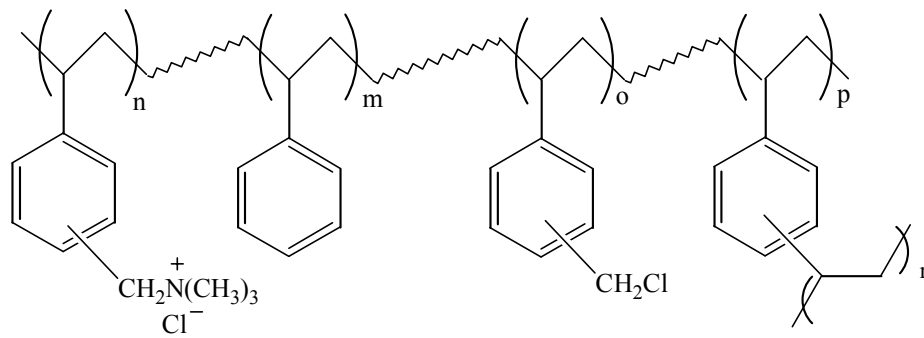
<sup>e</sup>Reaksiyon takip edilemeyecek kadar hızlı olmuştur.

<sup>f</sup>Veri elde edilememiştir.

### 1.3.3. Koloidal iyon değiştirme reçinelerine (latekslere) bağlanmış İBA ile organofosfat hidrolizi

Lateks yapısındaki polimerlerin İBA desteği olarak kullanılmaları ve bu lateks-İBA katalizörlerinin organofosfat hidrolizinde etkinlikleri Ford ve arkadaşları tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Ford ve Yu 1991 ve 1993; Lee ve Ford 1994; Ford ve ark. 1995; Ford 1997). Lateksler, biręok uygulamalarının yanında sulu (koloidal) ortamda geręekleřtirilen bazı reaksiyonlar için katalizör desteği veya katalizör olarak kullanılabilirler. Lateksler ęapraz bağlı, genellikle 50-500 nm boyutlu polimerik partiküller olup, koloidal yapısını yüzeylerindeki ya iyonik karakterli gruplar ile (koloidal iyon değiştirme reçineleri) ya da sterik engelleme yapabilecek gruplar ile korurlar. Organofosfat bileşiklerinin hidrolizi için İBA bağlanmış lateksler ile yapılmış deneylerde, heterojen katalizde sık karşılaşılan bir sorun olan reaksiyon sırasında maddelerin difüzyon güçlüğü ile, lateks partiküllerinin boyutlarının heterojen katalizde kullanılan partiküllerinkine göre ęok küçük olması nedeniyle karşılaşılmamaktadır. Bu durum reaksiyonun hızını olumlu yönde etkilemektedir.

Bu tür koloidal sistemleri katalitik amaçla sıklıkla kullanan Ford ve arkadaşları, İBA desteği olarak yapısında mol %'si olarak %0,55-60,4 arasında (stirilmetil)trimetilamonyum klorür yapısı (kalıntısı) içeren (58) monodispers %1 ęapraz bağlı 7 polistiren lateksi (koloidal anyon değiştirme reçinesi) hazırlamışlardır (Ford ve Yu 1991). Bu latekslerin TEM ile yapılan boyut ölçümleri 150 nm civarında değerler vermiştir.



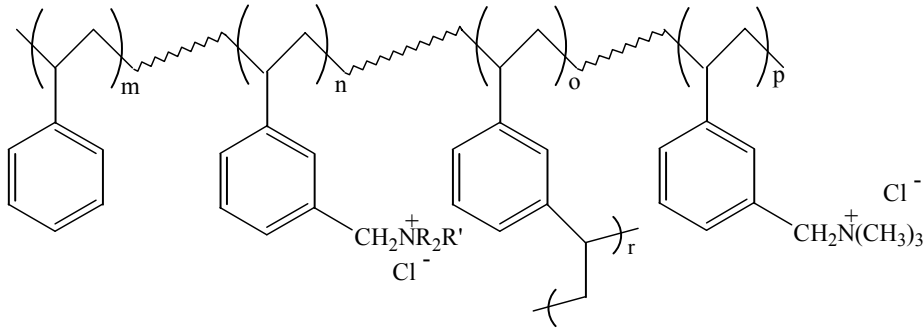
Bu latekslerin kullanıldığı PNPDP'nin hidroliz reaksiyonunda, mililitresinde 0,4 mg lateks **58**,  $1,0 \times 10^{-5}$  M PNPDP,  $(0-5,0) \times 10^{-5}$  M İBA ve 5,0 mM TAPS içeren ortamda pH 8,0'da 25 °C'de yürütülen deneylerde İBA'nın miselli (CTACI) ortamda gözlenen aktivitesiyle kıyaslanabilir aktiviteler elde edilmiştir. Örneğin, 0,2 mg mL<sup>-1</sup> %16,9 ve 34,1 kuaterner amonyum grubu içeren latekslerin bulunduğu ortamda PNPDP'nin İBA ile olan ikinci-dereceden ( $k_{kat}$ ) hidroliz hız sabitleri 1510 ve 1350 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Benzer koşullarda 0,32 mg mL<sup>-1</sup> CTACI'li ortamda İBA için bu değer 645 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Lateks içermeyen ortamda ise PNPDP'nin İBA ile hidrolizi çok yavaşlamış ve  $k_{kat}=7,16 \times 10^{-5}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Lateks partiküllerinin PNPDP'nin hidroliz hızını arttırmalarının nedeni olarak, gerek PNPDP'nin gerekse de İBA'nın hidrofobikliklerinden dolayı sulu fazdan ziyade lateks partiküllerinde daha yüksek derişimlerde bulunmaları verilmiştir (Ford ve Yu 1991).

Bu çalışmanın devamı niteliğindeki bir başka çalışmada ise yukarıdaki latekslere ilave olarak (stirilmetil)trimetilamonyum klorür ve (stirilmetil)tri-*n*-bütilfosfonyum klorür içeren polielektrolitler İBA desteği olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır (Ford ve Yu 1993). Lateksli veya polielektrolitli ortamda PNPDP'nin İBA ile hidrolizine lateks veya polielektrolit miktarının, kuaterner amonyum grubu miktarının, NaCl derişiminin ve tampon tipinin etkisi incelenmiştir. Gerek lateks gerekse polielektrolit miktarındaki artış ile  $k_{kat}$  önce artmış daha sonra azalmıştır. Benzer eğilim kuaterner amonyum grubunun sayısındaki artış ile de gözlenmiştir. NaCl'nin 0,01 M ile 0,10 M derişimleri arasında PNPDP'nin hidrolizinin  $k_{gözlenen}$  hız sabitinin bu aralıkta artan derişimle yaklaşık 5-10 kat azaldığı belirlenmiştir. Tampon tipinin de  $k_{gözlenen}$  hız sabitini birkaç kat etkilediği belirlenmiştir (Ford ve Yu 1993).

Ford ve arkadaşları (1994) bir dendrimer desteğine bağlanmış İBA ile PNPDP'nin hidroliz kinetiğini de incelemişlerdir. Dendrimerler, merkezde bir noktadan başlayan ve her monomerde dallanma yapan yüksek derecede dallanmaya sahip üç boyutlu makromoleküllerdir. Bu makromoleküllerin dallarının en ucunda (dışında, yüzeyinde) ya bir fonksiyonel grup ya da uzun bir zincir yer alır (Hawker ve Frechet 1992). Dendrimerler çok iyi kontrol edilmiş

mimari yapıya sahip küresel yapılardır. Lee ve arkadaşlarının (1994) destek olarak kullandığı dendrimer, yüzeyinde 36 adet kuaterner amonyum grubuna sahiptir. Ancak bu desteğe bağlı İBA, PNPDP' nin hidroliz hızını pek arttırmamış ve  $k_{kat}$   $0,60 M^{-1}s^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Lee ve Ford (1994), çeşitli (stirilmetil)trialkilamonyum klorür grupları ve bu gruplara çeşitli oranlarda sahip lateksleri (59) emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile iki aşamada sentezlemişler ve bunları PNPDP' nin İBA ile hidrolizinde destek olarak kullanmışlardır (Çizelge 1.6). Bu latekslerin dinamik ışık saçılma ölçümleri sonucu (şişmiş halleri için) partikül çapları 200-300 nm arasında bulunmuştur. Bu değer, tipik misellerin çapından yaklaşık 50 kat büyük, tipik iyon değiştirme reçinelerinin çapından yaklaşık 2000 kez daha küçüktür.



59

**R,R'**

- a CH<sub>3</sub>
- b C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- c C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>
- d C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

- R** CH<sub>3</sub>
- R'** CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

Bu latekslerin varlığında yürütülen PNPDP' nin hidrolizinde birinci-dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluk gözlenmiştir.



Çizelge 1.6. Çeşitli lateks sistemlerinde İBA ile katalizlenmiş PNPDP hidrolizi için hız sabiti değerleri<sup>a</sup>

Lateks	Kodu	N <sup>+</sup> (mek/g lateks) <sup>b</sup>	$k_{kat} (M^{-1} s^{-1})^c$	
			pH 8,0, 0,10mg/mL lateks	pH 9,1, 0,20 mg/mL lateks
<b>59d</b>	TBAQ24	24	4300	3190
<b>59c</b>	TPAQ13	13	-	1700
<b>59b</b>	TEAQ32	32	2120	1630
<b>59a</b>	TMAQ14	14	1722 <sup>d</sup>	1410
<b>59a</b>	TMAQ39	39	1359 <sup>e</sup>	1200
<b>59a</b>	TMAQ60	60	-	370
<b>59e</b>	HEDMAQ25	25	1480	770

<sup>a</sup>25 °C’de 5 mM’lık TAPS tampon çözeltisinde.

<sup>b</sup>[İBA]’ya karşı çizilen  $k_{gözlünen}$  grafiklerinden elde edilen ikinci-dereceden hız sabitleri.

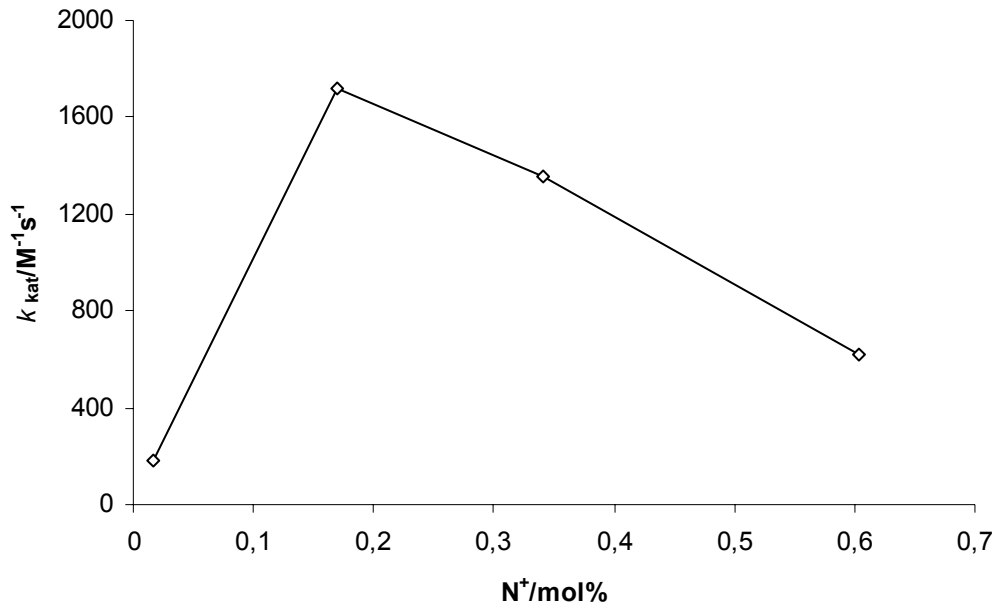
<sup>c</sup>İyon-değişim modeli ile hesaplanan partikül içi ikinci-derece hız sabitleri.

<sup>d</sup>TMAQ17 lateksi.

<sup>e</sup>TMAQ34 lateksi.

Çizelge 1.6 incelendiğinde, lateks-İBA katalizörleri ile pH 9,1’deki PNPDP’ nin hidrolizinde ikinci-dereceden hidroliz hız sabitlerinin pH 8,0’daki değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun, tampon TAPS’ın (3-[N-[tris(hidroksimetil)metil]amino]propansülfonik asit) konjuge anyonunun katyonik lateks partiküllerine bağlanmak için İBA ile yarışmasından, dolayısıyla latekslerin İBA bağlama kapasitelerinin düşmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Gerçi, pH 9,1’de  $k_{kat}$  değerlerinin, kuaterner amonyum grubundaki alkil grubun bütül-propil-etil-metil şeklinde değiştiği zaman azaldığı belirlenmişse de, partiküllerin kuaterner amonyum grup içeriklerinin geniş bir aralıkta değişmesi nedeniyle bu azalışa bu içeriğin etkisinin de göz önüne alınması gerekmektedir. Kuaterner amonyum grup içeriği farklı 3 değişik (stirilmetil)trimetilamonyum lateksinin (TMAQ 14, TMAQ 39 ve TMAQ 60) pH 9,1’de  $k_{kat}$  değerine etkisi incelendiğinde artan kuaterner amonyum grubu içeriği ile  $k_{kat}$  değerinin düştüğü görülmüş (Çizelge 1.6 ve Şekil 1.7), bunun nedeni olarak da artan kuaterner amonyum grubu ile partiküllerdeki su miktarının artması yani hidrofobikliğin

azalması olarak verilmiştir. Sonuçta lateks destekli İBA katalizörler ile PNPDP hidrolizinde, benzer koşullarda CTACl veya CTAB miselli ortamda İBA ile PNPDP hidrolizinde elde edilen sonuçlardan daha iyi bir katalitik aktivite gözlenmiştir ve karşılaştırma değerleri Çizelge 1.7’de verilmiştir (Lee ve Ford 1994).



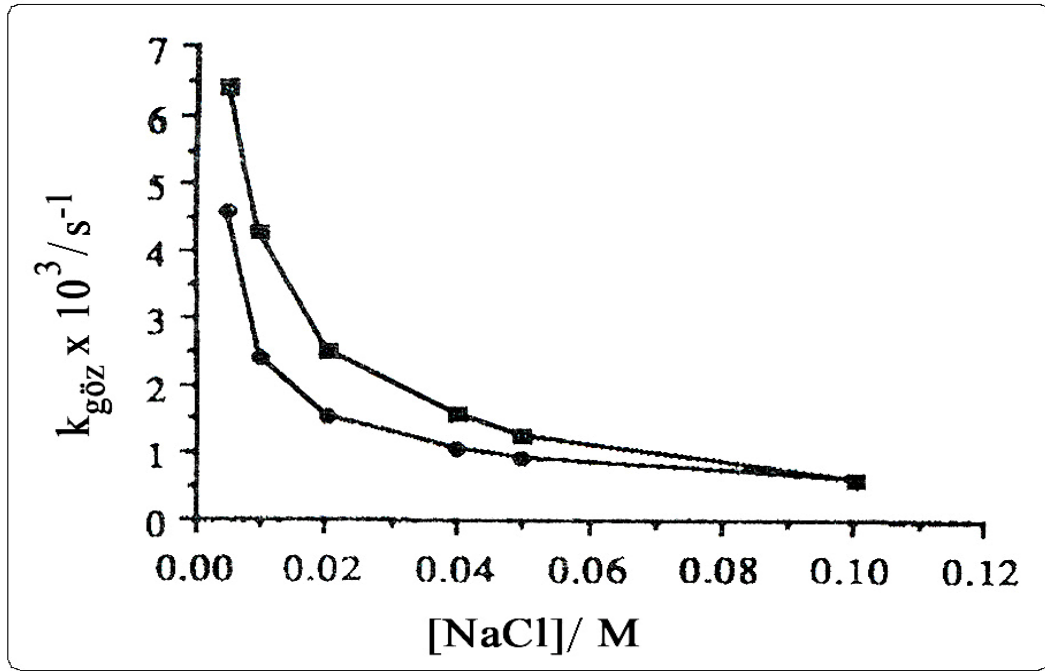
Şekil 1.7. Kuaterner TMAQ gruplarının mol yüzdesinin, PNPDP'nin 25 °C'deki hidroliz reaksiyonunun ikinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi (Ford ve Yu 1993)

Çizelge 1.7. TBAQ24 lateksi (**59d**) ile miselli ortamda İBA ile PNPDP'nin hidrolizine ilişkin k<sub>kat</sub> değerleri

Ortam	k <sub>kat</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	pH	Tampon/Elektrolit	Kaynak <sup>a</sup>
Lateks <b>59d</b>	4300	8,0	5,0 mM TAPS	[1]
Miselli CTACl	645	8,0	20 mM fosfat, 80 mM NaCl	[2]
Lateks <b>59d</b>	3190	9,1	5,0 mM TAPS	[1]
Miselli CTACl	1900	9,2	10 mM Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /HCl	[3]

<sup>a</sup>Kaynaklar: [1]: Lee ve Ford 1994, [2]: Moss ve ark. 1984; [3]: Leslie 1989.

Lateks-İBA katalitik sistemiyle organofosfat hidrolizinde incelenen bir başka parametre de klorür iyonunun derişiminin hidroliz hızına etkisidir. Reaksiyon ortamına klorür iyonu ilave edildiğinde, lateks yapısındaki katyonik (kuaterner amonyum) konumlara bağlanan İBA miktarı, bu konumlar için klorür iyonlarının da yarışması nedeniyle azalmakta ve hidroliz hız sabiti küçülmektedir. Klorür iyonunun lateks ve polielektrolit sistemler üzerindeki inhibe edici etkisine ilişkin grafik Şekil 1.8’de verilmiştir.



Şekil 1.8. 40  $\mu$ M İBA ve 0,2 mg/mL TMAQ60 lateksi (alttaki eğri) veya çapraz bağlanmamış TMAQ60 polielektroliti (üstteki eğri) varlığında NaCl derişimindeki değişimin PNPDP’nin hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi (Ford ve Yu 1993)

Bu çalışmaların ışığında Ford ve arkadaşları, İBA tarafından katalizlenen PNPDP’nin hidroliz reaksiyonu için bir iyon değişim modeli önermişlerdir (Lee ve Ford 1994). İBA ve PNPDP’nin lateks partiküllerine bağlanmaları ve bu partiküllerin içine difüzyonları, hidroliz reaksiyonunun ikinci-dereceden hız sabitini etkilemektedir. Ford’un önerdiği iyon değişim modelini temel alarak yapılan analizler ile PNPDP’nin katyonik lateks partiküllerine tümüyle

bağlandığı tespit edilmiştir. Bu model için İBA, klorür ve TAPS tamponu anyonlarının derişimlerini içeren ve kinetik deneyler sırasında lateks partiküllerine bağlanan İBA kesrini hesaplamak için kullanılan iyon değişim katsayıları da belirlenmiştir.

#### 1.4. Organofosfat Hidrolizinde Diğer Nükleofiller

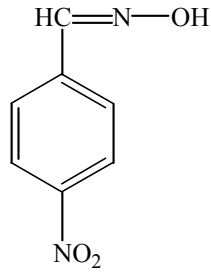
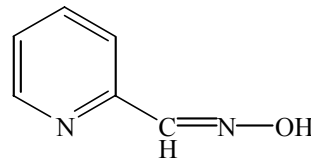
Gerek kimyasal savaş ajanı gerek zirai mücadele ilacı organofosfatların zehirleyici etkilerinin yokedilmesinin öneminden dolayı bugüne kadar bu tür bileşiklerin hidroliz reaksiyonlarını katalizleyebilecek *o*-iyodosokarboksilatlar dışında nükleofil sistemlerin de geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla florür, alkoksitler, oksimler, peroksianyonlar ve çeşitli metal kompleksleri gibi nükleofiller ya miselli veya mikroemülsiyonlu ortamlarda ya da fonksiyonel reaktif olarak test edilmişlerdir.

##### 1.4.1. $\alpha$ -etkili nükleofiller

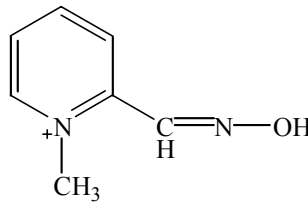
Oksimatlar, hidrokسيمatlar, peroksianyonlar ve iyodosokarboksilatlar, benzer bazikliğe sahip fenolatlar gibi diğer nükleofillerle kıyaslandıklarında, organofosfatların hidrolizinde daha yüksek nükleofilik aktiflik göstermektedirler. Bu durumun sebebi tam olarak anlaşılammış olsa da,  $\alpha$ -etkisi olarak adlandırılan bir mekanizmanın bu aktiflikten sorumlu olduğu söylenmektedir (Jencks 1987; Moss ve ark. 1987; El Seoud ve Martins 1995; Tarkka ve Bunzel 1995; Um ve ark. 2001).  $\alpha$ -etkisi, nükleofilik konuma bitişik atom üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı nükleofilik karakterin artması olarak tanımlanmaktadır.

Bunton ve Robinson (1969), PNPDPDPP'nin hidroksit veya florür iyonlarının nükleofilik saldırıları ile parçalanma reaksiyonlarının hegzadesiltrimetilamonyum bromürlü (CTAB) ortamda önemli oranda hızlandığını ilk olarak belirlemişler ve ortama NaCl, NaBr ve NaNO<sub>3</sub> gibi tuzların ilavesinin reaksiyon hızını olumsuz etkilediğini gözlemlemişlerdir. Daha sonra Bunton ve Ionescu (1973), 1-hidroksietil-2-dimetilalkilamonyum bromür (alkil= $n$ -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>,  $n$ -C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) misellerinin PNPDPDPP'nin hidroksit iyonu ile nükleofilik hidroliz reaksiyonunun

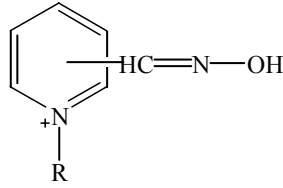
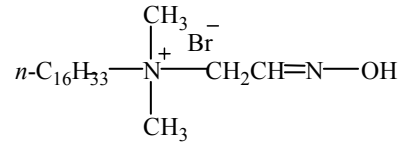
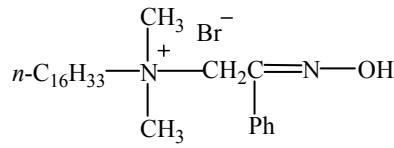
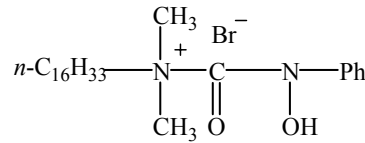
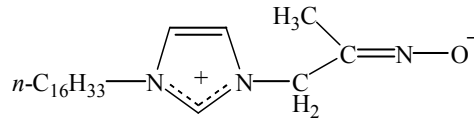
hızını, sadece hidroksit iyonu ile olan hidroliz reaksiyonunun hızına göre yaklaşık 300 kez arttırdığını belirlemişlerdir. Daha sonraki yıllarda benzaldoksim (**60**) ve piridinaldoksım (**61**) gibi oksimatların anyonları ile de PNPDP' nin hidroliz reaksiyonunun hızının CTAB ve CTACl içeren ortamlarda arttığı gözlenmiştir (Bunton ve Ihara 1977). Özellikle piridinaldoksımler ile miselli ortamda miselsiz ortama göre 140 ile 3700 kat arasında sağlanan bu hız artışı, nükleofilin hidrofobik karakterindeki artış ile doğru orantılı olmuştur.

**60****61**

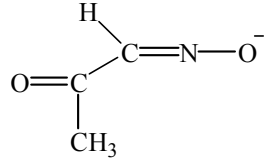
Benzaldoksımler ve piridinaldoksımler gibi nötral oksımler genelde 9,5-12 arasında bir  $pK_a$  değerine sahip olduklarından, nötral veya hafif bazik koşullarda organofosfat hidrolizindeki aktif yapı oksimat anyonu kesri düşük olmakta ve bu da oksımlerin aktivitesini önemli derecede düşürmektedir. Ancak 2-PAM (**62**) gibi süstitüe piridinyumkarbaldehit oksımler daha düşük  $pK_a$  değerlerine sahip olduklarından oluşan oksimat anyonunun ortamdaki kesri yüksek olmakta, bu da bu oksim bileşğinin (**62**) nötral koşullarda hidroliz reaksiyonunda katalitik etki göstermesini sağlamaktadır (Terrier ve ark. 1991).

**62 (2-PAM)**

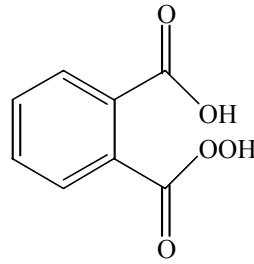
Oksim fonksiyonel grubuna sahip ve yapısındaki alkil grubu hekszil ile heksadesil arasında değişen **63** ile aynı zamanda katyonik yüzey aktif maddeler olan **64**, **65** ve **66**'nın PO ve PNPDPP'nin hidroliz reaksiyonlarını etkin bir şekilde katalizledikleri görülmüştür (Epstein ve ark. 1978; Lion ve ark. 1991a; Biresaw ve Bunton 1986; Bunton ve ark. 1998 ve 1999). Ancak genelde bu tür uzun zincirli ve fonksiyonel gruplu yüzey aktif maddelerin suda çözünürlükleri düşüktür ve bu nedenle bu tür maddeleri sulu reaksiyon ortamında çözünür hale getirmek için diğer bir yüzey aktif maddeye ihtiyaç duyulur. Söz konusu çözünme sorunu olmayan Zwitter iyonik imidazolyum oksimatlı yüzey aktif madde **67**, pH 12,9'da  $2,5 \times 10^{-4}$  M kritik misel derişimine sahip olup PNPDPP'yi etkin bir şekilde hidroliz etmektedir (Simanenکو ve ark. 2001). Genellikle **64** gibi oksimat fonksiyonelliği kazandırılmış yüzey aktif maddeler PNPDPP'nin hidrolizinde hidroksimatlardan daha fazla katalitik etkinlik göstermektedirler.

**63****64****65****66****67**

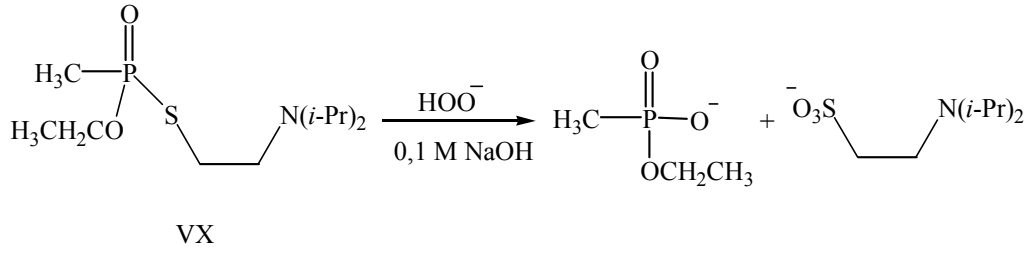
Couderc ve Toullec (2001), karşı iyonu *anti*-piruvaldehit 1-oksimat anyonu (**68**) olan yüzey aktif madde hegzadesiltrimetilamonyumun (CTA) ile PNPDP, PO ve *p*-nitrofenil di-4-tolil fosfat'ın hidroliz reaksiyonlarını incelemişler,  $10^{-2}$  M hegzadesiltrimetilamonyumun *anti*-piruvaldehit 1-oksimat miselleri ile PO'nun hidroliz reaksiyonu için yarılanma ömrü yaklaşık 2 dakika olmuştur.

**68**

Monoperoksifalcat (**69**) ve hidroperoksit (**70**) gibi peroksianyonlar  $\alpha$ -etkilerinden dolayı kendilerine benzer bazikliğe sahip diğer nükleofillere kıyasla organofosfat hidrolizinde daha yüksek bir aktivite göstermektedirler.

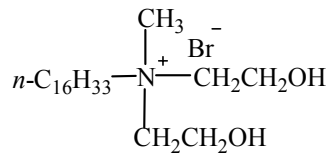
**69****70**

Hidroperoksitin, katyonik misel varlığında PNPDP'ye karşı oldukça yüksek bir aktivitesi ( $t_{1/2} < 10$  s) olmasının yanında daha da önemlisi VX ve benzeri kimyasal savaş ajanlarına karşı da önemli sayılabilecek bir aktivitesi vardır. Örneğin, 23 °C'de 0,1 M hidroperoksit varlığında VX'in hidrolizine ilişkin reaksiyonun yarılanma ömrü 45 saniye olup bu değer hidroperoksit ile hidrolizin hidroksil ( $\text{HO}^-$ ) ile olandan 40 defa daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca bu şekilde P-S bağının parçalanması sonucu toksik olmayan ürünler oluşmaktadır (Bunton ve ark. 1990) (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. VX'in 0,1 M hidroperoksit varlığındaki hidroliz reaksiyonu

Hidroperoksit kaynağı olarak hidrojen peroksitin kullanılması durumunda, hidroperoksit oluşumunu sağlamak için kuvvetli bazik ortamlarda çalışmak gerekmektedir; çünkü,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin  $\text{pK}_a$  değeri 11'den büyüktür (Yang ve ark. 1997). Bu nedenle  $\text{pK}_a$  değerleri  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin  $\text{pK}_a$  değerinden düşük olan monoperoksifitalatların hidroperoksit kaynağı olarak kullanılması daha ideal olmaktadır (Lion ve ark. 1991b; Hedayatullah ve ark. 1994; Bhattacharya ve Snehalatha 1997). Katyonik miselli ortamlarda, peroksiasit **69** ( $\text{pK}_a \approx 8$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye göre daha düşük pH değerlerinde protonunu kaybeder ve bu şekilde aktif nükleofilik yapı oluşur. Lion ve arkadaşları (1991b) ve Hedayatullah ve arkadaşları (1994), katyonik yüzey aktif madde varlığında **69** ile PO'nun ve parationun bazı ester türevlerinin hidrolizini incelemişlerdir. Bazik koşullarda (pH 10,0-11,3), yüzey aktif madde **71** varlığında **69** ile PO ve parationun hidroliz reaksiyonlarının yarılanma ömürlerinin 3 ve 9 saniye kadar oldukları tespit edilmiştir (Hedayatullah ve ark. 1994). Daha sonra yapılan çalışmalarda, **69**'un mikroemülsiyonlar ve miseller varlığında 25 °C'de pH 8,5'de PNPDP'yi de etkin bir şekilde hidroliz ettiği bulunmuştur (Bhattacharya ve Snehalatha 1997).

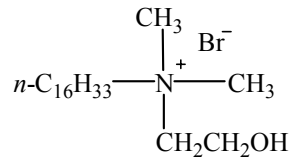


71

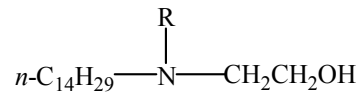
Alkoksitlerin de organofosfat hidrolizinde etkinliği araştırılmıştır (DeBruin ve ark. 1989). Ancak, alkoksitlerin kuvvetli bazik ortam ile susuz çözücüler



gerektirmesi bunların kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. PNPDP' nin hidrolizinde fonksiyonelleştirilmiş yüzey aktif madde **72**'nin ( $pK_a \approx 12,4$ ) etkin bir nükleofil olduğu bulunmuştur (Bunton ve ark. 1970 ve 1983; Bunton ve Ionescu 1973). **72**'ye benzer bir madde olan **73** ile de PNPDP' nin hidrolizi ılımlı reaksiyon koşullarında ikinci bir çözücü olarak gliserin veya polietilen glikol gibi polialkollerin kullanılmasıyla etkin bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Oumar-Mahamat ve ark. 1999).



72



73

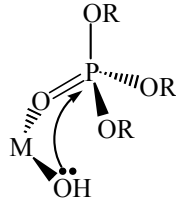
**R**  
**a** H  
**b** CH<sub>3</sub>

Organofosfat hidrolizinde kullanılan yüzey aktif madde hegzadesiltrimetilamonyumun (CTA) karşı iyonu bromür veya klorür yerine florür, hidroperoksit, İBA, hidroksit gibi bir nükleofil olduğunda, bu nükleofillerin katalitik aktivitelerinin CTAB'li veya CTACl'li ortamlardaki aktivitelerine göre daha da arttığı gözlenmiştir. Örneğin PNPDP hidrolizinde, 2,0 mM CTAB ve 0,01 M NaF varlığında  $k_{gözlenen} = 0,0027 \text{ s}^{-1}$  olurken, 0,01 M CTAF varlığında  $k_{gözlenen} = 0,12 \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir (Bunton ve ark. 1980; Neves ve ark. 1989).

#### 1.4.2. Metal kompleksleri ve metallomiseller

Organofosfatların bazı geçiş metal katyonları, lantanit serisi metal katyonları ve bunların kompleksleri ile hidroliz edilmelerine yönelik bazı çalışmalar da literatürde yer almıştır (Wadsworth 1981; Wadsworth, W. G. ve Wadsworth, W. S. 1983; Hendry ve Sargeson 1984 ve 1986; Morrow ve Trogler 1989; Hay ve Govan 1990; Oh ve ark. 1996). Metal katyonları, ilk aşamada elektrofil olarak davranarak fosforil grubuna bağlanırlar, ardından molekül içi saldırı

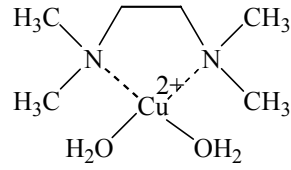
gerçekleştirecek metal-hidroksit (74) yapısını oluşturarak hidroliz reaksiyonundaki nükleofil olarak reaksiyonu yürütürler (Williams ve ark. 1999; Hegg ve Burstyn 1998). Henüz hidroliz mekanizmaları tam olarak anlaşılamamış olmasına rağmen, bakır(II), çinko(II) ve lantanit(III) iyonlarının fosfat triesterlerin hidrolizinde katalizör olarak etkin oldukları gözlenmiştir (Bruce ve ark. 1996).



74

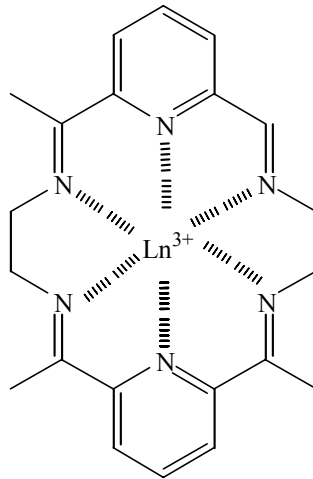
Metal katyonları ile organofosfatların hidrolizine yönelik yapılan ilk çalışmalarda, G-ajanı benzeri olan diizopropil fosforür ile P=S fonksiyonelliğine sahip paration (1) gibi böcek öldürücülerin hidrolizinde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının etkinliği araştırılmıştır (Wagner-Jauregg ve ark. 1955; Ketelar ve ark. 1956). Burada, bakır(II) iyonlarının P=S fonksiyonelliğine sahip organofosfatların hidrolizini katalizlerken, P=O fonksiyonelliğine sahip olanların hidroliz reaksiyonlarını ise katalizlemediği gözlenmiştir (Ketelar ve ark. 1956). Benzer şekilde, civa katyonları da bazı P=O fonksiyonelliğine sahip böcek öldürücülerin hidrolizini  $10^2$  veya  $10^3$  kez hızlandırmıştır (Zeinali ve Torrents 1998).

Organofosfat hidrolizi için kullanılan ilk metal komplekslerinden biri tetrametiletilendiaminin bakır(II) kompleksi (75) olup bu kompleksin sarinin hidroliz reaksiyonundaki katalitik etkinliği test edilmiştir (Courtney ve ark. 1957; Gustafson ve Martell 1962). Kinetik ve mekanistik çalışmalarda, sarinin hidroliz mekanizmasında hem elektrofilik aktivasyonun hem de metal-hidroksit saldırısının etkin olduğu belirlenmiştir (Hay ve Govan 1998).

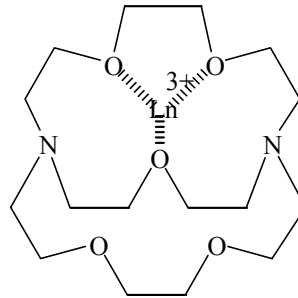


75

Özellikle lantanit(III) gibi yüksek yükseltgenme sayısına sahip metal kasyonlarının oluşturduğu makrosiklik (**76**) veya kriptat (**77**) komplekslerinin, 2,4-dinitrofenil dietil fosfat ve PNPDP'ye karşı etkin birer katalizör oldukları belirlenmiştir (Hay ve Govan 1990; Oh ve ark. 1996). Ayrıca, metal kasyonundaki amfifilik karakterin artmasıyla birlikte PNPDP gibi nötral lipofilik substratlara karşı katalitik etkinlik daha da artmıştır.



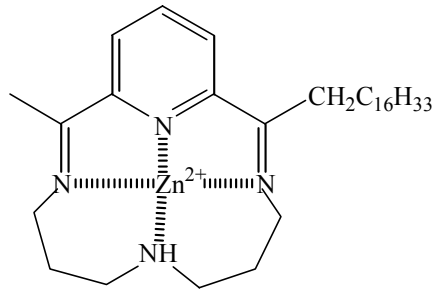
76



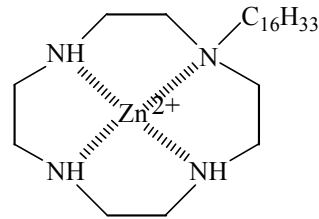
77

Organofosfat hidrolizinde kullanılmak üzere metallomiseller olarak nitelenen ve uç grubu bir metal kompleksinden oluşmuş yüzey aktif maddeler de hazırlanmıştır. Bu amaçla hazırlanan çinko(II) metallomiselinin (**78**) PNPDP'yi etkin bir şekilde hidroliz ettiği gözlenmiştir (Gellman ve ark. 1986). Ayrıca, uzun alkil zincirli  $Zn^{2+}$ -siklen metallomiselinin de (**79**) tris(*p*-nitrofenil)fosfatın parçalanmasını katalizlediği görülmüştür (Kimura ve ark. 1996). Bakır(II) metallomiselik sistem (**80**) ile organofosfat hidrolizinde önemli bir aşama

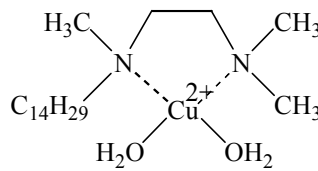
kaydedilmiş ve bu uzun zincir taşıyan bakır(II) şelatının 1,5 mM'lık sulu çözeltisi pH 6,0'da 25 °C'de, PNPDP hidrolizini ( $k_{\text{gözlenen}}=0,041 \text{ s}^{-1}$ ) katalizörsüz ortama göre  $10^5$  kattan daha hızlı gerçekleştirmiştir (Menger ve ark. 1987).



78

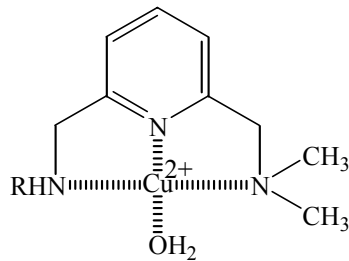


79



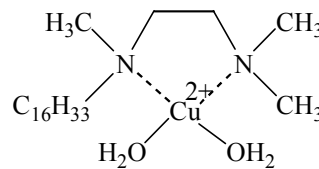
80

$\text{Cu}^{2+}$  kompleksleri **75** ve **81a** ile bunların uzun zincirli analogları olan metallomiselli kompleksler **82** ve **81b**'nin PNPDP hidroliz reaksiyonundaki aktivitelerinin incelenmesi sonucunda uzun alkil zincirinin PNPDP'nin hidroliz hızını artırıcı etkisi açıkça görülmüştür (Bunton ve ark. 1996; Scrimin ve ark. 1991).



81

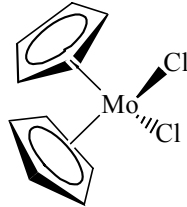
**R**  
**a**  $\text{CH}_3$   
**b**  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$



82

Bakır(II) kompleksi **75** ile bunun metallomisel formu **82**'nin katalitik aktivitesi PNPDPP'nin yanında diğer bazı fosfat triesterlere ve monoanyonik diesterlere karşı da denenmiştir (Scrimin ve ark. 1996). Metallomisel **82** ve uzun alkil zinciri içermeyen analogu **75**, PNPDPP ve PO gibi küçük moleküllü substratların hidroliz reaksiyonlarının hızında benzer oranda artış sağlamışlardır. Ayrıca, iyodosilkarboksilat katalizörler ile kıyaslandığında metallomisel **82**'nin fosfat diesterlerin hidrolizinde triesterlerin hidrolizinde olduğundan daha etkin olduğu belirlenmiştir (Scrimin ve ark. 1996).

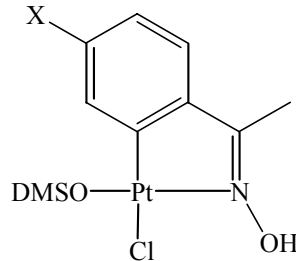
Bir organometalik kompleks olan bis( $\eta^5$ -siklopentadienil)molibden(IV) diklorür'ün (**83**) de sulu çözeltilerde PO ve parationun hidroliz reaksiyonlarını hızlandırdığı görülmüştür (Kuo ve Perera 2000). PO ile yapılan kinetik çalışmalar sonucu, hidroliz hızında makul düzeyde bir artış sağlayan **83**'deki metal merkezin, moleküllerarası hidroksit saldırısı için substratı aktive eden bir Lewis asidi olarak davrandığı sonucu bulunmuştur. Ayrıca paration ile yapılan etiketleme çalışmaları, **83** yardımıyla paration molekülünde gerçekleşen parçalanmanın P=S yerine C-O bağı üzerinden olduğunu göstermiştir (Kuo ve Perera 2000).



**83**

Fosfat triesterlerin nükleofilik saldırı ile hidrolizine ilişkin bir diğer çalışmada miselik olmayan ortamda, *orto*-metallenmiş platin(II) ve paladyum(II) ariloksimler kullanılmıştır (Kazankov ve ark. 2000). Platin(II) ariloksimin yapısı **84**'de verilmiştir. Bu kompleksler, hem metalin elektrofilik etkisi hem de koordine olmuş oksimat anyonunun nükleofilliği yardımıyla bazı tiyofosfat triester böcek öldürücülere karşı çok önemli sayılabilecek bir aktivite göstermişlerdir. **84** ile katalizlenmiş reaksiyonun, hidroksitle katalizlenmiş reaksiyona göre  $10^9$  kez daha hızlı olduğu görülmüştür (Yatsimirsky ve ark. 1992).

ve 1998). Metal atomuna koordine olarak aktive olan organofosfat esteri, oksimat anyonunun moleküllerarası nükleofilik saldırısına uğrayarak hidroliz olmaktadır.



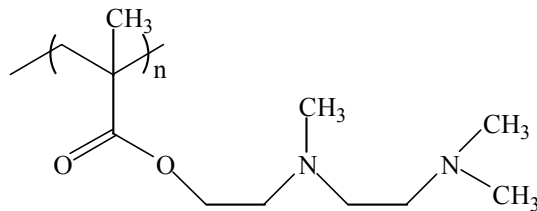
84

Tris(3-aminopropil)amin (trpn), trimetilendiamin (tn) ve etilendiamin (en) ligandlarının kobalt(III) komplekslerinin sulu ve mikroemülsiyonlu ortamda PNPDP, *p*-nitrofenil fosfat ve *p*-tiyofenil difenil fosfat bileşiklerinin hidrolizindeki etkinliklerinin incelenmesine ilişkin bir çalışmada, hem sulu hem de mikroemülsiyonlu ortamda ligandların etkinlik sıralaması trpn>tn>en şeklinde olmuş, mikroemülsiyon ortamında tetraminkobalt(III)/substrat oranı 1'den 2'ye çıkarıldığında hidrolizde %30 artış görülmüştür (Tafesse 1998).

Tafesse ve Deppa (2004) demir(III), demir(II), kobalt(II), kalsiyum(II) ve bakır(II) gibi metal katyonları, Turnbull mavisi ve magnetit gibi polimetalik kompleksler ile *p*-nitrofenil fosfat'ın mikroemülsiyon ortamında ve sulu ortamda hidroliz reaksiyonunu incelemişler, polimetalik komplekslerin hidroliz reaksiyonundaki aktifliklerinin metal iyonlarına göre daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca mikroemülsiyon ortamındaki hidroliz sulu ortamdakine göre %1-%3 hızlı gerçekleşmiş, *p*-nitrofenil fosfat/metal oranı 0,5 olduğundaki hidroliz reaksiyonları sözkonusu oran 1 olduğundaki reaksiyonlardan daha hızlı gerçekleşmiştir.

Literatürde, destekli metal komplekslerinin hazırlanarak, organofosfat hidrolizinde kullanıldıklarına ilişkin çalışmalar da vardır. Blacker ve arkadaşları (2001) sarin (4) hidrolizi için iki dişli amin-bakır(II) kompleksi içeren ve doğrusal polimerlerden, çapraz bağlı reçinelerden ve hidrojellerden oluşan bir seri polimerik katalizör hazırlamışlardır. Doğrusal polimerler stiren, akrilat ve

metakrilat bazlı yapılar olup çapraz bağlı reçineler vinilbenzil klorür, glisidil metakrilat ve metakrilik asit monomerlerinden elde edilen yapılardır. Hidrojellerin hazırlanmasında ise hidroksietil metakrilat, hidroksietil akrilat ve hidroksipropil akrilat kullanılmıştır. Hazırlanmış bu polimer destekli bakır(II) katalizörler sarinin hidrolizini etkin bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. 100 µl sarinin 40 mg polimer- $\text{Cu}^{2+}$  katalizörleri ile pH 7,0'da 25 °C'de gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarında reaksiyonun yarılanma ömrü kullanılan katalizör ve katalizördeki bakır(II) miktarına bağlı olarak 2,6-100 dakika arasında değişmiştir. Katalizörsüz ortamda bu değer 886 dakika olarak belirlenmiştir. En düşük yarılanma ömrünün ( $t_{1/2}=2,6$  dakika) elde edildiği reaksiyonda, 40 mg'ında 56 µmol  $\text{Cu}^{2+}$  içeren bir doğrusal metakrilat bazlı polimer (**85**) kullanılmıştır. En düşük katalitik etkinliği gösteren polimetakrilat hidrojellerde ise hidroliz reaksiyonunun yarı ömrü 49 dakikanın altına düşürülemediği. Polimerik katalitik yapıların hidroliz reaksiyonundaki etkinliklerinin birbirinden farklı olmasının bir nedeni olarak da, her bir polimerik katalizörün sarin ile farklı derecede hidrofilik/hidrofobik etkileşim göstermesi verilmiştir.



85

Hartshorn ve arkadaşları (2003), yapısında polimerleşebilen *N*-vinilbenzil sübstitüentleri içeren bakır(II) trizasiklononan şelatını kullanarak çapraz bağlı polimerler elde etmişler ve bunların metil paration (MeP) ve bis(*p*-nitrofenil)fosfat hidrolizinde o güne dek çözünür olmayan polimerler ile elde edilen en yüksek katalitik etkinliği gösterdiklerini bulmuşlardır.

Vassilev ve arkadaşları (1999), yüzeyinde molce %8, %32 ve %64 primer amin grubu içeren poly(propilen imin) dendrimerlerinin  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$  metal kompleksleri ile bis(*p*-nitrofenil) fosfatın hidroliz reaksiyonundaki aktifliklerini tamponlanmamış  $\text{NaClO}_4$  çözeltisinde, 45 °C'de ve pH 6,6-7,25 aralığında test

etmişlerdir. Metal bağlı hidroksit iyonunun nükleofilik saldırısı ile gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun sonucunda, molce %32 oranında amin grubu içeren dendrimerin  $\text{Co}^{3+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  kompleksleri ile sözkonusu substratın yalancı-birincidereceden hidroliz hız sabitleri  $\sim 7,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  iken,  $\text{Zn}^{2+}$  kompleksi ile bu değer  $6,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 'e düşmüştür. Aynı dendrimer kompleksleri ile Vassilev ve Ford (1999) PNPDP hidrolizini zwitteriyonik tamponlar içinde  $\text{pH} \leq 8,1$ 'de incelemişler, katalizlenmiş substrat hidroliz reaksiyonuna ilişkin yalancı-birincidereceden hız sabitleri  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{3+}$  sıralaması ile değişim göstermiştir.

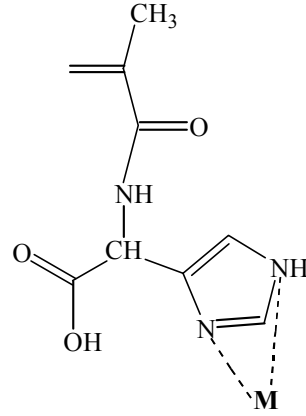
Doğal enzimlerin katalitik aktiviteden sorumlu fonksiyonel konumlarını (prostetik gruplarını) taklit ederek katalitik etkinlik sağlama düşüncesi moleküler baskılama tekniğinin doğuşuna neden olmuştur. Bu yöntem ile belli bir substrata karşı seçici bağlanma konumları içeren sentetik polimerler elde edilir. Moleküler baskılanmış polimerlerin (MIP'lerin) günümüzde enzim taklidi polimerik katalizör olarak da rastlanmaktadır (Wulff 2002).

Yamazaki ve arkadaşları (2001), vinil grupları içeren  $\text{Co}^{2+}$ -imidazol kompleksini fonksiyonel monomer, dietil(4-nitrobenzil)fosfonat'ı konuk molekül olarak kullandıkları bir MIP hazırlamışlar, bu polimerin katalitik etkinliğini PO'nun hidroliz reaksiyonunda test etmişlerdir. MIP, PO'nun hidroliz reaksiyonunda, sadece imidazol fonksiyonelliği taşıyan baskılanmamış kontrol polimerlerinden veya sadece kobalt (II) iyonu içeren çözeltilerden yaklaşık 20 kat daha yüksek katalitik aktiflik göstermiştir.

Say ve arkadaşları (2005), metakriloil-histidin-bakır(II)-PO ve metakriloil-histidin-bakır(II) (**86**) monomerik kompleksleri ile çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat kullanarak hazırladıkları PO baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerin  $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  PO hidrolizindeki katalitik etkinliğini  $\text{pH} 9,0$ 'da test etmişlerdir. Ayrıca bu hidroliz reaksiyonu, aynı koşullarda ve  $\text{pH}$ 'da tamponlanmış  $2,5 \text{ mM}$   $\text{CuCl}_2$  çözeltisinde, metakriloil-histidin-bakır(II) monomeri varlığında ve sadece tamponlanmış ve katalizör içermeyen çözeltide de yürütülmüştür. Tüm bu reaksiyon ortamlarındaki katalitik etkinlik karşılaştırıldığında baskılanmış polimerin, PO hidrolizindeki etkinliği diğerlerinden fazla olmuş, baskılanmamış polimere göre 40,2 katlık bir katalitik etkinlik artışı sağlanmıştır (Şekil 1.10). PO baskılanmış polimerin *turnover* hız

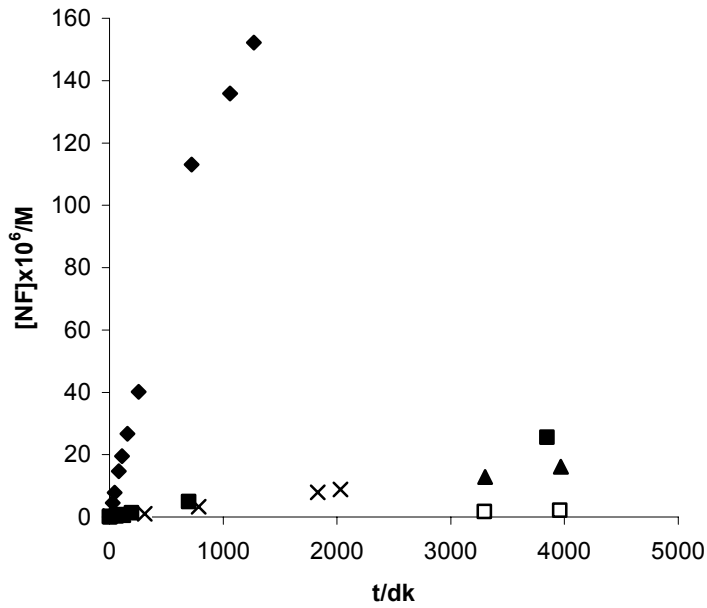


sabiti ( $k_{\text{turn}}$ ) doğal fosfotriesteraz enziminden oldukça küçük olmasına rağmen, polimerin katalitik aktivitesinin 5 kullanımlık bir döngüde dahi sadece %17'lik bir azalma gösterdiği bulunmuştur.



$M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$  veya  $\text{Ni}^{2+}$

86



Şekil 1.10.  $5,0 \times 10^{-4}$  M PO'nun pH 9,0'da farklı sistemlerle (◆: baskılanmış polimer, □: monomer 86, ▲: 2,5 mM  $\text{CuCl}_2$ , X: baskılanmamış polimer, ■: katalizlenmemiş reaksiyon) hidrolizi sırasında açığa çıkan ürün *p*-nitrofenol (NF) derişiminin zamana bağlılığı

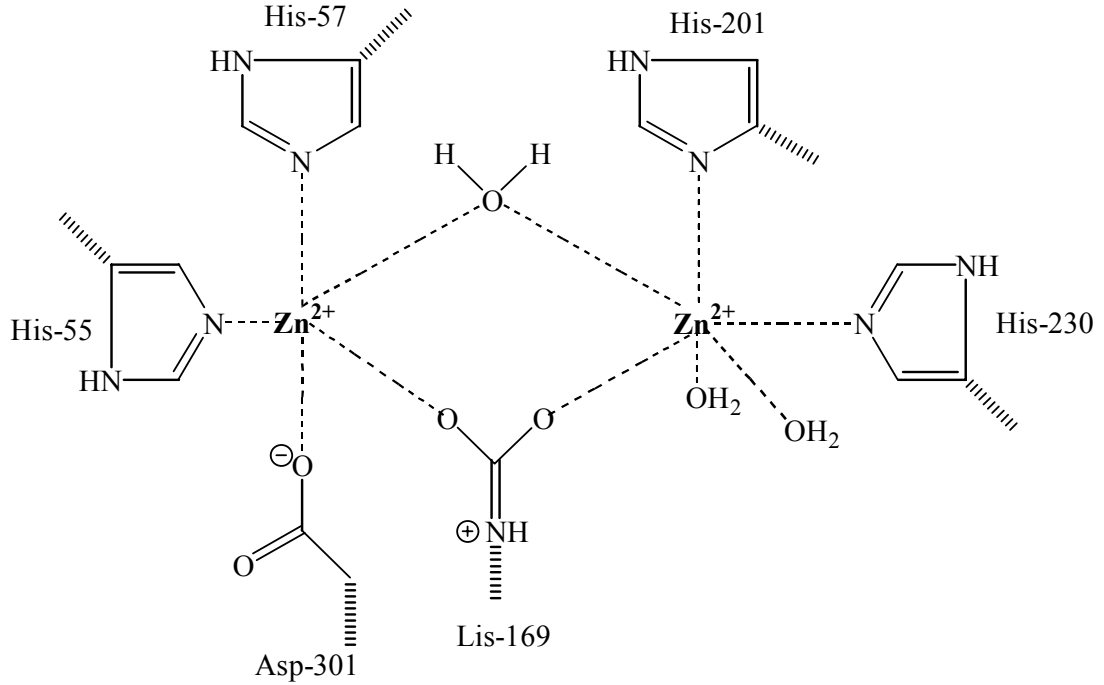
### 1.5. Biyolojik Katalizörler

Yaklaşık 30 yıl önce, organofosfat triester bileşiklerinin hidrolizini oldukça etkili bir şekilde gerçekleştirebilen iki enzim tipi keşfedilmiştir. *Pseudomonas diminuta* ve *Flavobacterium* türü bakterilerden izole edilen bu enzimler genellikle fosfotriesterazlar (PTEs) olarak isimlendirilirler. Yapılan çalışmalar, canlıların organofosfat bileşiklerinin olumsuz etkilerine karşı dayanıklılıklarının, bünyelerinde buldukları fosfotriesteraz derişimi ile doğru orantılı olarak değiştiğini göstermiştir. Bu nedenle, yüksek derişimde fosfotriesteraz sahip memeliler, kuşlar ve böcekler gibi canlılara göre organofosfatların zararlı etkilerine karşı daha dirençlidirler (Vilanova ve Sogorb 1999). Bugün özellikle alkil florofosfat sinir ajanlarının ve PO'nun hidrolizini gerçekleştirebilen birkaç tip fosfotriesteraz enzimi tanımlanmıştır (Reiner ve ark. 1989).

Dumas ve arkadaşları (1989) *Pseudomonas diminuta*'dan izole ettikleri fosfotriesteraz enzimi ile başta PO olmak üzere yaygın olarak kullanılan diğer organofosfat insektisitler paration, kumafos, diazinon, fensülfation, metil paration ve siyanofos'u etkin bir şekilde hidroliz etmişlerdir. Örneğin, PO hidrolizi için kinetik hız sabitleri  $k_{kat}$  ve  $k_{kat}/K_m$  sırasıyla  $2100 \text{ s}^{-1}$  ve  $4,0 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.  $K_m$ , *Michaelis* sabiti olup enzimin sözkonusu substrata olan ilgisini tanımlar.

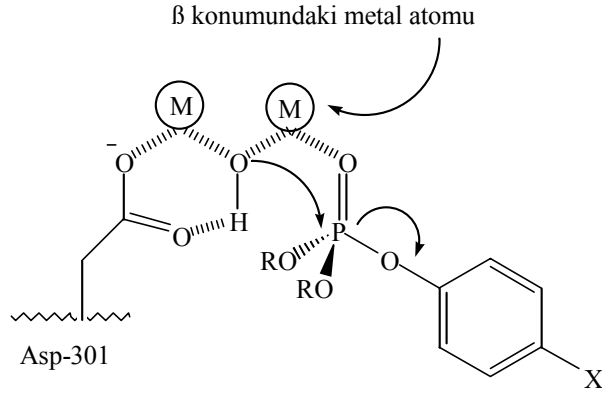
Şu ana kadar organofosfor hidrolaz (OPH) ile ilgili yapılan biyokimyasal ve X-ray yapı araştırmalarında, enzimin aktif konumundaki katalizi gerçekleştiren ana gruplar tanımlanmıştır. Buna göre, doğal enzim dimerik yapıda olup bimetalik çinko(II) iyonu aktif merkezi içeren altbirimlerden oluşmaktadır (Benning ve ark. 1994 ve 1995; Vanhooke ve ark. 1996). Şekil 1.11'de OPH'nin metal merkezinin X-ray ile aydınlatılan kristal yapısı görülmektedir. Omburo ve arkadaşları (1992) enzimin doğal yapısında yeralan çinko(II) iyonu yerine  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  gibi diğer iki yüklü metaller bulunduğu enzimin paraokson hidrolizindeki katalitik etkinliğinde bir değişme olup olmayacağını incelemişlerdir. Enzim yapısındaki doğal  $\text{Zn}^{2+}$  uygun yöntemlerle çıkarılarak yerine sözkonusu metallerin yerleştirilmesi ile aktif konumları yeniden yapılandırılan bu enzim, paraoksona

karşı doğal enzimden daha çok ilgi göstermiş, katalitik etkinliğini de büyük oranda korumuştur (Omburo ve ark. 1992).



Şekil 1.11. Organofosfor hidrolazın (OPH) metal merkezinin X-ray kristalografik yapısı (Watkins ve ark. 1997).

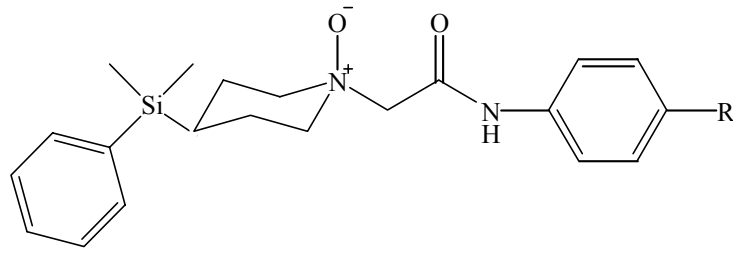
Mekanistik olarak OPH ile organofosfat hidrolizindeki katalitik süreçte iki adet divalent metal atomunun rolü kesin olarak bilinmemekte olup, X-ray çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda reaksiyonun, Şekil 1.12’de gösterilen kompleks üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir (Koca ve ark. 2001).



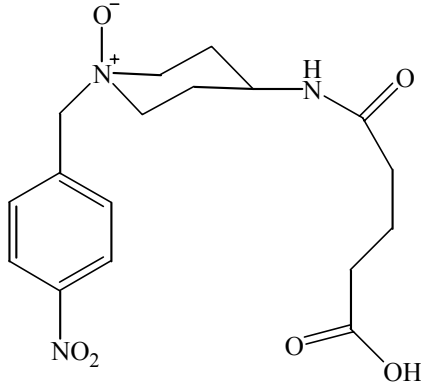
Şekil 1.12. OPH enziminin iki metal atomlu katalitik merkezi ile substratın reaksiyonu sürecinde oluşturdukları düşünülen ve X-ray yapısal analizleriyle de desteklenen kompleks yapısının şematik gösterimi

OPH'nin diğer bir özelliği de P-S ester bağının hidrolizini gerçekleştirdiği bilinen tek enzim olmasıdır (Chae ve ark. 1994; DiSioudi ve ark. 1999). Bu nedenle OPH'nin, özellikle naylona (Caldwell ve Raushel 1991), poliüretana (LeJeune ve Russell 1996; LeJeune ve ark. 1997), PEG içerikli hidrojel (Andreopoulos ve ark. 1999), sol-gel silikatlara (Gill ve Ballesteros 1998 ve 1999) ve protein-silikon polimerlerine (Gill ve Ballesteros 2000) bağlanması ile hazırlanmış destekli enzim katalizörleri ile P-S ester bağının etkin bir şekilde hidroliz edildiği çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır.

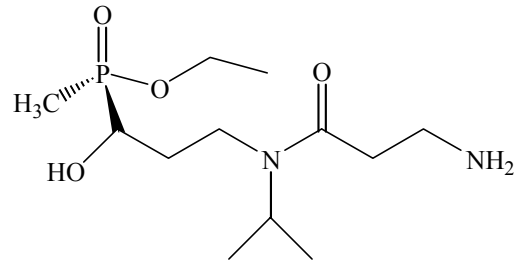
Organofosfatların hidrolizinde katalitik antibadilerin (mAb) kullanımı bir başka yaklaşım olmuştur (Pollack ve ark. 1986; Tramontano ve ark. 1986). Fosfat triesterlerin hidrolizi amacıyla ilk olarak geliştirilen mAb (**87**) yapısının bazı fosfotriester bileşiklerine karşı ortalama bir aktivite gösterdiği, buna karşın paraoksonu hidroliz etmediği görülmüştür (Rosenblum ve ark. 1995). **87** yapısının kimyasal olarak modifiye edilmesiyle oluşan haptin (**88**) yapısı ise paraokson hidrolizini gerçekleştirmiştir (Lavey ve Janda 1996). Daha da yakın zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda ise, haptin **89**'un VX benzeri substratları hidroliz edebildiği görülmüştür (Vayron ve ark. 2000).



87



88



89

Spivak ve arkadaşları (1999) PO hidrolizinde kullanılmak üzere amin-oksit temelli hapten sentezlemişler ve bu haptin bileşiğinden paraokson hidrolizinde katalitik etkinlik gösteren 7 farklı antibadi hazırlamışlardır. PO hidrolizini en etkin biçimde antibadi 1H9 olarak isimlendirilen modifiye edilmiş haptin yapısı katalizlemiştir. PO hidrolizi pH 8,77'de antibadi 1H9 ile, katalizlenmemiş reaksiyona göre 56 kez, pH 9,25'de ise yaklaşık 45 kez hızlanmıştır.

### 1.6. Çeşitli Katalitik Sistemlerin PNPDP, PO ve Paration Hidrolizindeki Aktifliklerinin Karşılaştırması

Organofosfatların nükleofilik anyonlar ile hidroliz reaksiyonlarında katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması az çok benzer koşullarda oluşturulan katalizör sistemleri ve reaksiyon koşulları ile elde edilmiş  $k_{gözlenen}$  ve yarılanma ömrü ( $t_{1/2}$ ) gibi parametreler incelenerek yapılabilir. Çizelge 1.8, 1.9 ve 1.10'da PNPDP'nin, PO'nun ve parationun çeşitli koşullardaki hidrolizlerine ilişkin ve birçoğundan önceki sayfalarda bahsedilmiş olan literatürlerden kinetik veriler derlenmiştir.

Çizelge 1.8. PNPDP'nin farklı katalitik sistemlerle hidrolizine ait kinetik verilerin karşılaştırması

Katalitik sistem	[İBA]x10 <sup>4</sup> /M	pH	Tampon	İyonik şiddet ortamı	$k_{gözlenen}$ /s <sup>-1</sup>	$k_{kat}$ /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Kaynak <sup>a</sup>
İBA/0,4 mg Lateks <b>59d</b>	0-0,5	8,0	5 mM TAPS	-	-	4300	[1]
İBA/0,1 mg Lateks <b>59a</b>	0-0,5	8,0	5 mM TAPS	-	-	1350	[1]
İBA/0,4 mg Polielektrolit PE44P	0,4	8,0	5 mM TAPS	-	8,3x10 <sup>-2</sup>	645	[1]
<b>23</b> /2x10 <sup>-4</sup> M CTACl	0,4	8,0	0,01 M Tris	0,01 M KCl	1,14	28500	[2]
İBA/1x10 <sup>-3</sup> M CTACl	1,0	8,0	0,02 M fosfat	0,08 M NaCl	6,45x10 <sup>-2</sup>	759	[3]
<b>51</b>	4,8	8,0	0,02 M fosfat	0,08 M KCl	1,8x10 <sup>-2</sup>	-	[4]
İBA/Mikroemülsiyon (%24,9 CTACl, %5 Adojen 464, %1,4 hegzadekan)	2,5	9,1	0,03 M borat		1,8x10 <sup>-3</sup>	7,24	[5]
<b>56</b> /5x10 <sup>-4</sup> M CTACl	9,2	8,0	0,02 M fosfat	0,08 M NaCl	7,1x10 <sup>-2</sup>	23	[6]
Bakır içerikli polistiren bazlı polimer (1,0 mM Cu <sup>2+</sup> )	-	8,0	0,05 M <i>N</i> -etil morfolin		4,3x10 <sup>-3</sup>	-	[7]
Turnbull mavisi/Mikroemülsiyon	-	6,5	-	0,1 M KClO <sub>4</sub>	1,1x10 <sup>-3</sup>	-	[8]
<b>22</b> /2x10 <sup>-4</sup> M CTACl	1,0	8,0	0,02 M fosfat	0,08 M NaCl	1,04	14400	[9]
<b>41</b> /3,5x10 <sup>-4</sup> M CTACl	1,0	8,0	0,02 M fosfat	0,08 M NaCl	0,38	4750	[10]
<b>54</b> /5x10 <sup>-4</sup> M CTACl	25	8,0	0,02 M fosfat	0,08 M NaCl	6,7x10 <sup>-2</sup>	80	[11]
0,01 M NaF/yüzey aktif madde	-	9,0	0,01 M borat	-	5,52x10 <sup>-2</sup>	-	[12]
1x10 <sup>-4</sup> M 2-Kuinolinkarbaldoksimat/3x10 <sup>-4</sup> M CTAB	-	10	0,01 M borat	-	-	6940	[13]
<i>N,N,N'</i> -Trimetil- <i>N'</i> -tetradesiletilendiamin-Cu kompleksi	-	8,0	0,01 M <i>N</i> -etil morfolin	-	5,77x10 <sup>-2</sup>	-	[14]

<sup>a</sup>Kaynaklar: [1]: Ford ve Yu 1993; [2]: Moss ve ark. 1986a; [3]:Moss ve ark. 1986a; [4]: Moss ve ark. 1989c; [5]: Burnside ve ark. 1988b; [6]:Moss ve Chung 1990a; [7]: Menger ve Tsuno 1989, [8]: Tafesse ve Deppa 2004, [9] Moss ve ark. 1984, [10]: Moss ve ark. 1995, [11]:Moss ve Chung 1990b, [12]: Bunton ve Ionescu 1973, [13]: Bunton ve Ihara 1977, [14]: Menger ve ark. 1987.

Çizelge 1.9. Paraoksonun farklı katalitik sistemlerle hidrolizine ait kinetik verilerin karşılaştırması

Katalitik sistem	[Katalizör] $\times 10^4$ /M	[PO] $\times 10^5$ /M	pH	Tampon	İyonik şiddet ortamı	[Yüzey aktif madde] $\times 10^2$ /M	$k_{gözlenn}/s^{-1}$	$k_{bağlı}^a$	Kaynak <sup>b</sup>
CTACI	-	1,0	8,0	0,01 M Tris	-	0,5	$7,94 \times 10^{-8}$	1,0	[1]
İBA/CTACI	1,0	6,5	7,5	0,1 M fosfat	-	1,0	$5,9 \times 10^{-5}$	740	[2]
<b>23</b> /CTACI		6,5	7,5	0,1 M fosfat	-	1,0	$5,0 \times 10^{-5}$	630	[2]
İBA/CTACI	1,0	1,0	8,0	0,01 M fosfat	0,01 M KCl	0,5	$1,7 \times 10^{-4}$	2100	[3]
İBA/CTACI	1,0	1,0	8,0	0,02 M fosfat	0,01 M KCl	0,5	$1,35 \times 10^{-4}$	1700	[4]
<b>23</b> /CTACI		1,0	8,0	0,01 M TRİS	0,01 M KCl	2,0	$3,46 \times 10^{-3}$	44000	[1]
Cu-C <sub>16</sub> TMED/ CTANO <sub>3</sub>	10	2,0	8,0	0,05 M HEPES	-	1,0	$3,3 \times 10^{-4}$	4200	[5]
İBA/CTACI	500	500	8,0	0,1 M Tris	-	5,0	$3,8 \times 10^{-3}$	48000	[3]
CTACI	-	6,5	7,5	0,1 M fosfat	-	1,0	$4,53 \times 10^{-6}$	5,7	[2]

<sup>a</sup> $5,0 \times 10^{-3}$  M CTACI ve katalizörsüz ortamda yalancı-birinci-dereceden hız sabiti, <sup>b</sup>Kaynaklar: [1]: Moss ve ark. 1986a; [2]: Hammond ve ark. 1989; [3]: Moss ve Morales-Rojas 2000; [4]: Moss ve ark. 1996; [5]: Scrimin ve ark. 1996.

Çizelge 1.10. Parationun farklı katalitik sistemlerle hidrolizine ait kinetik verilerin karşılaştırması

Katalitik Sistem	[Katalizör]/M	[1]x10 <sup>5</sup> /M	pH	Tampon	$k_{gözlenen}/s^{-1}$	$k_{bağlı}^a$	Kaynak <sup>b</sup>
OH <sup>-</sup>	10 <sup>-6</sup>	10	8,0	0,005 M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /NaOH	9,5x10 <sup>-11</sup>	1	[1]
OH <sup>-</sup>	0,1	1,0			5,5x10 <sup>-5</sup>	5,8x10 <sup>5</sup>	[2]
İBA/CTACl	1x10 <sup>-4</sup>	1,0	8,0	0,1 M fosfat	1,2x10 <sup>-4</sup>	1,2x10 <sup>6</sup>	[3]
OH <sup>-</sup> /(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub> NBr	0,1	1,0			1,4x10 <sup>-4</sup>	1,5x10 <sup>6</sup>	[2]
OH <sup>-</sup> /CTABr	0,1	1,0			4,1x10 <sup>-4</sup>	4,3x10 <sup>6</sup>	[2]
İNA/CTACl	1x10 <sup>-4</sup>	1,0	8,0	0,1 M fosfat	4,5x10 <sup>-4</sup>	4,7x10 <sup>6</sup>	[3]
59/CTANO <sub>3</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	1,0	8,0	0,05 M Hepes	1,0x10 <sup>-3</sup>	1,0x10 <sup>7</sup>	[3]
CTAİBA	0,05	1,0	8,0	0,1 M Bis-Tris	3,1x10 <sup>-3</sup>	3,2x10 <sup>7</sup>	[4]
Pt-ariloksim (63)		10	8,0		9,1x10 <sup>-2</sup>	9,6x10 <sup>8</sup>	[1]
OPH			9,0		600	6,3x10 <sup>11</sup>	[5]

<sup>a</sup>İBA ve yüzey aktif madde içermeyen ortamda yalancı-birinci-dereceden hız sabiti, <sup>b</sup>Kaynaklar: [1]: Kazankov ve ark. 2000; [2]: Blasko ve ark. 1994; [3]: Moss ve Morales-Rojas 2000; [4]: Moss ve ark. 2001; [5]: Dumas ve ark. 1989.



## 1.7. Polimer Sentezi

Çok sayıda aynı veya farklı monomerlerin kimyasal reaksiyonla birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmaya “polimerizasyon” denir. Polimerler, molekül ağırlıkları dağılımı gösteren makromoleküller karışımıdır.

Reaksiyonun yürütüldüğü ortama göre polimerizasyon yöntemleri bazı pratik ve teorik farklılıklar içerir. Bu nedenle polimerizasyon ortamına göre yapılan ve endüstriyel polimerizasyon yöntemleri olarak da bilinen sınıflandırma oldukça kullanışlıdır. Bu anlamda dört farklı yöntemden söz etmek mümkündür.

- a) Yığın (kütle veya blok) polimerizasyonu
- b) Çözelti polimerizasyonu
- c) Süspansiyon polimerizasyonu
- d) Emülsiyon polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu yöntemin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin elde edilebilmesidir. Yöntem, polimerizasyon sonucu oluşan ürünün ayırma, saflaştırma vb. süreçleri gerektirmemesinin yanında, diğer polimerizasyon tekniklerine göre daha ucuz makine ve teçhizat gerektirdiğinden basit ve ekonomiktir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı, ortaya çıkan ısının kolay kolay ortamdan uzaklaştırılmayışı, dolayısıyla polimerizasyon sırasında sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır.

Çözelti polimerizasyonu tekniğinde yığın polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğu yoktur. Polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Monomerin kendisi de çoğu kez seyreltici gibi davranarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Polimerizasyon sürecinin homojen veya heterojen koşullarda yürütülebileceği bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisiyle ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla karıştırmanın ve sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ancak, çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu polimerin molekül ağırlığında önemli oranda düşme

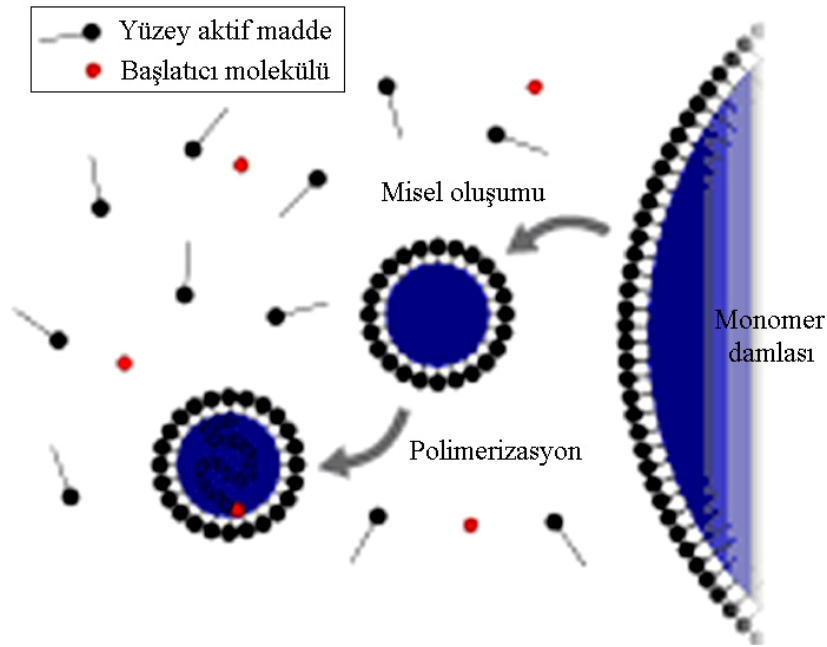
gözlenir. Ayrıca, çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yan işlemler yöntemin maliyetini arttırır.

Süspansiyon polimerizasyonu, günümüzde birçok polimerin, yüksek miktarlarda üretiminde kullanılır. Bu yöntemde monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilir. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Organik bazlı olan başlatıcı, suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içinde çözünür ve ortam sürekli karıştırılarak monomer süspansiyonunun devamlılığı sağlanır. Dağıtma ortamındaki süspansiyonun kararlılığı stabilizörler ve emülsifiye ediciler ile desteklenir. Sisteme uygun bir ısıtma programı uygulanarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Kısacası süspansiyon prosesi uygun bir ortam içerisinde yürütülen yığın polimerizasyonundan farklı bir şey değildir. Her monomer damlacığı yeterli başlatıcı içerir ve ısıtılınca diğerlerinden bağımsız olarak polimerleşir. Yığın polimerizasyon yöntemine göre bu prosesin en önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi ve iyi karıştırma nedeniyle sıcaklık kontrolünün kolay olmasıdır. Ayrıca dağıtma ortamı olarak kullanılan su ucuzdur ve suyun yanma, patlama ve toksisite gibi yan etkileri yoktur. Yığın polimerizasyonuna göre dezavantajları ise, sürekli karıştırma gerektirmesi ve elde edilen ürünün süzme, yıkama, kurutma gibi işlemler gerektirmesidir. Ayrıca yüzeyine adsorbe olan stabilizörler ve diğer katkı maddeleri nedeniyle ürün kirlenmektedir. Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile boyutu 10 µm-10 mm arasında değişen tanecikler sentezlenebilir.

Emülsiyon polimerizasyonu da süspansiyon polimerizasyonu gibi genellikle su ortamında yürütülür. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması süspansiyon polimerizasyonunkinden çok daha karmaşıktır ve şematik olarak Şekil 1.13'de gösterilmiştir. Bu polimerizasyonda, monomer (ya da monomerler) emülsiyon yapıcı bir madde yardımıyla dispersiyon ortamında (genellikle su) dağıtılmıştır. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir. Emülsiyon yapıcı madde yüzey aktif bir madde olup, molekül yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içerir. Bu moleküller sulu ortamda, hidrofobik monomer damlacıklarının çevresinde toplanarak, hidrofobik uçları monomer tarafına, hidrofilik uçları sulu dispersiyon ortamı tarafına olmak üzere yönelirler. Böylece

monomer-su arasındaki arayüze yerleşen bu ajanlar damlacıkların birbiriyle birleşmesini engeller ve kararlı emülsiyonlar oluştururlar. Emülsiyon yapıcı maddelerin emülsiyon polimerizasyonunda ikinci önemli görevi, polimerizasyonun yürüyeceği miselleri oluşturmalarıdır. Emülsiyon yapıcı maddenin moleküllerinin büyük bir kısmı misel denilen koloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanırlar. Her misel 50-100 yüzey aktif madde molekülünden oluşur. Misellerin sayısı ve büyüklükleri, kullanılan monomer ile yüzey aktif maddenin göreceli miktarlarına bağlıdır.

Suda az çözünen ya da çözünmeyen bir monomer emülsiyon polimerizasyon sistemine katıldığında, monomerin çok küçük bir kesri suda moleküler halde çözünür. Monomerin küçük bir kısmı ise misellerin içine girerek hidrokarbon gruplarının bulunduğu bölgeye yerleşir. Monomerin büyük bir kısmı ise monomer damlaları halinde dağılır. Bu damlaların büyüklükleri karıştırmanın şiddetine bağlıdır. Emülsiyon yapıcı moleküller, Şekil 1.13’de görüldüğü gibi monomer damlacığının yüzeyinde adsorplanır ve stabilizör etkisi yaparak emülsiyonun bozulmasını engeller.



Şekil 1.13. Emülsiyon polimerizasyonunun mekanizması

Polimerizasyonu başlatan serbest radikalleri sulu fazda çözünmüş bulunan başlatıcı üretir. Başlatıcı, devamlı fazda az da olsa çözünmüş monomer ile reaksiyona girer ve hidrofobikliği gittikçe artan bir yapı oluşur. Bu hidrofobik yapı organik bir ortam olan misellerin içine girer ve polimerizasyon misellerin içinde yürür. Tipik bir emülsiyon polimerizasyonu ortamında misel sayısı damla sayısından aşağı-yukarı  $10^6$  kez fazla olduğundan, sulu fazdan gelen yapının içine girmek için bir damla yerine bir misele rastlaması istatistiksel olarak çok yüksektir. İçinde polimerizasyon yürüyen aktif miseller büyür, yüzeyleri artar. Büyüyen aktif miseller kararlılıklarını devam ettirebilmek için ortamdaki serbest veya aktif olmayan misellerden yüzey aktif madde molekülleri alırlar. Bu nedenle, %10-20 polimerizasyonda kritik misel derişiminin altına inilir. Bu aşamadan sonra aktif misel tanecikleri polimer tanecikleri haline gelir ve damlalardaki monomer polimerizasyon nedeniyle büyüyen misellere difüze olur. Polimerleşme %50-80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir ve polimerizasyon misellerde sonlanır. Polimerizasyonun sonunda ürün bir sentetik lateks olup taneciklerin çapları genellikle 50-500 nm aralığındadır (Baysal 1994).

Emülsiyon polimerizasyonunun yığın, çözelti ve süspansiyon polimerizasyon yöntemlerine göre önemli avantajları şunlardır:

- a) Diğer yöntemlerin hemen hepsinde, genellikle polimerizasyon hızıyla polimerizasyon derecesinin azaldığı bilinmektedir. Ancak emülsiyon polimerizasyonunda yüksek polimerizasyon hızı ile diğer yöntemlere göre çok daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılabilmektedir.
- b) Polimerizasyon sıcaklığı bağıl olarak düşük (0-80 °C) olup, reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilmektedir.
- c) Diğer yöntemlere göre ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma ve ısı transferi oldukça kolaydır.
- d) Sürekli üretim kolaydır.
- e) Dağıtma ortamı olarak kullanılan su hem ucuzdur, hem de diğer çözücü veya seyreltici ortamlara göre çok daha sağlıklı çalışılabilir.

Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları da vardır. Bu yöntemde, diğer yöntemlerden çok daha fazla katkı maddesi kullanılır, dolayısıyla üründe

kirlenme fazladır. Ayrıca, katı ürün isteniyorsa, emülsiyondan ürünün ayrılması için uygulanacak ilave ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri yöntemin maliyetini arttırır (Pişkin 1987).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Paraokson (PO, Aldrich), *o*-iodosobenzoik asit (Lancaster), hegzadesil-trimetilamonyum bromür (**90**, CTAB, Aldrich), *p*-nitrofenol (Aldrich), tris(hidroksimetil)aminometan hidroklorür (Tris-HCl, Merck), sodyum klorür (Aldrich), sodyum dodesil sülfat (**91**, Aldrich), benziltriethylamonyum klorür (**92**, Aldrich), benziltrifenilfosfonyum klorür (**93**, Merck), dodesiltrimetilamonyum bromür (**94**, Aldrich), dodesiletildimetilamonyum bromür (**95**, Aldrich), 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA, Merck), 1-bromohegzadekan (Aldrich), poli(vinil alkol) (PVA, Aldrich), etilen glikol dimetakrilat (EDMA, Aldrich), toluen (Aldrich), 2,2'-azo-*bis*-isobütironitril (AIBN, Aldrich), aseton (LabKim), dietil eter (Fluka), diklorometan (Aldrich), etanol (LabKim), tetrahidrofuran (THF, Fluka), hidrokinon (Aldrich), divinilbenzen (%80 divinilbenzen-%20 etilvinilbenzen, DVB, Fluka), benzen (Fluka), difenilfosforil klorür (Aldrich), trietilamin (Aldrich), trimetilamin (Aldrich), sodyum perklorat (J.T.Baker), vinilbenzil klorür (3- ve 4-izomerleri karışımı, 97%, VBC, Aldrich), sodyum bisülfat (Aldrich), potasyum persülfat (Aldrich), sodyum hidroksit (Aldrich), N,N-dimetiloktilamin (Fluka), N,N-dimetilhegzadesilamin (Fluka) satın alınarak deneylerde kullanılmıştır. [12-(4-stiriloksi)dodesil]trimetilamonyum bromür (**96**) ve (4-stirilmetil)hegzadesildimetilamonyum klorür (**97**) monomerleri ve bunların EDMA ile çapraz bağlanmış polimerleri Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Berber tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Deneylerde kullanılan sulu çözeltiler saf su veya deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

### 2.2. Analizler ve Aletli Analizler

Kinetik deneyler için veriler, ürün *p*-nitrofenolün  $\lambda_{\text{maksimum}}$ 'daki absorptans şiddetinin Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometresi ile ölçülmesiyle elde edilmiştir. FTIR spektrumları JASCO FT/IR-300E cihazı ile alınmıştır. <sup>1</sup>H NMR spektrumları Bruker 500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometre ile Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar

Merkezi tarafından alınmıştır. Elementel analizler için Vario EL III Elementel Analiz cihazı kullanılmıştır. Lateks partiküllerinin hidrodinamik çapları ve zeta potansiyelleri Malvern Zetasizer Nano Series cihazı ile ölçülmüştür. pH ölçümleri Ohaus Explorer Pro model pH-iyonmetre ile yapılmıştır. Sentez reaksiyonlarında ve kinetik deneylerde Ikamag RCT model manyetik ısıtıcı-karıştırıcı kullanılmıştır. Ayrıca latekslerin sentezinde Heidolph RZR 2020 model mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Lateksler 0,1 µm gözenekli selüloz asetat/nitrat membrandan Sartorius marka ultrafiltrasyon düzeneği yardımıyla süzülmüştür. Deneylerin her aşamasında laboratuvarında bulunan diğer araç-gereç ve cam malzemeler kullanılmıştır. Reçinelerin büyütülmüş görüntülerinin fotoğrafları Carl Zeiss EVO 50 Series Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Olympus BX51TF ışık mikroskobu ve kamerasıyla elde edilmiştir.

### **2.3. İBA Bağlanabilecek Reçinelerin ve Koloidal İyon Değiştirme Reçinelerinin (Latekslerin) Hazırlanması**

#### **2.3.1. İBA bağlanabilecek reçinelerin sentezi**

##### **2.3.1.1. EDMA çapraz bağlı poli[2-(metakriloloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür (*p*-DMA-C<sub>16</sub>-1 ve -2) reçinelerinin 2-(dimetilamino)etil metakrilat monomerinden sentezi**

*EDMA çapraz bağlı poli(2-dimetilaminoetil metakrilat) (*p*-DMA-EDMA) polimer kürelerinin sentezi*

Bu polimerin sentezinde süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır (John ve Pillai 1989). Stabilizör olarak kullanılan poli(vinil alkol) (PVA, 0,096 g) suda çözülerek 35 mL'lik çözeltisi hazırlanmış, ardından bu çözelti 100 mL'lik reflüks düzeneğindeki iki boyunlu bir balona konarak azot atmosferi altında 80 °C'ye ısıtılmıştır. Ardından bu çözeltiye 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA, 4,65 g, 29,6 mmol) ile etilen glikol dimetakrilatın (EDMA, 5,9 g, 29,6 mmol) 10 mL toluende çözülmesiyle hazırlanmış çözelti bir defada ilave edilmiştir. Oluşan karışım birkaç dakika manyetik olarak karıştırıldıktan sonra ortama polimerizasyon başlatıcısı olarak 2,2'-azo-*bis*-isobütironitril (AIBN, 0,2 g, 1,2 mmol) ilave edilmiştir. Polimerizasyon, 12 saat 80 °C'de yürütülmüştür.

Soğutulan karışımdan, adi süzgeç kağıdından süzülerek alınan polimer küreleri sırasıyla su, aseton, dietil eter, diklorometan ve tekrar aseton ile yıkandıktan sonra vakum altında oda sıcaklığında kurutulmuştur. Azot elementel analiz sonucundan (%N:3,38) *p*-DMA-EDMA kürelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,44 mol DMA ve 0,56 mol EDMA olduğu hesaplanarak bulunmuştur.

*p*-DMA-EDMA'daki tersiyer amin gruplarının kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmesi

İBA'nın bağlanabileceği kuaterner amonyum grupları içeren *p*-DMA-C<sub>16</sub> polimerinin *p*-DMA-EDMA'dan sentezi iki farklı kuaternizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir:

Yöntem 1: 2,0 g *p*-DMA-EDMA, 10 mL etanolde süspanse edilmiş ve üzerine 1-bromoheksadekan (2,0 g, 6,56 mmol) ilave edilmiştir. Oluşan karışım 50 °C'deki su banyosunda 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra kuaterner amonyum grupları içeren polimer (*p*-DMA-C<sub>16</sub>-1) sırasıyla 10'ar mL su, etanol ve aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında vakum altında 1 gün kurutulmuştur (Balboni ve ark. 2003). Azot elementel analiz sonucundan (%N 2,48) *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1 reçinelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,22 mol kuaternize fonksiyonelliğinin olduğu belirlenmiştir.

Yöntem 2: Bu işlem de literatüre benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Bütün ve ark. 2001). 2,0 g *p*-DMA-EDMA 20 mL tetrahidrofur (THF) içinde süspanse edilmiş ve reflüks halinde iken bu karışımın üzerine 1-bromoheksadekan (4,0 g, 13,10 mmol) ilave edilmiştir. Sistem 3 gün süreyle reflüks halinde bırakıldıktan sonra oluşan anyon değiştirme reçinesi (*p*-DMA-C<sub>16</sub>-2) sırasıyla 10'ar mL su, etanol ve aseton ile yıkanmış ve oda sıcaklığında vakum altında 1 gün kurutulmuştur. Azot elementel analiz sonucundan (%N 2,66) *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2 reçinelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,16 mol kuaternize fonksiyonellik olduğu belirlenmiştir.



### 2.3.1.2. DVB ile çapraz bağlı poli[2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesil-amonyum bromür (*p*-DMA-C<sub>16</sub>-3) reçinesinin 2-(dimetilamino)etil metakrilat monomerinden sentezi

*DVB ile çapraz bağlı poli(2-dimetilaminoetil metakrilat) (p-DMA-DVB) kürelerinin sentezi*

Bu sentez literatüre benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Vassilev ve ark. 2000). Başlatıcı AIBN (0,1 g, 0,61 mmol), 100 mL'lik tek boyunlu dibi yuvarlak balonda 2-(dimetilamino)etil metakrilat (10,0 g, 63,6 mmol) içerisinde tamamen çözüldükten sonra, ortama çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (0,40 g, %80 DVB-%20 EVB-etilvinilbenzen monomer karışımı, 2,46 mmol DVB, 0,61 mmol EVB) ilave edilmiştir. Ardından bu karışıma 20 mL benzen ilave edilmiş ve sistem 75 °C'deki su banyosunda magnetik olarak 2 saat karıştırılmıştır. Soğutulan çapraz bağlı poli(2-dimetilaminoetil metakrilat) (*p*-DMA-DVB) süzölmüş ve ardından iki defa 10'ar mL benzen ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra polimer 40 °C'de 1 gün süreyle vakum etüvünde kurutulmuştur. Azot elementel analiz sonucundan (%N 6,02) *p*-DMA-DVB kürelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,63 mol DMA ve 0,37 mol DVB+EVB olduğu hesaplanarak bulunmuştur.

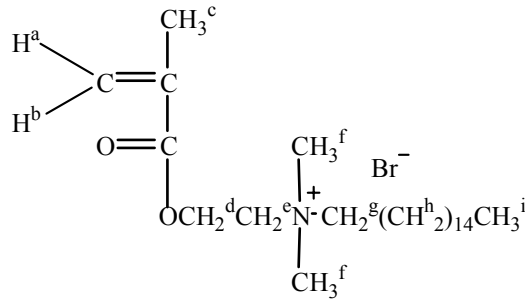
*p-DMA-DVB'deki tersiyer amin gruplarının kuaterner amonyum grubuna dönüştürülmesi*

Elde edilen *p*-DMA-DVB reçinesinin 3,0 gramı 15 mL benzende süspanse edildikten sonra üzerine 1-bromohekzadekan (9,4 g, 31,25 mmol) ilave edilmiştir. Karışım 70 °C'deki su banyosunda 40 saat karıştırıldıktan sonra süzölmüş ve geriye kalan reçine sırasıyla 15'er mL benzen ve dietil eter ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi ile alkil halojenür fazlasından arındırılan kuaternerleştirilmiş polimerik yapı (*p*-DMA-C<sub>16</sub>-3) 55 °C'de vakum etüvünde 1 gün süreyle kurutulmuştur (Vassilev ve ark. 2000). Azot elementel analiz sonucundan (%N 3,07) *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3 reçinelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,46 mol kuaternize fonksiyonellik oluştuğu belirlenmiştir.

**2.3.1.3. Poli[2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür'ün [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerinden sentezi**

*[2-(Metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür (DMA-C<sub>16</sub>) monomerinin sentezi*

Bu monomerin sentezi, Hamid ve Sherrington (1987) tarafından önerilen yöntem kullanılarak, 2-(dimetilamino)etil metakrilat ile 1-bromohekzadekan reaksiyona sokularak gerçekleştirilmiştir. 10 mL'lik tek boyunlu balonda 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA, 1,94 g, 12,36 mmol) ve 1-bromohekzadekan (1,86 g, 6,18 mmol) oda sıcaklığında çözücüsüz ortamda 5 dakika karıştırılmış ve ortama herhangi bir radikal polimerizasyon sürecinin başlamasını engellemek amacıyla spatül ucuyla hidrokinon ilave edilmiştir. Ardından reaksiyon karışımı su banyosunda 50 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 12 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çöken ürün DMA-C<sub>16</sub> mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek ayrılmış ve dietil eterle yıkanarak reaksiyona girmemiş reaktantlardan arındırılmıştır. DMA-C<sub>16</sub>'nın son saflaştırması ise asetonda kristallendirilerek yapılmıştır. Elde edilen DMA-C<sub>16</sub> oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur. DMA-C<sub>16</sub> için elementel analiz sonuçları: %N:3,12, %C:62,13, %H:10,66; teorik %N:3,03 %C:62,34, %H:10,39. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1718 (C=O gerilme), 2918 ve 2849 (C-H gerilme), 1300 ve 1172 (C-O-C gerilmeleri), 1634 (C=C gerilmesi), 1468 (C-H eğilmesi). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 5,6 (H<sup>a</sup>, 1 H), 6,1 (H<sup>b</sup>, 1 H), 2,0 (H<sup>c</sup>, 3 H), 4,7 (H<sup>d</sup>, 2 H), 4,2 (H<sup>e</sup>, 2 H), 3,5 (H<sup>f</sup>, 6 H), 3,6 (H<sup>g</sup>, 2H), 1,3 (H<sup>h</sup>, 28 H), 0,9 (H<sup>i</sup>, 3 H).



**DMA-C<sub>16</sub>**

*DMA-C<sub>16</sub> ve EDMA monomerlerinden poli[2-(metakriloksi)etil]-dimetilhekzadesilamonyum bromür (p-DMA-C<sub>16</sub>-4) reçinesinin sentezi*

*p-DMA-C<sub>16</sub>-4* reçinesinin sentezinde süspansiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılmıştır (John ve Pillai 1989). Stabilizör poli(vinil alkol)'ün (PVA, 0,096 g) 25 mL suda çözülerek bir çözeltisi hazırlanmış, ardından bu çözelti 100 mL'lik refluks düzeneğindeki iki boyunlu bir balona konarak azot atmosferi altında 80 °C'ye ısıtılmıştır. Ardından bu çözeltiliye sırasıyla [2-(metakriloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomeri (DMA-C<sub>16</sub>, 2,74 g, 5,92 mmol) ile etilenglikol dimetakrilatın (EDMA, 1,18 g, 5,92 mmol) 10 mL toluende çözülmesiyle hazırlanmış çözelti bir defada ilave edilmiştir. Karışım birkaç dakika manyetik olarak karıştırıldıktan sonra ortama AIBN (0,04 g, 0,24 mmol) ilave edilmiştir. Polimerizasyon ortamı 12 saat refluks halinde karıştırılmıştır. Soğutulan karışımdaki *p-DMA-C<sub>16</sub>-4* polimeri süzgeç kağıdından süzülerek ayrılmış ve sırasıyla su, aseton, dietil eter, diklorometan ve tekrar aseton ile yıkandıktan sonra vakum altında oda sıcaklığında kurutulmuştur. Azot elementel analiz sonucundan (%N 1,18), *p-DMA-C<sub>16</sub>-4* reçinelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,22 mol kuaternize fonksiyonellik bulunduğu belirlenmiştir.

**2.3.1.4. Çapraz bağlı poli[12-(4-stiriloksi)dodesil]trimetilamonyum bromür (p-S-C<sub>16</sub>-5) ve poli(4-stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür (p-VBC-C<sub>16</sub>-6) reçinelerinin sentezi**

[12-(4-stiriloksi)dodesil]trimetilamonyum bromür (96) ve (4-stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür (97) monomerlerinin EDMA ile süspansiyon polimerizasyonları, John ve Pillai'nin (1989) önerdiği yöntemle benzer şekilde, Yard. Doç. Dr. Hüseyin Berber tarafından gerçekleştirilmiştir. Sentezinde [12-(4-stiriloksi)dodesil]trimetilamonyum bromür monomerinin kullanıldığı polimer *p-S-C<sub>16</sub>-5*, (4-stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür monomerinin kullanıldığı polimer ise *p-VBC-C<sub>16</sub>-6* olarak kodlanmıştır. Azot elementel analiz sonuçlarından *p-S-C<sub>16</sub>-5* reçinelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,11 mol kuaternize fonksiyonelliği *p-VBC-C<sub>16</sub>-6* reçinelerinin her bir mol yinelenen biriminde 0,38 mol kuaternize fonksiyonelliği bulunduğu belirlenmiştir.

### 2.3.1.5. Reçinelerin *o*-iodosobenzoat (İBA) iyonu bağlama kapasitelerinin belirlenmesi

Kuaterner amonyum gruplarına sahip *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1, *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3, *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, *p*-S-C<sub>16</sub>-5 ve *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6 polimerlerinin İBA bağlama (iyon değiştirme) kapasitelerinin belirlenmesi şu şekilde yapılmıştır: 20 mM'lık pH 9,0 Tris-HCl tamponunda hazırlanmış 20 mL  $8 \times 10^{-4}$  M'lık İBA çözeltisine belli miktarda yukarıda verilen polimerlerden biri ilave edilmiş ve bu karışım oda sıcaklığında 1 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra karışım adi süzgeç kağıdından süzülmüş, süzgeç kağıdında kalan İBA bağlanmış polimerler 20 mL suyla yıkanmıştır. Süzüntüye geçen (polimere bağlanmamış) İBA miktarı, UV-Vis spektrofotometresi ile 280 nm'deki iodosobenzoat pikinin absorbansı ölçüldükten sonra bir İBA absorbans-miktar kalibrasyon grafiği kullanılarak bulunmuştur.

### 2.3.2. İBA bağlanabilecek koloidal iyon değiştirme reçinelerinin (latekslerin) sentezi

#### 2.3.2.1. Poli(stirilmetil)trialkilamonyum klorür latekslerinin sentezi

*Vinilbenzil klorür (VBC) ve divinilbenzen (DVB) monomerlerinden L-VBC lateksinin sentezi*

Sentez literatürdeki yöntemle göre yapılmıştır (Campbell ve Upson 1990). Emülsiyon polimerizasyonu, bir mekanik karıştırıcıyla donatılmış, üzerinde damlatma hunisi, geri soğutucu ve azot gazı girişi bulunan 500 mL'lik bir hacme sahip polimerizasyon reaktöründe gerçekleştirilmiştir. İlk önce birbirinden farklı bileşimde olan iki karışım (reaktör karışımı ve damlatma hunisi karışımı) hazırlanmıştır.

Reaktör karışımı: 0,179 g hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB, 0,483 mmol), 60 °C'de ve azot atmosferi altındaki reaktördeki 80 mL suya ilave edilmiş ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır.

Damlatma hunisi karışımı: CTAB (0,490 g, 1,345 mmol), 15 mL su, vinilbenzil klorür (VBC, 10,47 g, 68,62 mmol) ve çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen

(DVB (%80), 0,60 g, 3,66 mmol DVB-0,92 mmol EVB) kapaklı bir erlende karıştırılarak emülsiyon haline getirilmiş ve damlatma hunisine aktarılmıştır. Ardından damlatma hunisine sodyum bisülfid (20 mg, 0,193 mmol) ilave edilmiştir.

Polimerizasyon reaktöründeki 60 °C'de 650 rpm'de karıştırılmakta olan reaktör karışımına, sodyum bisülfid (3,8 mg, 0,0367 mmol) ve potasyum persülfat (86,2 mg, 0,32 mmol) ilave edildikten sonra damlatma hunisi karışımı dakikada 1,0 mL olacak şekilde reaktöre ilave edilmiştir. İlave işlemi bittikten sonra ortama bir miktar daha sodyum bisülfid (2,4 mg, 0,0232 mmol) ve potasyum persülfat (8,62 mg, 0,032 mmol) ilave edilmiş ve polimerizasyona 65 °C'de 2 saat daha devam edilmiştir. Oluşan lateks oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra ağzı pamuk ile kapatılmış huniden süzülerek topaklanmış partiküllerden temizlenmiştir. VBC'nin kısmi hidrolizinden dolayı 1'in altına düşmüş olan pH 0,5 N NaOH ile 7,0'a getirilmiştir. Ardından bu lateks 0,1 µm gözenekli selüloz asetat/nitrat membrandan ultrafiltrasyon düzeneği yardımıyla süzülüş ve 10 kez 10 mL su ile ultrafiltrasyon düzeneğinde yıkanmıştır. Bu şekilde CTAB ve reaksiyona girmemiş monomerler ortamdan uzaklaştırılmıştır.

L-VBC lateksinin belli bir hacmindeki katı (polimer) kütlesini belirlemek için 1,0 mL lateks alınmış, suyu uçurulduktan sonra geriye kalan katı (polimer) miktarı tartılarak bulunmuştur. Sonuçta 1 mL L-VBC lateksindeki polimerik partiküllerin kütlesi 58,5 mg olarak belirlenmiştir. Ayrıca L-VBC lateksindeki partiküllerin hidrodinamik çapları ortalama 91 nm olarak belirlenmiştir.

*L-VBC-Me lateksinin L-VBC lateksindeki benzilkloro konumlarının trimetilamin ile kuaternizasyonu yoluyla eldesi*

L-VBC lateksinin kuaternizasyonu literatürdeki yöntemle göre yapılmıştır (Campbell ve Upson 1990). % 45'lik sulu trimetilamin (2,01 g, 34,0 mmol) çözeltisi 20 mL su ile karıştırılmış ve bu çözelti, karışmakta olan 65 mL L-VBC lateksine (3,80 g polimerik partikül) ilave edilmiştir. Bu karışım 40 °C'de 16 saat ve 60 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Oluşan topaklanmış partikülleri lateksten ayırmak amacıyla lateks pamuktan

süzülmüş ve elde edilen L-VBC-Me lateksinin katı kütle içeriği 56,8 mg polimer/mL lateks L-VBC-Me olarak belirlenmiştir.

Azot elementel analiz sonucundan (%N:5,13) L-VBC partiküllerindeki her 100 monomer kalıntısından 71,0 tanesinin (her 100 klorometil konumundan 76'sının) kuaternize olduğu hesaplanarak bulunmuştur. Ayrıca, partiküllerinin saf su içindeki hidrodinamik çapı 99 nm olarak belirlenen L-VBC-Me lateksinin gram polimer başına  $3,68 \times 10^{-3}$  ek. kuaterner amonyum grubu veya fonksiyonelliği içerdiği hesaplanmıştır.

*L-VBC-C<sub>8</sub> lateksinin L-VBC lateksindeki benzilkloro konumlarının N,N-dimetiloktilamin ile kuaternizasyonu yoluyla eldesi*

L-VBC lateksinin N,N-dimetiloktilamin ile kuaternizasyonu reaksiyonu sözkonusu aminin suda çözünmemesi nedeniyle tetrahidrofuranda (THF) gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle lateks formundaki partikülleri devamlı faz olan sudan ayırma işlemi yapılmıştır. 3,0 mL L-VBC lateksi (176 mg polimerik partikül) üzerine 5,0 mL aseton ilave edilmiş ve ardından karışım santrifüj edilerek lateks partikülleri çöktürülmüştür. Su-aseton çözeltisinden dekantasyon yoluyla ayrılan partiküller birkaç kez aseton ile yıkandıktan sonra 10,0 mL THF içerisinde dağıtılmıştır. Daha sonra ortama L-VBC'nin teorik olarak içerdiği kloro göre eşdeğer kütle açısından 10 misli N,N-dimetiloktilamin (1,84 g, 11,7 mmol) ilave edilmiş ve karışım 4 gün süreyle refluks edilmiştir. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra ortama aseton ilave edilmiş ve partiküller santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Çöken partiküller 3x10 mL THF ve 3x10 mL aseton ile yıkanarak reaksiyona girmemiş N,N-dimetiloktilamin fazlası partiküllerden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra lateks partikülleri oda sıcaklığında 30 dakika vakum altında kurutulduktan sonra su içerisinde dağıtılmışlardır. Lateksin katı miktarı 9,6 mg partikül/mL lateks L-VBC-C<sub>8</sub> olarak belirlenmiştir.

Azot elementel analiz ile L-VBC-C<sub>8</sub>'deki % azot 3,01 olarak bulunmuştur. Bu değer kullanılarak yapılan hesaplamalara göre her 100 monomer kalıntısından 49,0 tanesinin (her 100 klorometil konumundan 52'sinin) kuaternize amonyum grubu taşıdığı anlaşılmıştır. Bu da L-VBC-C<sub>8</sub> lateksinin gram polimer başına  $2,15 \times 10^{-3}$  ek. kuaterner amonyum grubu veya fonksiyonelliği içerdiğini

göstermektedir. Lateks partiküllerinin saf su içindeki hidrodinamik çapları ortalama 119 nm olarak belirlenmiştir.

*L-VBC-C<sub>16</sub> lateksinin L-VBC lateksindeki benzilkloro konumlarının N,N-dimetilhekzadesilamin ile kuaternizasyonu yoluyla eldesi*

L-VBC lateksinin N,N-dimetilhekzadesilamin ile kuaternerleştirilmesi, kullanılan amin bileşiğinin suda çözünmemesi nedeniyle THF’de yürütülmüştür. 20,0 mL L-VBC lateks (1,17 g polimerik partikül) üzerine 35,0 mL aseton ilave edilmiş ve ardından karışım santrifüj edilerek lateks partikülleri çöktürülmüştür. Su-aseton çözeltisinden dekantasyon yoluyla ayrılan partiküller aseton ile birkaç kez yıkandıktan sonra 20,0 mL THF içerisinde dağıtılmış, ardından bu ortama N,N-dimetilhekzadesilaminin aşırısı (7,41 g, 27,5 mmol) ilave edilmiş ve karışım 4 gün süreyle refluks edilmiştir. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra ortama aseton ilave edilerek partiküllerin santrifüjle çökmeleri sağlanmıştır. Çöken partiküller sırasıyla 3x10 mL THF ve 3x10 mL aseton ile yıkanarak reaksiyona girmemiş N,N-dimetilhekzadesilamin fazlası partiküllerden uzaklaştırılmıştır. Temizlenen lateks partikülleri oda sıcaklığında 30 dakika vakum altında kurutulduktan sonra su içerisinde dağıtılmışlardır. L-VBC-C<sub>16</sub> lateksinin katı miktarı 8,3 mg partikül/mL lateks L-VBC-C<sub>16</sub> olarak belirlenmiştir.

Azot elementel analiz ile belirlenen % N değerinden (%N:1,70) her 100 monomer kalıntısından yaklaşık 27,3 tanesinin kuaternize olduğu ve L-VBC-C<sub>16</sub> lateksinin gram polimer başına  $1,22 \times 10^{-3}$  ek. kuaterner amonyum grubu veya fonksiyonelliği içerdiği hesaplanmıştır. Lateks’deki polimerik partiküllerin saf su içindeki hidrodinamik çapları ortalama 230 nm olarak belirlenmiştir.

### **2.3.2.2. Stiren ve [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerlerinden L-S-DMA-C<sub>16</sub> lateksinin sentezi**

Sentez literatüre göre yapılmıştır (Hassanein ve Ford 1989). Stiren (7,60 g, 73,0 mmol), [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesil amonyum bromür (0,70 g, 1,52 mmol), çapraz bağlayıcı DVB (%80, 0,124 g, 0,76 mmol DVB ve 0,19 mmol EVB) ve 150 mL su üç boyunlu balonda geri soğutucu altında N<sub>2</sub> atmosferinde 20

dakika karıştırılmış, ardından ortama toplam monomer kütlelerinin % 0,5'i olacak kadar AIBN (21,5 mg, 0,131 mmol) ilave edilmiştir. Polimerizasyon 65 °C'de 20 saat, 80 °C'de 4 saat yürütüldükten sonra elde edilen lateks soğutulmuştur. Topaklanmış partiküller pamuktan süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen lateks 0,1 µm gözenekli selüloz asetat/nitrat membrandan ultrafiltrasyon yöntemiyle süzülerek reaksiyona girmemiş monomerlerden ve diğer maddelerden mümkün olduğunca temizlenmeye çalışılmıştır. Lateksdeki katı miktarı 30,5 mg partikül/mL lateks L-S-DMA-C<sub>16</sub> olarak belirlenmiştir. Elementel analiz sonucunda, azotun yapıda %0,153 oranında bulunduğu belirlenmiş olup iyon değiştirme kapasitesi ya da kuaterner amonyum gruplarının eşdeğer kütle sayısı  $1,09 \times 10^{-4}$  ek/g L-S-DMA-C<sub>16</sub> olarak belirlenmiştir. Lateksdeki polimerik partiküllerin saf su içindeki hidrodinamik çapları ortalama 117 nm olarak belirlenmiştir.

### 2.3.2.3. Latekslerdeki kuaterner amonyum gruplarının miktarının belirlenmesi

L-VBC lateksinin ve bu lateksdeki benzilchloro konumlarının kuaternizasyonu sonucu oluşan L-VBC-Me, L-VBC-C<sub>8</sub> ve L-VBC-C<sub>16</sub> lateksleri ile L-S-DMA-C<sub>16</sub> lateksinin sahip olduğu azot miktarları elementel analiz ile belirlenmiştir. Böylece elde edilen verilerden gram polimer başına azot mol sayısı dolayısıyla kuaterner amonyum grubunun mol sayısı (eşdeğer kütle sayısı) bulunmuştur. Buradan vinilbenzil klorür ile reaksiyona giren kuaternerleştirme ajanının (trimetilamin, *N,N*-dimetiloktilamin veya *N,N*-dimetilheksadesilamin) mol sayısı ile polimerin herbir yinelenen birimindeki trialkilbenzilamonyum mol sayısı belirlenmiştir. Örneğin L-VBC lateksindeki vinilbenzil klorür konumlarının trimetilamin ile reaksiyona sokularak L-VBC-Me lateksinin elde edilmesi reaksiyonu için hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır: Bu lateks'deki polimer elementel analiz sonucuna göre % 5,13 azot içermektedir. Bu değer de, polimerin gramı başına 3,66 mmol kuaterner amonyum grubu içerdiğini göstermektedir. Bunun için faktör *f*, L-VBC'nin L-VBC-Me'e dönüşüm faktörü olarak tanımlanırsa, bu faktör için  $f = (1,0 + 0,059x)$  g L-VBC-Me/1,0 g L-VBC



yazılabilir. Buradan L-VBC'nin monomer bileşimi ve ortalama mol kütlesi kullanılarak

$$\left[ \frac{3,66 \text{ mmol N}^+}{1,0 \text{ g L - VBC - Me}} \right] \times f + \frac{[(937,4/151,6) - x] \text{ mmol VBC}}{1,0 \text{ g L - VBC}} + \frac{(50/151,6) \text{ mmol DVB}}{1,0 \text{ g L - VBC}} + \frac{(12,6/151,6) \text{ mmol EVB}}{1,0 \text{ g L - VBC}} = \frac{1000 \text{ mmol tekrarlayan birim}}{151,6 \text{ g L - VBC}}$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntıdan  $x = 4,668$  mmol olarak hesaplanır ve bu değer VBC ile trimetilaminin reaksiyona girmesi sonucu oluşan L-VBC-Me polimerindeki gram başına oluşan kuaterner amonyum grubu mol sayısıdır. Bu durumda, L-VBC-Me lateksindeki amonyum gruplarının mol kesri  $[4,668/(1000/151,6)] = 0,708$  olur. Bunun sonucunda da L-VBC-Me lateksinin herbir yinelenen birimindeki (stirilmel)trimetilamonyum grup sayısı % 71 olarak belirlenmiştir. Benzer hesaplamalar L-VBC-C<sub>8</sub> ve L-VBC-C<sub>16</sub> için de benzer şekilde yapılmıştır.

#### 2.4. *p*-Nitrofenil Difenil Fosfat (PNPDPP) Sentezi

*p*-Nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP) literatürde verilmiş yönteme göre sentezlenmiştir (Tafesse 1998). Difenilfosforil klorür (10,0 g, 42 mmol) ve *p*-nitrofenol (5,84 g, 42 mmol) 20 mL dietileterde çözüldükten sonra üzerine trietilamin (4,2 g, 42 mmol) ilave edilmiştir. Oluşan trietilamin hidroklorür çökeleği süzülerek ayrılmış ve ayrıca süzüntüdeki suda çözünen maddeler 20 mL saf su ile 3 defa ekstre edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra kalan organik fazın çözücüsü uçurulmuş, elde edilen katı PNPDPP etanolde iki defa yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Beyaz renkli bir kristal olarak sentezlenen PNPDPP'nin erime noktası literatürde (Menger ve ark. 1987) verildiği gibi 49-51 °C aralığında tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçları: Deneysel: %C:58,32; %N:4,02; %H:3,53, Teorik: %C:58,23; %N:3,92; %H:3,92.

## 2.5. Organofosfat Hidrolizi

Hazırlanmış desteklere bağlanmış İBA ile organofosfat model bileşikleri olarak seçilen PO ve PNPDP'nin ve miselik ortamdaki İBA ile PO'nun hidrolizi araştırılmıştır. Ayrıca PO'nun CTAB'li ortamda İBA ile hidrolizi de araştırılmıştır. Substratların hidrolizi pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da, 0,02 M Tris-HCl tamponunda ve 0,04 M NaCl varlığında gerçekleştirilmiştir. Sodyum klorür, reaksiyon ortamının iyonik şiddetini sabit bir değerde tutmak için kullanılmıştır. Reaksiyon kinetiği hidroliz sonucu açığa çıkan *p*-nitrofenol'ün görünür bölge spektrumlarındaki 400 nm'deki absorbans pikindeki artış izlenerek belirlenmiştir. Oluşan hidroliz ürünü *p*-nitrofenolat veya *p*-nitrofenol'ün (NF) miktarı bu amaç için oluşturulmuş kalibrasyon eğrisi yardımıyla belirlenmiştir.

### 2.5.1. Örnek bir reaksiyon verisinin analizi

Örnek olarak PO'nun miselli ortamda İBA ile hidrolizi ve reaksiyon verisinin analizi aşağıda verilmiştir: Miselli ortamda PO'nun İBA ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonu, PO'nun  $1,0 \times 10^{-5}$  M ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M olmak üzere iki farklı derişimlerinde, İBA ve misel yapıcı yüzey aktif madde hegzadesiltrimetilamonyum bromürün (CTAB) derişimlerine bağlı olarak çalışılmıştır.

Bu hidroliz için örnek bir çalışma şu şekilde yürütülmüştür: pH 7,0'da 5 mL hacimde yürütülen bir reaksiyonda maddelerin başlangıç derişimleri

$$[\text{İBA}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ M},$$

$$[\text{PO}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M},$$

$$[\text{CTAB}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M},$$

$$[\text{Tampon (Tris-HCl)}] = 1,7 \times 10^{-2} \text{ M},$$

$$[\text{NaCl}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

şeklindedir.

Reaksiyon sırasında oluşan ürün *p*-nitrofenol derişimlerinden, reaksiyon stokiyometrisi kullanılarak belli zamanlarda hidrolize uğramamış paraokson derişimleri bulunmuş ve çizilen zamana karşı  $\ln([\text{PO}]/[\text{PO}]_0)$  grafikleri birer doğru

verdiğinden reaksiyonun birinci-dereceden reaksiyon denklemine uyduğu anlaşılmıştır. Çizilen zamana karşı  $\ln([PO]/[PO]_0)$  grafiğindeki doğrunun eğiminden yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $k_{gözlenen}$ ) elde edilmiştir.

Benzer şekilde  $5,0 \times 10^{-5}$  den  $1,0 \times 10^{-3}$  M'a kadar (sadece reaksiyonda İBA derişimi değiştirilerek) 7 farklı İBA derişiminde yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{gözlenen}$ ) hesaplanmış ve bu değerler kullanılarak çizilen İBA derişimine karşı  $k_{gözlenen}$  grafiğinin eğiminden reaksiyonun ikinci-dereceden hız sabiti ( $k_{kat}$ ) hesaplanmıştır. Aynı çalışma pH 8,0 ve 9,0 ortamlarında da yapılmıştır.

Kinetik çalışmaların ikinci aşamasında ise,  $1,0 \times 10^{-4}$  M'luk sabit İBA derişimlerinde  $1,0 \times 10^{-5}$  M PO'nun hidroliz reaksiyon kinetiğinin CTAB derişimine bağıllığı araştırılmıştır.

$5,0 \times 10^{-4}$  M PO'nun hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin 0,01 M derişimdeki yüzey aktif madde türüne bağıllığını araştırmak amacıyla pH 8,0'da CTAB'a ek olarak 5 farklı tür yüzey aktif madde ile de çalışmalar yapılmıştır. CTAB yerine kullanılan yüzey aktif maddeler sodyumdodesil sülfat (91), benziltriethylamonyum klorür (92), benziltrifenilfosfonyum klorür (93), dodesiltrimethylamonyum bromür (94) ve dodesiletildimetilamonyum bromürdür (95).

### 2.5.2. PO'nun ve PNPDP'nin reçinelere bağlanmış İBA ile hidrolizi

İBA bağlanmış reçinelerin katalizör olarak kullanıldığı tipik bir hidroliz reaksiyon prosedürü şu şekildedir: İBA bağlanmış reçinelerin 100 mg'ı 2,64 mL 20 mM'luk Tris-HCl tamponunda süspanse edilmiş ve üzerine sırasıyla iyonik şiddeti ayarlamak için 60 µl NaCl (2,0 M) ve 0,3 mL PO'nun veya PNPDP'nin asetonitrildeki  $5,0 \times 10^{-3}$  M'luk çözeltisi ilave edilmiştir. Her bir reaksiyon süresi için aynı koşullarda ayrı ayrı reaksiyonlar yürütülmüştür. Substrat ilavesinden belli bir süre sonra, oluşan ürün *p*-nitrofenolün İBA desteği olan polimere kısmen de olsa adsorbe olması nedeniyle reaksiyon karışımı süzölmüş ve polimer üzerinde kalan hidroliz ürünü *p*-nitrofenol, 3,0'er mL 1,0 M'luk NaClO<sub>4</sub> ile yıkanarak süzöntüye geçirilmiştir. Veri analizi kısım 2.5.1'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Hidroliz kinetiğinin birinci-dereceden kinetiğe uyduğu görölmüş ve

yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri en az 5 noktadan farklı zamanlarda yapılan ölçümlerden hesaplanmıştır. Daha sonra önceki kısımda anlatıldığı şekilde ikinci-dereceden hız sabitleri bulunmuştur.

### 2.5.3. PO'nun ve PNPDP'nin koloidal iyon değiştirme reçinelerine (latekslere) bağlanmış İBA ile hidrolizi

İBA'nın lateks partiküllerine bağlanması, hidroliz reaksiyon ortamında ve substrat ilavesinden önce uygun derişimlerdeki İBA ve lateksin birkaç dakika manyetik olarak karıştırılmasıyla yapılmıştır.

İBA bağlanmış katyonik latekslerin PO ve PNPDP'nin hidroliz reaksiyonundaki katalitik etkinliklerini belirlemek için yürütülen tipik bir reaksiyon bileşimi aşağıda verilmiştir:

3,0 mL'lik toplam hacimde, pH 8,0'de ve L-VBC-Me lateksi ile yapılan bir deneyde substratın asetonitrildeki çözeltisi kullanılmıştır.

	<u>Hacim (mL)</u>	<u>Reaksiyon derişimi</u>
İBA ( $2,5 \times 10^{-4}$ - $2,5 \times 10^{-3}$ M)	0,060	$5 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$ M
Substrat ( $5,0 \times 10^{-4}$ M)	0,060	$1,0 \times 10^{-5}$ M
Tris-HCl tamponu (20mM)	2,800	$1,9 \times 10^{-2}$ M
NaCl (2M)	0,060	$4,0 \times 10^{-2}$ M
L-VBC-Me (56,8 mg/mL)	0,021	0,4 mg/mL <sup>a</sup>

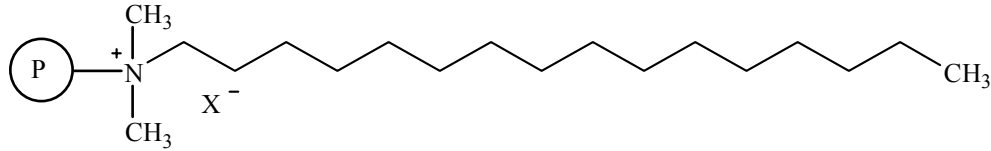
<sup>a</sup>L-S-DMA-C<sub>16</sub> için 1,0 mg/mL, L-VBC-C<sub>8</sub> için 0,60 mg/mL ve L-VBC-C<sub>16</sub> için 0,80 mg/mL olarak alınmıştır.

Öncelikle, sabit İBA derişimlerinde, her bir lateks sistemi için, hidroliz reaksiyon ortamındaki lateks derişimlerindeki derişimin hidroliz reaksiyonun kinetiğine nasıl etki ettiği takip edilmiş, ardından sabit lateks derişiminde İBA derişimi  $5 \times 10^{-6}$  M ile  $5 \times 10^{-5}$  M arasında deriştirilerek substratlar için hidroliz kinetiği izlenmiştir. PO ve PNPDP'nin İBA bağlı lateks sistemleri ile hidroliz reaksiyonlarına ilişkin elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{gözlenen}$ ), İBA derişimine karşı grafiğe geçirilerek her bir substrat ve lateks sistemi için

paraokson için üç farklı pH değerinde PNPDP için ise sadece pH 9,0'da ikinci-  
dereceden hız sabitleri ( $k_{\text{kat}}$ ) hesaplanmıştır.

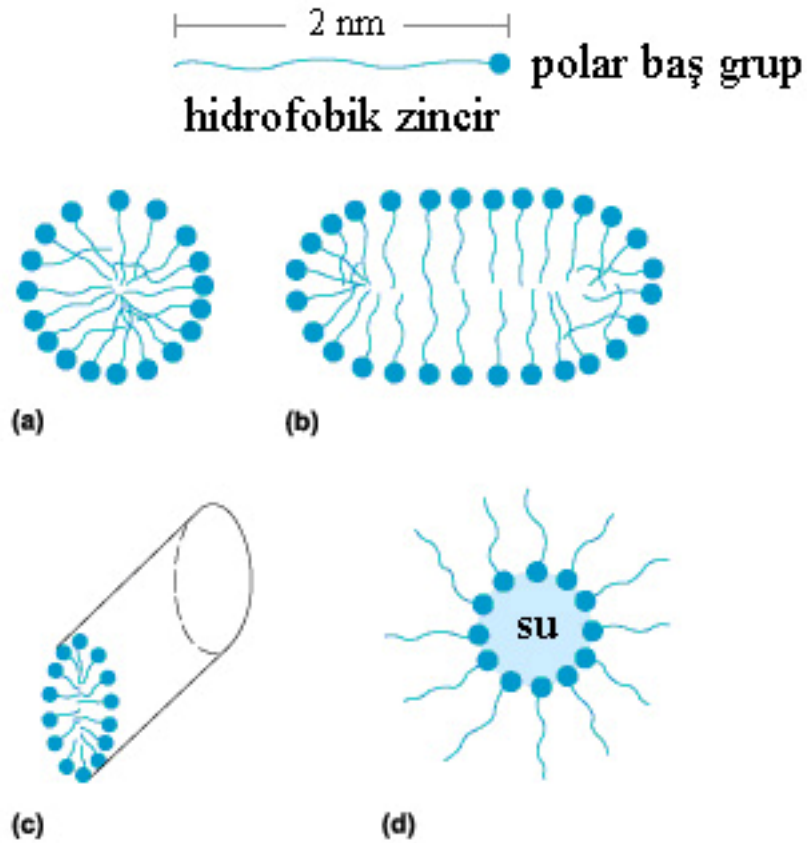
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Organofosfatların hidrolizi, organofosfat bazlı pestisitlerin çevreden temizlenmesi, kimyasal silahlara karşı konulması, savunma mekanizması geliştirilmesi ve imhasına yönelik önemli bir araştırma alanıdır. Bu tez çalışmasında, organofosfat hidrolizi için katalizör *o*-iyodosobenzoatı (İBA) elektrostatik olarak kuaterner amonyum gruplarına bağlayabilecek ve kuaterner amonyum alkil gruplarından birisi de genellikle *n*-hekzadesil olan reçine ve lateks yapısında polimerler (**98**) hazırlanmış ve bunların model organofosfatlar paraokson (PO) ve *p*-nitrofenil difenil fosfatın (PNPDPP) hidrolizinde katalitik etkinlikleri araştırılmıştır.



**98**, X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup> veya Br<sup>-</sup>

Moss ve arkadaşları, hekzadesiltrimetilamonyum klorür (CTACl, **20**) misellerinde İBA ile organofosfatların hidrolizine yönelik literatüre çok önemli katkılarda bulunmuşlardır. Bu çalışmalarda kullanılan ve bir yüzey aktif madde olan CTACl'nin sudaki derişimi, kritik misel derişiminin üstünde olduğundan CTACl molekülleri misel yapısında (genellikle küresel) bir araya toplanarak bir koloidal sistem oluşturmaktadırlar. Bir miselde genellikle 50-100 adet yüzey aktif madde molekülü bulunur ve miselin çapı 5-10 nm civarında değişir. Bazı misel yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bazı misel yapılarının şematik gösterimi a) küresel, b) disk, c) çubuk ve d) ters misel

Ford ve arkadaşları da, organofosfatların İBA ile lateksli ortamlarda hidrolizine yönelik önemli çalışmalar yapmışlardır. Bu grubun lateksleri kuaterner amonyum grupları içeren yani elektrostatik olarak İBA bağlayabilen yapılar olup, bu yapılar İBA ile organofosfat hidrolizinde oldukça yüksek etkinlik göstermişlerdir.

Bu tez çalışmasında, yapısında hem CTACI yüzey aktif maddesindeki hegzadesil alkil grubunu bulunduran hem de hidrofobik organofosfatlar için bu uzun hegzadesil grubu ve matriksleri ile hidrofobik bir ortam oluşturan reçine ve lateks formunda İBA destekleri hazırlanarak PO ve PNPDP'nin hidrolizinde test edilmişlerdir. Bu tip destekler ile CTACI'li sistemdeki miselik yapının organofosfat hidrolizi hızında yarattığı artışın polimerik sistemde de sağlanması hedeflenmiş ve özellikle yine organofosfat hidroliz hızında önemli bir artış sağlayan ve yapısındaki kuaterner grubunun alkil süstitüentleri olarak metil, etil,

propil ve bütül gibi hegzadesil grubuna göre oldukça kısa alkil grupları içeren Ford ve arkadaşlarının hazırladığı lateks sisteminin hegzadesil grubu içermesi durumunda organofosfat hidroliz hızına katkısının nasıl olacağı araştırılmıştır. Bir başka ifadeyle hem miselik sistemin hem de lateks sisteminin organofosfat hidrolizinde bir sinerji yaratabileceği düşünülerek bu çalışma yürütülmüştür. Ayrıca latekslerin yanında hegzadesil grubu taşıyan kuaterner amonyum fonksiyonelliğine sahip reçineler hazırlanmış olup bunlar tipik bir heterojen katalizörü desteği olarak kullanılmışlardır. Heterojen katalizörlerin bir avantajı da reaksiyon ortamından kolaylıkla alınabilmeleridir. Ayrıca literatürde miselli ortamda İBA ile hidrolizi detaylı olarak araştırılmayan PO'nun CTAB'li ortamda hidrolizi de araştırılmıştır.

### **3.1. İBA Bağlanabilecek Reçine ve Lateks Formundaki Polimer Desteklerin Hazırlanması**

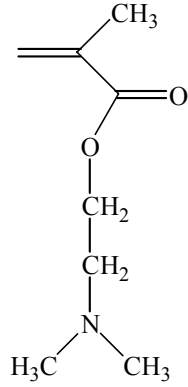
İBA (16) katalizörü, pH 7,0'dan büyük olduğu zaman anyonik bir karaktere sahip olduğundan, İBA'nın polimerik desteğe iyonik olarak bağlanabilmesi için katyonik fonksiyonel gruplar taşıyan polimerik reçinelerin veya latekslerin sentezi gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada İBA desteği olarak sentezlenen tüm reçineler ve lateksler kuaterner amonyum grubuna sahiptir. İBA'nın bağlanabileceği polimerik destek sistemlerinin sentezine yönelik yapılan çalışmaların ilk aşamasında, mikro boyutta partiküllere sahip metakrilat ve stiren bazlı polimerler (reçineler), ikinci aşamada ise nano boyutta partiküllere sahip stiren ve vinilbenzil klorür bazlı partiküller (lateksler) sentezlenmiştir.

#### **3.1.1. Elektrostatik olarak İBA bağlanabilecek reçinelerin sentezi**

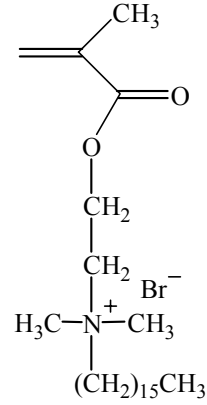
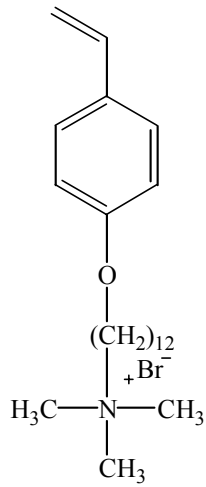
Bu amaç için ilk aşamada süspansiyon ve çözelti polimerizasyon teknikleri kullanılarak fonksiyonel monomerler 2-dimetilaminoetil metakrilat (DMA) ve [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhegzadesilamonyum bromür (DMA-C<sub>16</sub>), çapraz bağlayıcı etilenglikoldimetakrilat (EDMA) veya divinilbenzen (DVB) monomerleri kullanılarak polimerleştirilmişlerdir. Ayrıca [12-(4-stiriloksi)-



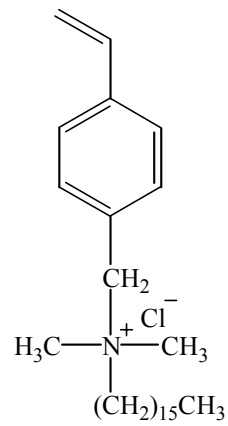
dodesil]trimetilamonyum bromür (96) ve (4-stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür (97) monomerleri de Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Berber tarafından hazırlanıp EDMA ile polimerleştirilmişlerdir. Elde edilen bu 5 polimerin, monomer ve polimer bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.



DMA

DMA-C<sub>16</sub>

96



97

Çizelge 3.1. Sentezlenen polimerlerin monomer bileşimleri ve hesaplanan polimer bileşimleri

Polimer Kodu	Monomer bileşimi		Polimer bileşimi/mol %	
	Monomer/mmol	Çapraz bağlayıcı/mmol		
<i>p</i> -DMA-EDMA	DMA (29,6)	EDMA (29,6)	DMA (44)	EDMA (56)
<i>p</i> -DMA-DVB	DMA (63,6)	DVB (3,30) <sup>a</sup>	DMA (63)	DVB (37)
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4	DMA-C <sub>16</sub> (5,92)	EDMA (5,92)	DMA-C <sub>16</sub> (22)	EDMA (78)
<i>p</i> -S-C <sub>16</sub> -5	<b>96</b> (4,68)	EDMA (4,68)	<b>96</b> (11)	EDMA (89)
<i>p</i> -VBC-C <sub>16</sub> -6	<b>97</b> (4,68)	EDMA (4,68)	<b>97</b> (38)	EDMA (62)

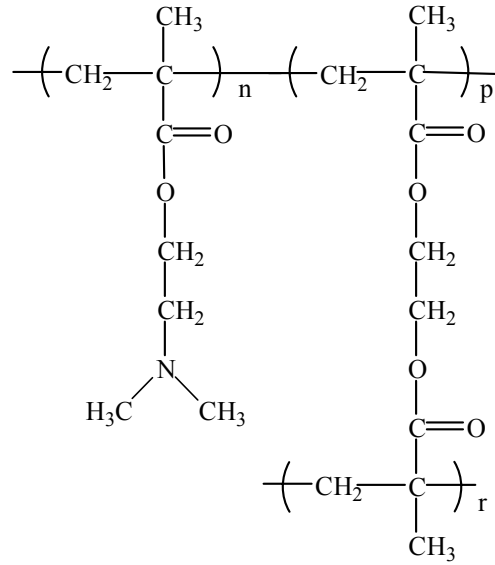
<sup>a</sup>DVB, % 20 EVB içermektedir.

Bu polimerlerin polimer bileşimleri, azot elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanmış olup, *p*-DMA-EDMA ve *p*-DMA-DVB'deki tersiyer amin grupları bu polimerlere hem anyon değiştirme özelliği kazandırmak hem de *n*-hekzadesil grubunu yapılarına bağlamak için 1-bromohekzadekan kullanılarak post polimerizasyon reaksiyonları ile kuaterner amonyum grubu taşıyan reçinelere dönüştürülmüşlerdir.

### 3.1.1.1. *p*-DMA-EDMA'nın sentezi

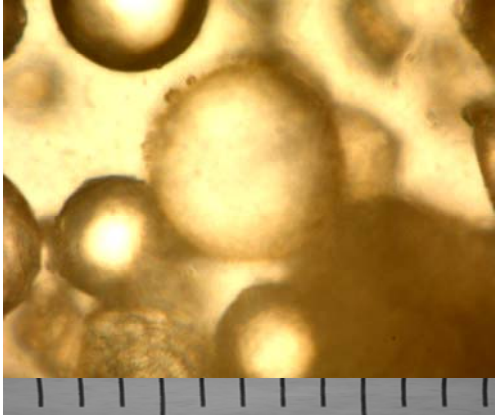
*p*-DMA-EDMA'nın süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezi sırasında stabilizör olarak polivinil alkol'ün sulu çözeltisi, başlatıcı olarak ise AIBN kullanılmış ve polimerizasyon 80 °C'de azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Gözenek yapıcı olarak toluen kullanılmıştır. Elde edilen polimer temizlendikten sonra karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu polimer örneğinin kimyasal yapısı Şekil 3.2'de, ışık mikroskobu ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.3a ve Şekil 3.3b'de ve FTIR spektrumu Şekil 3.4'de verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde ester yapısına ilişkin C=O gerilmesi 1731 cm<sup>-1</sup>'de, C-O-C asimetrik ve simetrik gerilmelerine ilişkin bantlar ise sırasıyla 1262 cm<sup>-1</sup> ve 1151 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. 1055 cm<sup>-1</sup>'de ise tersiyer amin yapısının C-N gerilmesine ait bant gözlemlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarından *p*-DMA-EDMA polimerindeki azot yüzdesinin 3,38 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçtan yararlanılarak yapılan hesaplamalardan *p*-DMA-EDMA'nın her bir yinelenen

birimindeki DMA mol kesrinin 0,44 olduğu belirlenmiştir. Stokiyometrik olarak eşit mol sayılarında reaksiyona sokulan bu monomerlerin polimerleşme sırasında eşit stokiyometride reaksiyona girmedikleri görülmektedir. BET (Brunauer Emmett Teller) azot adsorpsiyon analizi sonucu bu polimerin yüzey alanının 18,11 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur.

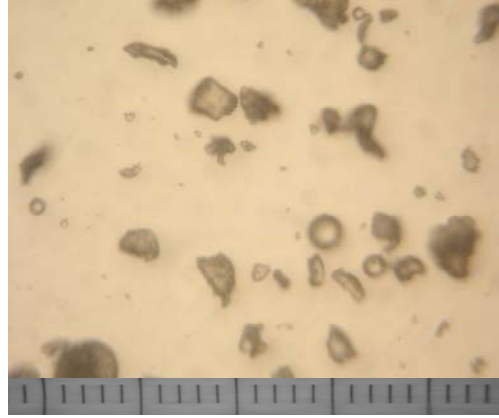


Şekil 3.2. EDMA ile çapraz bağlanmış poli[(2-dimetilamino)etilmetakrilat]'ın (*p*-DMA-EDMA) kimyasal yapısı

a)

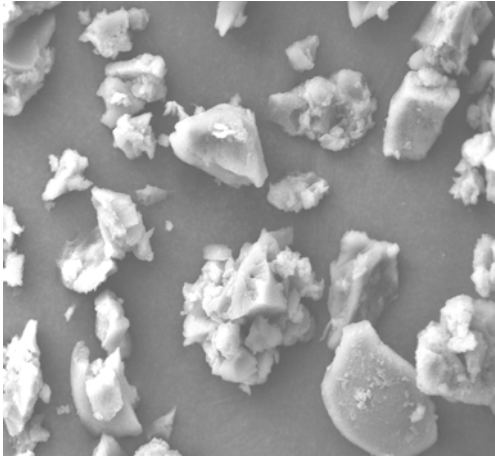


(i)

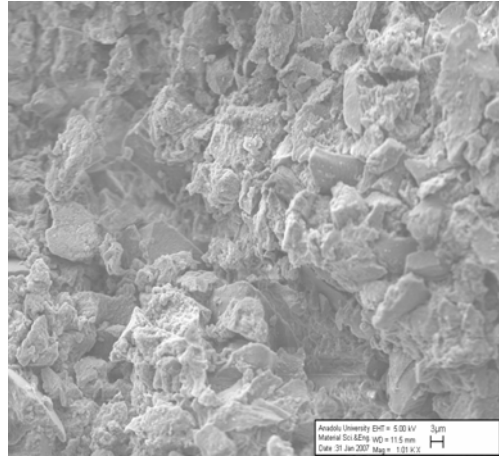


(ii)

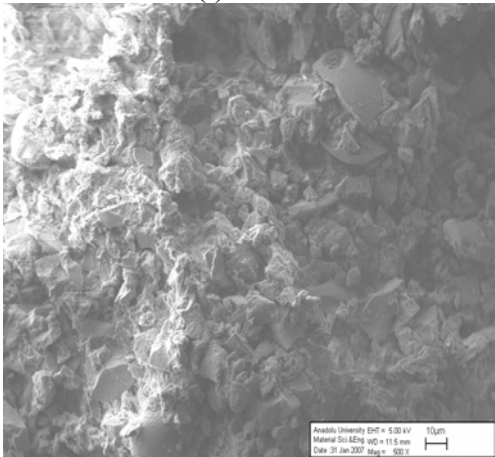
b)



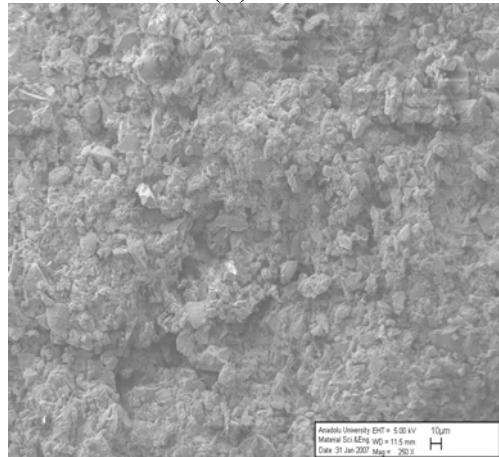
(i)



(ii)

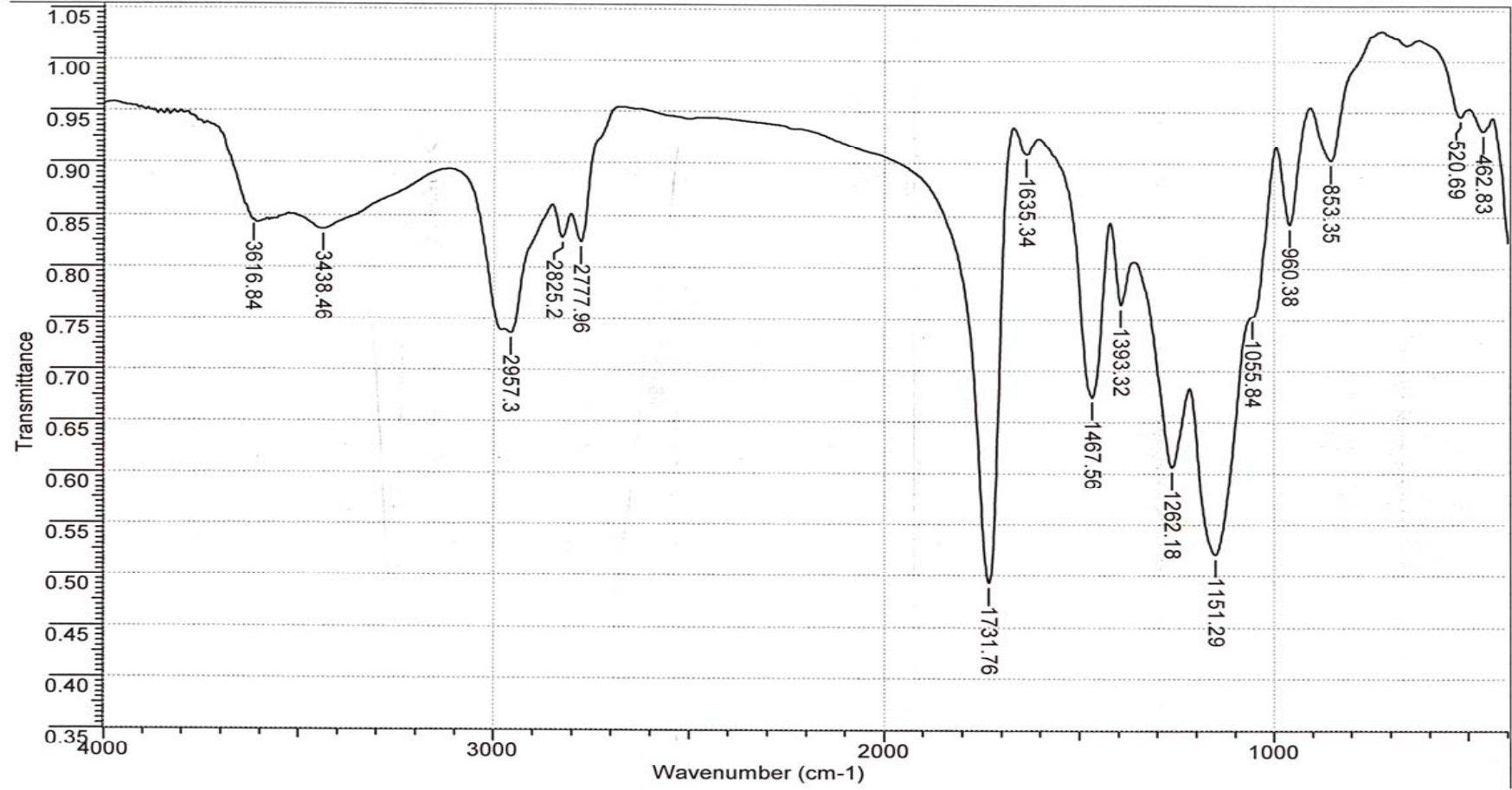


(iii)



(iv)

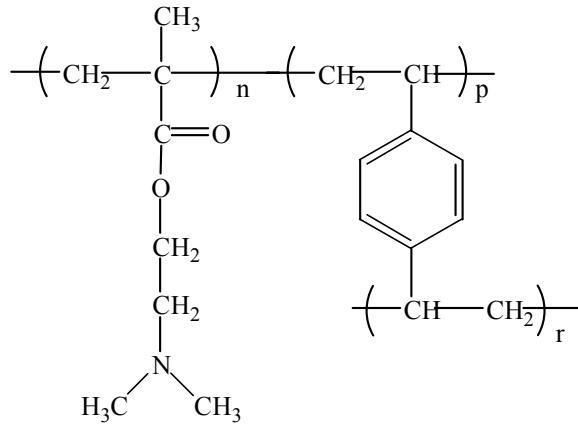
Şekil 3.3. *p*-DMA-EDMA polimerinin a)ışık mikroskobu ile i) 1000 kez ve ii) 400 kez büyütülmüş fotoğrafları (Cetveldeki her bir çizgi arası 10  $\mu$ m'ye denk gelmektedir.), b) SEM ile i ve ii)1000 kez, iii)500 kez ve iv)250 kez büyütülmüş görüntüleri



Şekil 3.4. *p*-DMA-EDMA polimerinin FTIR spektrumu

### 3.1.1.2. *p*-DMA-DVB'nin sentezi

*p*-DMA-DVB polimeri, 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA) ile çapraz bağlayıcı DVB'nin benzende çözelti polimerizasyonu tekniği kullanılarak AIBN başlatıcısı ile 75 °C'de 2 saat süreyle polimerleştirilmesi ile elde edilmiştir. Bu polimerin kimyasal yapısı Şekil 3.5'de verilmiştir. *p*-DMA-DVB'nin azot elementel analizi polimerin % 6,02 azot içerdiğini göstermiştir. Bu değer yardımıyla yapılan hesaplamalar, *p*-DMA-DVB'nin yapısında molce % 63 mol DMA'dan ve % 37 DVB'den gelen yapılar olduğunu göstermiştir. BET analizi (Brunauer Emmett Teller) sonucu bu polimerin yüzey alanının 10,96 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur.

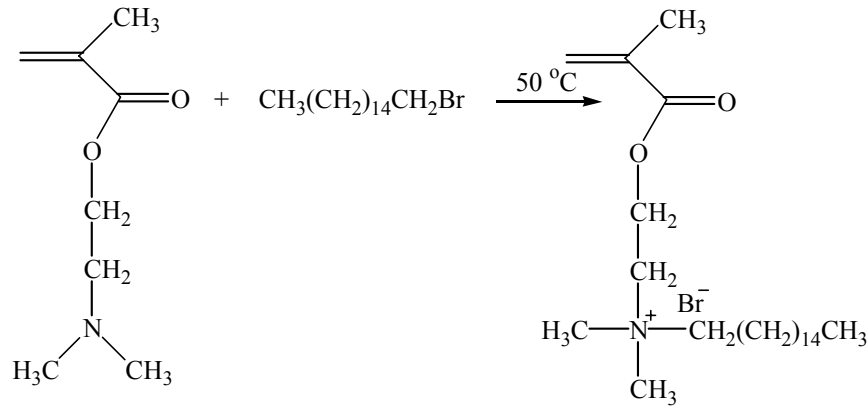


Şekil 3.5. *p*-DMA-DVB polimerinin kimyasal yapısı

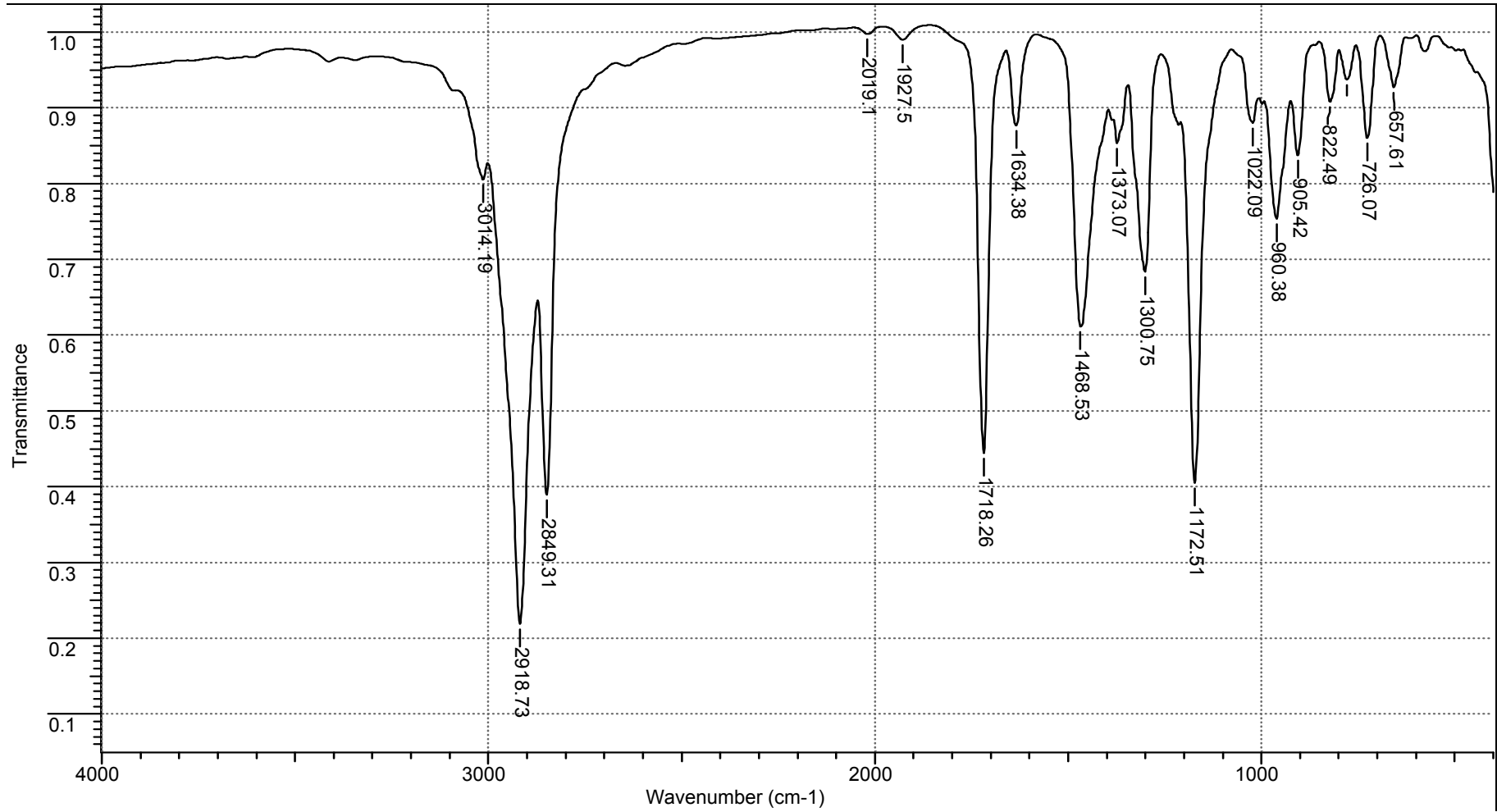
### 3.1.1.3. *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4'ün sentezi

*p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 polimerini hazırlamak için ilk önce DMA-C<sub>16</sub>'nın sentezi gerekmiştir. Monomer sentezi, literatüre uygun olarak (Hamid ve Sherrington 1987), 2-dimetilaminoetil metakrilatın 1-bromoheptadekan ile 50 °C'deki reaksiyonundan gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Bu monomerin saflaştırıldıktan sonra yapılan elementel analizinde sonuçların teorik değer ile uyumlu olduğu görülmüştür (%N:3,12, %C:62,13, %H:10,66; teorik %N:3,03 %C:62,34, %H:10,39). Sentezlenen monomerin FTIR spektrumu Şekil 3.7'de verilmiştir.

DMA-C<sub>16</sub>'nın FTIR spektrumu incelendiğinde ester yapısına ait C=O gerilmesi 1718 cm<sup>-1</sup>'de, C-O-C bağına ilişkin asimetrik ve simetrik gerilmeler ise sırasıyla 1300 cm<sup>-1</sup> ve 1172 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 2918 cm<sup>-1</sup> ve 2849 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 726 cm<sup>-1</sup>'deki bant ise kuaternerleşme ile ortaya çıkmış olan ve -(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>- yapısını işaret eden C-H düzlem dışı eğilmelerini göstermektedir. 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMA) ve [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür (DMA-C<sub>16</sub>) monomerlerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumları ise sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir. DMA'nın <sup>1</sup>H NMR spektrumunda pik *a* ve *b* CH<sub>2</sub>=C protonlarına, pik *c* =C-CH<sub>3</sub> protonlarına, pik *d* -OCH<sub>2</sub>- protonlarına, pik *e* -CH<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub> protonlarına ve pik *f* -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> protonlarına ait kimyasal kaymaları işaret etmektedir. DMA monomerindeki tersiyer amin konumlarının 1-bromohekzadekan ile kuaternerleşmesiyle birlikte *a* ve *b* piklerinin sırasıyla 5,7 ve 6,2 ppm'e, *c* pikinin 2,0 ppm'e, *d* pikinin 4,7 ppm'e, *e* pikinin 4,2 ppm'e ve *f* pikinin ise 3,5 ppm'e kaydığı görülmekle birlikte 3,6 ppm (2H), 1,3 ppm (28H) ve 0,9 ppm'de (3H) kuaternerleşmeye bağlı olarak yeni pikler ortaya çıkmıştır.

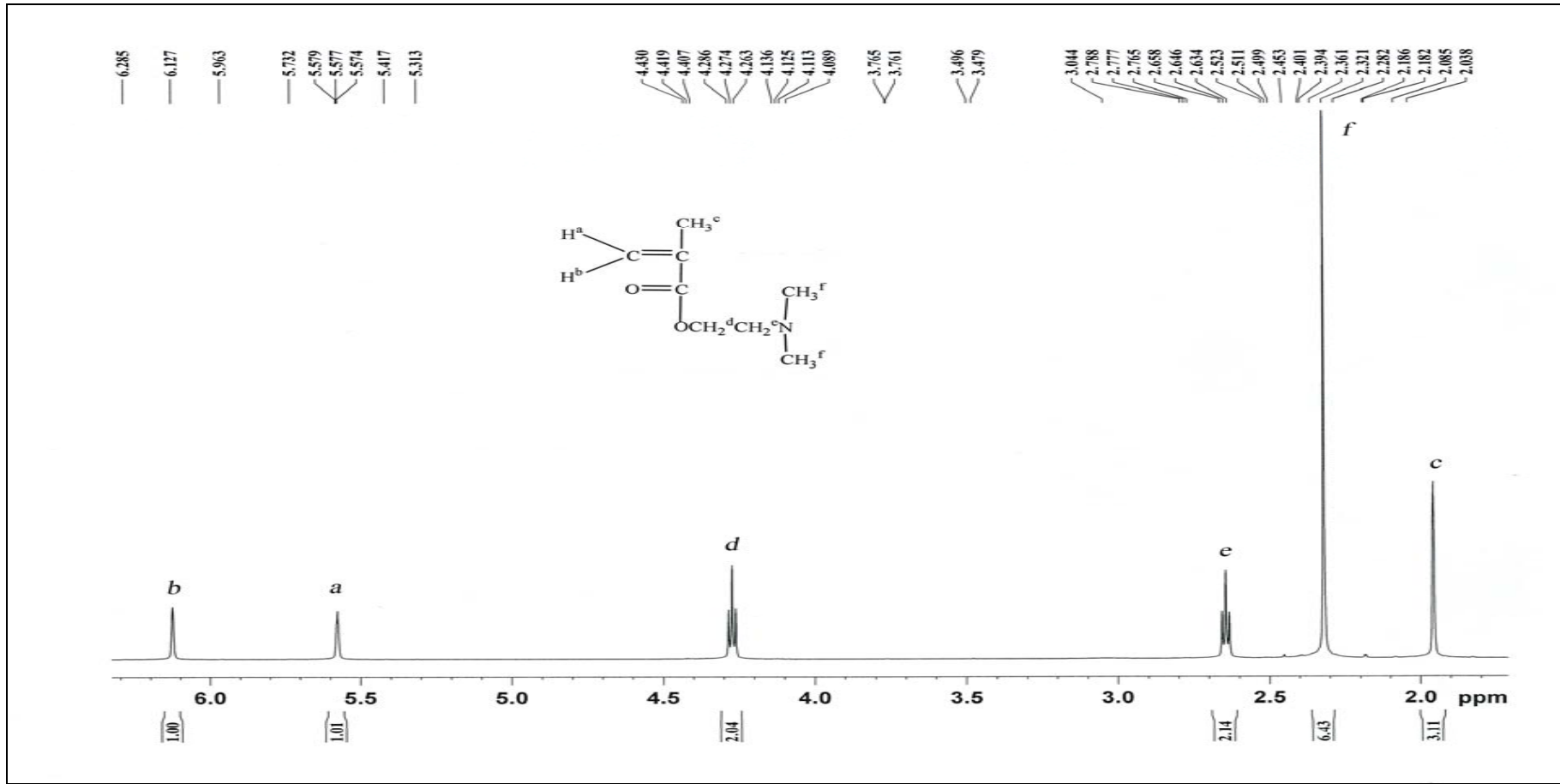


Şekil 3.6. 2-Dimetilaminoetil metakrilatın 1-bromohekzadekan ile reaksiyonundan [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür monomerinin eldesi

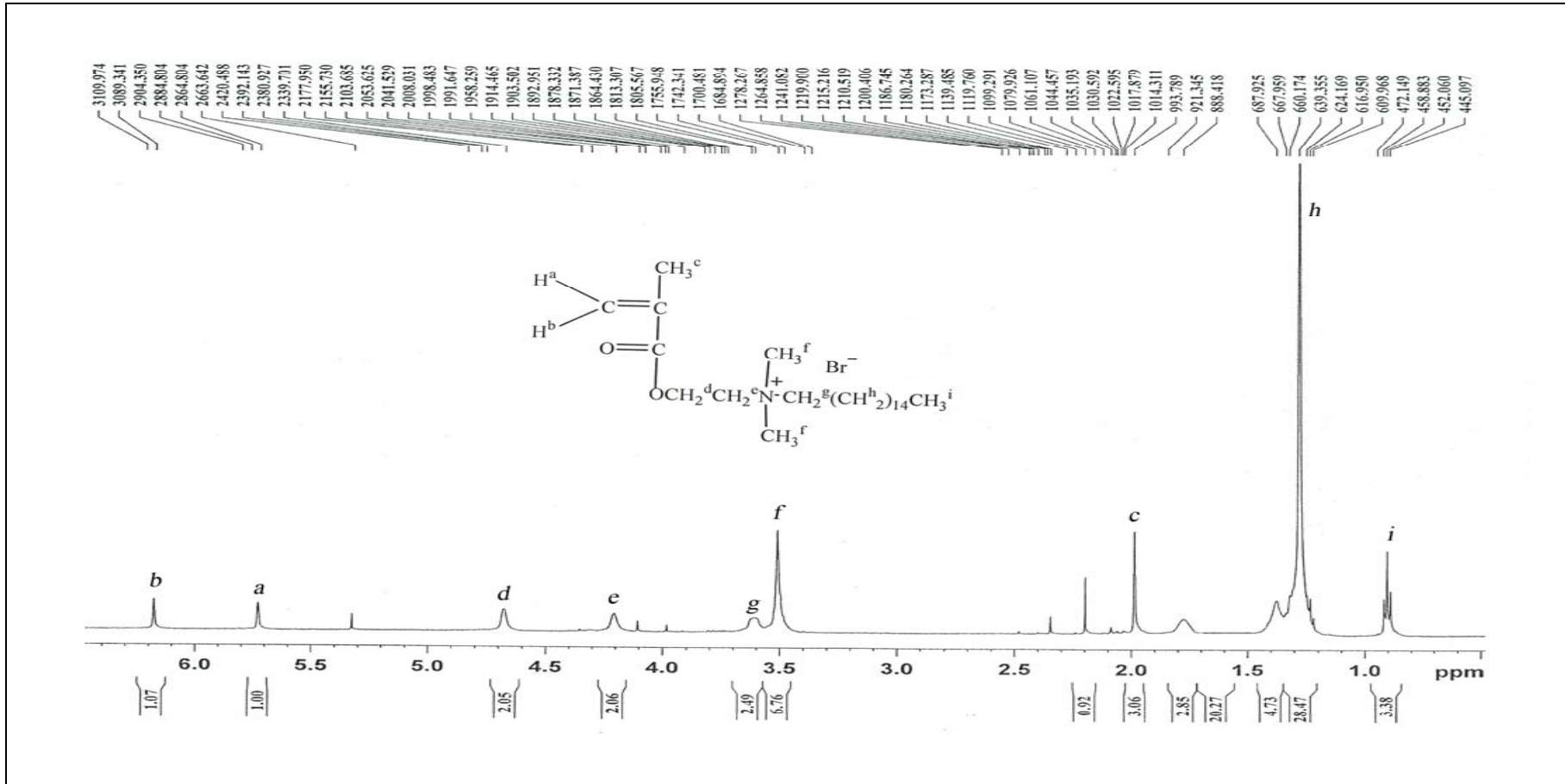


Şekil 3.7. [2-(Metakriloloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür (DMA-C<sub>16</sub>) monomerinin FTIR spektrumu



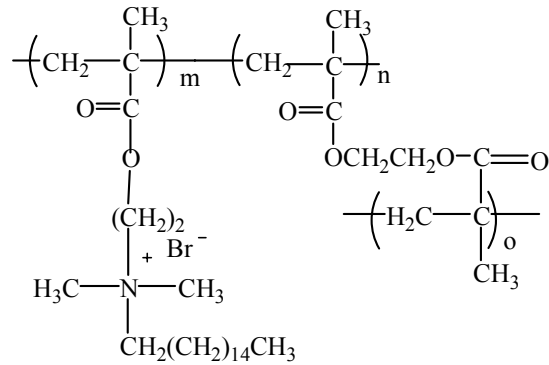


Şekil 3.8. 2-Dimetilaminoetil metakrilat (DMA) monomerinin  $^1H$  NMR spektrumu

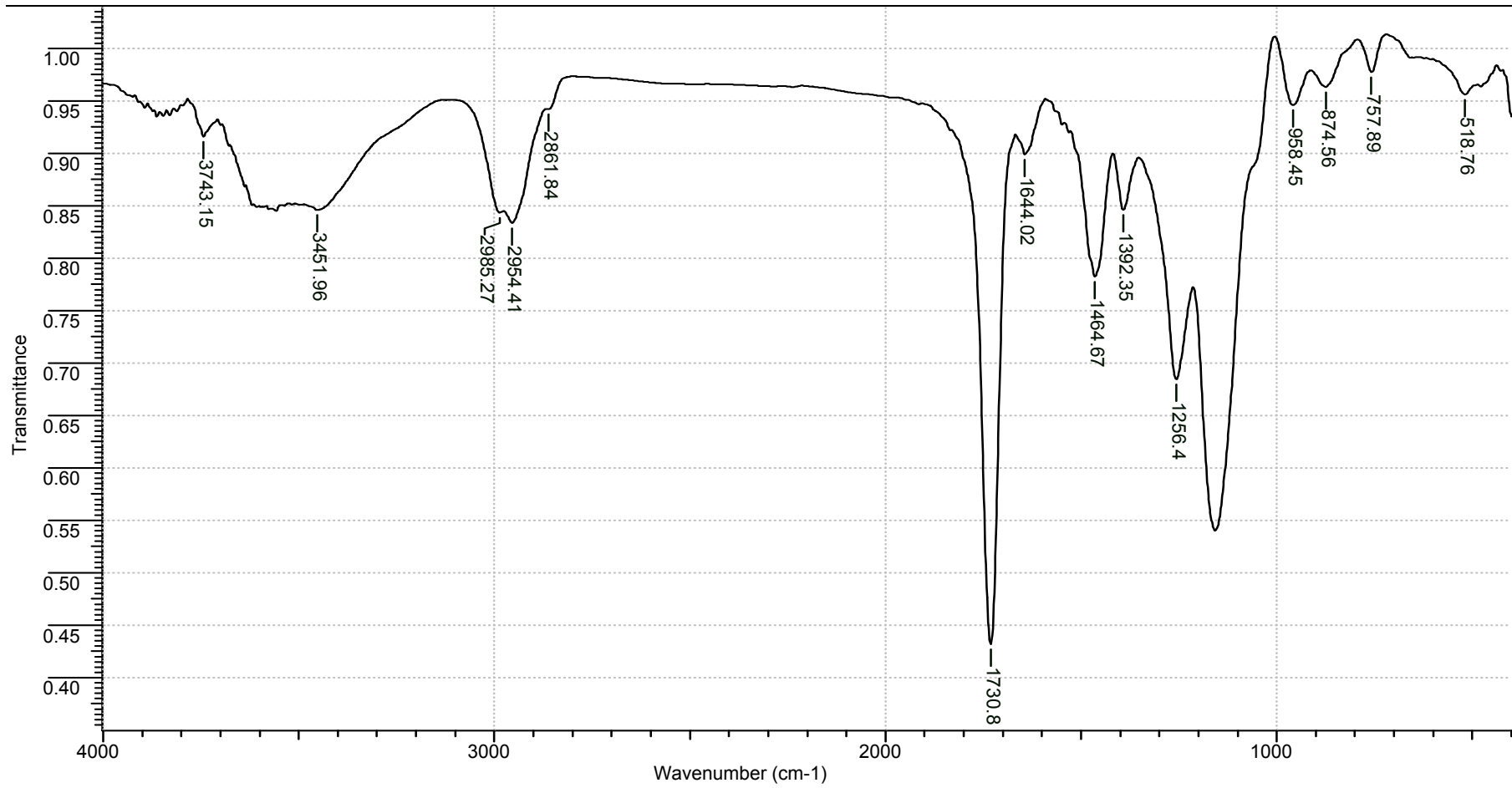


Şekil 3.9. [2-(Metakrililoiksi)etil]dimetilheksadesilamonyum bromür (DMA-C<sub>16</sub>) monomerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

*p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 polimeri (Şekil 3.10), DMA-C<sub>16</sub> monomerinden süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile stabilizör olarak poli(vinil alkol) içeren sulu çözeltide ve azot atmosferi altında stokiometrik olarak eşit mol sayıda DMA-C<sub>16</sub> ve EDMA monomerlerinin AIBN başlatıcısı varlığında polimerleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda gözenek yapıcı olarak toluen kullanılmıştır. Bu polimerin azot elementel analiz verisi kullanılarak yapılan hesap sonucunda monomerlerin polimer kompozisyonunda eşit oranda yer almadığı görülmüş ve *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4'ün yapısında % 78 EDMA ve % 22 DMA-C<sub>16</sub> monomerinin bulunduğu belirlenmiştir. BET analizi sonucu bu polimerin yüzey alanının 359,01 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur. *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 polimerinin FTIR spektrumu Şekil 3.11'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde ester yapısına ait C=O gerilmesi, çapraz bağlayıcının da etkisiyle DMA-C<sub>16</sub> monomerindeki C=O gerilmesine kıyasla daha şiddetli olacak şekilde 1730 cm<sup>-1</sup>'de, C-O-C bağına ilişkin asimetrik ve simetrik gerilmeler ise sırasıyla 1256 cm<sup>-1</sup> ve 1152 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. 2985 cm<sup>-1</sup>-2861 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri görülmektedir. 757 cm<sup>-1</sup>'deki bant ise kuaternize amonyum yapısına bağlı 16 karbon atomu içeren alkil zincirindeki C-H düzlem dışı eğilmelerini göstermektedir.



Şekil 3.10. EDMA ile çapraz bağlanmış poli[2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür'ün kimyasal yapısı



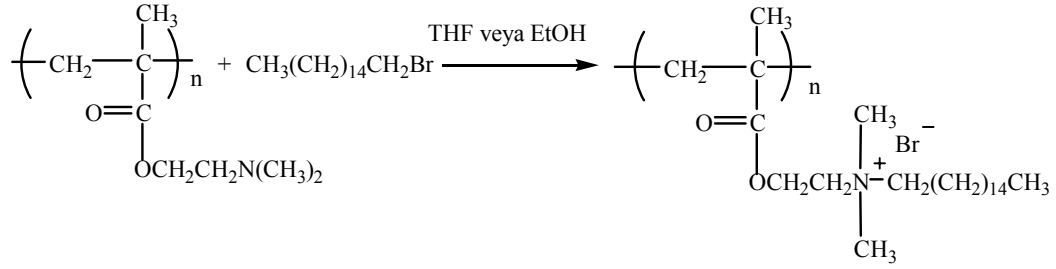
Şekil 3.11. *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 polimerinin FTIR spektrumu

### 3.1.1.4. *p*-S-C<sub>16</sub>-5 ve *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6'nın sentezi

*p*-S-C<sub>16</sub>-5 ve *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6 polimerleri ve bu polimerlerin hazırlanmasında kullanılan fonksiyonel monomerler **96** ve **97**'nin sentezi Yard. Doç. Dr. Hüseyin Berber tarafından gerçekleştirilmiştir. Her iki polimer desteğinin eldesi reaksiyonunda eşit mol sayıda fonksiyonel monomer ve çapraz bağlayıcı EDMA kullanılmasına rağmen, azot elementel analiz sonuçlarından *p*-S-C<sub>16</sub>-5'in molce % 89 EDMA ve % 11 **96** kalıntısı ve *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6'nın molce % 62 EDMA ve % 38 **97** kalıntısı içerdiği belirlenmiştir. BET analizi sonucu *p*-S-C<sub>16</sub>-5 ve *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6 polimerlerinin yüzey alanları sırasıyla 21,54 m<sup>2</sup>/g ve 166,61 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur.

### 3.1.1.5. *p*-DMA-EDMA ve *p*-DMA-DVB'deki tersiyer amin gruplarının kuaternizasyonu

Sentezlenen *p*-DMA-EDMA ve *p*-DMA-DVB polimerlerindeki tersiyer amin grupları, 1-bromohekzadekan ile post-polimerizasyon reaksiyonu ile kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmüştür (Şekil 3.12). Böylece bu polimerler, anyon değiştirme özelliği kazanmalarının yanında yapılarında hekzadesil grubuna da sahip olmuşlardır. *p*-DMA-EDMA'nın kuaternerleştirilmesinde iki farklı yöntem kullanılmıştır. Reaksiyonların birinde reaksiyon ortamı olarak etanol diğerinde ise THF kullanılmıştır. *p*-DMA-EDMA'nın 50 °C'deki etanolde dağıtıldığı ve 1 gün süreyle 1-bromohekzadekan ile reaksiyona sokulduğu koşullardaki tersiyer amin gruplarının kuaternizasyon yüzdesi ise % 50 olup, bu değer elde edilen polimerin (*p*-DMA-C<sub>16</sub>-1) her bir mol tekrarlayan biriminde molce % 22 kuaterner amonyum grubu içerdiğini göstermektedir. *p*-DMA-EDMA'nın reflüks halindeki THF'de dağıtıldığı ve 3 gün süreyle 1-bromohekzadekan ile reaksiyona sokulduğu koşullardaki tersiyer amin gruplarının kuaternizasyon yüzdesi %36 olmuştur. Bu değer, oluşan polimerin (*p*-DMA-C<sub>16</sub>-2) her bir mol tekrarlayan biriminde molce % 16 kuaterner amonyum grubu içerdiğini göstermektedir.



Şekil 3.12. Poli(2-dimetilaminoetil metakrilat)'ın 1-bromoheksadekan ile reaksiyonu ile *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1 ve *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2 yapılarının eldesi

*p*-DMA-DVB polimerindeki tersiyer amin gruplarının kuaternizasyon reaksiyonu, *p*-DMA-DVB'nin daha iyi şişeceği göz önüne alınarak benzende yürütülmüştür. Benzende süspansiyon edilen *p*-DMA-DVB'nin üzerine 1-bromoheksadekan ilave edilmiş, karışım 70 °C'deki su banyosunda 40 saat karıştırıldıktan sonra süzülüş ve geriye kalan katı polimer sırasıyla benzen ve dietil eter ile yıkanarak reaksiyona girmemiş 1-bromoheksadekan fazlalığı uzaklaştırılmıştır. Elde edilen *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3'deki tersiyer amin gruplarının kuaternizasyon yüzdesi % 73 olmuştur. Bu değer, oluşan polimer *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3'ün her bir mol tekrarlayan biriminde molce % 46 kuaterner amonyum grubu içerdiğini göstermektedir.

### 3.1.1.6. Reçinelerin *o*-iodosobenzoat (İBA) iyonu bağlama kapasitelerinin belirlenmesi

Homojen olarak ve miselli ortamda oldukça etkin bir organofosfat ester hidroliz katalizörü olduğu bilinen *o*-iyodosobenzoat iyonu, katyonik yapıda hazırlanan reçinelere iyonik olarak bağlanmıştır. Bu şekilde oluşturulan organik yapının, su fazında bulunan organofosfat esterini polimer yüzeyine çekeceği ve polimer yüzeyine elektrostatik olarak bağlanmış olan *o*-iyodosobenzoat iyonu tarafından da, substrat ve katalizör derişimlerinin polimer yüzeyinde yüksek olması nedeni ile hidroliz reaksiyonunun etkin bir şekilde katalizleneceği düşünülmüştür.

Reçinelerin İBA bağlama (iyon değiştirme) kapasitelerini belirleyebilmek amacıyla her bir reçine, derişimi ve hacmi bilinen İBA çözeltisi ile oda sıcaklığında 1 gün süreyle karıştırılmıştır. Bu işlem tamamlandıktan sonra karışım

adi süzgeç kağıdından süzölmüş, süzöntüdeki İBA miktarı, UV-Vis spektrofotometresi ile 280 nm'deki iodosobenzoat pikinin absorbansı ölçöldükten sonra bir İBA absorbans-miktar kalibrasyon grafiği kullanılarak bulunmuş ve başlangıç ve süzöntüdeki İBA derişimlerinden bulunan İBA miktarlarının farkından reçineye bağlanmış İBA miktarı belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Sentezlenen bu reçinelerin İBA bağlama kapasitelerinin gram reçine başına  $\mu\text{mol}$  düzeyinde olması beklenilmeyen bir sonuç olmuştur. Reçinelerdeki kuaterner amonyum gruplarının 46'da birinden 717'de birine kadar değişen değerlerde (Çizelge 3.2) İBA bağlandığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin reçinelerin "ıslanabilirlik" problemleri olduğu düşünölmektedir. Zira bu reçineler her ne kadar yüksek sayılabilecek miktarda kuaterner amonyum grubu içeriyorlarsa da üzerlerindeki *n*-hekzadesil grubu reçinelerin hidrofobikliğini çok arttırdığı ve bu nedenle de reçinelerdeki suyu sevmeyen karakterin daha da belirginleştiiği düşünölmektedir. Sonuçta bu reçinelerin hidrofobikliğine oranla İBA'nın oldukça hidrofilik kaldığı söylenebilir. Şüphesiz bu durum İBA'nın İBA/reçine sisteminde etkin bir katalizör olarak davranmasının beklenilmemesi veya ortama yüksek miktarda İBA bağlanmış reçine konması gerektiği sonucunu doğurmuştur.

Sentezlenen altı adet *n*-hekzadesil kuaterner amonyum grubu içeren reçinelerin tersiyer amin-kuaterner amonyum kompozisyonları, yinelenen birim mol kütleleri, gram polimer başına  $\text{N}^+$  mol sayısı ve İBA bağlama kapasiteleri Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Sentezlenen reçinelerin yapısal karakterlerine ilişkin bazı nitel ve nicel özellikler

Polimer kodu	NR <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> R <sub>4</sub>	M <sub>0</sub> <sup>a</sup>	N <sup>+</sup>	İBA bağlama kapasitesi	N <sup>+</sup> R <sub>4</sub> /İBA
	/mol %	/mol %	/gmol <sup>-1</sup>	/mek g <sup>-1</sup> reçine	/μmol İBA g <sup>-1</sup> polimer	
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -1	22	22	246	0,89	1,71	520
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -2	28	16	229	0,70	7,08	100
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -3	17	46	287	1,60	6,60	242
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4	-	22	256	0,86	18,7	46
<i>p</i> -S-C <sub>16</sub> -5	-	11	223	0,49	1,64	300
<i>p</i> -VBC-C <sub>16</sub> -6	-	38	283	1,34	1,87	717

<sup>a</sup>Yinelenen birimin mol kütlesi.

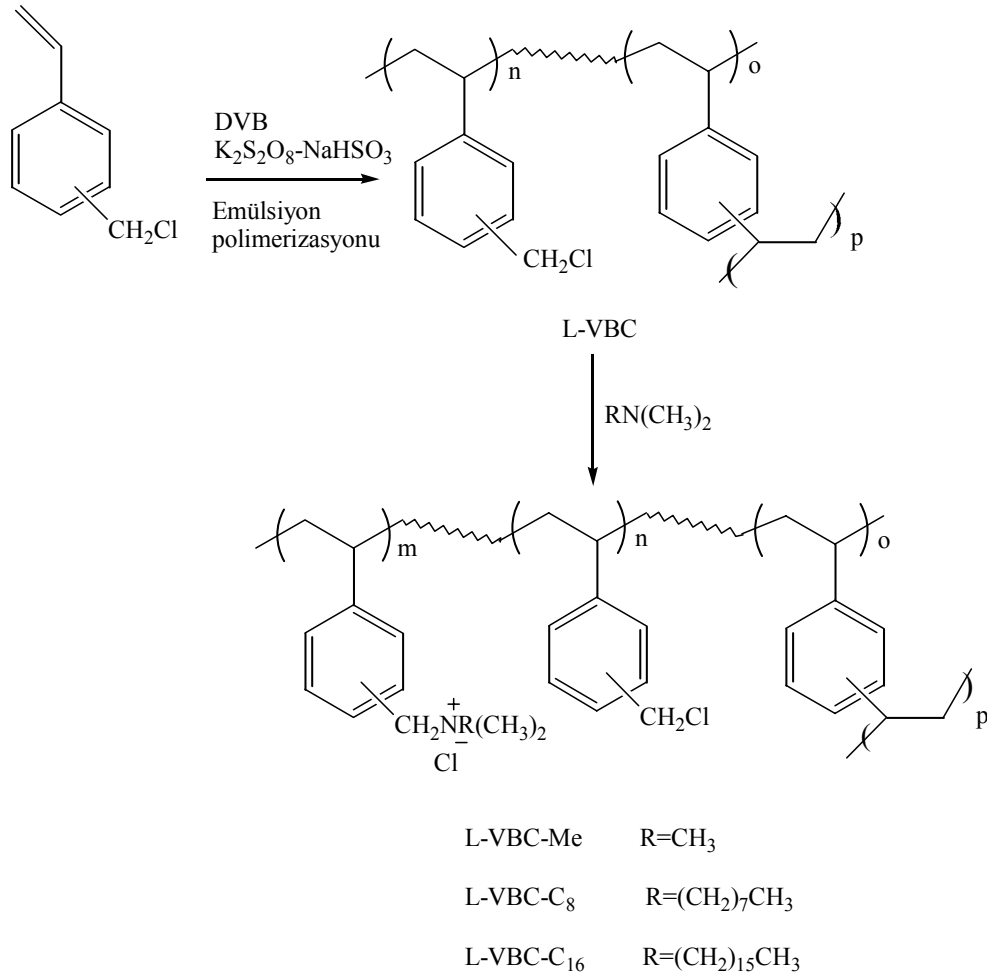


### 3.1.2. Elektrostatik olarak İBA bağlanabilecek latekslerin sentezi

Lateksler, boyutları 500 nm'den küçük genellikle 200 nm'nin altında olan polimerik partiküllerin suda dağılmış halde buldukları formdur. Lateksler emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenirler. Lateks partikülleri nm ölçekli boyutlarda bulunmaları nedeniyle devamlı faz suda Brownian hareketleri yapmakta ve çökmemektedirler. Çökme, ancak bu partiküllerin zamanla bir araya gelip topaklaşarak daha büyük partiküller oluşturması ve büyük partiküllerin yerçekimi kuvvetine karşı koyamamaları nedeniyle gerçekleşir. Lateksler, partiküllerinin bir araya gelmelerini engellemek için genellikle partiküllerinin üzerlerinde pozitif veya negatif yüke sahip olacak şekilde sentezlenirler ve bu şekilde aynı yüke sahip partiküllerin devamlı fazda birbirilerini elektrostatik olarak itmeleri (topaklaşmaması) sağlanır. Lateks partikülleri üzerindeki yük emülsiyon polimerizasyonu tekniğinde kullanılan yüzey aktif maddenin partiküller üzerine adsorpsiyonu ile oluşturulabildiği gibi, polimerizasyonda yüzey aktif madde özellikli monomerler kullanılarak veya bir post polimerizasyon reaksiyonuyla polimerdeki uygun nötral fonksiyonel grup yüklü bir yapıya dönüştürülerek de sağlanabilir. Özellikle post polimerizasyon yöntemi ile, emülsiyon polimerizasyonunda kütlece monomerin % 5'inden daha az kullanılan yüzey aktif maddenin partiküllerde yarattığı yüke kıyasla çok daha yüksek yük yoğunluğu sağlanır. Ayrıca lateks partiküllerinin topaklaşmaması partikül yüzeyinde sterik engelleme yapabilecek gruplar bulundurulması ile de sağlanabilir.

Bu çalışmada anyonik İBA'nın elektrostatik olarak bağlanabileceği kuaterner amonyum grup fonksiyonelliğine sahip 4 adet lateks (koloidal anyon değiştirme reçinesi) hazırlanmıştır. Bu latekslerden üçü, vinilbenzil klorür-divinilbenzen monomerlerinden sentezlenmiş lateks'deki (L-VBC) benzilkloro konumlarının, trimetilamin, *N,N*-dimetiloktilamin ve *N,N*-dimetilhekzadesilamin kullanılarak post polimerizasyon reaksiyonları ile kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmesiyle hazırlanmıştır (Şekil 3.13). Dördüncü lateks (L-S-DMA-C<sub>16</sub>) ise stirenin yüzey aktif madde özellikli monomer [2-(metakriloiloksi)etil]-dimetilhekzadesilamonyum bromür ile emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde

edilmiştir. Bu sentezde de bir polielektrolit elde etmemek için ortama çapraz bağlayıcı DVB ilave edilmiştir. Sentezlenen VBC-DVB lateksi (L-VBC) ile L-S-DMA-C<sub>16</sub> lateksinin monomer bileşimleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Koloidal anyon değiştirme reçinelerinin hazırlanışının şematik gösterimi

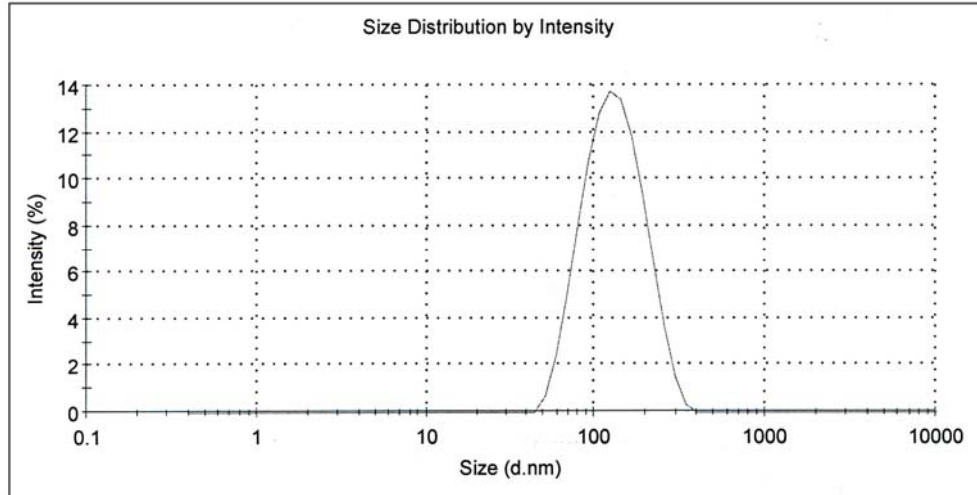
Çizelge 3.3. L-VBC ve L-S-DMA-C<sub>16</sub> latekslerinin mol %’si olarak monomer bileşimleri

	Monomer bileşimi/mol %				
	VBC	Stiren	DMA-C <sub>16</sub>	DVB	EVB
L-VBC	93,7	-	-	5,0	1,3
L-S-DMA-C <sub>16</sub>	-	96,7	2,0	1,0	0,3

Çizelge 3.4’de, L-VBC lateksi ile bu lateksin 3 farklı alkildimetilamin ile ( $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$  burada  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$  ve  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ ) reaksiyonu sonucu oluşan kuaterner amonyum grubu içeren latekslerin (L-VBC-Me, L-VBC- $\text{C}_8$  ve L-VBC- $\text{C}_{16}$ ) ve L-S-DMA- $\text{C}_{16}$  lateksinin mililitresindeki katı polimer miktarı, anyon değiştirme kapasiteleri (kuaterner amonyum grup eşdeğer kütle sayısı ve mol %’si) ve Şekil 3.14’de L-VBC- $\text{C}_8$  lateksi için örneği gösterilen boyut dağılım grafiklerinden bulunan hidrodinamik çapları verilmiştir.

Çizelge 3.4. L-VBC ve organofosfat model bileşiklerine karşı katalitik etkinlikleri test edilen diğer latekslerine ait bazı nicelikler

Lateks kodu	mg katı polimer /mL lateks	$\text{N}^+\text{R}_4$ /mek $\text{g}^{-1}$ polimer	Kuaternerleşen VBC/mol %	$\text{N}^+\text{R}_4$ /mol %	Hidrodinamik çap/nm
L-VBC	58,5	-	-	-	91
L-VBC-Me	56,8	3,68	76	71	99
L-VBC- $\text{C}_8$	9,6	2,15	52	49	119
L-VBC- $\text{C}_{16}$	8,3	1,22	29	27	230
L-S-DMA- $\text{C}_{16}$	30,5	0,11	-	1,6	117



Şekil 3.14. L-VBC- $\text{C}_8$  lateksinin zetametredeki boyut dağılımının şematik gösterimi

Lateks polimer zincirindeki VBC monomer kalıntısının kuaternerleşme oranı beklenildiği gibi kullanılan alkil dimetil sübstitüentli tersiyer aminin alkil grubunun uzunluğu arttıkça azalmıştır. L-S-DMA-C<sub>16</sub> lateksinde yüzey aktif madde olarak kullanılan ve yapıya *n*-hekzadesilli kuaterner amonyum grubunu veren DMA-C<sub>16</sub> monomeri ortama mol yüzdesi olarak % 2,0 konulduğundan bu lateksdeki gram başına olan kuaterner amonyum grubu sayısı diğer üç latekse göre çok düşük olmuştur. Zetametre ile yapılan partikül boyutu ölçümleri sonucu latekslerdeki kuaterner gruplarda alkil grubu büyüdükçe latekslerin partikül boyutu artmıştır.

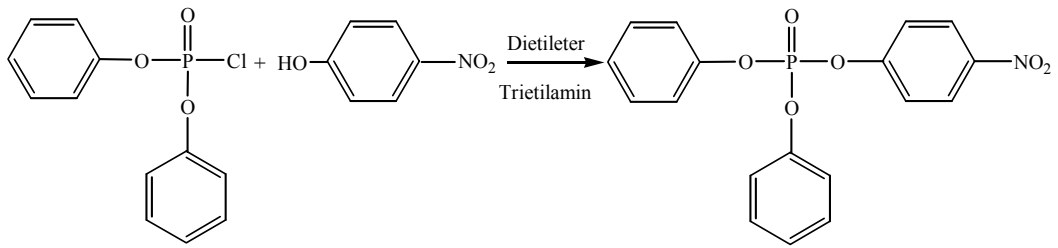
Kuaterner amonyum grubu içeren lateks sistemlerinin eldesi sırasında, farklı kuaternizasyon ajanlarının ve ortamlarının kullanılmasıyla hem polimerik zincirler üzerindeki yük yoğunluğunun farklı oranlarda gerçekleşmiş hem de polimerik zincirler üzerinde farklı alkil zinciri uzunluğuna sahip ve katalitik reaksiyonlar sırasında İBA'nın bağlanabileceği katyonik konumlar elde edilmiştir.

Katalitik amaçla kullanılan latekslerin hidroliz reaksiyonu koşullarındaki pH değerlerinde elektriksel kararlılıklarını gözlemlemek amacıyla zeta potansiyelleri ölçülmüştür. pH 7 ile 9 arasında yapılan ölçümlerde zeta potansiyeli değerleri L-VBC-Me için 33,6-35,6 mV, L-VBC-C<sub>8</sub> için 37,0-37,1, L-VBC-C<sub>16</sub> için 38,3-38,6 mV ve L-S-DMA-C<sub>16</sub> için ise 40,0-41,4 mV arasında değişmiştir. Bu nedenle hidroliz reaksiyonu koşullarında latekslerin elektriksel olarak kararlı oldukları ve partiküllerdeki yük yoğunluğunun pH değişiminden pek etkilenmediği yani kuaterner yapının korunduğu belirlenmiştir.

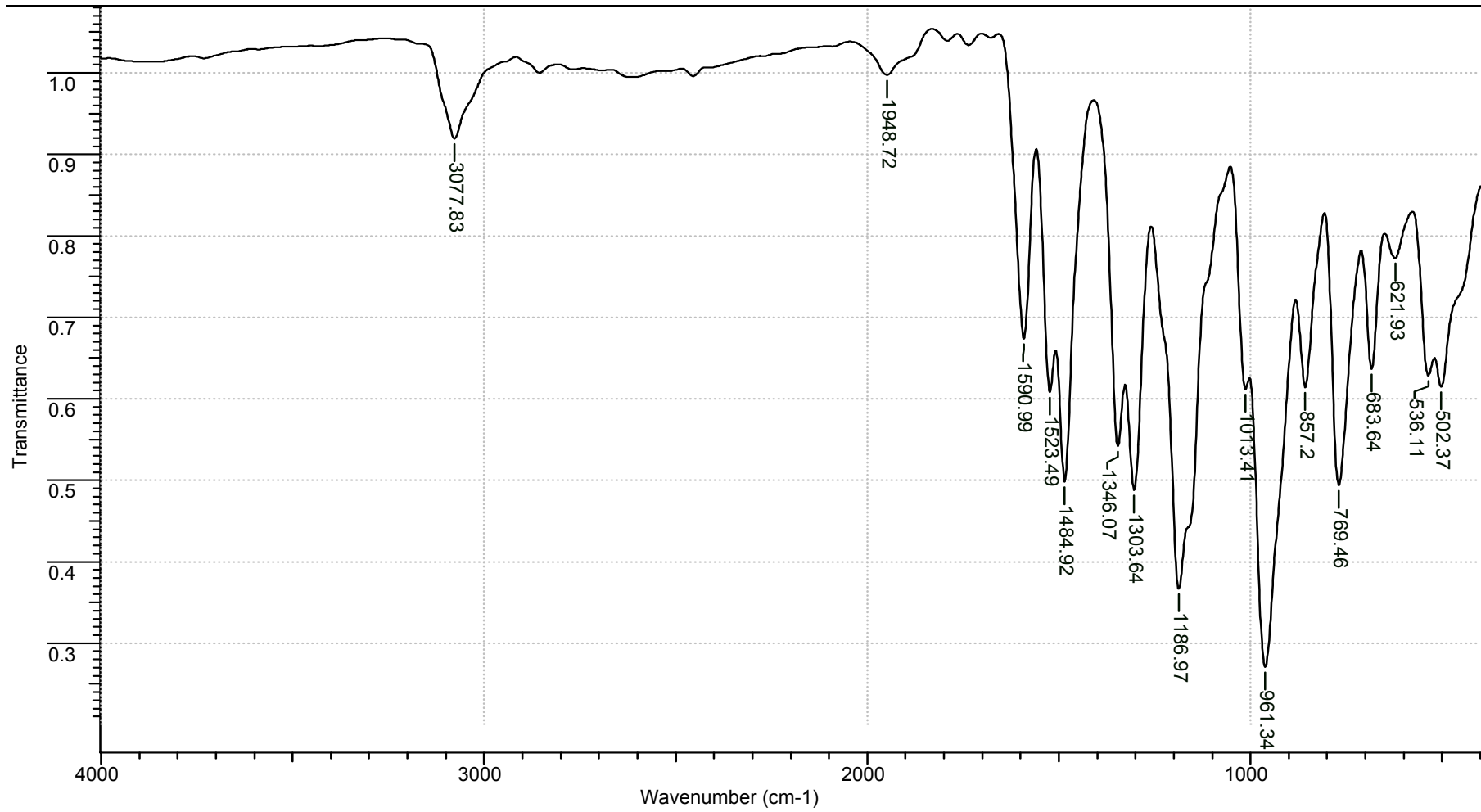
### 3.2. *p*-Nitrofenil Difenil Fosfat (PNPDPP) Sentezi

*p*-Nitrofenil difenil fosfat literatürde verilmiş yöntemle göre sentezlenmiştir (Tafesse 1998). PNPDPP, difenilfosforil klorür ve *p*-nitrofenol'ün dietileterde çözüldükten sonra üzerine trietilamin ilavesiyle meydana gelen ve ürünler ile reaksiyona girmemiş reaktanlardan oluşan karışımdan, süzme, ekstraksiyon ve yeniden kristallendirme gibi yöntemler ile saflaştırılmıştır. Beyaz renkli bir kristal olan PNPDPP'nin erime noktası literatürde (Menger ve ark. 1987) verildiği gibi 49-51 °C aralığında tespit edilmiştir. Sentezi şematik olarak Şekil 3.15'de verilen

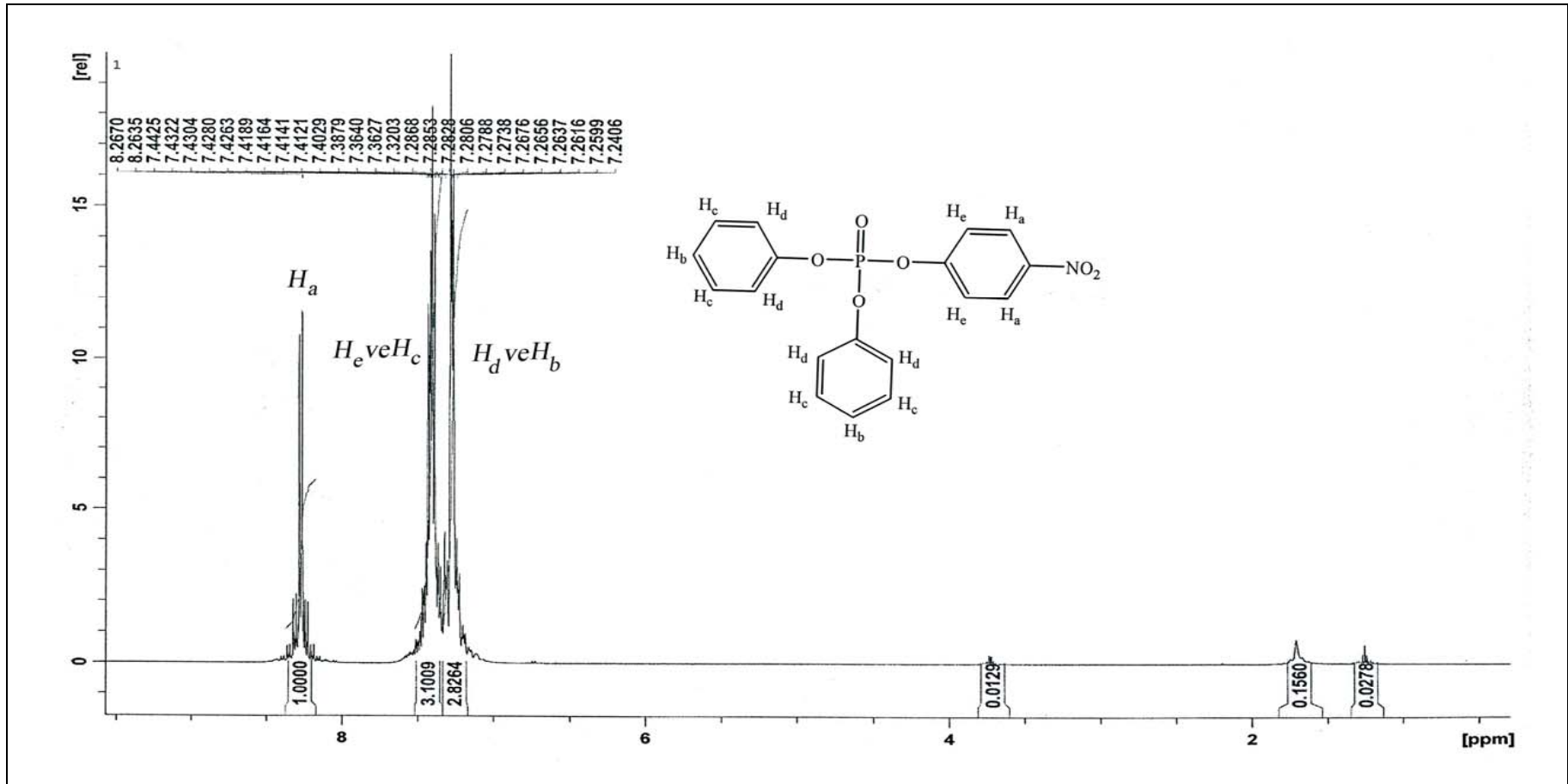
PNPDPP için elementel analiz sonuçları teorik değerlerle uyumlu bulunmuştur. PNPDP'nin FTIR ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumu sırasıyla Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde  $3077\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilmelerine,  $1591\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C gerilmelerine,  $1523\text{ cm}^{-1}$  ve  $1303\text{ cm}^{-1}$ 'de sırasıyla asimetrik ve simetrik  $-\text{NO}_2$  gerilmelerine,  $1186\text{ cm}^{-1}$ 'de P=O gerilmesine ve  $961\text{ cm}^{-1}$ 'de P-O gerilmelerine ait bantlar gözlenmiştir.  $857\text{ cm}^{-1}$ - $683\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise aromatik halkadaki düzlem dışı C-H eğilmelerine işaret etmektedir.



Şekil 3.15. PNPDP sentezi



Şekil 3.16. PNPDP'nin FTIR spektrumu



Şekil 3.17. PNPDP'nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

### 3.3. *o*-İyodosobenzoat (İBA) ile Paraokson (PO) ve *p*-Nitrofenil Difenil Fosfatın (PNPDPP) Hidrolizi

#### 3.3.1. *o*-İyodosobenzoat (İBA) ile katalizlenen organofosfat hidrolizinin kinetiği

*o*-İyodosobenzoat (İBA), fosfotriesterler, tiyofosfatlar, fosforidatlar ve fosfonotiyoatlar gibi kimyasal silah ajanlarının ve paraokson veya paration gibi fosfat veya tiyofosfat pestisitlerin hidroliz reaksiyonlarında iyi bir nükleofil olarak davranmaktadır (Moss ve ark. 2002). Bu reaksiyonlarda substratın aşırısının kullanımı durumunda substrat için katalitik döngü (*turnover*) gerçekleşmekte ve bu nedenle İBA sözkonusu substratların hidroliz reaksiyonlarında katalizör olarak davranmaktadır.

Herhangi bir organofosfatın (OP) hidrolizinin bazik ortamda yavaş da olsa OH<sup>-</sup> iyonu ile gerçekleştiği ve katalizör İBA varlığında ise hidroliz hızının arttığı bilinmektedir. Bu durumda paraokson (PO) ve *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP) yapısına benzer bir organofosfat (OP) için seyreltik sulu ve bazik ortamda hidroliz reaksiyonun kinetiğine ilişkin hız ifadesi şu şekilde verilebilir:

$$\text{Hız} = -\frac{d[\text{OP}]}{dt} = k_{\text{kat}} [\text{İBA}] [\text{OP}] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] [\text{OP}]$$

Burada;  $k_{\text{kat}}[\text{İBA}][\text{OP}]$  terimi, hidroliz ortamında İBA ile katalizlenmiş reaksiyon tarafından reaksiyon hızına yapılan katkıyı ve  $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{OP}]$  terimi ise İBA tarafından katalizlenmeyen reaksiyonun, yani OH<sup>-</sup> iyonu ile organofosfat arasında gerçekleşen ikinci-dereceden reaksiyonun hidroliz hızına katkısını ifade etmektedir. İBA derişiminin ve pH'ın sabit tutulduğu deneylerde, ilk terimdeki  $k_{\text{kat}}[\text{İBA}]$  ve ikinci terimdeki  $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$  değerleri sabit olacağından yukarıdaki bağıntı

$$\text{Hız} = -\frac{d[\text{OP}]}{dt} = (k_{\text{kat}} [\text{İBA}] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]) [\text{OP}]$$

$$\text{Hız} = -\frac{d[\text{OP}]}{dt} = k_{\text{gözlener}} [\text{OP}]$$



şeklinde integrali alınmamış birinci-dereceden bir hız denkleminde indirgenebilir. Bu denklemin integrali alındığında

$$\ln \frac{[OP]}{[OP]_0} = -k_{gözlenen} t$$

bağıntısı elde edilir. Burada  $k_{gözlenen} = k_{kat}[İBA] + k_{OH}[OH^-]$  dir. Sonuçta  $k_{gözlenen}$ , OP'nin hem İBA nükleofili hem de  $OH^-$  iyonu ile bunların sabit derişimlerinde gerçekleşen hidroliz reaksiyonları için toplam hız sabiti olup, hem İBA derişiminin hem de pH'ın fonksiyonudur. İBA derişiminin veya pH'ın sabit tutulduğu diğerinin ise değiştiği bir durumda  $k_{gözlenen} = k_{kat}[İBA] + k_{OH}[OH^-]$  fonksiyonu birinci dereceden bir denkleme yani bir doğru denklemine dönüşür. İBA derişiminin değiştiği, pH'ın sabit tutulduğu deneyler için İBA derişimlerine karşı o derişimlere karşılık gelen  $k_{gözlenen}$  değerleri bir grafikte işaretlenir ve elde edilen noktalar birleştirilirse bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğru denkleminin eğimi organofosfat hidrolizi için sabit pH'daki  $k_{kat}$  değerini verir ve birimi  $M^{-1}s^{-1}$ 'dir.

Bu çalışmada, pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da iyon değiştirme reçinelerine ve lateklere bağlanmış İBA'nın farklı İBA derişimlerinde PO veya PNPDP hidrolizi için  $k_{gözlenen}$  değerleri bulunmuş ve  $[İBA]-k_{gözlenen}$  grafiklerinden  $k_{kat}$  değerleri hesaplanmıştır. Ancak öncelikle PO'nun CTAB'li ortamda İBA ile hidrolizi de araştırılmıştır. Bunun nedeni hazırlanmış İBA/reçine ve İBA/lateks sistemlerinin aktivitesinin miselli ortamdaki İBA'nın aktivitesi ile kıyaslamak ve literatürde miselli ortamda İBA ile hidrolizi detaylı araştırılmamış PO'nun CTAB'li ortamda hidrolizini araştırmaktır.

### 3.3.2. Paraoksonun CTAB'li ortamda İBA ile ve iyon değiştirme reçineleri ve lateklere bağlanmış İBA ile hidrolizi

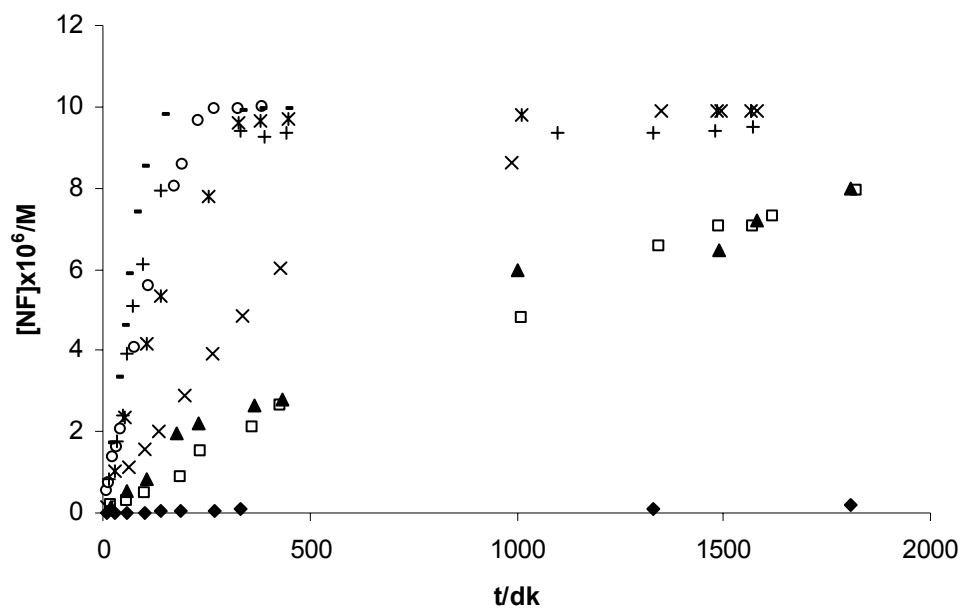
#### 3.3.2.1. İBA ile paraoksonun CTAB'li ortamda hidrolizi

CTAB ile oluşturulmuş miselik ortamda İBA'nın paraokson hidrolizindeki karşı katalitik aktivitesinin, İBA'nın ve paraoksonun (PO) derişimlerindeki değişime ve pH değişimine bağlılığı araştırılmıştır. Deneyler, pH 7,0, 8,0 ve 9,0 olmak üzere üç farklı pH değerinde Tris-HCl ile tamponlanmış reaksiyon koşullarında yürütölmüş, iyonik şiddet her deneyde NaCl ile ayarlanmıştır. Tüm reaksiyonlar son derişimleri veya değerleri şu şekilde olacak şekilde yürütölmüştür: 0,02 M Tris-HCl (pH 7,0, 8,0 ve 9,0),  $\mu=0,04$  (NaCl), [Paraokson]= $1,0 \times 10^{-5}$  ve  $5,0 \times 10^{-4}$  M (asetonitril çözeltilisi), [İBA]= $0,0-1,0 \times 10^{-3}$  M, [CTAB]= $0,0-2,0 \times 10^{-2}$  M, 25 °C, 5 mL toplam hacim, hacimce %0,5 asetonitril. Herbir reaksiyon ortamında bulunan asetonitril, paraoksonu çözünmüş olarak reaksiyon ortamına koyabilmek için hazırlanan çözeltilerden gelmektedir.

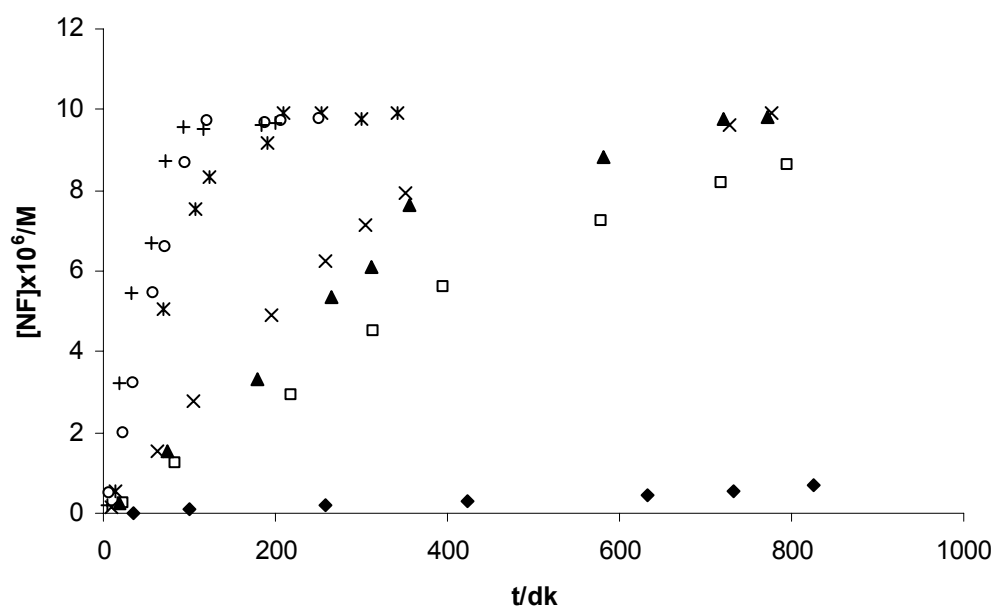
#### *PO'nun hidrolizinin İBA derişimine bağlılığı*

şekil 3.18a-c'de  $1,0 \times 10^{-2}$  M CTAB derişiminde ve üç farklı pH'da (7,0, 8,0 ve 9,0), paraoksonun hidroliz reaksiyonunda, farklı İBA derişimlerinde ürün olarak ağığa çıkan *p*-nitrofenol derişiminin zamana bağlılığı görölmektedir. Her üç grafikte de göröldüğü gibi İBA derişimi arttıka belli bir sürede oluşan *p*-nitrofenol miktarı artmaktadır. İBA'nın kullanılmadığı reaksiyonlarda ise oluşan *p*-nitrofenolün miktarı İBA'nın kullanıldığı reaksiyonlara göre çok çok düşük kalmaktadır. Her bir pH'da, farklı İBA derişimlerinde elde edilen *p*-nitrofenol-zaman verileri birinci-dereceden hız denklemine göre düzenlenip grafikleri çizildiğinde, bu düzenlenmiş verilerin bir doğru üzerine düştükleri görölmektedir (şekil 3.19a-c). Bu da sabit pH'da ve sabit İBA derişiminde paraokson hidroliz reaksiyonunun birinci-dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Bu grafiklerin eğimlerinden her bir reaksiyon için hesaplanan yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{gözlenen}$ ) Çizelge 3.5'de verilmiştir. Paraoksonun İBA ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden reaksiyon hız sabitinin ( $k_{gözlenen}$ ), dolayısıyla beklenildiği gibi hidroliz hızının, İBA derişimi ile

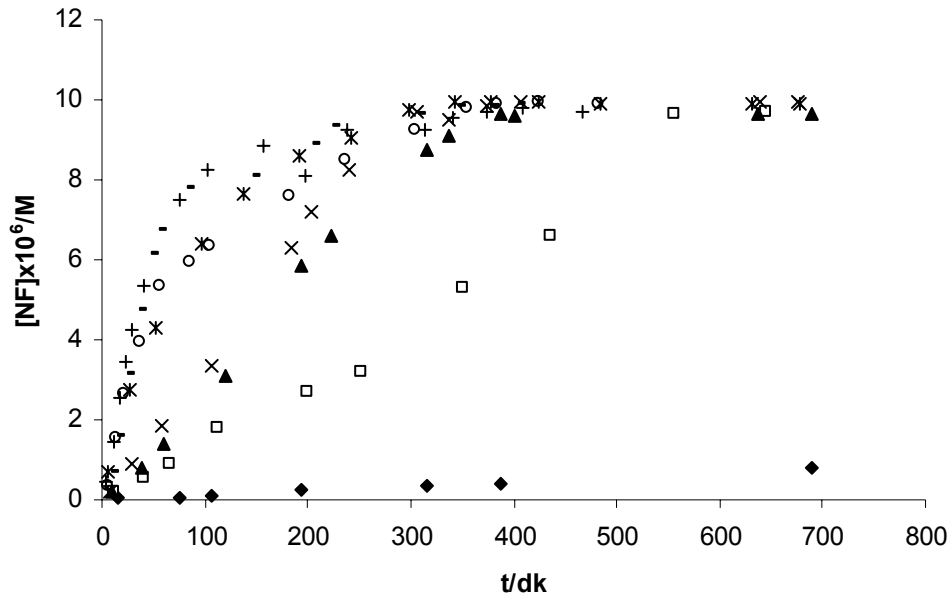
doğru orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir. İBA'nın PO'nun hidroliz reaksiyonunda 3 farklı pH arasında en etkin olduğu pH'ın 8,0 olduğu bulunmuştur. Örneğin 0,01 M CTAB ve  $8,0 \times 10^{-4}$  M İBA varlığında  $1,0 \times 10^{-5}$  M paraoksonun hidroliz reaksiyonuna ilişkin  $k_{\text{gözlener}}$  değerleri pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da sırasıyla  $20,83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $52,33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ve  $29,33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olarak değişmiştir (Çizelge 3.5). pH 9,0'daki düşüşün nedeni, bu pH'da,  $\text{OH}^-$  iyon derişiminin pH 8,0'a göre 10 kat artması nedeniyle, CTAB'daki kuarterner amonyum gruplarına bağlanmak için İBA ile yarışan  $\text{OH}^-$  iyon sayısındaki artmadır. Çizelge 3.5'de ayrıca PO'nun İBA ile katalizlenen reaksiyonlarının yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin, İBA içermeyen ortamda hidrolizi için elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerine oranları da ( $k_{\text{gözlener}}/k_0$ ) verilmiştir.



(a)

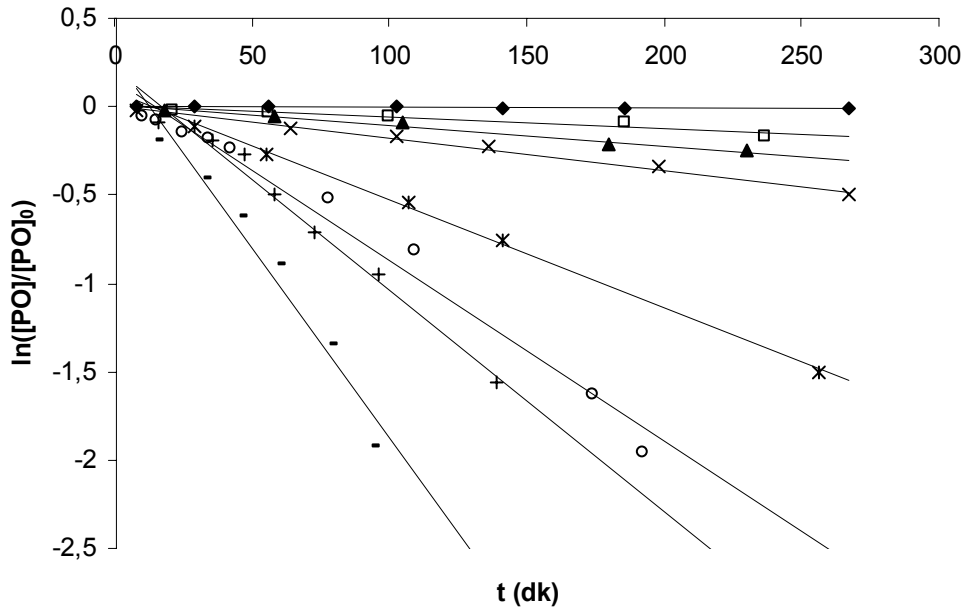


(b)

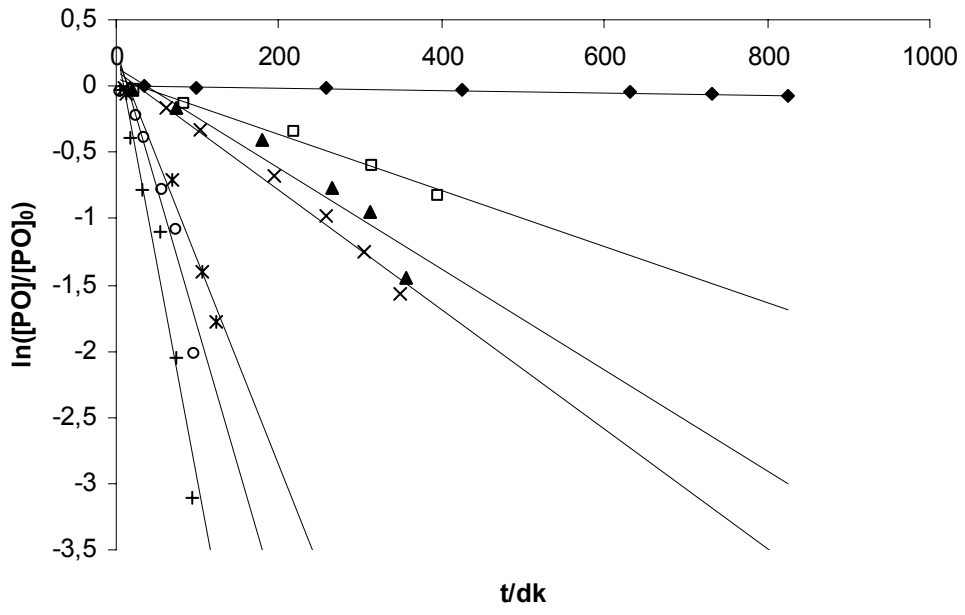


(c)

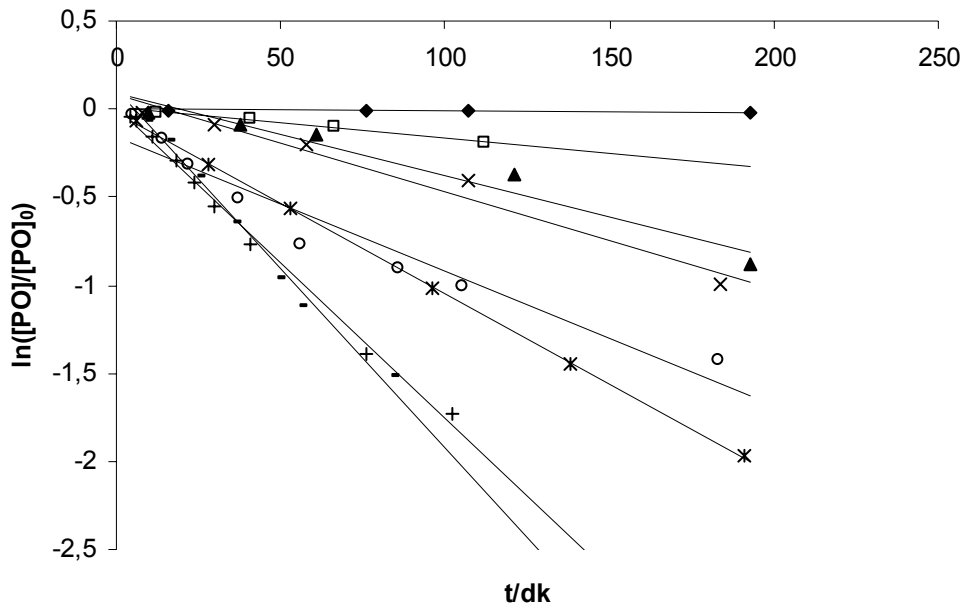
Şekil 3.18. Paraoksonun farklı İBA derişimlerinde ( $\blacklozenge$ :0,0 M;  $\square$ : $5,0 \times 10^{-5}$  M;  $\blacktriangle$ : $7,0 \times 10^{-5}$  M;  $\times$ : $1,0 \times 10^{-4}$  M;  $*$ : $3,0 \times 10^{-4}$  M;  $\circ$ : $5,0 \times 10^{-4}$  M;  $+$ : $8,0 \times 10^{-4}$  M;  $-$ : $1,0 \times 10^{-3}$  M) hidrolizi sonucu oluşan *p*-nitrofenol (NF) derişiminin zamana bağıllığı, a) pH 7,0, b) pH 8,0, c) pH 9,0. Reaksiyon koşulları: [CTAB]= $1,0 \times 10^{-2}$  M, [PO]=  $1,0 \times 10^{-5}$  M, [Tris-HCl]= $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]= $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim=5,0 mL



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.19. Paraoksonun farklı İBA derişimlerinde ( $\blacklozenge$ :0,0 M;  $\square$ : $5,0 \times 10^{-5}$  M;  $\blacktriangle$ : $7,0 \times 10^{-5}$  M;  $\times$ : $1,0 \times 10^{-4}$  M;  $*$ : $3,0 \times 10^{-4}$  M;  $\circ$ : $5,0 \times 10^{-4}$  M;  $+$ : $8,0 \times 10^{-4}$  M;  $-$ : $1,0 \times 10^{-3}$  M) hidroliz reaksiyonunun birinci-dereceden hız denkleminde göre grafikleri, a) pH 7,0, b) pH 8,0, c) pH 9,0. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.18 altlığı

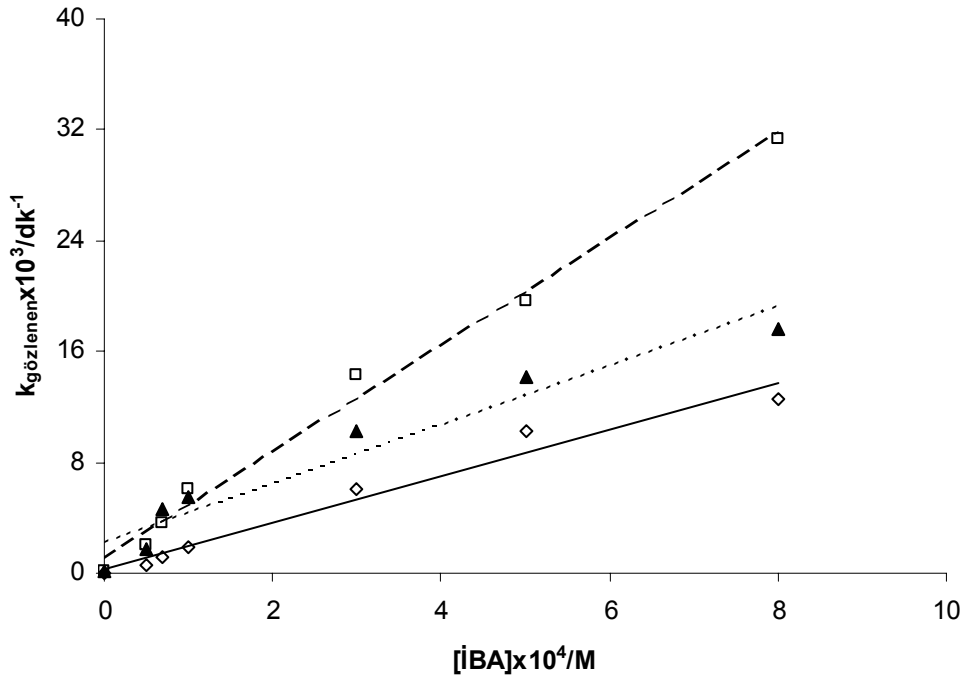
Çizelge 3.5. Paraoksonun (PO) CTAB'li ortamda İBA ile hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri<sup>a</sup>

[İBA]x10 <sup>4</sup> /M	pH 7,0		pH 8,0		pH 9,0	
	$k_{gözlenen} \times 10^5 / s^{-1}$	$k_{gözlenen} / k_0$	$k_{gözlenen} \times 10^5 / s^{-1}$	$k_{gözlenen} / k_0$	$k_{gözlenen} \times 10^5 / s^{-1}$	$k_{gözlenen} / k_0$
0,0	0,0393 ( $k_0$ )	1,0	0,14 ( $k_0$ )	1,0	0,18 ( $k_0$ )	1,0
0,5	1,07	27,3	3,40	24,3	2,83	16,0
0,7	1,97	50,0	6,03	43,1	7,80	44,2
1,0	3,05	77,5	10,03	71,6	9,17	51,9
3,0	10,22	259,7	23,83	163,1	17,17	97,2
5,0	17,00	432,2	32,83	234,5	23,67	134,0
8,0	20,83	529,7	52,33	373,8	29,33	166,0
10,0	35,83	911,0	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	33,83	191,5

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: [CTAB]= 1,0x10<sup>-2</sup> M,  $\mu$ =0,04 (NaCl), [PO]=1,0x10<sup>-5</sup> M, 5,0 mL toplam hacim ve hacimce %0,5 asetonitril.

<sup>b</sup>Belirlenmedi.

Organofosfat hidroliz reaksiyonlarında katalitik etkinliğin değerlendirilmesinde bir diğer önemli parametre de, yalancı-birinci-dereceden hız sabitini reaksiyon koşullarındaki katalizör derişimi ile ilişkilendiren ikinci-dereceden hız sabitleridir ( $k_{kat}$ ). pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da farklı İBA derişimlerinde yürütülen paraokson hidrolizinden elde edilen  $k_{gözlener}$  değerlerinin İBA derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile Şekil 3.20 elde edilen doğruların eğiminden "katalitik hız sabitleri" olarak da nitelenen  $k_{kat}$  değerleri bulunmuştur ( $k_{kat} = k_{gözlener}/[İBA]$ ). Şekil 3.20, diğer bir yönden paraoksonun miselik ortamda İBA ile hidroliz reaksiyonunun hızının pH'a bağımlılığını da özetlemektedir. PO'nun hidrolizi için  $k_{kat}$  değerleri pH 7,0'da  $0,28 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , pH 8,0'da  $0,64 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve pH 9,0'da  $0,36 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.20. Paraoksonun pH 7,0 (◇), 8,0 (□) ve 9,0'da (▲) CTAB içeren ortamda  $k_{gözlener}$  hız sabitlerinin İBA derişimine bağıllığı. Reaksiyon koşulları: [CTAB]=  $1,0 \times 10^{-2}$  M, [PO]=  $1,0 \times 10^{-5}$  M, [Tris-HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]=  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 5,0 mL

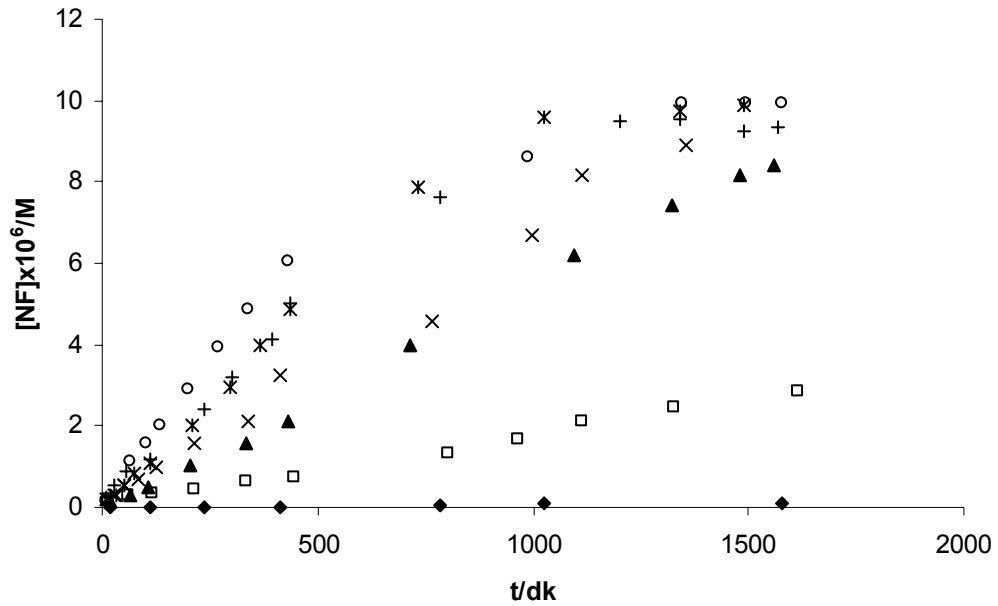


### *PO'nun hidrolizinin CTAB derişimine bağlılığı*

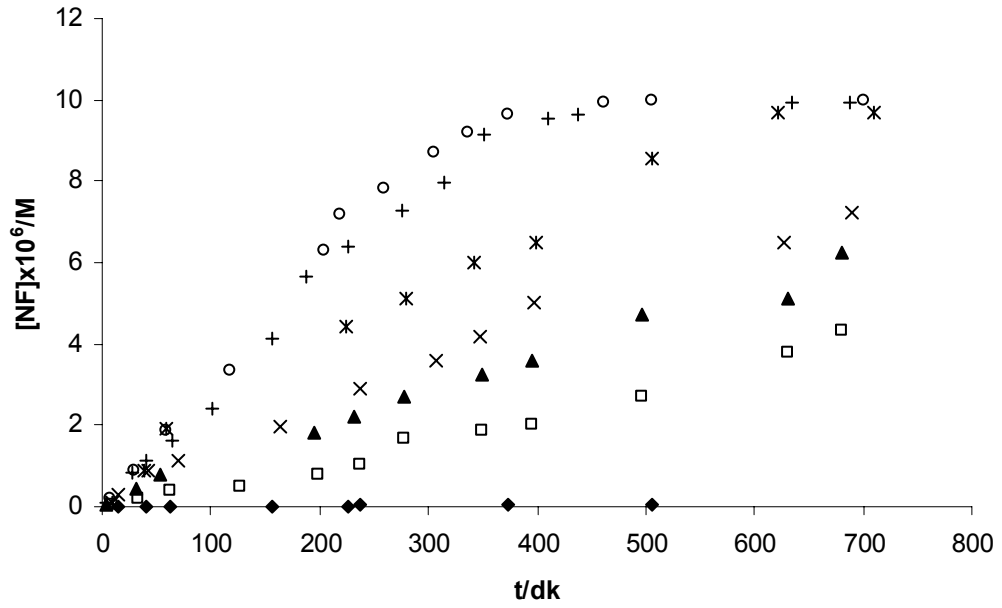
Miselli ortamın İBA'nın katalitik etkisini çok fazla arttırdığı birçok çalışmada gösterilmiştir. Bunun nedeni olarak da CTAB, CTACl gibi katyonik yüzey aktif maddelerin oluşturduğu misellere anyonik karakterdeki İBA'nın bağlanması ve hidrofobik organofosfatların miselin organik ortamında çözünmesi sonucu misel yapısı içinde İBA ile organofosfatın bir araya gelmesi (karşılaşması) verilmektedir. Sonuçta İBA ile organofosfatların hidroliz hızında, yüzey aktif madde derişimi de kritik misel derişiminin üzerinde olduğu müddetçe bir parametre olmaktadır. Bu çalışmada, İBA ile paraokson hidrolizi pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da farklı CTAB derişimlerinde çalışılarak bu yüzey aktif maddenin hidroliz hızına etkisi de incelenmiştir. Şekil 3.21a-c'de  $1,0 \times 10^{-5}$  M paraoksonun  $1,0 \times 10^{-4}$  M İBA ile pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da farklı CTAB derişimlerinde zamana karşı oluşan *p*-nitrofenol derişimlerine ilişkin grafikler verilmiştir. CTAB derişimleri  $5,0 \times 10^{-4}$  M ile  $2,0 \times 10^{-2}$  M arasında tutulmuş olup  $5,0 \times 10^{-4}$  M'lık CTAB derişimi dışındaki CTAB derişimleri kritik misel derişimi üstündeki derişimlerdir. Her üç pH'da CTAB içermeyen ortamda İBA çok düşük bir katalitik aktivite gösterirken miselik CTAB'li ortamlarda hidroliz hızı artan CTAB derişimiyle  $1,0 \times 10^{-2}$  M CTAB derişimine kadar artmıştır. CTAB derişimi  $2,0 \times 10^{-2}$  M'a yükseltildiğinde ise her üç pH'da da hidroliz hızında  $1,0 \times 10^{-2}$  M CTAB içeren reaksiyonların hidroliz hızına göre azalma gözlenmiştir. Bu durumun, misellerin sayısındaki artışla birlikte, her bir misel içindeki İBA ve PO derişimlerindeki azalmadan kaynaklandığı düşünülmüştür.

Her üç pH için farklı CTAB derişimlerinde PO'nun İBA ile hidrolizi sonucu elde edilen verilerden, zaman bağlı olarak hidroliz olmamış, yani geriye kalan PO miktarı hesaplanmış ve yeni verilerin birinci-derece hız denklemine göre düzenlenmiş halleri kullanılarak grafikleri çizilmiştir (Şekil 3.22a-c). Bu grafiklerin eğimlerinden elde edilen  $k_{gözlenen}$  değerleri kullanılarak çizilen  $[CTAB]-k_{gözlenen}$  grafiği Şekil 3.23'de verilmiştir. Burada paraoksonun İBA varlığında üç farklı pH'daki hidroliz reaksiyonlarına ilişkin yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin CTAB derişiminin bir fonksiyonu olarak değiştirdiği görülmektedir. Özellikle her üç pH'da da görülen dönüm noktaları miselli katalizlenmiş reaksiyonlar için tipik bir durumdur (Moss ve ark. 1983, Fendler J.

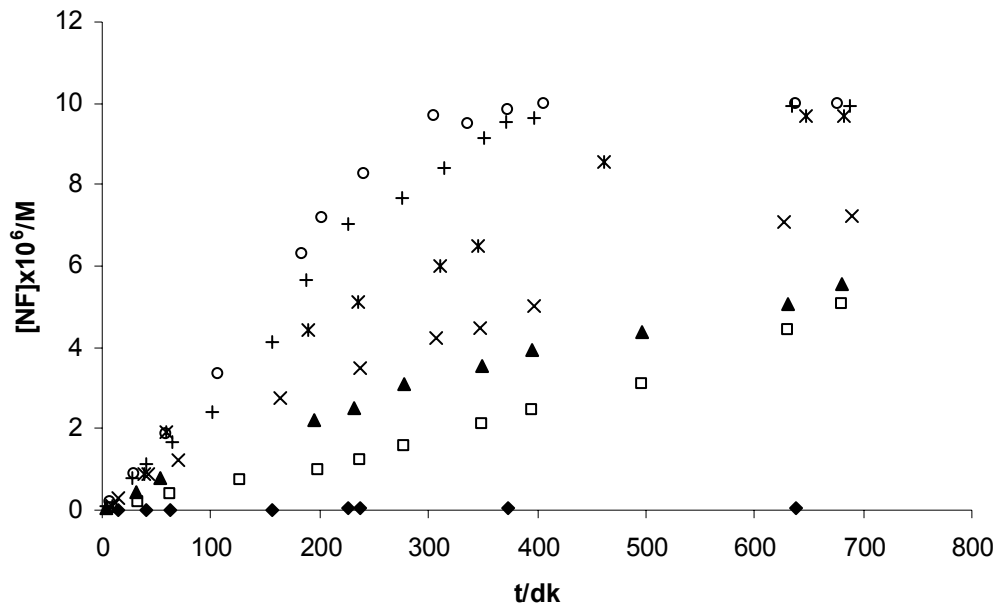
H. ve Fendler E. J. 1975) ve yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin maksimum olduğu bu noktada İBA ve paraoksonun miselik faz içerisindeki derişimleri en yüksek düzeydedir. Yürütülen deneyler sonucu İBA'lı miselli ve miselsiz ve İBA'sız miselli ve miselsiz ortamlar için elde edilen  $k_{gözlener}$  değerleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. PO hidrolizinin İBA derişimi ile değişimini gösteren Çizelge 3.5 ve CTAB derişimi ile değişimini gösteren Çizelge 3.6 karşılaştırıldığında, ne İBA'nın ne de CTAB'in yalnız başlarına PO hidroliz reaksiyonunun hızını pek arttırmadıkları, ancak birlikte kullanıldıklarında sinerjik etkinin ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Çizelge 3.6'daki değerler irdelendiğinde CTAB içermeyen ortamda her üç pH'da da  $1,0 \times 10^{-4}$  M İBA'nın iyi bir nükleofil olarak davranmadığı görülmektedir. Buna karşılık  $1,0 \times 10^{-2}$  M CTAB, İBA'sız ortamda yalancı-birinci-dereceden hidroliz hızını 10-20 kez arttırırken her ikisinin de bulunduğu ortamda PO'nun hidrolizi için  $k_{gözlener}$  değerleri CTAB'siz ve İBA'sız ortamdaki hidroliz reaksiyonunun  $k_{gözlener}$  değerlerine göre pH 7,0'da 1240 kez, pH 8,0'da 833 kez ve pH 9,0'da 1019 kez daha büyük bir değerdir.



(a)

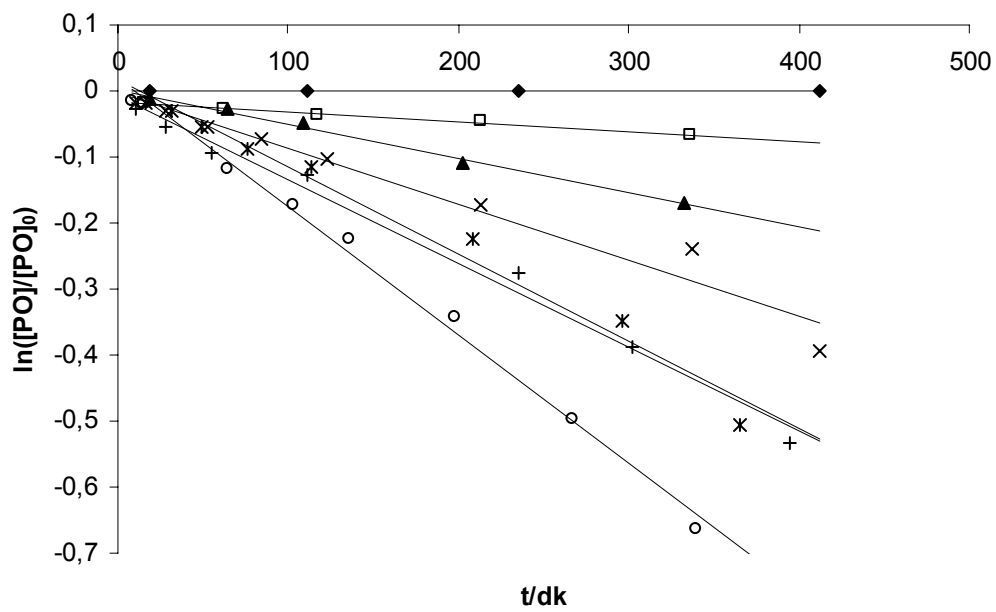


(b)

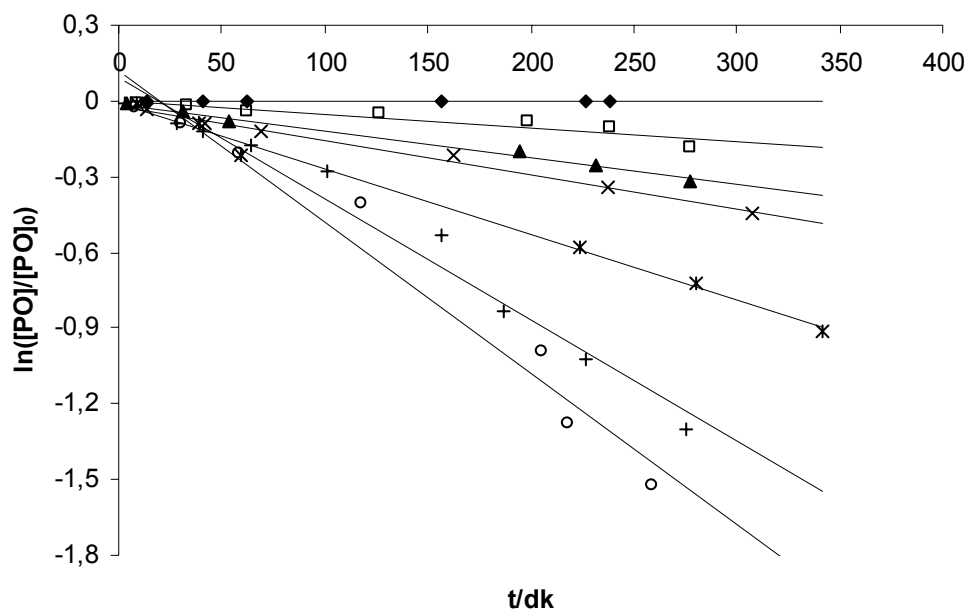


(c)

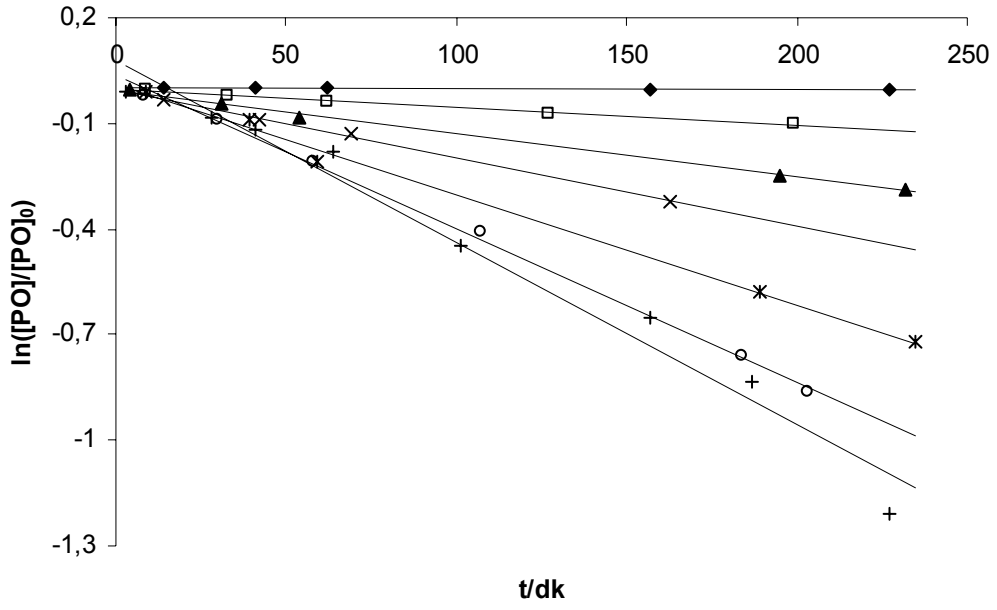
Şekil 3.21. Paraoksonun İBA ile farklı derişimlerde CTAB içeren ortamlarda ( $\blacklozenge$ :0,0 M;  $\square$ : $5,0 \times 10^{-4}$  M;  $\blacktriangle$ : $1,0 \times 10^{-3}$  M;  $\times$ : $2,5 \times 10^{-3}$  M;  $*$ : $5,0 \times 10^{-3}$  M;  $\circ$ : $1,0 \times 10^{-2}$  M;  $+$ : $2,0 \times 10^{-2}$ ) hidrolizi sonucu oluşan *p*-nitrofenol (NF) derişiminin zamana bağıllığı, (a) pH 7,0, (b) pH 8,0, (c) pH 9,0. Reaksiyon koşulları: [İBA]=  $1,0 \times 10^{-4}$  M, [Tris-HCl]= $1,7 \times 10^{-2}$  M, [PO]=  $1,0 \times 10^{-5}$  M, [NaCl]= $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim=5,0 mL



(a)

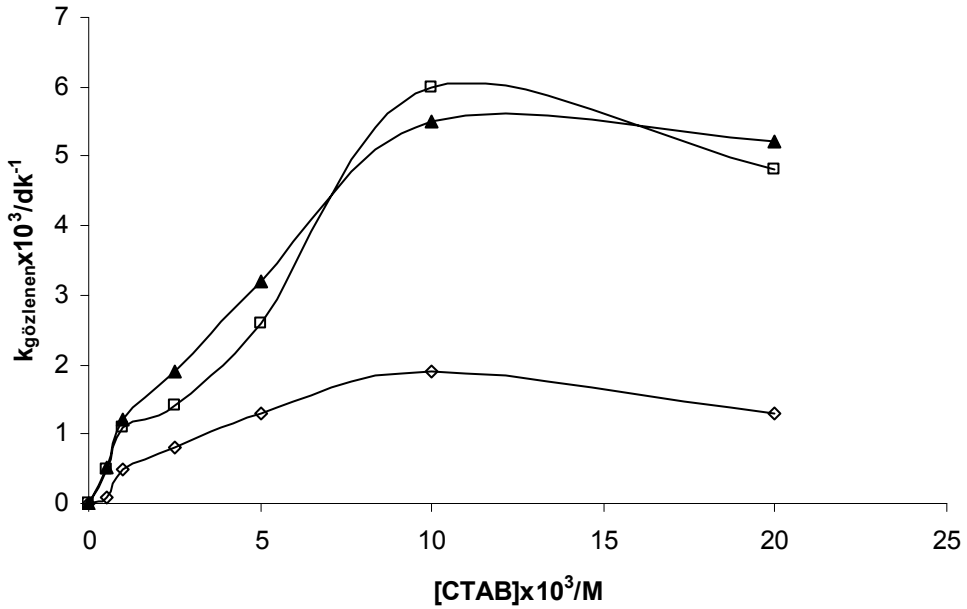


(b)



(c)

Şekil 3.22. Paraoksonun İBA ile farklı derişimlerde CTAB ( $\blacklozenge$ :0,0 M;  $\square$ : $5,0 \times 10^{-4}$  M;  $\blacktriangle$ : $1,0 \times 10^{-3}$  M;  $\times$ : $2,5 \times 10^{-3}$  M;  $*$ : $5,0 \times 10^{-3}$  M;  $\circ$ : $1,0 \times 10^{-2}$  M;  $+$ : $2,0 \times 10^{-2}$ ) içeren ortamlarda hidroliz reaksiyonunun birinci-dereceden hız denkleimine göre grafikleri, (a) pH 7,0, (b) pH 8,0 ve (c) pH 9,0. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.21 altlığı



Şekil 3.23. Paraoksonun İBA ile pH 7,0 ( $\diamond$ ), 8,0 ( $\square$ ) ve 9,0'da ( $\blacktriangle$ ) hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin CTAB derişimine bağıllığı. Reaksiyon koşulları: [İBA]=  $1,0 \times 10^{-4}$  M, [Tris-HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]= $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 5,0 mL

Çizelge 3.6. Paraoksonun pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da İBA içeren ve içermeyen ortamlarda hidrolizine ait kinetik veriler<sup>a</sup>

pH	İBA/M	[CTAB]x10 <sup>2</sup> /M	10 <sup>3</sup> k <sub>gözlenen</sub> /s <sup>-1</sup>	k <sub>gözlenen</sub> /k <sub>0</sub>	k <sub>kat</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
7,0	1,0x10 <sup>-4</sup>	1,0	0,0305	1240	0,28
7,0	-	1,0	0,00039	15,6	-
7,0 <sup>b</sup>	1,0x10 <sup>-4</sup>	-	0,00003	1,2	0,0003
7,0 <sup>c</sup>	-	-	0,000025 (k <sub>0</sub> )	1,0	-
8,0	1,0x10 <sup>-4</sup>	1,0	0,1003	833	0,64
8,0	-	1,0	0,00135	11,2	-
8,0 <sup>b</sup>	1,0x10 <sup>-4</sup>	-	0,000167	1,4	0,0016
8,0 <sup>c</sup>	-	-	0,00012 (k <sub>0</sub> )	1,0	-
9,0	1,0x10 <sup>-4</sup>	1,0	0,0917	1019	0,36
9,0	-	1,0	0,00177	19,7	-
9,0 <sup>b</sup>	1,0x10 <sup>-4</sup>	-	0,0002	2,2	0,002
9,0 <sup>c</sup>	-	-	0,00009 (k <sub>0</sub> )	1,0	-

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: 1,7x10<sup>-2</sup> M Tris-HCl (pH 7,0, 8,0 ve 9,0),  $\mu=0,04$  (NaCl), 25 °C, [PO]=1,0x10<sup>-5</sup> M, 5,0 mL toplam hacimde hacimce %0,5 asetonitril.

<sup>b</sup>Deney ortamında misel oluşturu CTAB bulunmamaktadır.

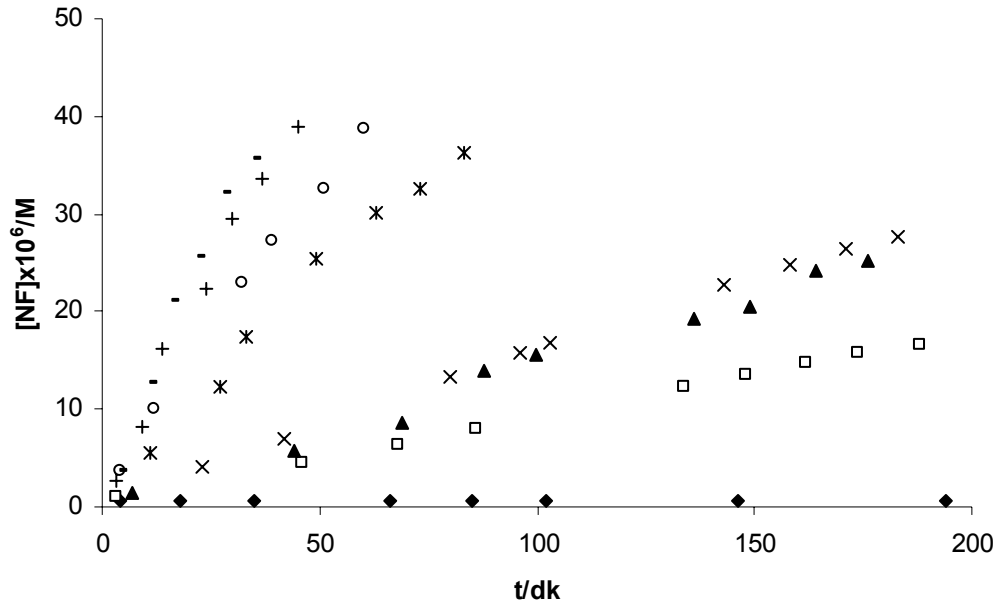
<sup>c</sup>İBA ve CTAB içermeyen ortam.

#### *Katalizör döngü (turnover) deneyleri*

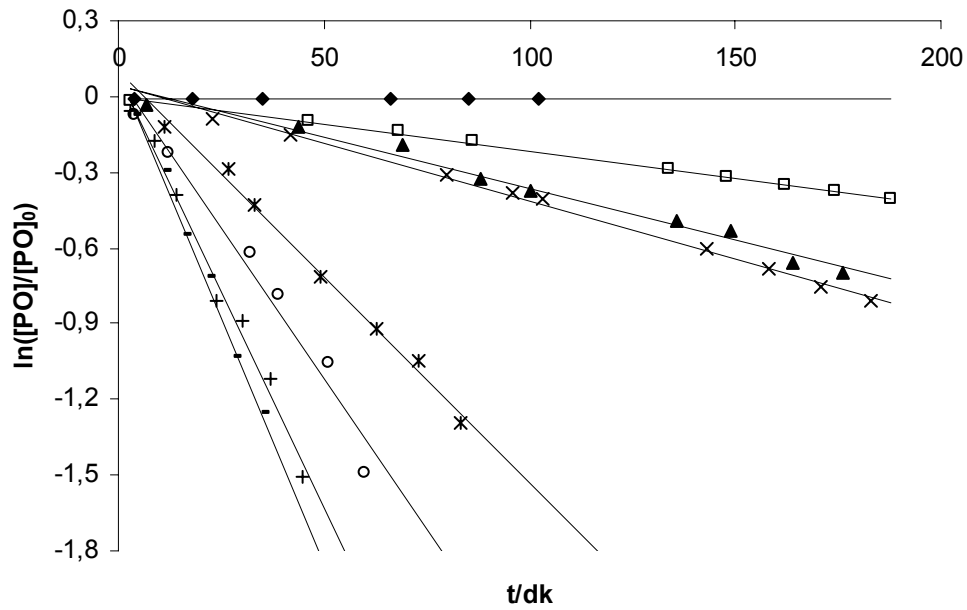
İBA'nın paraokson hidrolizindeki katalitik döngü davranışının test edilebilmesi için pH 8,0'da paraoksonun İBA'ya göre aşırısı ile hidroliz reaksiyonları, hem sabit CTAB derişiminde İBA'ya bağlı olarak Şekil 3.24 hem de sabit İBA derişiminde CTAB'e bağlı olarak Şekil 3.25 araştırılmıştır. 0,01 M CTAB derişiminde PO/İBA oranı 10-0,5 arasında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar 1,0x10<sup>-5</sup> M paraoksonun hidroliz reaksiyonunda elde edilen sonuçlar ile kıyaslamalı olarak Çizelge 3.7'de verilmiştir. Paraoksona göre İBA aşırısında yürütülen daha önceki deneylerde olduğu gibi yine birinci-dereceden kinetiğe uygunluk gözlenmiştir. Paraokson derişiminin artmasıyla birlikte hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri değerlerinde az da olsa artış gözlenmiştir (Çizelge 3.7).

Paraokson aşırısı varlığında farklı İBA derişimlerinde pH 8,0'da yürütülen hidroliz reaksiyonlarından elde edilen k<sub>gözlenen</sub> değerlerinin İBA derişim

değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğiminden Şekil 3.26 bu pH'daki katalizör döngü deneyleri için de  $k_{\text{kat}}$  değeri  $0,67 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu pH'da  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 'lık PO'nun hidrolizinde elde edilen  $k_{\text{kat}}$  değeri  $0,64 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olup,  $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  PO'nun hidrolizindeki  $k_{\text{kat}}$  ile birbirine çok yakındır.



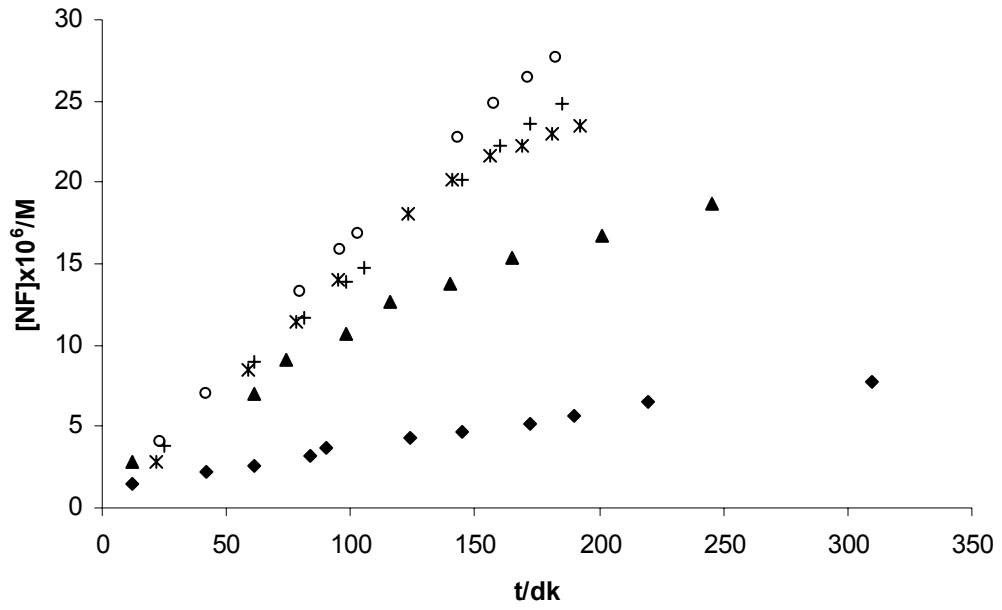
(a)



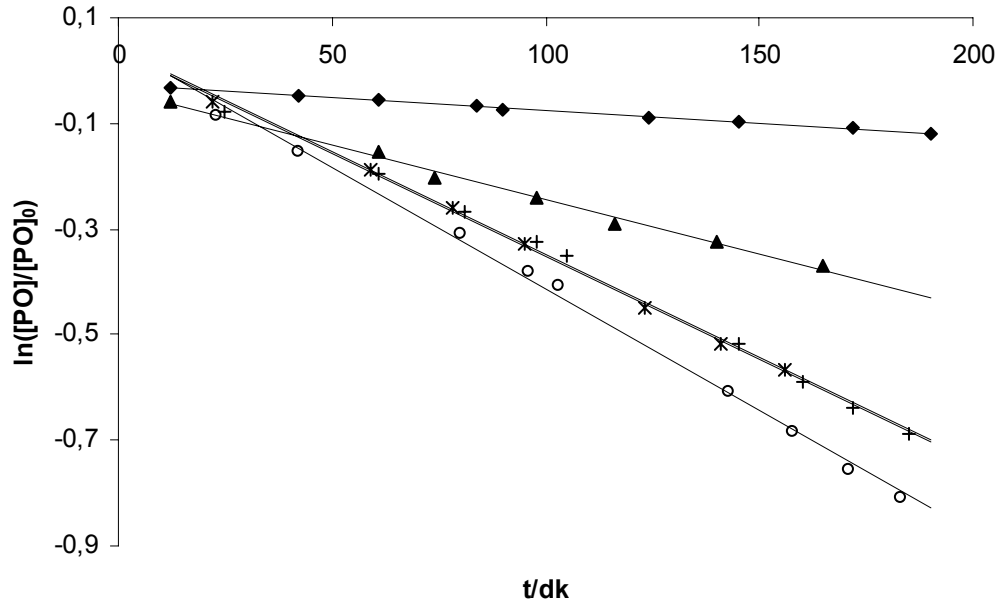
(b)

Şekil 3.24. Paraoksonun farklı İBA derişimlerinde ( $\blacklozenge$ :0,0 M;  $\square$ : $5,0 \times 10^{-5}$  M;  $\blacktriangle$ : $7,0 \times 10^{-5}$  M;  $\times$ : $1,0 \times 10^{-4}$  M;  $*$ : $3,0 \times 10^{-4}$  M;  $\circ$ : $5,0 \times 10^{-4}$  M;  $+$ : $8,0 \times 10^{-4}$  M;  $-$ : $1,0 \times 10^{-3}$  M) pH 8,0'da hidrolizi reaksiyonunda (a) oluşan *p*-nitrofenol (NF) miktarının zamana bağıllığı, (b) birinci-dereceden hız denklemine göre çizilmiş grafikleri. Reaksiyon koşulları: [CTAB]= $1,0 \times 10^{-2}$  M, [PO]=  $5,0 \times 10^{-4}$  M, [Tris-HCl]= $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]= $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim=5,0 mL





(a)

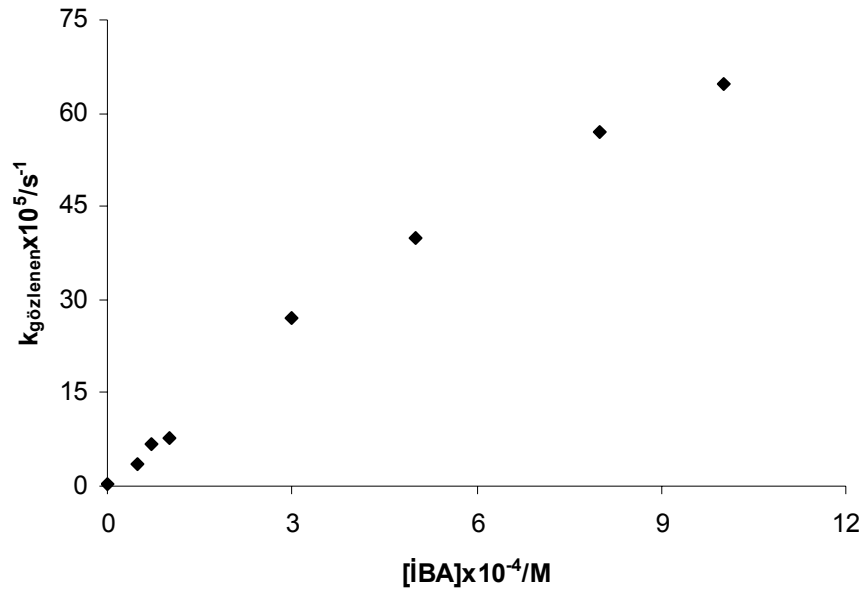


(b)

Şekil 3.25. Paraoksonun İBA ile farklı derişimlerde CTAB içeren ortamlarda ( $\blacklozenge$ :0,0 M;  $\blacktriangle$ : $1,0 \times 10^{-3}$  M;  $*$ : $5,0 \times 10^{-3}$  M;  $\circ$ : $1,0 \times 10^{-2}$  M;  $+$ : $2,0 \times 10^{-2}$ ) pH 8,0'da hidrolizi reaksiyonunda (a) oluşan *p*-nitrofenol (NF) miktarının zamana bağıllığı, (b) birinci-dereceden hız denklemine göre çizilmiş grafikleri. Reaksiyon koşulları:  $[\text{İBA}] = 1,0 \times 10^{-4}$  M,  $[\text{PO}] = 5,0 \times 10^{-4}$  M,  $[\text{Tris-HCl}] = 1,7 \times 10^{-2}$  M,  $[\text{NaCl}] = 4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim=5,0 mL

Çizelge 3.7. pH 8,0'da paraoksonun İBA katalizli hidroliz reaksiyonunun  $k_{gözlener}$  değerleri

pH 8,0 ( $1,0 \times 10^{-5}$ M paraokson)		pH 8,0 ( $5,0 \times 10^{-4}$ M paraokson)	
[İBA] $\times 10^4$ /M	$k_{gözlener} \times 10^5$ /s <sup>-1</sup>	[İBA] $\times 10^4$ /M	$k_{gözlener} \times 10^5$ /s <sup>-1</sup>
0,0	0,14	0,0	0,18
0,5	3,40	0,5	3,50
0,7	6,03	0,7	6,83
1,0	10,03	1,0	7,67
3,0	23,83	3,0	27,17
5,0	32,83	5,0	39,67
8,0	52,33	8,0	57,00
10,0	-	10,0	64,83

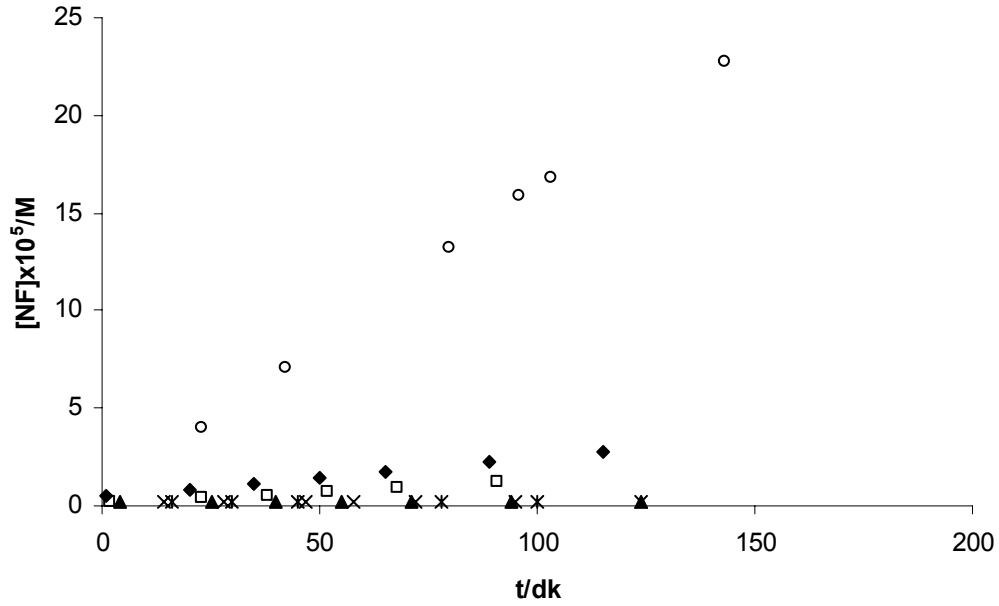


Şekil 3.26. pH 8,0'da, CTAB içeren ortamda paraoksonun İBA ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin ( $k_{gözlener}$ ) İBA derişimine bağıllığı. Reaksiyon koşulları: [CTAB]=  $1,0 \times 10^{-2}$  M, [PO]=  $5,0 \times 10^{-4}$  M, [Tris-HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]=  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 5,0 mL

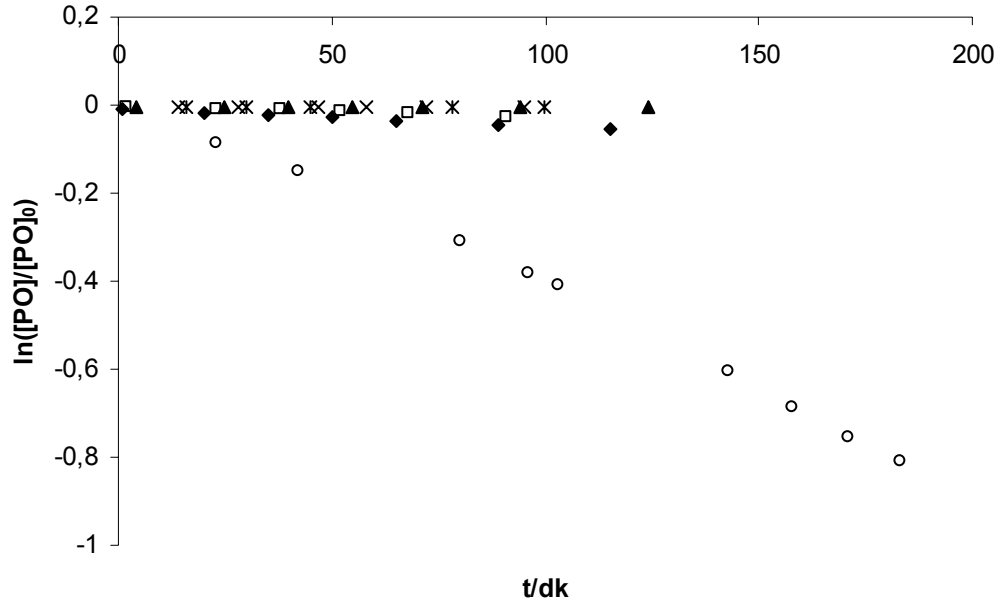
*Diğer yüzey aktif maddelerin varlığında İBA ile paraokson hidrolizi*

İBA/CTAB katalizör sistemi paraoksonun hidrolizinde oldukça etkinlik göstermektedir. CTAB yerine farklı bir yüzey aktif madde kullanıldığı zaman İBA'nın katalitik etkinliğinin ne şekilde değişeceğini belirlemek için 5 farklı yüzey aktif madde varlığında pH 8,0'da İBA ile PO hidroliz reaksiyonları yürütülmüştür. Bu amaçla sodyum dodesil sülfat (**91**, SDS), benziltriethylamonyum klorür (**92**), benziltrifenilfosfonyum klorür (**93**), dodesiltrimetilamonyum bromür (**94**) ve dodesiletildimetilamonyum bromür (**95**) yüzey aktif maddeleri kullanılmıştır. SDS dışındaki yüzey aktif maddelerdeki organik kısım katyonik karakterde olup CTAB gibi İBA'yı elektrostatik olarak bağlamaları beklenmektedir.  $1,0 \times 10^{-2}$  M yüzey aktif madde derişiminde  $5,0 \times 10^{-4}$  M paraoksonun  $1,0 \times 10^{-4}$  M İBA ile hidrolizi 150 dakika süreyle takip edilmiş ve zamana karşı oluşan *p*-nitrofenol'ün derişim grafiği Şekil 3.27'de verilmiştir. PO'nun hidrolizi için bu beş yüzey aktif maddenin reaksiyon hızını sınırlı miktarda arttırdığı ve CTAB'li ortamda yürüyen reaksiyon ile karşılaştırıldığında bu beş yüzey aktif maddeli ortamda PO hidrolizinin çok yavaş gerçekleştiği gözlenmiştir.

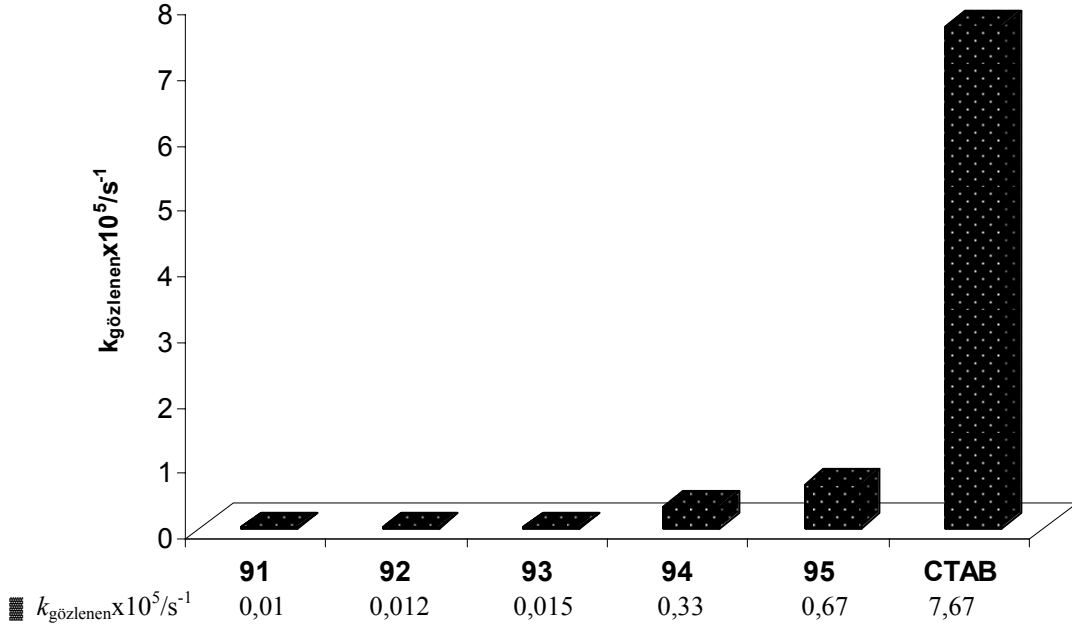
Zamana karşı oluşan *p*-nitrofenol derişimlerinden, reaksiyon ortamında geriye kalan PO derişimleri hesaplanmış ve bu verilerin birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilmiş grafiği Şekil 3.28'de verilmiştir. Bu grafikteki her bir doğrunun eğiminden herbir yüzey aktif madde için  $k_{gözlenen}$  hız sabitleri hesaplanmış ve değerleri Şekil 3.29'daki grafikte verilmiştir. Yüzey aktif maddeler sodyum dodesil sülfat, benziltriethylamonyum klorür ve benziltrifenilfosfonyum klorür'ün PO'nun İBA ile hidrolizini çok az hızlandırdıkları, buna karşılık dodesil grubuna sahip kuaterner amonyum gruplarını içeren diğer iki yüzey aktif maddenin (**94** ve **95**) bu reaksiyonu CTAB'in yaklaşık % 4 ve % 8'i kadar hızlandırdıkları görülmüştür. Ayrıca CTAB ile dodesiltrimetilamonyum bromür'ün uzun alkil zincirlerinin karbon atom sayıları arasındaki 4 fark, bu iki maddenin kullanıldığı reaksiyonların  $k_{gözlenen}$  değerleri arasında 23 katlık bir değişime neden olmaktadır. Bu da yüzey aktif maddedeki 16 karbonlu alkil zincirinin organofosfat hidroliz reaksiyonunda oldukça kritik olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.27. Paraoksonun İBA ile farklı yüzey aktif maddeler (◆:dodesiletildimetilamonyum bromür; □:dodesiltrimetilamonyum bromür; ▲:benziltrifenilfosfonyum klorür; x:sodyum dodesil sülfat; \*:benzilrietilamonyum klorür ve ○:CTAB) varlığında hidrolizi sonucu oluşan *p*-nitrofenolün (NF) derişiminin zamana bağıllığı. Reaksiyon koşulları: [Yüzey aktif madde]= $1,0 \times 10^{-2}$  M, [PO]=  $5,0 \times 10^{-4}$  M, pH= 8,0, [Tris-HCl]= $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]= $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim=5,0 mL



Şekil 3.28. Paraoksonun İBA ile farklı yüzey aktif maddeler (◆:dodesiletildimetilamonyum bromür; □:dodesiltrimetilamonyum bromür; ▲:benziltrifenilfosfonyum klorür; x:sodyum dodesil sülfat; \*:benzilrietilamonyum klorür ve ○:CTAB) varlığında hidrolizi reaksiyonunun birinci-dereceden hız denkleminde göre grafikleri. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.27 altlığı



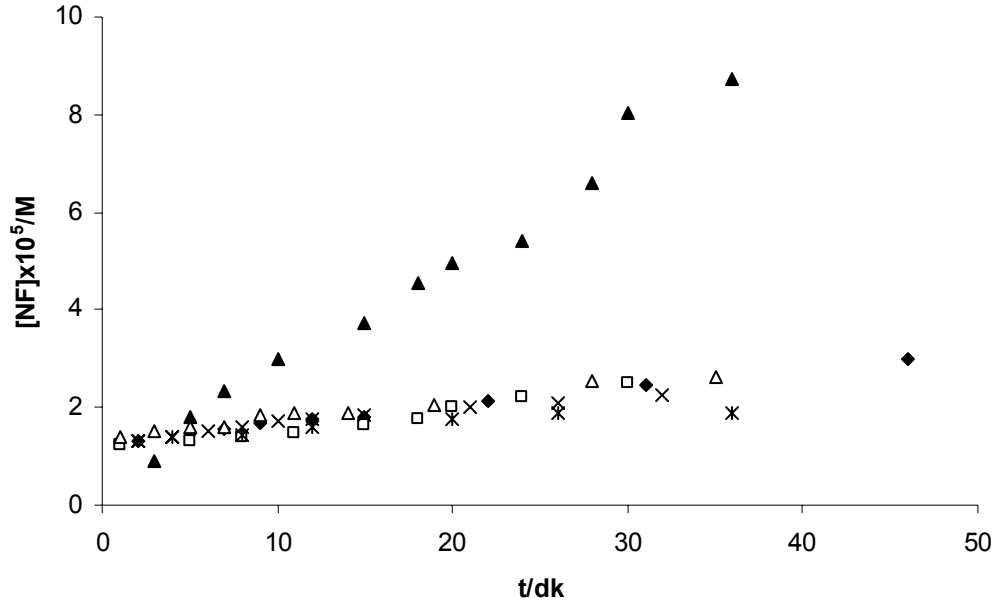
Şekil 3.29. Paraoksonun İBA ile farklı yüzey aktif maddeler varlığında hidrolizi reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin yüzey aktif madde türüne bağlılığı. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.27 altlığı

### 3.3.2.2. Paraoksonun iyon değiştirme reçinesine bağlanmış İBA ile hidrolizi

İyon değiştirme reçineleri *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1, *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3, *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, *p*-S-C<sub>16</sub>-5, *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6'ya bağlanmış İBA ile paraokson hidrolizi kinetiği, Kısım 3.3.2.1'de verilen CTAB'li ortamda İBA ile paraokson hidrolizinin kinetiğine benzer şekilde incelenmiştir. Reaksiyonlar tipik olarak şu şekilde gerçekleştirilmiştir: İBA bağlanmış iyon değiştirme reçinesinin 100 mg'ı 2,64 mL 20 mM'lık Tris-HCl tamponunda süspansiyon edilmiş ve üzerine sırasıyla iyonik şiddeti ayarlamak için 60 µl NaCl (2,0 M) ve 0,3 mL paraoksonun asetonitrildeki  $5,0 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltisi ilave edilmiştir. Her bir reaksiyon süresi için aynı bileşimde ayrı reaksiyon ortamları oluşturulmuştur. Paraokson ilavesinden belli bir süre sonra reaksiyon karışımları süzülerek İBA'lı reçine reaksiyon ortamından alınmış ve reçine üzerinde adsorblanmış olan hidroliz ürünü *p*-nitrofenol, 3,0'er mL 1,0 M'lık NaClO<sub>4</sub> ile yıkanarak süzüntüye geçirilmiştir.

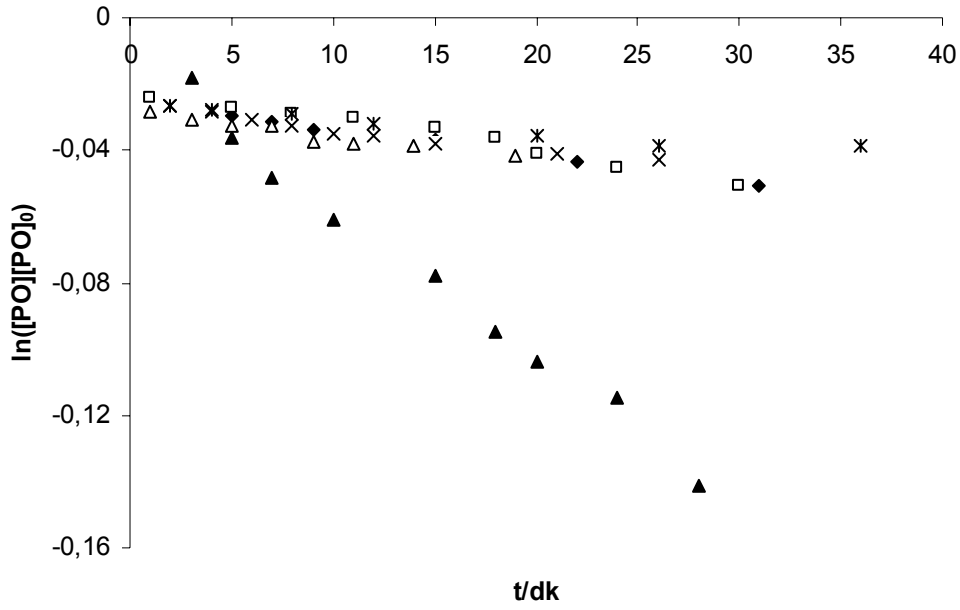
Hız sabitleri en az 5 noktadan hesaplanmış ve kinetiğin birinci dereceden kinetiğe uyduğu görülmüştür.

Reçinelerin hidrofilik/hidrofobik karakteri, İBA bağlama kapasiteleri, reçinenin yapısındaki çapraz bağlayıcı monomer ve fonksiyonel monomer oranları, reçine yapısındaki kuaterner amonyum fonksiyonelliğinin eşdeğer kütle sayısındaki farklılıklar, reçinelerin paraokson hidrolizinde farklı oranda aktivite göstermelerine neden olmuştur. Hazırlanan her bir reçinenin gram başına sahip olduğu kuaterner amonyum grup sayısı ve İBA bağlama kapasiteleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Her bir reçinedeki kuaterner amonyum gruplarının çok küçük bir kesrine (46-717’de birine) İBA bağlanabildiği belirlenmiştir. Sonuçta 100 mg reçinede bağlanan İBA miktarı  $\mu$ mol düzeyindedir (Çizelge 3.8). Reçinelerin düşük İBA bağlama kapasitelerinin nedeni olarak hidrofobik hegzadesil grubunun reçineleri oldukça hidrofobik hale getirmesi, dolayısıyla iyonik İBA’nın kuaterner amonyum gruplarına ulaşamaması düşünülmektedir. Moss ve arkadaşlarının hazırlamış olduğu ve İBA’nın kovalent bağlarla polimer matrikslerine bağlandığı katalizörlerde de hem bağlanan İBA miktarı düşük olmuş hem de bu polimerlerin ıslanabilirlik sorunu bu polimer destekli İBA’ların organofosfat hidrolizinde İBA ile miselli ortamda hidrolize göre daha düşük aktivite göstermelerine neden olmuştur (Moss ve ark. 1989c). Sonuçta bu çalışma için hazırlanmış reçinelere yüksek miktarda İBA bağlanamaması nedeniyle 3,0 mL’lik bir reaksiyon ortamında 100 mg İBA bağlanmış reçinenin katalizör olarak kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Şekil 3.30’da bu çalışma için hazırlanmış altı reçineye bağlanmış İBA ile paraoksonun pH 9,0’daki hidrolizi sonucu oluşan *p*-nitrofenol miktarının zamanla değişimi ve Şekil 3.31’de bu reaksiyonların birinci-dereceden kinetiğe göre çizilmiş grafiği verilmiştir. Benzer çalışma pH 7,0 ve 8,0’da da yürütülmüş ve veri analizleri yapılmıştır.

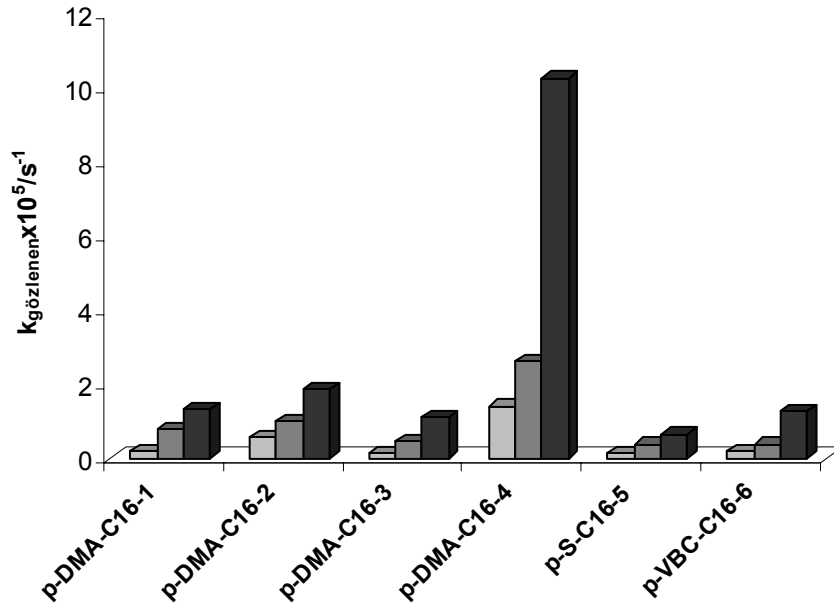


Şekil 3.30. İBA bağlanmış reçineler ile paraoksonun pH 9,0'da hidrolizi reaksiyonunda zamana göre oluşan *p*-nitrofenol (NF) derişimi (▲: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, □: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, x: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3; ◆: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1; Δ: *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6; \*: *p*-S-C<sub>16</sub>-5). Reaksiyon koşulları: [PO]= 5,0x10<sup>-4</sup> M, İBA bağlı reçine kütlesi= 0,1 g, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL. 0,1 g reçinenin içerdiği İBA miktarı Çizelge 3.8'de verilmiştir

Şekil 3.30'a göre PO hidrolizinde aktiflik, reçinelerin yapısındaki farklılıktan ziyade taşıyabildikleri İBA miktarına göre değişmiştir. Diğer reçinelere göre yaklaşık 2,5-10 kat arasında daha fazla İBA taşıyan reçine *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4'ün birim kütlesi en yüksek aktifliği göstermiştir. Paraokson hidrolizi için  $t-\ln([PO]/[PO]_0)$  grafiklerindeki doğruların eğiminden bulunan her bir reçine-İBA katalizörü için yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{gözlenen}$ ) Çizelge 3.8'de ve Şekil 3.32'deki grafikte verilmiştir. Her reçine-İBA sistemi, çalışılan üç pH'da en yüksek aktifliği pH 9,0'da göstermiştir. Şekil 3.33'de pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesine bağlanmış İBA için  $k_{gözlenen}$  hız sabitlerinin hesaplandığı grafik verilmiştir.

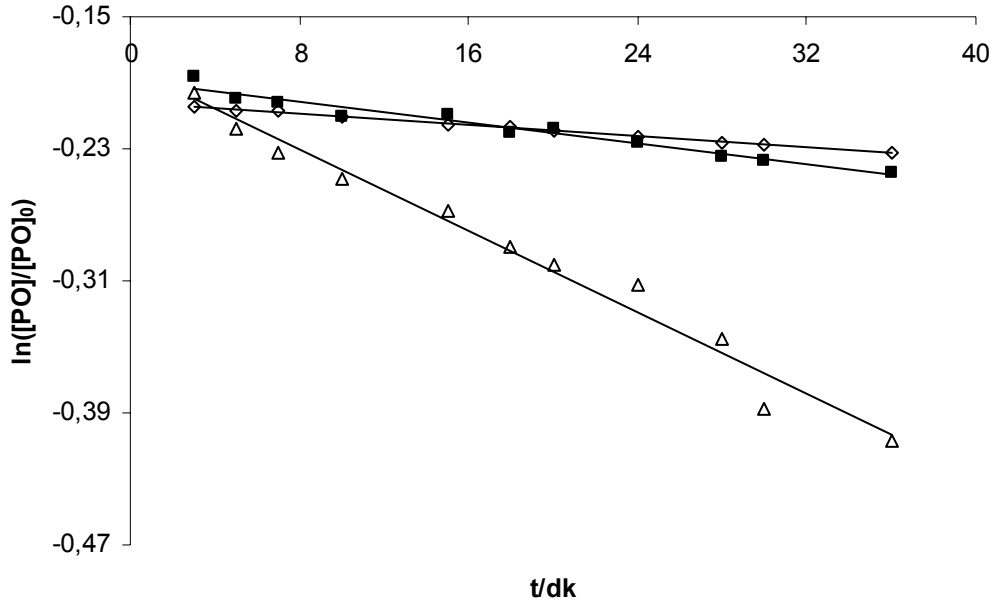


Şekil 3.31. İBA bağlanmış reçineler ile paraoksonun pH 9,0'da hidrolizi reaksiyonunun birinci-dereceden hız denklemi grafiği (▲: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, □: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, x: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3; ◆: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1; Δ: *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6; \*: *p*-S-C<sub>16</sub>-5). Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.30 altlığı



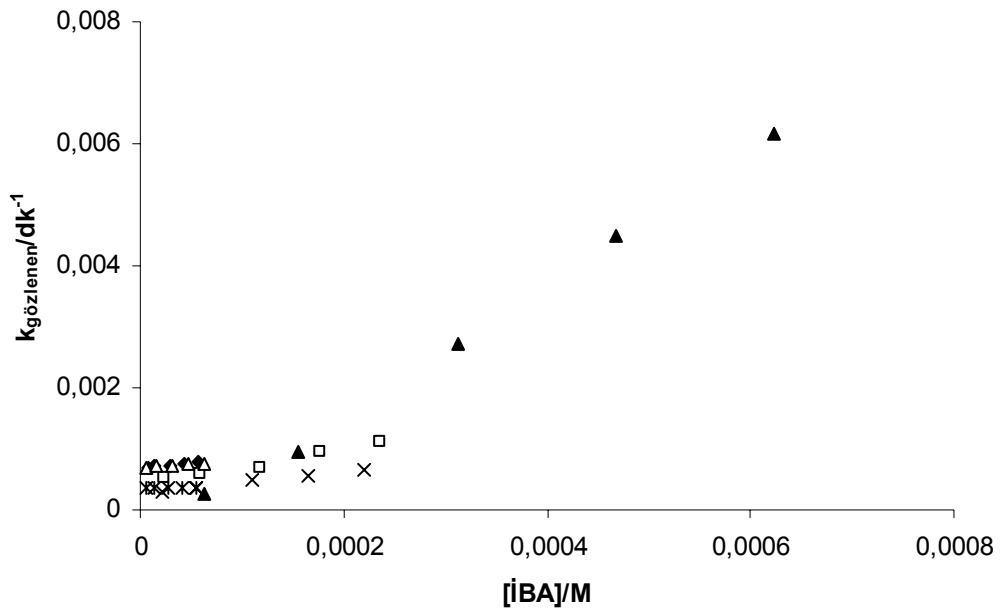
Şekil 3.32. Reçine türünün pH 7,0: □, pH 8,0: ■ ve pH 9,0: ■'da paraoksonun hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi. Yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri Çizelge 3.8'de verilmiştir. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.30 altlığı





Şekil 3.33. *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesi ile farklı pH'larda (pH 7,0(◇), 8,0(■) ve 9,0'da (△)) paraoksonun hidrolizi reaksiyonunun birinci-dereceden hız denkleminde göre grafiği. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.30 altlığı

İBA katalizörü ile organofosfat hidrolizi reaksiyonunda katalizörün aktifliğinin önemli bir diğer ölçütü de ikinci-dereceden hız sabitleridir ( $k_{kat}$ ). Reçine-İBA katalizörleri ile paraokson hidrolizi için  $k_{kat}$  belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda PO'nun hidroliz reaksiyonu pH 9,0'da yürütülmüştür. Bunun nedeni olarak da bu reçine-İBA katalizörleri için pH 7,0 ve 8,0'a göre pH 9,0'da daha yüksek  $k_{gözlenen}$  değerleri elde edilmesidir.  $5,0 \times 10^{-4}$  M paraoksonun katalitik reçineler varlığında hidroliz reaksiyonuna ilişkin ikinci-dereceden "katalitik" hız sabiti ( $k_{kat}$ ), farklı miktarlarda reçine (10 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg ve 100 mg) dolayısıyla İBA içeren reaksiyon koşullarında elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin ( $k_{gözlenen}$ ) reaksiyon ortamındaki İBA derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden bulunmuştur (Şekil 3.34) ve bu değerler Çizelge 3.8'de karşılaştırmalı olarak diğer katalitik veriler ile birlikte listelenmiştir.  $k_{gözlenen}$  hız sabitlerinde olduğu gibi  $k_{kat}$  için de en yüksek değer *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesi İBA desteği olarak kullanıldığı zaman elde edilmiştir.



Şekil 3.34. İBA bağlanmış reçineler (▲: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, □: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, x: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3; ◆: *p*-DMA C<sub>16</sub>-1; Δ: *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6; \*: *p*-S-C<sub>16</sub>-5) ile paraoksonun pH 9,0'daki hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin reaksiyon ortamındaki İBA derişimine bağılılığı (Her bir polimer için İBA derişimi soldan sağa 10, 25, 50, 75 ve 100 mg polimerdeki derişimdir). Reaksiyon koşulları: [PO]= 5,0x10<sup>-4</sup> M, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL

Çizelge 3.8. İBA bağlı reçineler ile paraoksonun hidrolizine ilişkin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti değerleri<sup>a</sup>

Reçine	N <sup>+</sup> /mek g <sup>-1</sup> reçine	İBA bağlama kapasitesi /mmol İBA g <sup>-1</sup> reçine	μmol İBA/ 100 mg reçine	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,0	<sup>b</sup> k <sub>kat</sub> x10 <sup>-2</sup> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
				k <sub>gözlenen</sub> x10 <sup>5</sup> /s <sup>-1</sup>	k <sub>gözlenen</sub> x10 <sup>5</sup> /s <sup>-1</sup>	k <sub>gözlenen</sub> x10 <sup>5</sup> /s <sup>-1</sup>	
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -1	0,89	1,71x10 <sup>-3</sup>	0,171	0,20	0,78	1,32	3,02
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -2	0,70	7,08x10 <sup>-3</sup>	0,708	0,57	1,02	1,87	4,72
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -3	1,60	6,60x10 <sup>-3</sup>	0,660	0,17	0,48	1,12	3,22
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4	0,86	1,87x10 <sup>-2</sup>	1,870	1,42	2,63	10,27	17,96
<i>p</i> -S-C <sub>16</sub> -5	0,49	1,64x10 <sup>-3</sup>	0,164	0,15	0,38	0,65	0,75
<i>p</i> -VBC-C <sub>16</sub> -6	1,34	1,87x10 <sup>-3</sup>	0,187	0,22	0,38	1,28	1,95

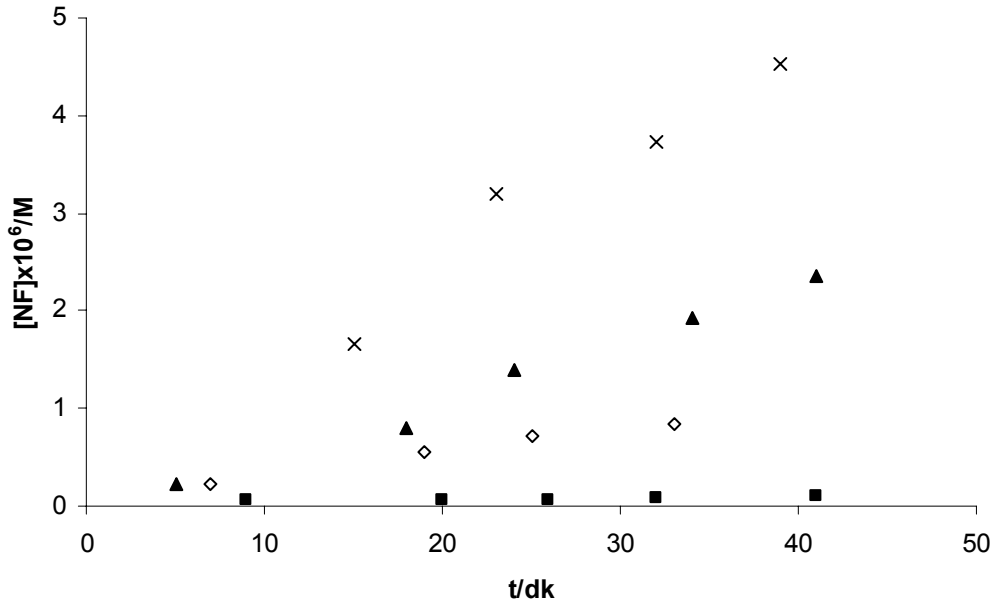
<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: [PO]= 5,0x10<sup>-4</sup> M, İBA bağlı reçine kütlesi= 0,1 g, [Tris HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL.

<sup>b</sup>k<sub>kat</sub> değerleri yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerinin (k<sub>gözlenen</sub>) reaksiyon ortamındaki İBA derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden bulunmuştur.

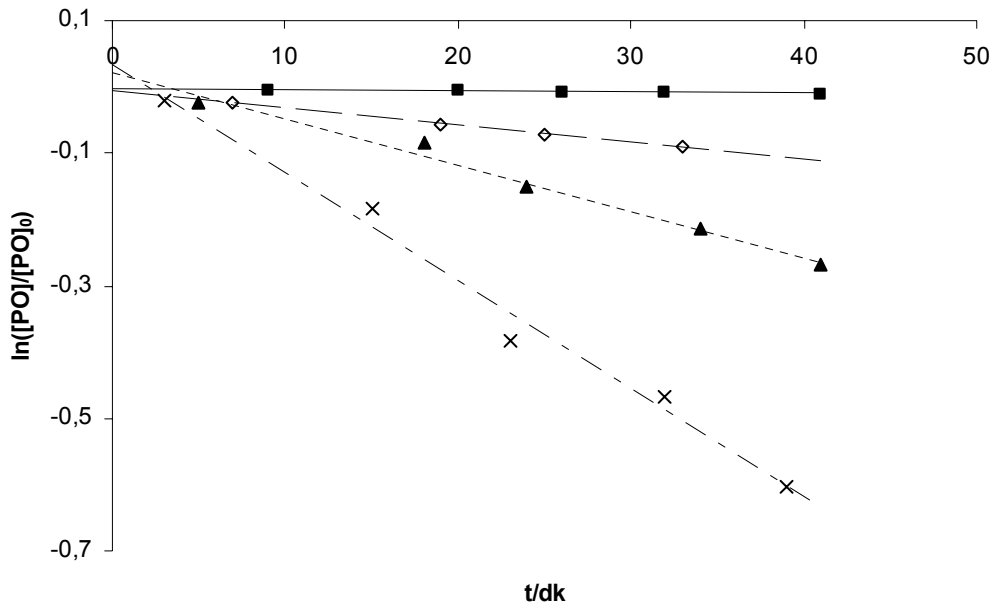
### 3.3.2.3. Paraoksonun kolloidal anyon değiştirme reçinesine bağlanmış İBA ile hidrolizi

Lateksler, yüksek yüzey alanına sahip olmaları, kolay sentezlenebilmeleri ve hidrofilik/hidrofobik özelliklerinin kolaylıkla kontrol edilebilir olmasından dolayı heterojen katalizde oldukça önemli sistemlerdir (Ford ve Yu 1993). Organofosfat bileşiklerinin İBA bağlı lateks sistemleri ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonlarının kinetiği, biręok açıdan misel çözeltilerindeki kataliz reaksiyonunun kinetiğine benzemektedir. Misel fazındaki surfaktant kesri ve misele bağlanan substrat ve İBA miktarının yanısıra miselli yalancı-faz ile sulu faz arasında reaktantların difüzyon hızları da hidroliz reaksiyonunun hızını etkilemektedir. Bir başka deyişle, lateks içeren katalitik reaksiyonlarda, katalizörün etkinliği kadar reaksiyon sırasında reaktantların su fazı ile lateks partikülü içine veya yüzeyine transferi de reaksiyon kinetiğini etkileyen önemli bir etkidir. Substrat, katalizörün bulunduğu partikül yüzeyine veya içine difüze olmalı ve oluşan kimyasal reaksiyonun ardından ürünler partikül dışına salınmalıdır. Bu süreç biręok reaksiyonda hız belirleyici yavaş basamağı oluşturabilmektedir.

$1,0 \times 10^{-5}$  M paraoksonun tamponlanmış ve iyonik şiddeti ayarlanmış ortamda bulunan latekslerdeki hidroliz hızları, reaksiyon sonucu oluşan ürün *p*-nitrofenolün 400 nm'deki pikindeki artış UV-görünür bölge spektrofotometresi ile izlenerek belirlenmiştir. Absorbans lçmleri sırasında, reaksiyonun yürüdüğü lateks ortamındaki hafif bulanıklıktan kaynaklanabilecek hatanın önüne geğebilmek için spektrofotometrenin referans ışık yoluna da reaksiyon ortamı ile aynı miktar lateks içeren tampon çözeltisi konmuştur. Hazırlanmış dört lateksin İBA desteği olarak kullanıldığı pH 9,0'daki paraokson hidrolizinin zaman-*p*-nitrofenol derişimi grafiği ve bu grafik verilerinden elde edilen değerler kullanılarak çizilen birinci-dereceden kinetik grafikleri sırasıyla şekil 3.35 ve şekil 3.36'da grlmektedir.



Şekil 3.35. Paraoksonun pH 9,0'da İBA bağlı lateksler (x: L-VBC-C<sub>16</sub> (0,6 mg/mL); ▲: L-VBC-C<sub>8</sub> (0,6 mg/mL); ◊: L-VBC-Me (0,4 mg/mL); ■: L-S-DMA-C<sub>16</sub> (1,0 mg/mL)) ile hidrolizinde zamana göre oluşan *p*-nitrofenol (NF) derişimi. Reaksiyon koşulları: [PO]= 1,0x10<sup>-5</sup> M, [İBA]= 5,0x10<sup>-5</sup> M, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL

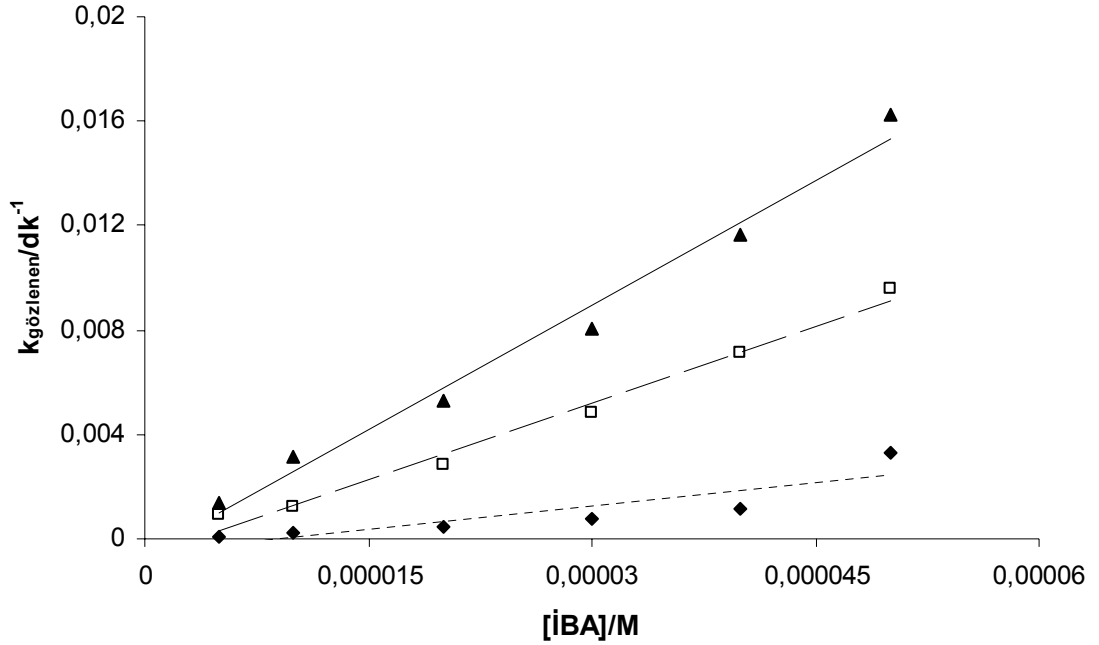


Şekil 3.36. Paraoksonun pH 9,0'da İBA bağlı lateksler (x: L-VBC-C<sub>16</sub> (0,6 mg/mL); ▲: L-VBC-C<sub>8</sub> (0,6 mg/mL); ◊: L-VBC-Me (0,4 mg/mL); ■: L-S-DMA-C<sub>16</sub> (1,0 mg/mL)) ile hidrolizinin birinci-dereceden hız denklemine göre grafiği. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.35 altlığı

Dört lateks-İBA katalizör sistemi ile paraoksonun hidrolizi pH 9,0'daki çalışmaya benzer şekilde pH 7,0, ve pH 8,0 için de yürütülmüş ve üç pH için elde edilen  $k_{gözlener}$  ve  $k_{kat}$  değerleri Çizelge 3.9'da verilmiştir. PO hidrolizi sırasında kullanılan latekslerin kütlece miktarları, kuaterner amonyum grup miktarları gibi parametreler farklı olsa da lateks-İBA katalizörlerinin aktifliği konusunda bir kıyaslama yapılırsa L-VBC-C<sub>16</sub> lateksine bağlanmış İBA'nın en etkin katalizör olduğu görülmektedir. Her üç pH'da da L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi en yüksek  $k_{gözlener}$  ve  $k_{kat}$  değerlerini vermiştir. Genel anlamda polimerdeki kuaterner amonyum grubuna bağlı alkil grubu metil, oktil, hegzadesil olarak değiştikçe, yani büyüdükçe, İBA-lateks katalizörü daha etkin bir katalitik aktiflik göstermektedir. Bu da Ford ve arkadaşlarının çalışmaları ile uyduğu gibi hegzadesil gruplu CTAB, CTACI gibi yüzey aktif maddelerin diğer yüzey aktif maddelere göre daha etkin katalitik ortam sağladıkları gerçeğiyle de uyumaktadır. L-S-DMA-C<sub>16</sub> lateksi de hegzadesil alkil grubu içermesine rağmen katalitik aktifliği oldukça düşüktür (Çizelge 3.9). Bunun nedeninin, L-VBC-C<sub>16</sub> ile kıyaslandığında bu lateksdeki hegzadesilli kuaterner amonyum grubu yüzdesinin sadece % 1,6 gibi düşük bir değer olması olduğu düşünülmektedir.

İBA bağlı lateks katalitik sistemleri ile paraokson hidroliz reaksiyonları en hızlı şekilde pH 9,0'da gerçekleşmiştir. Paraoksonun pH 9,0'da katalizlenmemiş (İBA ve lateks içermeyen) hidroliz reaksiyonu için yalancı-birinci-dereceden hız sabiti  $9,0 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmişken, L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi (0,6 mg/mL) varlığında sözkonusu hız sabiti değeri  $2,71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiş, bahsedilen koşullarda hız sabiti değeri yaklaşık 3000 kez artmıştır. Aynı reaksiyonlar pH 7,0 ve 8,0'de yürütüldüğünde ise bu artış sırasıyla yaklaşık 2200 ve 1300 kat olmuştur (Çizelge 3.9).

İBA derişimine karşı çizilen  $k_{gözlener}$  grafiklerinin eğimlerinden ise ikinci-dereceden hız sabiti ( $k_{kat}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.37'de örnek olarak L-VBC-C<sub>16</sub> lateksinin pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da İBA derişimine karşı  $k_{gözlener}$  değerleri grafiği verilmiştir. Bu grafikteki doğruların eğiminden bu lateksin kullanıldığı paraoksonun hidroliz reaksiyonları için  $k_{kat}$  değerleri belirlenmiştir. Diğer latekslerin belli miktarlarına bağlanmış İBA katalizörleri kullanıldığında PO hidrolizi için de elde edilen  $k_{kat}$  değerleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.37. Paraoksonun İBA bağlanmış L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi (0,6 mg/mL) ile hidroliz reaksiyonunda yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin İBA derişimine bağılılığı (▲: pH 9,0, □: pH 8,0, ◆: pH 7,0). Reaksiyon koşulları: [PO]= 1,0x10<sup>-5</sup> M, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL

Sabit İBA derişiminde lateks miktarının paraoksonun İBA ile hidroliz reaksiyonunun hızı üzerine etkisinin nasıl olacağını görmek için pH 7,0'da hidroliz reaksiyonları yürütülmüş ve bu reaksiyonlar için elde edilen  $k_{gözlenen}$  değerleri için çizilmiş grafik Şekil 3.38'de verilmiştir. Artan lateks derişimi ile birlikte paraoksonun İBA ile hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabiti L-VBC-C<sub>16</sub> ve L-VBC-C<sub>8</sub> lateksleri için bir maksimum değere çıkmış ardından düşmüştür. Benzer davranış Ford ve arkadaşlarının çalışmalarında da gözlenmiştir. Diğer iki lateks için  $k_{gözlenen}$  değerleri lateks derişimine bağılı olarak çok değişkenlik göstermememiştir. Reaksiyon ortamındaki lateks partiküllerinin derişimindeki artışın, ilk önce ortamda bulunan *n*-alkil grup sayısını artırarak ortamın misel ortamına benzemesine neden olduğu, bunun da hidroliz hızını arttırdığı ancak belli bir lateks derişiminden sonra ise reaksiyon bölgelerindeki İBA ve paraokson derişimini azalması veya paraoksonun bulunabileceği organik ortamın artması nedeniyle hidroliz hızında düşmenin gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çizelge 3.9.  $1,0 \times 10^{-5}$  M paraoksonun çeşitli lateks sistemlerinin varlığında İBA ile katalizlenmiş hidrolizine ilişkin kinetik veriler

Lateks	Lateks kütlesi /mg mL <sup>-1</sup>	N <sup>+</sup> birimi /μmol	pH 7,0			pH 8,0			pH 9,0		
			$k_{gözlenen}^a \times 10^5$ /s <sup>-1</sup>	$k_{gözlenen}/k_0^b$ /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{kat}^c$ /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{gözlenen}^a \times 10^5$ /s <sup>-1</sup>	$k_{gözlenen}/k_0^b$ /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{kat}^c$ /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{gözlenen}^a \times 10^5$ /s <sup>-1</sup>	$k_{gözlenen}/k_0^b$ /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{kat}^c$ /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
L-VBC-Me	0,2	2,21	0,17	67	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>
L-VBC-Me	0,4	4,42	0,37	147	0,0602	1,63	136	0,3405	4,32	480	0,8687
L-VBC-Me	0,6	6,63	0,33	134	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>
L-S-DMA-C <sub>16</sub>	0,8	0,26	0,04	16	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>
L-S-DMA-C <sub>16</sub>	1,0	0,33	0,043	17	0,0012	0,03	3	0,0063	0,25	28	0,0535
L-VBC-C <sub>8</sub>	0,4	2,58	2,3	920	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>
L-VBC-C <sub>8</sub>	0,6	3,87	2,45	980	0,1885	4,43	369	0,9008	11,63	1293	2,3725
L-VBC-C <sub>8</sub>	0,8	5,16	1,98	793	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>
L-VBC-C <sub>16</sub>	0,4	1,46	4,97	1987	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>
L-VBC-C <sub>16</sub>	0,6	2,20	5,55	2220	0,993	16,0	1333	3,2707	27,08	3009	5,2917
L-VBC-C <sub>16</sub>	0,8	2,93	5,22	2087	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>

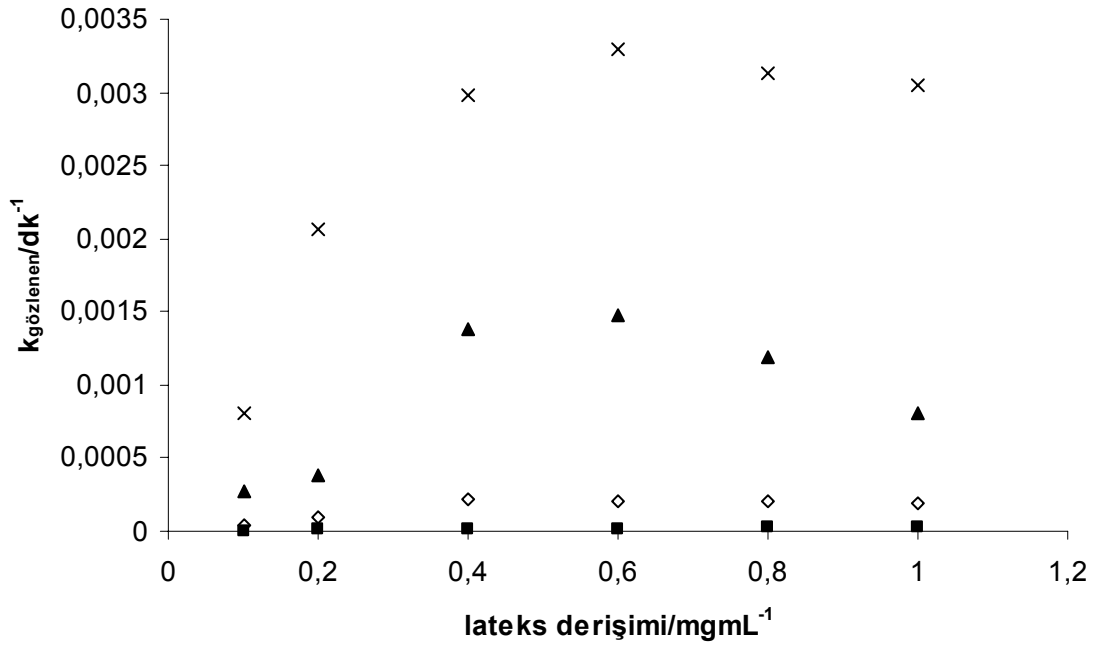
<sup>a</sup>[İBA]=  $5,0 \times 10^{-5}$  M, [Tris HCl]=20 mM ve [NaCl]=0,04 M, 3,0 mL.

<sup>b</sup>pH 7,0'da  $k_0=2,5 \times 10^{-8}$  s<sup>-1</sup>, pH 8,0'da  $k_0=1,2 \times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup>, pH 9,0'da  $k_0=9,0 \times 10^{-8}$  s<sup>-1</sup> (Bkz. Çizelge 3.6).

<sup>c</sup>[İBA]=  $5,0 \times 10^{-5}$  M- $5,0 \times 10^{-6}$  M arasında derişimler kullanılarak belirlenmiştir.

<sup>d</sup>Belirlenmedi.





Şekil 3.38. Paraoksonun İBA bağılı lateksler (x: L-VBC-C<sub>16</sub>; ▲: L-VBC-C<sub>8</sub>; ◊: L-VBC-Me; ■: L-S-DMA-C<sub>16</sub>) ile pH 7,0'da hidroliz reaksiyonunda lateks derişiminin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi. Reaksiyon koşulları: [PO]= 1,0x10<sup>-5</sup> M, [İBA]= 5,0x10<sup>-5</sup> M, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL

### 3.3.2.4. Farklı ortamlarda İBA ile paraoksonun hidrolizinin değerlendirilmesi

Bu çalışmada paraoksonun İBA ile üç farklı ortamda hidroliz kinetiği çalışılmış olup elde edilen sonuçlar hakkında şu değerlendirmeler yapılabilir: CTAB'li ortamda, reçinelere bağlanmış ve latekslere bağlanmış İBA ile yürütülen PO'nun hidroliz reaksiyonu ile ilgili Çizelge 3.5, Çizelge 3.7, Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'daki  $k_{gözlenen}$  değerleri karşılaştırıldığında 0,15  $\mu\text{mol}$  İBA'nın bağlandığı L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi (0,6 mg mL<sup>-1</sup>), paraoksonun hidrolizinde gerek diğer latekslere gerekse reçinelere bağlanmış İBA ve CTAB'li ortamda İBA içeren sistemlerden daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. İBA/L-VBC-C<sub>16</sub> sistemi ile  $k_{gözlenen}$  hız sabitleri pH 7,0'da  $5,55 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , pH 8,0'da  $16,00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ve pH 9,0'da  $27,08 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olmuştur. Bu koşullarda L-VBC-C<sub>8</sub> lateksi de İBA desteği olarak kullanıldığı zaman pH 7,0'da  $2,45 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , pH 8,0'da  $4,43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ve pH 9,0'da  $11,63 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $k_{gözlenen}$  hız sabitleri vermiştir. Her iki lateks desteğiyle

elde edilen PO'nun İBA ile hidrolizi için  $k_{gözlenen}$  değerleri, CTAB miselli sistem ile elde edilen  $k_{gözlenen}$  hız sabitlerinden daha yüksek olmuştur. Üstelik karşılaştırma yapılan deneyler için CTAB'li sistemde İBA (0,50 ve 0,25  $\mu\text{mol}$ ), lateks sisteminde kullanılan İBA'nın (0,15  $\mu\text{mol}$ ) yaklaşık 3 ve 2 katı kullanılmıştır. 0,25  $\mu\text{mol}$  İBA'nın kullanıldığı CTAB'li ortam deneylerinde  $k_{gözlenen}$  değerleri pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da sırasıyla  $1,07 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $3,40 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ve  $2,83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olmuştur. 0,50  $\mu\text{mol}$  İBA'nın kullanıldığı deneylerde ise bu değerler pH 7,0 için  $3,05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , pH 8,0 için  $10,03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ve pH 9,0 için  $9,17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olmuştur. Bu sonuçlara göre İBA'nın organofosfat hidrolizinde miselli sistemdeki aktifliğine genellikle ulaşamayan polimer destekli İBA sistemlerine karşın, bu çalışmada PO hidrolizi için İBA'nın CTAB miselli ortamdaki aktifliğinden daha yüksek aktiflik gösteren bir İBA-lateks katalizör sistemi geliştirilmiştir. Bu sonuç, Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.5'de verilen  $k_{kat}$  hız sabitleri karşılaştırıldığında daha da açıkça görülmektedir. pH 7,0, 8,0 ve 9,0 için  $k_{kat}$  değerleri CTAB'li sistemde sırasıyla  $0,28 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $0,64 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve  $0,36 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , L-VBC-C<sub>16</sub>'lı sistemde  $0,993 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $3,27 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve  $5,29 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , L-VBC-C<sub>8</sub>'li sistemde  $0,1885 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $0,9008 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ve  $2,37 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Reçinelere bağlanmış İBA katalizörleri ile PO'nun hidrolizinde elde edilen  $k_{gözlenen}$  hız sabitleri, genelde CTAB'li ortamda ve lateks bağlanmış İBA ile yürütülen hidroliz deneylerindeki  $k_{gözlenen}$  değerlerinden biraz daha düşük olmuştur. Dahası bu İBA-reçine katalizörlerinin pH 9,0'da elde edilen  $k_{kat}$  değerleri, İBA-lateks katalizörleri ile elde edilen  $k_{kat}$  değerlerinin yaklaşık yüzde biri ve birkaçına ancak ulaşabilmiştir. Tipik birer heterojen katalizörü olan İBA-reçine katalizörleri, genelde heterojen katalizde gözlendiği gibi homojen katalize göre daha düşük katalitik aktivite göstermişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, literatürde verilen benzer katalitik sistemlerin kullanıldığı PO hidrolizi sonuçları ile kıyaslanabilir niteliktedir. Literatürde bu konuda yapılmış detaylı olmasa da birkaç çalışma vardır. Hammond ve arkadaşları (1989),  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  İBA/ $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  CTACI'li ortamda  $6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  PO'nun pH 7,5'deki hidrolizinde  $5,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$   $k_{gözlenen}$  hız sabiti elde etmişlerdir. Bu değer bu çalışmadaki iyi katalitik aktivite gösteren sistemlerin  $k_{gözlenen}$  değerlerinden biraz düşüktür. Moss grubu iki çalışmasında ise  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

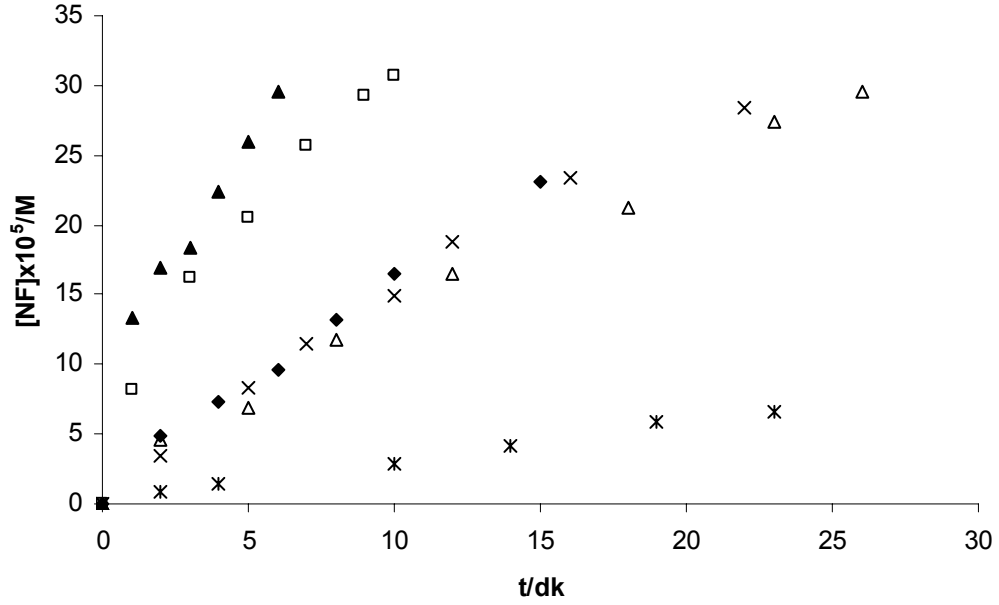
İBA/ $5,0 \times 10^{-3}$  M CTACI'li ortamda, 0,01 M KCl varlığında  $1,0 \times 10^{-5}$  M PO'nun pH 8,0'daki hidroliz reaksiyonunu, 0,01 M ve 0,02 M fosfat tamponunda incelemişler ve elde ettikleri  $k_{gözlenn}$  hız sabitleri sırasıyla  $17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ve  $13,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  olmuştur (Moss ve Morales-Rojas 2000; Moss ve ark. 1996). Bu değerlerde bu çalışmada PO'nun hidrolizi için pH 8,0 İBA/L-VBC- $C_{16}$  sistemiyle elde edilen  $k_{gözlenn}$  değerleriyle aynıdır. Bu çalışmadaki reaksiyon ortamındaki tamponun ve tuzun farklı olması nedeniyle Moss ve arkadaşlarının sistemi ile farklılıklar olsa da, İBA/L-VBC- $C_{16}$  sistemi en azından organofosfat hidrolizinde literatüre çok önemli katkılar yapmış ve yapmakta olan Moss grubunun katalitik sistemi kadar aktiftir.

### 3.3.3. PNPDP' nin iyon değiştirme reçineleri ve latekslere bağlanmış İBA ile hidrolizi

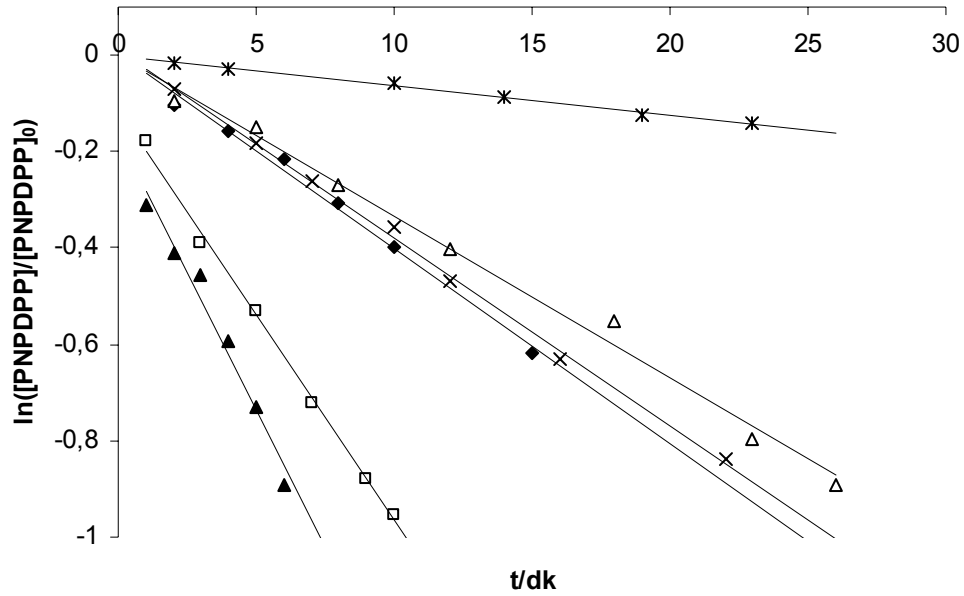
#### 3.3.3.1. PNPDP' nin iyon değiştirme reçinelerine bağlanmış İBA ile hidrolizi

*p*-DMA- $C_{16}$ -1, *p*-DMA- $C_{16}$ -2, *p*-DMA- $C_{16}$ -3, *p*-DMA- $C_{16}$ -4, *p*-S- $C_{16}$ -5 ve *p*-VBC- $C_{16}$ -6 reçinelerine bağlanmış İBA ile PNPDP' nin hidroliz reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi, sözkonusu İBA bağlanmış reçinelerin paraokson hidroliz reaksiyonundaki etkinliklerinin belirlendiği şekilde geręekleřtirilmiřtir.

şekil 3.39'da reçinelere bağlı İBA ile pH 9,0'da PNPDP' nin hidrolizi sonucu oluşan *p*-nitrofenol derişiminin zamanla değişim grafiği ve şekil 3.40'da bu değişimin birinci-dereceden kinetiğe uyan grafiği verilmiştir.



Şekil 3.39. İBA bağlı reçineler (▲: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, □: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, x: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3; ◆: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1; Δ: *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6; \*: *p*-S-C<sub>16</sub>-5) ile PNPDP'nin pH 9,0'da hidrolizinde zamana göre oluşan *p*-nitrofenol (NF) derişimi. Reaksiyon koşulları: [PNPDP]= 5,0x10<sup>-4</sup> M, İBA bağlı reçine kütlesi= 0,1 g, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL

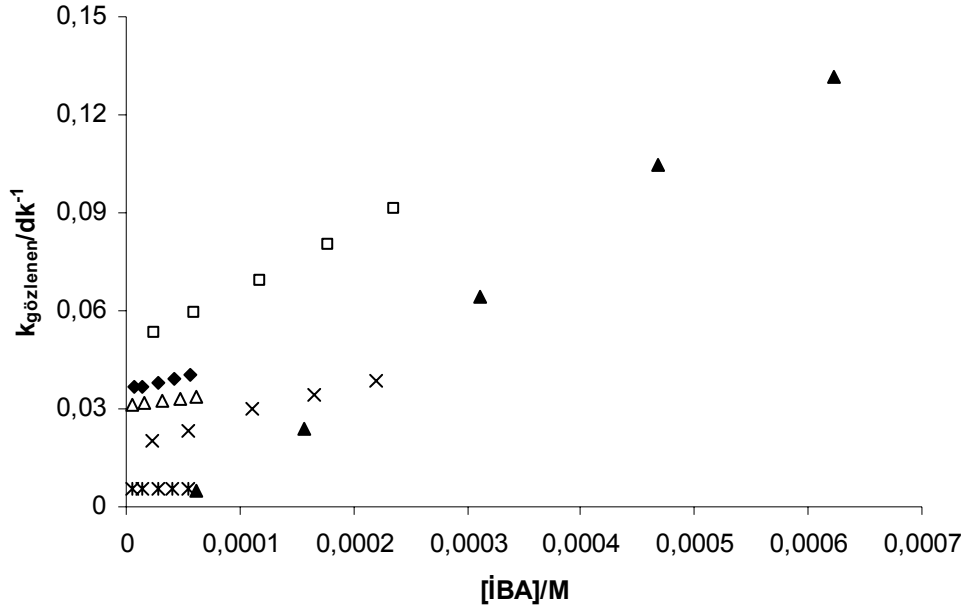


Şekil 3.40. PNPDP'nin İBA bağlı reçineler ile pH 9,0'da hidrolizi reaksiyonunun birincideden hız denklemleri grafiğı (▲: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, □: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, x: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3; ◆: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-1; Δ: *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6; \*: *p*-S-C<sub>16</sub>-5). Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.40 altlığı

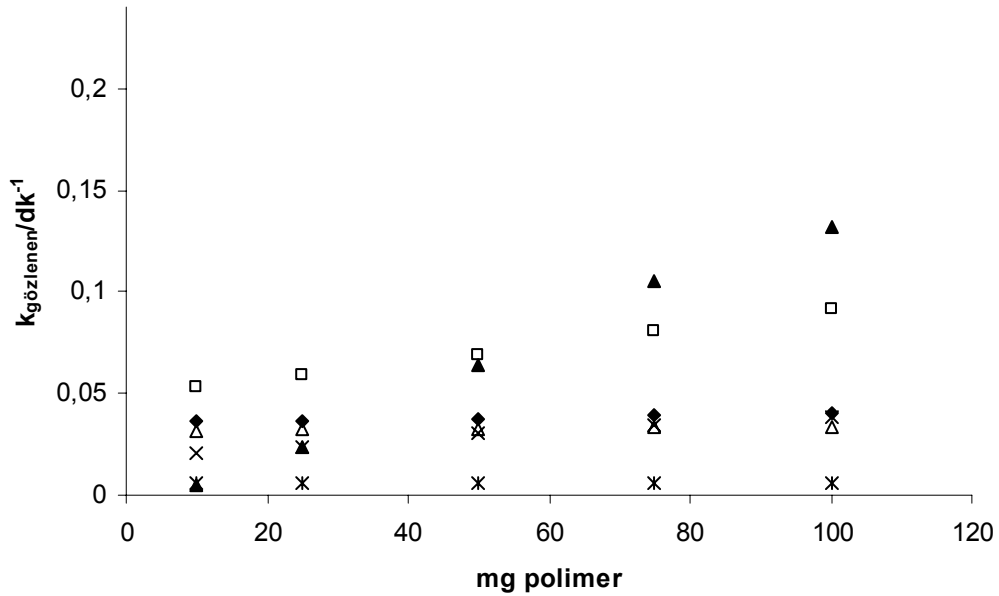
İBA bağlanmış iyon değiştirme reçinelerinin, PNPDPH hidroliz reaksiyonundaki etkinlikleri söz konusu reçinelerin paraokson hidrolizindeki etkinlik sıralaması ile aynı olmuştur. Paraokson hidroliz reaksiyonlarında olduğu gibi, PNPDPH'nin İBA bağlı reçineler ile hidroliz reaksiyonlarının hızları da, reçinelerin hidrofobik karakterlerinin baskın olması ve heterojen katalizör olması gibi nedenlerden dolayı PNPDPH'nin literatürde verilen miselli ortamda İBA ile hidroliz hızlarına göre düşük kalmıştır (izelge 3.10). Ayrıca, PNPDPH'nin kullanılan İBA bağlı reçinelerdeki katalitik konumlara difüzyon probleminin de hız üzerinde önemli ancak negatif etki yaptığı dşnlmektedir.

şekil 3.41'de söz konusu reçineler için farklı İBA miktarlarında elde edilen  $k_{gözlenen}$  hız sabitleri verilmiştir. Bu grafikteki değerler karşılaştırıldığında, reçinelerin aynı miktarda İBA içermesi durumunda en yüksek katalitik aktifliği *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2 reçinesi göstermektedir. *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4'e göre yaklaşık 2,6 kat daha az İBA bağlama kapasitesine sahiptir (izelge 3.2). Buna karşılık *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4'n aynı İBA derişiminde PNPDPH'yi hidroliz etme hızı oldukça düşük olmasına rağmen bu reçinenin reaksiyon ortamında bulunan miktarı da diğer reçinelerin miktarından düşüktür. Bu reçinelerin İBA bağlanmış hallerinin her biri için farklı miktarları (10, 25, 50, 75 ve 100'er mg) kullanılarak yürütülen PNPDPH hidroliz deneylerinde elde edilen  $k_{gözlenen}$  değerlerinin reçine miktarına karşı grafiği şekil 3.42'de verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde ise, aynı kütlede polimer içeren reaksiyon ortamlarında, İBA yükleme kapasitesinin diğerlerinden yüksek olmasının bir sonucu olarak PNPDPH'nin hidrolizinde en etkin katalizlemeyi *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesinin yaptığı grlmektedir. PNPDPH'nin reçineler ile üç farklı pH değerinde hidrolizindeki yalancı-birinci-dereceden hız sabiti değerleri ( $k_{gözlenen}$ ) izelge 3.10'da verilmiştir.

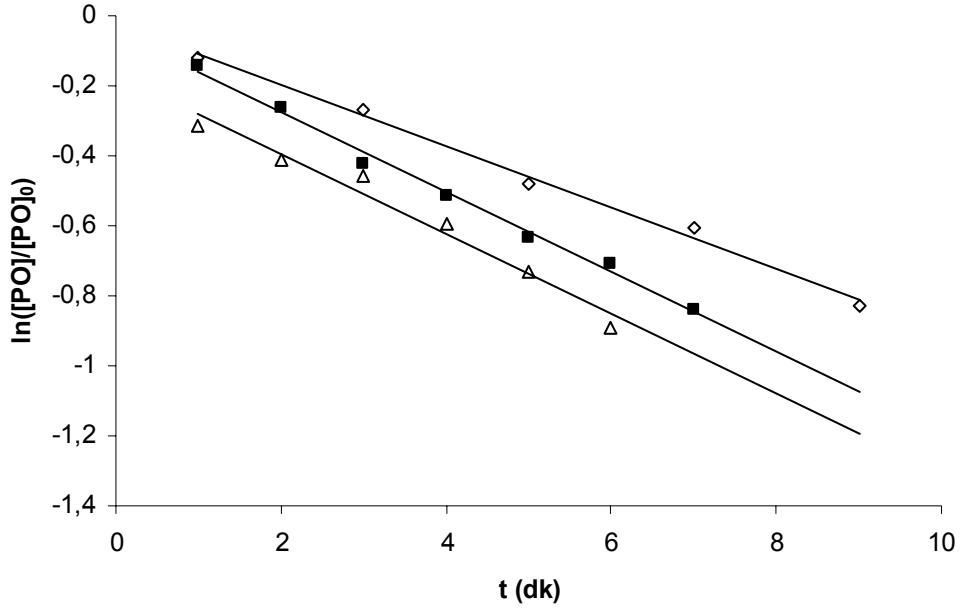
Hidroliz hızlarındaki artış pH artışına paralel olarak artmıştır. Örneğin 100 mg *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesi varlığında  $5,0 \times 10^{-4}$  M PNPDPH'nin pH 9,0'da hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin değeri ( $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), pH 8,0'dakinden 1,1 kat, pH 7,0'dakinden ise 1,4 kat fazladır (şekil 3.43). İBA bağlanmış altı adet reçinenin kullanıldığı PNPDPH'nin üç farklı pH'daki hidroliz reaksiyonlarında elde edilen  $k_{gözlenen}$  hız sabitleri şekil 3.44'de bar grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 3.41. İBA bağlanmış reçineler (▲: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, □: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, x: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3; ◆ *p*-DMA C<sub>16</sub>-1; Δ: *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6; \*: *p*-S-C<sub>16</sub>-5) ile PNPDPPT'nin pH 9,0'daki hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin reaksiyon ortamındaki İBA derişimine bağıllığı (Her bir polimer için İBA derişimi soldan sağa 10, 25, 50, 75 ve 100 mg polimerdeki derişimdir). Reaksiyon koşulları: [PNPDPPT]=  $5,0 \times 10^{-4}$  M, [Tris-HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]=  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 3,0 mL



Şekil 3.42. PNPDPPT'nin İBA bağılı reçineler (▲: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4, □: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-2, x: *p*-DMA-C<sub>16</sub>-3; ◆ *p*-DMA C<sub>16</sub>-1; Δ: *p*-VBC-C<sub>16</sub>-6; \*: *p*-S-C<sub>16</sub>-5) ile pH 9,0'da hidroliz reaksiyonunun yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin reaksiyon ortamındaki polimer miktarına bağıllığı. Reaksiyon koşulları: [PNPDPPT]=  $5,0 \times 10^{-4}$  M, [Tris-HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]=  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 3,0 mL



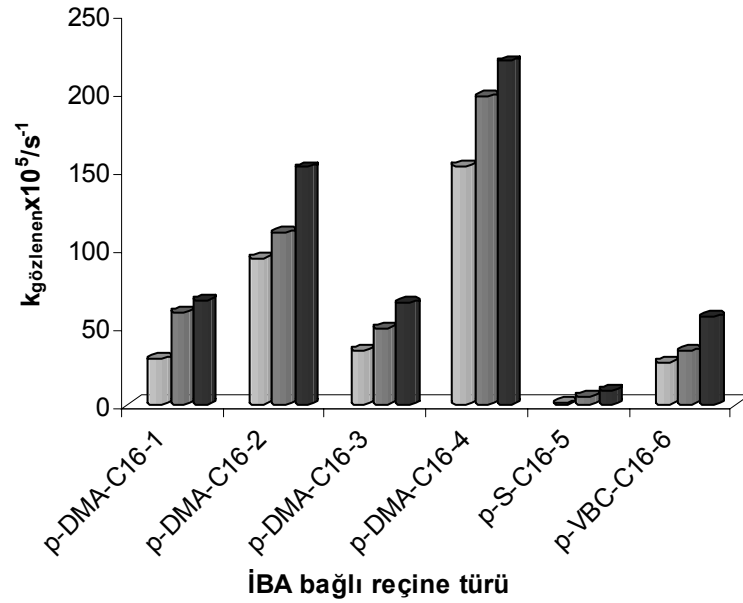
Şekil 3.43. PNPDP'nin İBA bağlı *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesi ile pH 7,0 (◇), 8,0 (■) ve 9,0'da (Δ) hidrolizi reaksiyonunun birinci dereceden hız denkleminde göre grafiği. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= 5,0x10<sup>-4</sup> M, İBA bağlı reçine kütlesi= 0,1 g, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL

Çizelge 3.10. PNPDP'nin İBA bağlı reçineler ile üç farklı pH'da hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $k_{gözlenen}$ ) değerleri

	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,0	
Katalitik reçine	<sup>a</sup> $k_{gözlenen} \times 10^5 / s^{-1}$	<sup>a</sup> $k_{gözlenen} \times 10^5 / s^{-1}$	<sup>a</sup> $k_{gözlenen} \times 10^5 / s^{-1}$	<sup>b</sup> $k_{kat} / M^{-1} s^{-1}$
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -1	29,0	59,2	67,2	1,25
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -2	93,8	109,7	152,3	2,98
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -3	34,8	49,3	64,7	1,56
<i>p</i> -DMA-C <sub>16</sub> -4	152,8	197,0	219,7	3,89
<i>p</i> -S-C <sub>16</sub> -5	0,95	4,55	9,47	0,03
<i>p</i> -VBC-C <sub>16</sub> -6	27,2	34,0	56,0	0,64

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= 5,0x10<sup>-4</sup> M, İBA bağlı reçine kütlesi= 0,1 g, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]=0,04 M, hacim= 3,0 mL.

<sup>b</sup>Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= 5,0x10<sup>-4</sup> M, İBA bağlı reçine kütlesi= 0,01-0,1 g, [Tris HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M ve [NaCl]= 0,04 M, hacim= 3,0 mL.



Şekil 3.44. PNPDP'nin İBA bağlı reçineler ile üç farklı pH'da (pH 7,0: , pH 8,0: , pH 9,0: ) hidroliz reaksiyonunun ait yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ( $k_{gözlenen}$ ) verilerinin grafik gösterimi. Reaksiyon koşulları: Bkz. Çizelge 3.10 altlığı

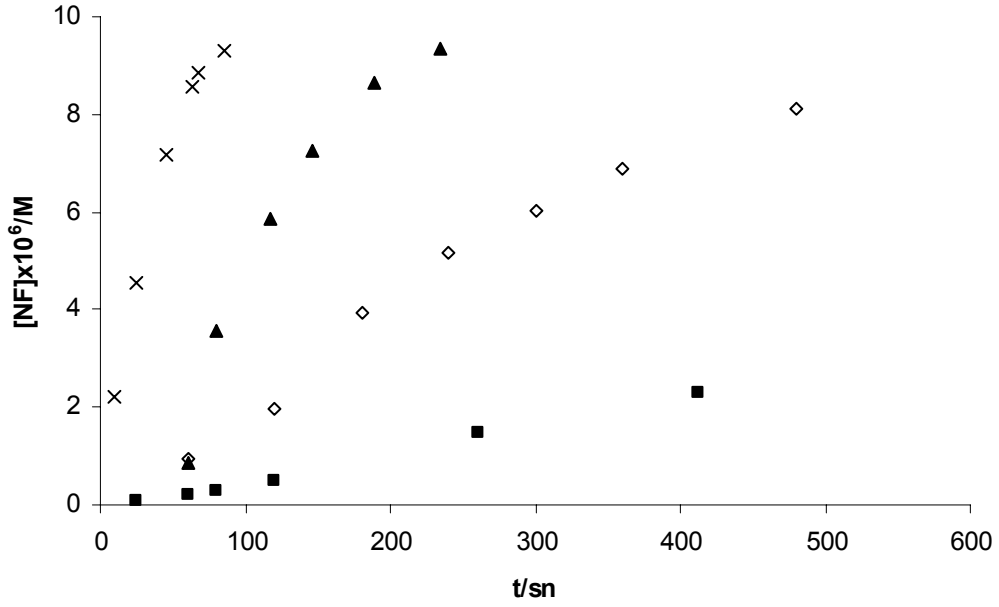
Çizelge 3.10'da ayrıca İBA bağlanmış altı reçine ile yürütülen PNPDP'nin pH 9,0'daki hidrolizinde elde edilen  $k_{kat}$  değerleri verilmiştir.  $k_{kat}$  değerleri 0,03 ile 3,89  $M^{-1}s^{-1}$  arasında değişmekte ve en yüksek  $k_{kat}$  değerini *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 sağlamaktadır. Ancak, hazırlanan bu İBA bağlı reçine katalizörlerinin tümünün PNPDP'ye karşı miselik CTACI'li ortamdaki İBA'dan ( $k_{kat}= 645 M^{-1}s^{-1}$ , Moss ve Chung 1990b) çok daha az etkin oldukları görülmektedir. Bu durumun, üzerinde bulundukları uzun alkil zincirli kuaterner amonyum grupları ile miselik oluşumu taklit eden yapılarına rağmen, reçinelerin, kendilerine iyonik olarak bağlanmış İBA katalizörünün PNPDP ile temasını engellemesinden, polimerik yapıda madde difüzyonu sorunundan, oluşan ürün *p*-nitrofenolün reçine yüzeyine tutunarak reçinenin aktif konumlarını kapatmasından ve reçinelerin ıslanabilirlik sorunundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



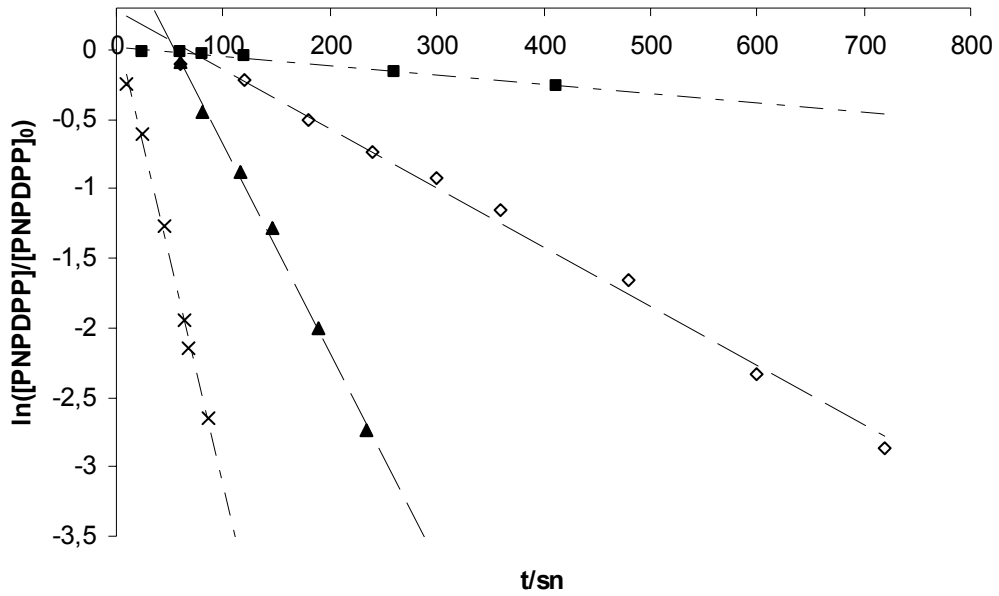
### 3.3.3.2. PNPDP' nin latekslere bağlanmış İBA ile hidrolizi

Sentezlenmiş olan kuaterner amonyum grup içeren dört lateks PNPDP' nin hidrolizinde İBA desteği olarak kullanılmıştır. Hidroliz deneyleri pH 7,0, 8,0 ve 9,0' da yürütülmüş ve pH 9,0' daki deneylere ilişkin zamana karşı-*p*-nitrofenol derişimi grafiği Şekil 3.45' de, bu grafikten elde edilen veriler kullanılarak çizilen zaman karşı  $\ln([PNPDP]/[PNPDP]_0)$  grafiği Şekil 3.46' da verilmiştir.

Benzer çalışmalar pH 7,0 ve 8,0 için de yapılmış ve grafikleri çizilmiştir. Bu deneylerden elde edilen  $k_{gözlener}$  değerleri Çizelge 3.11' de verilmiştir. Genel olarak İBA bağlanmış her bir lateks için  $k_{gözlener}$  değerleri pH' daki artış ile artmış ve en yüksek  $k_{gözlener}$  değerleri her ne kadar kuaterner amonyum grubu sayısı L-VBC-Me ve L-VBC-C<sub>8</sub> latekslerine göre daha az olmasına rağmen L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi en yüksek katalitik aktifliğin gözlendiği lateks olmuştur. Benzer sonuç PO hidrolizinde de gözlenmişti. Buradaki yüksek aktiflik bu lateksdeki *n*-hekzadesil grubunun CTAB veya CTACI gibi yüzey aktif maddelerin İBA ile organofosfat hidrolizinde yarattığı etkiyi yaratmasından kaynaklanmaktadır. Ancak L-S-DMA-C<sub>16</sub> lateksi de *n*-hekzadesil grubu içermesine rağmen dört lateks içinde en düşük katalitik aktifliği gösteren lateks olmuştur. Ancak bu latekslerde *n*-hekzadesilli kuaterner amonyum grubu % 1,6 gibi oldukça düşük bir oranda bulunmaktadır. Bu lateksde düşük *n*-hekzadesil miktarının CTAB veya CTACI misellerinin hidrolizde yarattığı etkiyi yaratmadığı düşünölmektedir.

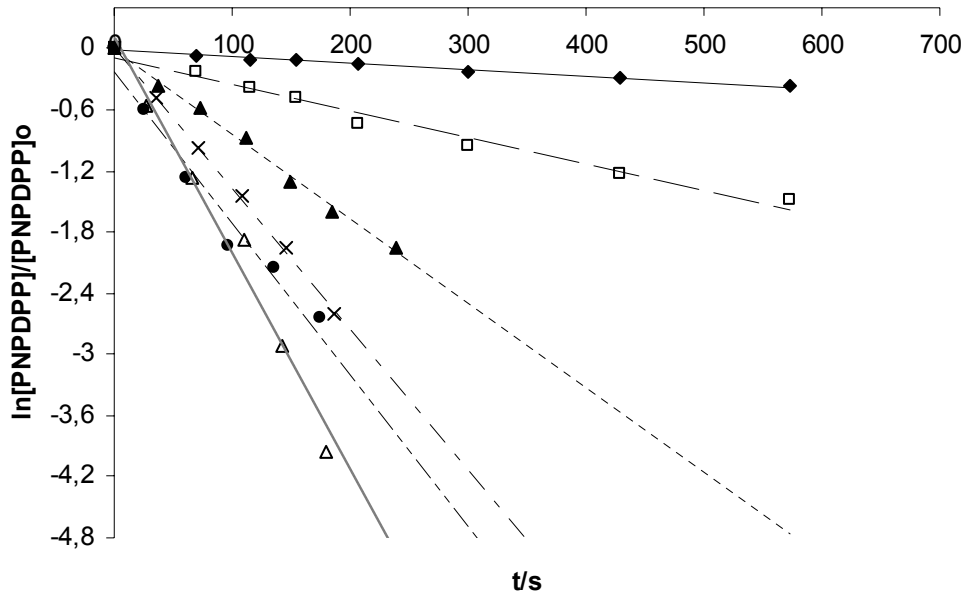


Şekil 3.45. PNPDP'nin pH 9,0'da İBA bağlı lateksler (x: L-VBC-C<sub>16</sub> (0,8 mg/mL); ▲: L-VBC-C<sub>8</sub> (0,6 mg/mL); ◊: L-VBC-Me (0,4 mg/mL); ■: L-S-DMA-C<sub>16</sub> (1,0 mg/mL)) ile hidrolizinde zamana göre oluşan *p*-nitrofenol (NF) derişimi. Reaksiyon koşulları: [PNPDP] =  $1,0 \times 10^{-5}$  M, [İBA] =  $5,0 \times 10^{-5}$  M, [Tris-HCl] =  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl] =  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim = 3,0 mL

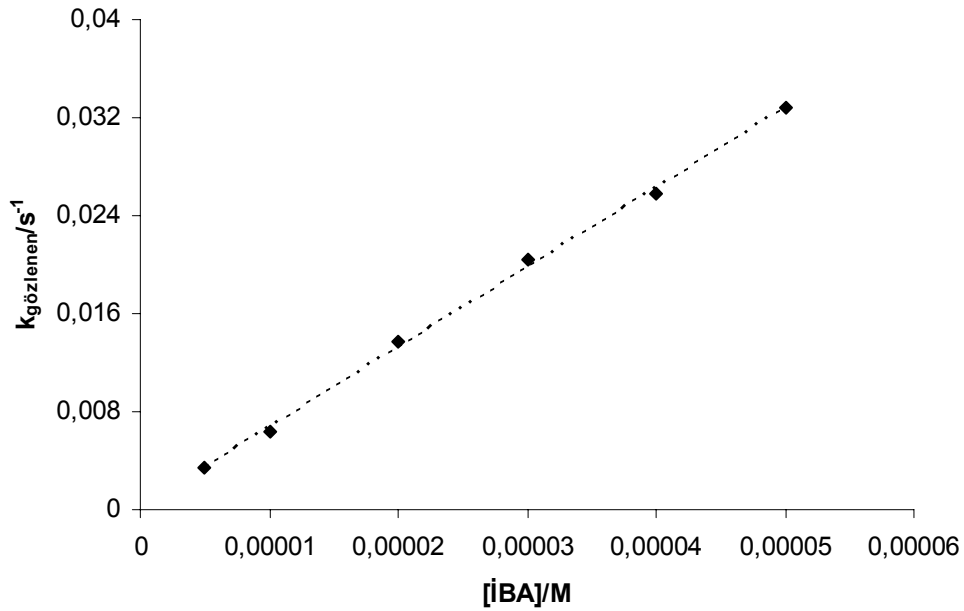


Şekil 3.46. PNPDP'nin pH 9,0'da İBA bağlı lateksler (x: L-VBC-C<sub>16</sub> (0,8 mg/mL); ▲: L-VBC-C<sub>8</sub> (0,6 mg/mL); ◊: L-VBC-Me (0,4 mg/mL); ■: L-S-DMA-C<sub>16</sub> (1,0 mg/mL)) ile hidrolizinin birinci-dereceden hız denklemine göre grafiği. Reaksiyon koşulları: Bkz. Şekil 3.45 altlığı

pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da lateks-İBA sistemleri ile PNPDP hidrolizindeki katalitik hız sabitlerini ( $k_{kat}$ ) bulabilmek için, bu latekslerdeki İBA miktarı  $5,0 \times 10^{-5}$ - $5,0 \times 10^{-6}$  M aralığında değiştirilerek deneyler yürütülmüştür. Bir örneği Şekil 3.47'de verilen zaman karşı  $\ln([PNPDPP]/[PNPDPP]_0)$  grafiklerindeki doğruların eğimlerinden belirlenen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{gözlener}$ ) değerlerinin [İBA]'ya karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan ve Şekil 3.48'de bir örneği verilen grafiklerdeki doğruların eğimlerinden her üç pH için  $k_{kat}$  değerleri hesaplanmıştır. Her bir İBA/lateks sistemi için pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da elde edilen  $k_{kat}$  hız sabitleri Çizelge 3.11'de verilmiştir.  $k_{gözlener}$  değerlerine lateks tipi ve pH'ın yapmış olduğu etkiye paralel sonuçlar  $k_{kat}$  sabitleri için de gözlenmiştir. Özellikle pH 9,0'da L-VBC-C<sub>16</sub> lateksine bağlanmış İBA için elde edilen  $651,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'lik  $k_{kat}$  değeri, benzer koşullarda CTAC/İBA sistemi için elde edilen  $k_{kat}$  değerine aşağı yukarı eşit bir değerdir (Şekil 3.49).



Şekil 3.47. PNPDP'nin 0,8 mg/mL İBA bağlı L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi ile pH 9,0'da hidroliz reaksiyonunun hızının İBA derişimine bağılılığı (◆:  $5,0 \times 10^{-6}$  M, □:  $1,0 \times 10^{-5}$  M, ▲:  $2,0 \times 10^{-5}$  M, x:  $3,0 \times 10^{-5}$  M, Δ:  $4,0 \times 10^{-5}$  M, ●:  $5,0 \times 10^{-5}$  M). Reaksiyon koşulları: [PNPDP]=  $1,0 \times 10^{-5}$  M, [İBA]=  $5,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$  M, [Tris-HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]=  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 3,0 mL



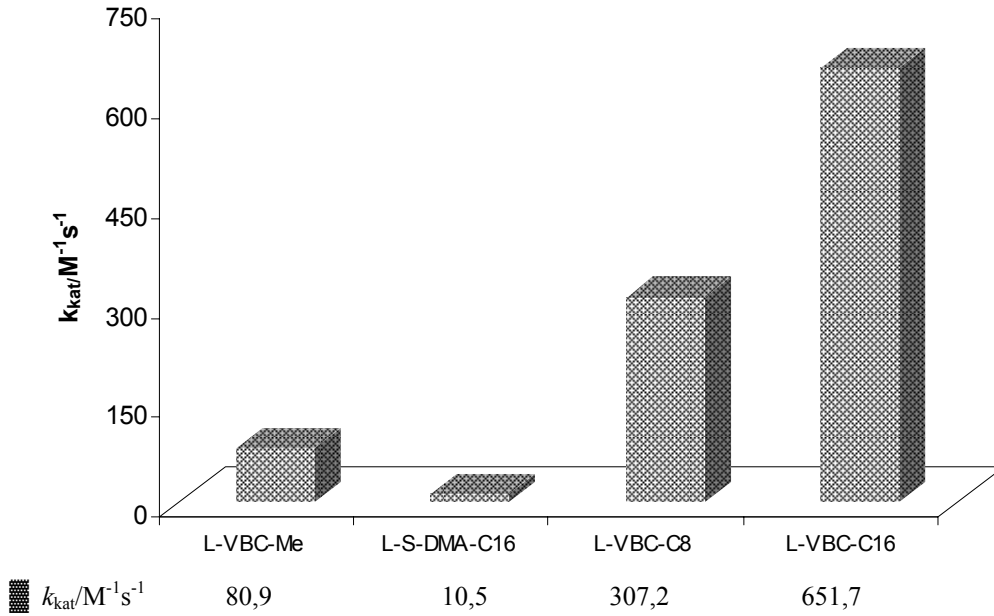
Şekil 3.48. PNPDP'nin İBA bağlanmış L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi (0,8 mg/mL) ile hidroliz reaksiyonunda yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin İBA derişimine bağılılığı. Reaksiyon koşulları: [PNPDP]=  $1,0 \times 10^{-5}$  M, [İBA]=  $5,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$  M, [Tris-HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]=  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 3,0 mL

Çizelge 3.11. PNPDP' nin İBA bağı lateksler ile katalizlenmiş hidrolizine ilişkin kinetik veriler

Lateks	Lateks kütlesi /mg ml <sup>-1</sup>	N <sup>+</sup> birimi /μmol	pH 7,0		pH 8,0		pH 9,0	
			<sup>a</sup> k <sub>gözlenen</sub> x10 <sup>3</sup> /s <sup>-1</sup>	<sup>b</sup> k <sub>kat</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> k <sub>gözlenen</sub> x10 <sup>3</sup> /s <sup>-1</sup>	<sup>b</sup> k <sub>kat</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> k <sub>gözlenen</sub> x10 <sup>3</sup> /s <sup>-1</sup>	<sup>b</sup> k <sub>kat</sub> /M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
L-VBC-Me	0,4	4,42	1,51	27,4	2,68	44,1	4,26	80,9
L-VBC-C <sub>8</sub>	0,6	3,87	5,08	97,8	9,73	199,8	15,04	307,2
L-VBC-C <sub>16</sub>	0,8	2,93	7,5	163,3	18,1	377,1	32,8	651,7
L-S-DMA-C <sub>16</sub>	1,0	0,33	0,08	0,36	0,14	1,79	0,7	10,5

<sup>a</sup>[PNPDPP]= 1,0x10<sup>-5</sup> M, [İBA]= 5,0x10<sup>-5</sup> M, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M ve [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL.

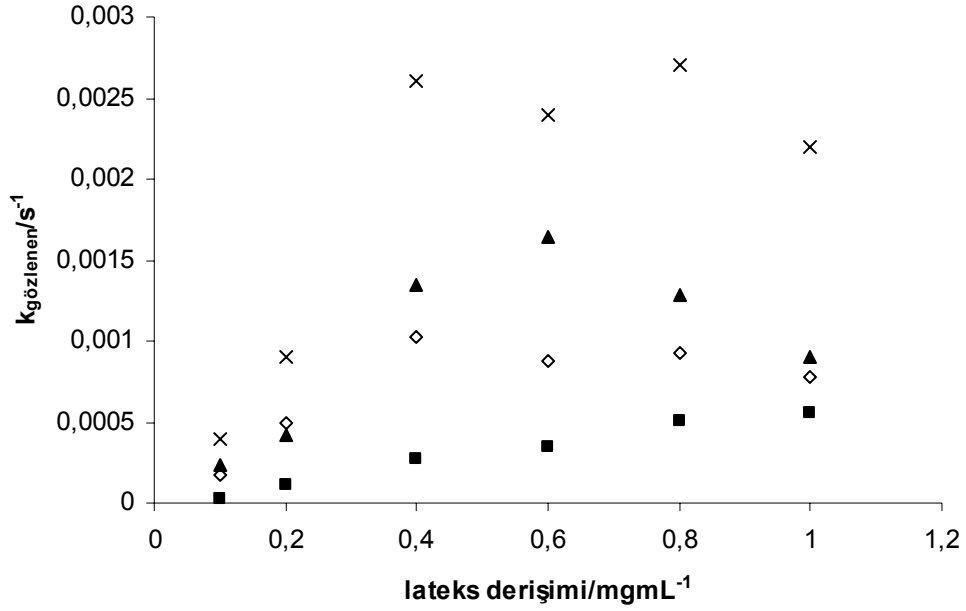
<sup>b</sup>[PNPDPP]= 1,0x10<sup>-5</sup> M, [İBA]= 5,0x10<sup>-5</sup> M-5,0x10<sup>-6</sup> M, [Tris HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M ve [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL.



Şekil 3.49. PNPDPDPP'nin İBA bağlı lateksler ile katalizlenmiş hidrolizine ilişkin ikinci-dereceden hız sabitleri ( $k_{kat}$ ). Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]=  $1,0 \times 10^{-5}$  M, [İBA]=  $5,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$  M, [Tris HCl]=  $1,7 \times 10^{-2}$  M, [NaCl]=  $4,0 \times 10^{-2}$  M, hacim= 3,0 mL, [L-VBC-Me]= 0,4 mg/mL, [L-S-DMA-C<sub>16</sub>]= 1,0 mg/mL, [L-VBC-C<sub>8</sub>]= 0,6 mg/mL, [L-VBC-C<sub>16</sub>]= 0,8 mg/mL

Sabit İBA derişiminde lateks miktarının PNPDPDPP'nin İBA ile hidroliz reaksiyonunun hızı üzerine etkisi pH 9,0'da araştırılmıştır (Şekil 3.50). Artan lateks derişiminin hidroliz reaksiyonununa etkisi sözkonusu İBA bağlanmış latekslerin paraoksonun hidroliz reaksiyonuna etkisine benzer olmuş, ancak bu defa paraoksonun hidroliz reaksiyonundakinin aksine L-VBC-C<sub>16</sub> ve L-VBC-C<sub>8</sub> latekslerinin yanında diğer iki lateks L-VBC-Me ve L-S-DMA-C<sub>16</sub> için de yalancı-birinci-dereceden hız sabiti önemli sayılabilecek bir düzeyde değişkenlik göstermiştir. Ortamda bulunan polimer miktarının, dolayısıyla kuaterner amonyum grubu sayısının artması, belli bir lateks derişimine kadar  $k_{gözlenen}$ 'i dört lateks için de arttırmıştır. Genellikle *n*-oktil ve *n*-hekzadesil gruplarının PNPDPDPP ve İBA için yüzey aktif maddelerin yaptığı gibi uygun bir ortam oluşturmaları  $k_{gözlenen}$ 'in derişimini lateks derişimine oldukça bağımlı hale getirmektedir. Belli bir lateks derişiminden sonra ise  $k_{gözlenen}$  değerleri Ford ve arkadaşlarının çalışmalarında gözleendiği gibi artan lateks miktarıyla düşmeye başlamaktadır. Bu

durum, İBA bağlayabilecek ve PNPDP'yi çözebilecek ortam miktarı (lateks miktarı) büyüdükçe İBA ve PNPDP'nin bir arada bulunma olasılığının azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.50. PNPDP'nin İBA bağlı lateksler (x: L-VBC-C<sub>16</sub>; ▲: L-VBC-C<sub>8</sub>; ◇: L-VBC-Me; ■: L-S-DMA-C<sub>16</sub>) ile pH 9,0'da hidroliz reaksiyonunda lateks derişiminin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi. Reaksiyon koşulları: [PNPDP]= 1,0x10<sup>-5</sup> M, [İBA]= 1,0x10<sup>-5</sup> M, [Tris-HCl]= 1,7x10<sup>-2</sup> M, [NaCl]= 4,0x10<sup>-2</sup> M, hacim= 3,0 mL

### 3.3.3.3. Farklı ortamlarda İBA ile PNPDP'nin hidrolizinin değerlendirilmesi

PNPDPP'nin bu çalışmada araştırılan hem reçinelere bağlanmış İBA ile hem de latekslere bağlanmış İBA ile hidrolizini kendi arasında kıyaslamak ve aynı zamanda literatürdeki İBA ile katalizlenmiş hidroliz reaksiyonları ile kıyaslamak amacıyla  $k_{gözlenen}$  değerleri incelendiğinde (Çizelge 1.8, Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11) şu değerlendirmeler yapılabilir: Paraokson hidrolizine benzer şekilde latekslere bağlı İBA ile yürütülen PNPDP hidrolizleri, reçinelere bağlı İBA ile PNPDP'nin hidroliz hızlarından daima daha yüksek olmuştur. Örneğin, 0,02 M Tris-HCl tamponunda ve 0,04 M NaCl varlığında, 0,15  $\mu\text{mol}$  İBA'nın bağlandığı L-VBC-C<sub>16</sub> lateksi (0,8 mg mL<sup>-1</sup>) ile PNPDP'nin pH 9,0'daki hidrolizinde  $k_{gözlenen}$  hız sabiti  $32,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  iken 1,87  $\mu\text{mol}$  İBA'nın bağlandığı *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesi ile PNPDP'nin hidrolizinde bu değer, reaksiyon ortamındaki İBA miktarı daha da fazla olmasına rağmen  $2,20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  değerinde kalmıştır. Bu değerler, aynı lateks-İBA ve reçine-İBA sistemi için pH 7,0'da sırasıyla  $7,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ile  $1,528 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ve pH 8,0'da sırasıyla  $18,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ile  $1,97 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  şeklinde belirlenmiştir. İBA bağlı L-VBC-C<sub>16</sub>'nın yanında, PNPDP'nin pH 9,0'daki hidrolizinde İBA'nın L-VBC-C<sub>8</sub> (0,6 mg mL<sup>-1</sup>) ve L-VBC-Me (0,4 mg mL<sup>-1</sup>) latekslerine bağlanmasıyla oluşturulan katalitik sistemlerin de, İBA-reçine sistemlerinde en yüksek katalitik etkinliğe sahip *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesinden daha etkin oldukları görülmüştür (Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11).

PNPDPP'nin İBA ile miselli ortamda hidrolizinde, Moss ve arkadaşları (1986a), pH 8,0'da, 0,02 M fosfat tamponunda ve 0,08 M NaCl varlığında 0,3  $\mu\text{mol}$  İBA içeren İBA/CTACl sistemi ile  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  PNPDP hidrolizinde  $k_{gözlenen}$  değerini  $6,45 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ve  $k_{kat}$  değerini  $759 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlerken, bu çalışmada pH 9,0'da, 0,02 M Tris-HCl tamponunda ve 0,04 M NaCl varlığında 0,15  $\mu\text{mol}$  İBA içeren İBA bağlı L-VBC-C<sub>16</sub> lateks sistemi ile aynı derişimde PNPDP'nin hidrolizi için bu değerler sırasıyla  $3,28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ve  $651,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Yine Moss ve Chung (1990b) bir başka çalışmasında PNPDP'nin CTACl'li ortamda İBA ile hidrolizinde  $645 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   $k_{kat}$  değerini elde etmişlerdir. Bu sonuçlar ışığında, PNPDP hidrolizinde bu çalışmada kullanılan



İBA-lateks sisteminin İBA/CTACl sistemi kadar etkin olduğu görülmektedir. Lateks sisteminin İBA için polimerik bir destek olduğu ve heterojen katalizde substratların katalizör ile buluşmasını engelleyen difüzyon probleminin latekslerde partiküller çok küçük olsa da reaksiyon hızını olumsuz yönde etkileyebileceği unutulmamalı, lateks-İBA katalizörünün İBA/CTACl sisteminin aksine reaksiyon sonunda ortamdan süzme yoluyla kolaylıkla alınabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Yine hazırladıkları İBA/silika heterojen katalizörleri ile Moss ve arkadaşları (1989c), pH 8,0'da, 0,02 M fosfat tamponunda ve 0,08 M KCl varlığında 1,5 µmol İBA bağlanmış silika (**51**) ile  $5,0 \times 10^{-5}$  M PNPDP' nin hidroliz reaksiyonunda  $k_{gözlenen}$  ve  $k_{kat}$  değerlerini sırasıyla  $1,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ve  $40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlemişlerdir. Buna karşın bu tez çalışmasında yapılan deneyler sonucunda pH 9,0'da Tris-HCl tamponunda ve 0,04 M NaCl varlığında 1,87 µmol İBA bağlanmış *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesi ile  $5,0 \times 10^{-4}$  M PNPDP' nin hidrolizinde  $k_{gözlenen}$   $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. İBA bağlı *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 reçinesinin ıslanabilirlik probleminin **51** katalizörüne göre daha da baskın olması-ki bu durum deneyler sırasında da açıkça gözlenmiştir-bu iki katalitik sistemin PNPDP hidroliz reaksiyonundaki katalitik etkinlik farkının temel nedenin bu olduğunu düşündürmektedir.

### 3.4. Sonuç

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- İBA/CTAB katalitik sisteminin, organofosfat ester bileşiklerinden olan ve literatürde genellikle bu tür çalışmalarda model bileşik olarak kullanılan paraoksonun hidrolizindeki etkinliği detaylı olarak test edilmiştir. Paraoksonun hidrolizinde İBA/CTAB sisteminin, İBA/CTACl sistemi kadar olmasa da etkin bir biçimde kullanılabileceği görülmüştür.
- Paraoksonun hidrolizinde oldukça etkin olan İBA/CTAB katalizör sisteminde CTAB yerine farklı bir yüzey aktif madde kullanıldığı zaman İBA'nın katalitik etkinliğinin ne şekilde değişeceğini belirlemek için sodyum dodesil sülfat, benziltriethylamonyum klorür, benziltrifenilfosfonyum klorür, dodesiltrimetil-

amonyum bromür ve dodesiletildimetilamonyum bromür varlığında pH 8,0'da İBA ile paraoksonun hidroliz reaksiyonları yürütülmüş, bu beş yüzey aktif maddenin reaksiyon hızını sınırlı miktarda arttırdığı ve CTAB'li ortamda yürüyen reaksiyon ile karşılaştırıldığında bu beş yüzey aktif maddeli ortamda PO hidrolizinin çok yavaş gerçekleştiği gözlenmiştir.

- 1980'li yılların başından beri organofosfat ester bileşiklerinin hidroliz reaksiyonunda etkin bir katalitik sistem olarak kullanılan İBA/CTACl katalitik sistemindeki miselik karakter, heterojen katalitik ortamların kendine özgü avantajlarını da bulunduracak şekilde, heterojen katalizör olarak tasarlanan 6 adet İBA bağlı reçine ve 4 adet İBA bağlı lateks sistemlerinde taklit edilmiş ve bu şekilde, organofosfat bileşiklerinin hidrolizi için alternatif İBA bağlı reçine ve lateks katalizör sistemleri geliştirilmiştir.

- Reçinelerin sentezi, 2-dimetilaminoetil metakrilat (DMA), [2-(metakriloiloksi)etil]dimetilhekzadesilamonyum bromür (DMA-C<sub>16</sub>), [12-(4-stiriloksi)dodesil]trimetilamonyum bromür, (4-stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür, çapraz bağlayıcı etilenglikoldimetakrilat (EDMA) veya divinilbenzen (DVB) monomerleri kullanılarak süspansiyon ve çözelti polimerizasyon teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- Yapısında tersiyer amin fonksiyonelliği içeren reçinelerin amin konumları 1-bromohekzadekan ile reaksiyona sokularak kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmüştür. Bu reaksiyonlar farklı çözücü ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Böylece bu polimerler, anyon değiştirme özelliği kazanmalarının yanında yapılarında hekzadesil grubuna da sahip olmuşlardır.

- Emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile sentezlenen L-VBC lateksindeki benzil kloro fonksiyonel konumlarının farklı hidrokarbon zincir uzunluğuna sahip alkil halojenürlerle reaksiyona sokulmasıyla elde edilen lateks sistemlerinde, birim miktar latekslerdeki kuaterner amonyum konumlarının sayısı da farklı olmuştur. Bu durum, lateks sisteminin İBA bağlama kapasitesi dolayısıyla da paraokson ve PNPDP hidrolizindeki etkinliği üzerinde etkili olmuştur.

- Hazırlanmış İBA bağlı latekslerin paraokson ve PNPDP hidrolizindeki katalitik etkinliği daima İBA-reçine sistemlerin etkinliğinden fazla olmuştur. Hatta L-VBC-C<sub>16</sub> ve L-VBC-C<sub>8</sub> latekslerinin paraokson hidrolizinde İBA/CTAB

sisteminden daha yüksek bir aktivite gösterdiği yapılan deneylerde görülmüş, PNPDP hidrolizinde ise L-VBC-C<sub>16</sub> lateksinin İBA/CTACl katalitik sistemiyle hemen hemen eşit miktarda etkinlik gösterdiği belirlenmiştir.

- Stiren bazlı İBA bağlı L-S-DMA-C<sub>16</sub> lateksinin hem paraokson hem de PNPDP hidrolizinde katalitik etkinliği, L-VBC lateksinden türetilen diğer latekslerin etkinliğinden düşük olmasının yanı sıra, en aktif İBA-reçine sistemi olan *p*-DMA-C<sub>16</sub>-4 sistemininkinden de düşük olmuştur.

- Diğer taraftan, özellikle İBA bağlı lateks sistemleriyle paraokson ve PNPDP hidrolizinde elde edilen ve katalitik etkinliğin sayısal göstergesi olan  $k_{gözlenn}$  ve  $k_{kat}$  değerleri aynı substratların İBA/CTACl ve İBA/CTAB katalitik sistemleriyle hidrolizindeki  $k_{gözlenn}$  ve  $k_{kat}$  değerleri ile karşılaştırıldığında ortaya çıkan sonuç ilerisi için oldukça umut vericidir.

- Paraokson ve PNPDP'nin reçine-İBA katalitik sistemleriyle hidrolizinde heterojen katalizör sistemlerindeki geleneksel zorluklar ile bu çalışmalarda da karşılaşıldığından, henüz amaçlanan noktaya gelinememiş olmasına rağmen bu konudaki iyileştirme çalışmalarına tez çalışmasından sonra ağırlık verilecektir.

## KAYNAKLAR

- Algeria, H.A. ve Shaw, T.J. (1999), "Rain deposition of pesticides in coastal waters of the South Atlantic Bight" *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 850-856.
- Andreopoulos, F.M., Roberts, M.J., Bentley, M.D., Beckman, E.J., Milton Harris, J. ve Russell, A.J. (1999), "Photoimmobilization of organophosphorus hydrolase within a PEG-based hydrogel" *Biotechnol. Bioeng.*, **65**, 579.
- Anonim (1998), *NBC Harbinin Tıbbi Yönü*, GATA yayımları, Ankara.
- Balboni, G., Salvadori, S., Guerrini, R., Negri, L., Giannini, E., Bryant, S.D., Jinsmaa Y. ve Lazarus L.H. (2003), "Synthesis and opioid activity of *N,N*-Dimethyl-Dmt-Tic-NH-CH(R)-R' analogues: acquisition of potent  $\delta$  antagonism" *Bioorgan. Med. Chem.*, **11**, 5435-5441.
- Baysal, B. (1994), *Polimer Kimyası*, ODTÜ Basım İşliği, Ankara.
- Beaudry, W. T., Szafraniec, L. L. ve Leslie, D. R. (1992), *Reactions of Chemical Warfare Agents with DS2*, CRDEC-TR-364.
- Benning, M.M., Kuo, J.M., Raushel, F.M. ve Holden, H.M. (1994), "3-Dimensional structure of phosphotriesterase - An enzyme capable of detoxifying organophosphate nerve agents" *Biochemistry*, **33**, 15001-15007.
- Benning, M.M., Kuo, J.M., Raushel, F.M. ve Holden, H.M. (1995), "3-Dimensional structure of the binuclear metal center of phosphotriesterase" *Biochemistry*, **34**, 7973-7978.
- Benschop, H.P. ve de Jong, L.P.A. (1988), "Nerve agent stereoisomers: analysis, isolation and toxicology" *Acc. Chem. Res.*, **21**, 368-374.
- Berezin, I.V., Martinek, K. ve Yatsimirsky, A. K. (1973), "Physicochemical foundations of micellar catalysis" *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **42**, 787-802.
- Bhattacharya, S. ve Snehalatha, K. (1997), "Evidence for the formation of acylated or phosphorylated monoperoxyphthalates in the catalytic esterolytic reactions in cationic surfactant aggregates" *J. Org. Chem.*, **62**, 2198-2204.

- Biresaw, G. ve Bunton, C.A. (1986), "Size vs. reactivity in "organized assemblies": deacylation and dephosphorylation in functionalized assemblies" *J. Phys. Chem.*, **90**, 5849-5853.
- Blacker, N.C., Findlay, P.H. ve Sherrington, D.C. (2001), "Synthesis of Cu-II-complexed polymers and use as catalysts in the hydrolytic decontamination of Sarin nerve agent" *Polym. Avdan. Technol.*, **12**, 183-196.
- Blasko, A., Bunton, C.A. ve Foroudian, H.J. (1994), "Reactivities of thiol and thione phosphorus (V) esters in nonmicellized amphiphiles" *J. Colloid Interf. Sci.*, **163**, 500-506.
- Bruice, T.C., Tsubouchi, A., Dempcy, R.O. ve Olson, L.P. (1996), "One- and two-metal ion catalysis of the hydrolysis of adenosine 3'-Alkyl Phosphate Esters. Models for one- and two-metal ion catalysis of RNA hydrolysis" *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9867-9875.
- Bunton, C.A. ve Robinson, L. (1969), "Micellar effects upon the reaction of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate with hydroxide and fluoride ions" *J. Org. Chem.*, **34**, 773-780.
- Bunton, C.A., Robinson, L. ve Stam, M.J. (1970), "Hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate catalyzed by a nucleophilic detergent" *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7393-7400.
- Bunton, C.A. ve Ionescu, L.G. (1973), "Hydrolysis of di- and trisubstituted phosphate esters catalyzed by nucleophilic surfactants" *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2912-2917.
- Bunton, C.A. ve Ihara, Y. (1977), "Micellar effects upon dephosphorylation and deacylation by oximate ions" *J. Org. Chem.*, **42**, 2865-2869.
- Bunton, C.A., Frankson, J. ve Romsted, L.S. (1980), "Reaction of *p*-nitrophenyldiphenyl phosphate in cetyltrimethylammonium fluoride" *J. Phys. Chem.*, **84**, 2607-2611.
- Bunton, C.A., Gan, L.H. ve Savelli, G. (1983), "Dephosphorylation and aromatic nucleophilic substitution in an alkoxide functionalized micelle" *J. Phys. Chem.*, **87**, 5491-5498.

- Bunton, C.A., Mhala, M.M. ve Moffatt, J.R. (1989), "Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants" *J. Phys. Chem.*, **93**, 854-858.
- Bunton, C. A.; Mhala, M.M. ve Moffatt, J.R. (1990), "Dephosphorylation by peroxyanions in micelles and microemulsions" *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 390-396.
- Bunton, C.A., Nome, F., Quina, F.H. ve Romsted, L. S. (1991), "Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces" *Acc. Chem. Res.*, **24**, 357-364.
- Bunton, C.A. (1991), *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems. In Surfactants in Science Series*, Graatzel, M., Kalyanasundaram, K., Eds., Dekker, New York, A.B.D.
- Bunton, C.A., Scrimin, P. ve Tecilla, P. (1996), "Source of catalysis of dephosphorylation of *p*-nitrophenyldiphenylphosphate by metallomicelles" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 419-427.
- Bunton, C.A., Gillitt, N.D. ve Foroudian, H.J. (1998), "A quantitative treatment of dephosphorylation by an amphiphilic hydroxamate ion. The role of micellar charge" *Langmuir*, **14**, 4415-4421.
- Bunton, C.A. ve Romsted, L. S (1999), *Organic Reactivity in Microemulsions in Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Dekker, New York, A.B.D.
- Bunton, C.A., Foroudian, H.J. ve Gillitt, N.D. (1999), "Effects of headgroup structure on dephosphorylation of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate by functional oximate comicelles" *Langmuir*, **15**, 1067-1074.
- Burnside, B.A., Szafraniec, L.L., Knier, B.L., Durst, H.D., Mackay, R.A. ve Longo, F. R. (1988a), "Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions. 3. Analysis of the hydrolysis products of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate via <sup>31</sup>P NMR" *J. Org. Chem.*, **53**, 2009-2011.
- Burnside, B.A., Knier, B.L., Mackay, R.A., Durst, H.D. ve Longo, F.R. (1988b), "Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions. 4. *p*-Nitrophenyl diphenyl phosphate hydrolysis catalyzed by iodosobenzoate and some of its derivatives" *J. Phys. Chem.*, **92**, 4505-4510.

- Bütün, V., Armes, S.P., Billingham, N.C. (2001), "Selective quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers" *Macromolecules*, **34**, 1148-1159.
- Caldwell, S.R. ve Raushel, F.M. (1991), "Detoxification of organophosphate pesticides using an immobilized phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta*" *Appl. Biochem. Biotechnol*, **31**, 59.
- Campbell, G.A. ve Upson, D.A. (1990), "Preparation of cationic microgel polymers with vinylbenzyl chloride" *Macromol. Synth.*, **10**, 1.
- Chae, M.Y., Postula, J.F. ve Raushel, F.M. (1994), "Stereospecific enzymatic hydrolysis of phosphorus-sulfur bonds in chiral organophosphate triesters" *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **4**, 1473-1478.
- Chinard, F.P. ve Hellerman, L. (1961), *In Methods of Biochemical Analysis*, Interscience, New York, A.B.D.
- Couderc, S. ve Toullec, J. (2001), "Catalysis of phosphate triester hydrolysis by micelles of hexadecyltrimethylammonium *anti*-pyruvaldehyde 1-oximate" *Langmuir*, **17**, 3819-3828.
- Courtney, R.C., Gustafson, R.L., Westerback, S.J., Hyytiainen, H., Chaberek, S.C. ve Martell, A.E. (1957), "Metal chelate compounds as catalysts in the hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate and diisopropylphosphorofluoridate" *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3030-3036.
- DeBruin, K.E., Tang, C.-I.W., Johnson, D.M. ve Wilde, R.L. (1989), "Kinetic facial selectivity in nucleophilic displacements at tetracoordinate phosphorus: kinetics and stereochemistry in the reaction of sodium ethoxide with *O,S*-dimethyl phenylphosphonothioate" *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5871-5879.
- DiSioudi, B., Grimsley, J.K., Lai, K. ve Wild, J.R. (1999), "Modification of near active site residues in organophosphorus hydrolase reduces metal stoichiometry and alters substrate specificity" *Biochemistry*, **38**, 2866-2872.
- Dumas, D.P., Caldwell, S.R., Wild, J.R. ve Raushel, F.M. (1989), "Purification and properties of the phosphotriesterase from *Pseudomonas diminuta*" *J. Biol. Chem.*, **264**, 19659-19665.

- El Seoud, O.A. ve Martins, M.F. (1995), "Kinetics and mechanism of the hydrolysis of substituted phenyl benzoates catalyzed by the *o*-iodosobenzoate anion" *J. Phys. Chem.*, **8**, 637-646.
- Ember, L.S. (1997), "Kessler's legacy challenges new FDA head" *Chem. Eng. News*, **75(11)**, 22.
- Epstein, J., Kaminski, J.J., Bodor, N., Enever, R., Sowa, J. ve Higuchi, T. (1978), "Micellar acceleration of organophosphate hydrolysis by hydroximinomethylpyridinium type surfactants" *J. Org. Chem.*, **43**, 2816-2821.
- Fendler, J.H. (1982), *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, A.B.D.
- Fendler, J.H. ve Fendler, E.J. (1975), *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*; Academic Pres, New York.
- Ford, W.T. ve Yu, H. (1991), "Rapid hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate catalyzed by *o*-iodosobenzoate in cationic latexes" *Langmuir*, **7**, 615-616.
- Ford, W.T. ve Yu, H. (1993), "Catalysis of hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate by *o*-iodosobenzoate in cationic latexes and polyelectrolytes" *Langmuir*, **9**, 1999-2007.
- Ford, W.T., Lee, J.-J. ve Yu, H. (1995), "Catalysis of a nucleophilic reaction by cationic latexes" *Supramol. Chem.*, **5**, 21-26.
- Ford, W.T. (1997), "Catalysis in polymer latexes" *React. Funct. Polym.*, **33**, 147-158.
- Garlick, S.M., Durst, H.D., Mackay, R.A., Haddaway, K.G. ve Longo, F.R. (1990), "Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions : VII. 1-Alkyl-2-pyrrolidinones as cosurfactants" *J. Colloid Interf. Sci.*, **135**, 508-519.
- Gellman, S.H., Petter, R. ve Breslow, R. (1986), "Catalytic hydrolysis of a phosphate triester by tetracoordinated zinc complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2388-2394.
- Gill, I. ve Ballesteros, A. (1998), "Encapsulation of biologicals within silicate, siloxane, and hybrid sol-gel polymers: An efficient and generic approach" *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8587-8598.
- Gill, I. ve Ballesteros, A. (1999), "Lipase-silicone biocomposites: Efficient and versatile immobilized biocatalysts" *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9487-9496.



- Gill, I. ve Ballesteros, A. (2000), "Degradation of organophosphorous nerve agents by enzyme-polymer nanocomposites: Efficient biocatalytic materials for personal protection and large-scale detoxification" *Biotechnol. Bioeng.*, **70**, 400-410.
- Gilliom, R.J., Barbash, J.E., Kolpin, D.W. ve Larson, S.J. (1999), "Testing water quality for pesticide pollution" *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 164 A-169A.
- Gustafson, R.L. ve Martell, A.E. (1962), "A kinetic study of the copper(II) chelate-catalyzed hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin)" *J Am. Chem. Soc.*, **84**, 2309-2316.
- Güven, K. (1999), *Biyokimyasal ve Moleküler Toksikoloji*, Diyarbakır.
- Hamid, S.M. ve Sherrington, D.C., (1987) "Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates: 1. Synthesis, melting and interfacial behaviour" *Polymer*, **28**, 325-331.
- Hammond, P.S., Forster, J.S., Lieske, C.N. ve Durst, H.D. (1989), "Hydrolysis of toxic organophosphorus compounds by *o*-iodosobenzoic acid and its derivatives" *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7860-7866.
- Hartshorn, C.M., Deschamps, J.R., Singh, A. ve Chang, E.L. (2003), "Metal-chelator polymers as reactive adsorbents for organophosphate hydrolysis" *React. Funct. Polym.*, **55**, 219-229.
- Hassanein, M. ve Ford, W.T. (1989), "Autoxidation of 1-decanethiol catalyzed by cobalt phthalocyaninetetrasulfonate on cationic latexes" *J.Org.Chem.*, **54**, 3106-3113.
- Hawker, C.J. ve Frechet, J.M.J. (1992), "Monodispersed dendritic polyesters with removable chain ends: a versatile approach to globular macromolecules with chemically reversible polarities" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2459-2469.
- Hay, R.W. ve Govan, N. (1990), "A lanthanum macrocycle catalysed hydrolysis of a phosphate triester" *Chem. Commun.*, 714-715.

- Hay, R.W. ve Govan, N. (1998), "The  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{OH})(\text{OH}_2)]^+$  promoted hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl diethyl phosphate and *O*-isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin) (tmen = *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethane)" *Polyhedron*, **17**, 2079-2085.
- Hedayatullah, M., Lion, C., Tourky, A., Delmas, G. ve Magnaud, G. (1994), "Optimal conditions for complete, rapid and ecological destruction of paraoxon and parathion using magnesium monoperphthalate and potassium monopersulfate (Curox)" *Phosphorus Sulfur*, **89**, 1-3.
- Hegg, E.L. ve Burstyn, J.N. (1998), "Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry" *Coord. Chem. Rev.*, **173**, 133-165.
- Hendry, P. ve Sargeson, A.M. (1984), "Base hydrolysis of the pentaammine(trimethyl phosphate)iridium(III) ion" *Chem. Commun.*, 164-165.
- Hendry, P. ve Sargeson, A.M. (1986), "Base hydrolysis of coordinated trimethyl phosphate" *Aust. J. Chem.*, **39**, 1177-1186.
- Holmberg, K. (1998), *In Micelles, Microemulsions, and Monolayers*, Dekker, New York, A.B.D.
- Jackson, J.B. (1960), *Development of Decontamination Solution DS2*, CWLR.
- John, K.J. ve Pillai, V.N.R. (1989), "Functionalization of crosslinked poly(4-vinylpyridine) and poly(4-vinylpyridine-co-styrene) with permanganate species: Preparation of poly(4-vinylpyridinium permanganate)s and their use as oxidizing reagents" *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **27**, 2897-2906.
- Jonsson, B., Lindman, B., Holmberg, K. ve Krongberg, B. (1998), *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, Wiley, New York.
- Katritzky, A.R., Duell, B.L., Durst, H.D. ve Knier, B.L. (1988), "Substituted *o*-iodoso- and *o*-iodoxybenzoic acids. Synthesis and catalytic activity in the hydrolysis of active phosphorus esters and related systems" *J. Org.Chem.*, **53**, 3972-3978.
- Kazankov, G.M., Seergeva, V.S., Efremenko, E.N., Alexandrova, L., Varfolomeev, S.D. ve Ryabov, A.D. (2000), "Highly efficient degradation of thiophosphate

- pesticides catalyzed by platinum and palladium aryl oxime metallacycles” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3117-3119.
- Ketelar, J.A.A., Gersmann, H.R. ve Beck, M.M. (1956), “Metal-catalysed hydrolysis of thiophosphoric esters” *Nature*, **177**, 392.
- Kimura, E., Hashimoto, H. ve Koike, T. (1996), “Hydrolysis of lipophilic esters catalyzed by a zinc(II) complex of a long alkyl-pendant macrocyclic tetraamine in micellar solution” *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10963-10970.
- Knier, B.L., Durst, H.D., Burnside, B.A., Mackay, R.A. ve Longo, F. R. (1988), “Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions” *J. Sol. Chem.*, **17**, 77-81.
- Koca, J., Zhan, C.-G., Rittenhouse, R. ve Ornstein, R.L. (2001), “Mobility of the active site bound paraoxon and sarin in zinc-phosphotriesterase by molecular dynamics simulation and quantum chemical calculation” *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 817-826.
- Koser, G. F. (1983), *In The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. D, Patai, S., Rappaport, Z., Eds., Wiley, New York, A.B.D.
- Kotchevar, A.T., Moss, R.A., Scrimin, P., Tecilla, P. ve Zhang, H. (1994), “The reactivity of a surfactant-bound micellar phosphotriester” *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4927-4930.
- Krieger, R.I. (2001), *Handbook of Pesticide Toxicology*, Academic Press, San Diego, A.B.D.
- Kuo, L.Y. ve Perera, N.M. (2000), “Paraoxon and parathion hydrolysis by aqueous molybdenocene dichloride (Cp<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub>): First reported pesticide hydrolysis by an organometallic complex” *Inorg. Chem.*, **39**, 2103-2106.
- Lavey, B.J. ve Janda, K.D. (1996), “Catalytic antibody mediated hydrolysis of paraoxon” *J. Org. Chem.*, **61**, 7633-7636.
- Lee, J.-J. ve Ford, W.T. (1994), “Acceleration of *o*-iodosobenzoate-catalyzed hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate by cationic polymer colloids” *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3753-3759.

- Lee, J.-J., Ford, W.T., Moore, J.A. ve Li, Y. (1994), "Reactivity of organic-anions promoted by a quaternary ammonium ion dendrimer" *Macromolecules*, **27**, 4632-4634.
- LeJeune, K.E. ve Russell, A.J. (1996), "Covalent binding of a nerve agent hydrolyzing enzyme within polyurethane foams" *Biotechnol. Bioeng.*, **51** (4), 450-457.
- LeJeune, K.E., Mesiano, A.J., Bower, S.B., Grimsley, J.K., Wild, J.R. ve Russell, A.J. (1997), "Dramatically stabilized phosphotriesterase-polymers for nerve agent degradation" *Biotechnol. Bioeng.*, **54** (2), 105-114.
- Leslie, D.R. (1989), "A quantitative description of the effect of cetyltrimethylammonium bromide on the 2-iodosylbenzoate catalyzed hydrolysis of active esters and related compounds" *Aust. J. Chem.*, **42**, 2119-2126.
- Lion, C., Despangne, B., Delmas, G. ve Fosset, L. (1991a), "New decontamination reagents: Destruction of paraoxon and an yperite-related compound by some hydroxamic acids" *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **100**, 549.
- Lion, C., Hedayatullah, M., Bauer, J. P., Charvy, C., Delmas, G., Despangne, B. ve Sentenac-Roumanou, H. (1991b), "Peracids for decontamination of materials contaminated with toxic agents" *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **100**, 555.
- Mackay, R.A., Longo, F.R., Knier, B.L. ve Durst, H.D. (1987), "Iodosobenzoate catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyl diphenyl phosphate in a CTAB microemulsion" *J. Phys. Chem.*, **91**, 861-864.
- Martinek, K., Yatsimirsky, A.K., Levashov, A.V. ve Berezin, I.V. (1977), *In Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, Plenum Pres, New York, A.B.D.
- Menger, F.M. ve Portnoy, C.E. (1967), "Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates" *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4698-4703.
- Menger, F.M., Gan, L.H., Johnson, E. ve Durst, D.H. (1987), "Phosphate ester hydrolysis catalyzed by metallomicelles" *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2800-2803.

- Menger, F.M. ve Tsuno, T. (1989), "Organic reactions catalyzed by copper-loaded polymers. Reactivity vs polymer structure" *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4903-4907.
- Menger, F.M. ve Elrington, A.R. (1991), "Organic reactivity in microemulsion systems" *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9621-9624.
- Menger, F. M. ve Park, H. (1994), "Microemulsions as reaction media - self-organizing assemblies in an environmental cleanup problem", *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **113**, 176-180.
- Menger, F.M. ve Rourke, M.J. (1999), "Deactivation of mustard and nerve agent models via low-temperature microemulsions" *Langmuir*, **15**, 309-313.
- Morrow, J.R. ve Trogler, W.C. (1989), "Hydrolysis of phosphate triesters with copper(II) catalysts" *Inorg. Chem.*, **28**, 2330-2333.
- Moss, R.A., Alwis, K.W. ve Bizzigotti, G.O. (1983), "*o*-Iodosobenzoate: Catalyst for the micellar cleavage of activated esters and phosphates" *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 681-682.
- Moss, R.A., Alwis, K.W. ve Shin, J.-S. (1984), "Catalytic cleavage of active phosphate and ester substrates by iodoso- and iodoxybenzoates" *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2651-2655.
- Moss, R.A., Kim, K.Y. ve Swarup, S. (1986a), "Efficient catalytic cleavage of reactive phosphates by a functionalized *o*-iodosobenzoate surfactant" *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 788-793.
- Moss, R.A., Chatterjee, S. ve Wilk, B. (1986b), "Organoiodinane oxyanions as reagents for the cleavage of a reactive phosphate" *J. Org. Chem.*, **51**, 4303-4307.
- Moss, R.A., Swarup, S. ve Ganguli, S. (1987), " $\alpha$ -effect of an organoiodinane oxyanion nucleophile: absence of an unusual solvent effect" *Chem. Commun.*, 860-862.
- Moss, R.A., Bolikal, D., Durst, H.D. ve Hovanec, J.W. (1988), "Polymer-bound iodosobenzoate reagents for the cleavage of reactive phosphates" *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2433-2436.

- Moss, R.A. ve Ganguli, S. (1989), "Iodosobenzoate-functionalized surfactant vesicles: adjustable reactivity in reactive phosphate cleavage" *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2071-2074.
- Moss, R.A., Wilk, B., Krogh-Jespersen, K. ve Westbrook, J. D. (1989a) "Synthesis and properties of the valence tautomer of cis-iodosocyclopropanecarboxylic acid: 4,5-methano-1-hydroxyiodoxol-3(1H)-one" *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6729-6734.
- Moss, R.A., Wilk, B., Krogh-Jespersen, K., Blair, J.T. ve Westbrook, J.D. (1989b), "Organoiodinane reagents for phosphate cleavage: experimental and computational studies" *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 250-258.
- Moss, R.A., Chung, Y.-C., Durst, H.D. ve Hovanec, J.W. (1989c), "Silica functionalized with iodosobenzoate for the catalytic cleavage of reactive phosphates" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1350-1352.
- Moss, R.A. ve Chung, Y.-C (1990a), "An efficient iodosobenzoate-functionalized polymer for the cleavage of reactive phosphates" *Langmuir*, **6**, 1614-1614.
- Moss, R.A. ve Chung, Y.-C. (1990b), "Immobilized iodosobenzoate catalysts for the cleavage of reactive phosphates" *J. Org. Chem.*, **55**, 2064-2069.
- Moss, R.A. ve Zhang, H. (1992) "A phosphorolytic dibenzobarrelene iodosocarboxylate" *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4291-4294.
- Moss, R. A. ve Zhang, H. (1993), "Toward a broad spectrum decontaminant for reactive toxic phosphates/phosphonates: *N*-alkyl-3-iodosopyridinium-4-carboxylates" *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6225-6228.
- Moss, R.A., Zhang, H., Chatterjee, S. ve Krogh-Jespersen, K. (1993a) "Iodosonaphthoate catalysts for the cleavage of a reactive phosphate" *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1729-1732.
- Moss, R.A., Fujiyama, R., Zhang, H., Chung, Y.-C. ve McSorley, K. (1993b), "Iodosobenzoate-microemulsion reagents for the cleavage of a reactive phosphate" *Langmuir*, **9**, 2902-2906.

- Moss, R.A., Bracken, K. ve Emge, T. J. (1995), "9-Iodoso-10-phenanthroate – structure and phosphorolytic properties of a nonplanar iodoxolone" *J. Org. Chem.*, **60**, 7739-7746.
- Moss, R.A., Kotchevar, A.T., Park, B.D. ve Scrimin, P. (1996), "Comparative reactivities of phosphotriesters toward iodosocarboxylates in cationic micelles" *Langmuir*, **12**, 2200-2206.
- Moss, R.A., Bose, S. ve Krogh-Jespersen, K. (1997) "Phosphate cleavage by organoiodinane oxyanion analogues of *o*-iodosobenzoate: Experimental and computational studies" *J. Phys. Org. Chem.*, **10**, 27-32.
- Moss, R.A., Bose, S., Ragunathan, K.G., Jayasuriya, N. ve Emge, T.J. (1998), "An exceptionally reactive phosphotriester" *Tetrahedron Lett.*, **39**, 347-350.
- Moss, R.A., Morales-Rojas, H., Zhang, H. ve Park, B. D. (1999), "Cleavage of VX simulants by micellar iodoso- and iodoxybenzoate" *Langmuir*, **15**, 2738-2744.
- Moss, R.A. ve Morales-Rojas, H. (2000), "Kinetics of cleavage of thiophosphates and phosphonothioates by micellar iodosocarboxylates and copper metallomicelles" *Langmuir*, **16**, 6485-6491.
- Moss, R.A., Kanamathareddy, S. ve Vijayaraghavan, S. (2001), "Kinetics of cleavage of paraoxon and parathion by cetyltrimethylammonium iodosobenzoate" *Langmuir*, **17**, 6108-6112.
- Moss, R.A., Vijayaraghavan, S. ve Kanamathareddy, S. (2002), "Phosphorolytic cleavage of phosphate and phosphonoformate diesters by cetyltrimethylammonium iodosobenzoate" *Langmuir*, **18**, 2468-2470.
- Munro, N.B., Ambrose, K.R. ve Watson, A. P. (1994), "Toxicity of the organophosphate chemical warfare agents GA, GB and VX – implications for public protection" *Environ. Health Perspect.*, **102**, 18-38.
- Munro, N.B., Talmage, S.S., Griffin, G.D., Waters, L.C.; Watson, A.P., King, J.F. ve Hauschild, V. (1999), "The sources, fate, and toxicity of chemical warfare agent degradation products" *Environ. Health Perspect.*, **107**, 933-974.

- Neves, M. de F. S., Zanette, D., Quina, F., Moretti, M.T., ve Nome, F. (1989), "Origin of the apparent breakdown of the pseudophase ion-exchange-model for micellar catalysis with reactive counterion surfactants" *J. Phys. Chem.*, **93**, 1502-1505.
- Nicolaou, K.C., Baran, P.S. ve Zhong, Y.-L. (2001), "Selective oxidation at carbon adjacent to aromatic systems with IBX" *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3183-3185.
- Oh, S.J., Yoon, C.W. ve Park, J.W. (1996), "Catalytic hydrolysis of phosphate triesters by lanthanide(III) cryptate complexes" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 329-333.
- Omburo, G.A., Kuo, J.M., Mullins, L.M. ve Raushel, F.M. (1992), "Characterization of the zinc binding site of bacterial phosphotriesterase" *J. Biol. Chem.*, **267**, 13278-13283.
- Oumar-Mahamat, H., Slebocka-Tilk, H. ve Brown, R.S. (1999), "Long chain beta-aminoethanols as micellar catalysts for the hydrolysis of diphenyl-*p*-nitrophenyl phosphate. The observation of an unusual enhancement of catalysis in the presence of added polyols" *Can. J. Chem.*, **77**, 1577.
- Öncüer, C. (1991), *Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları*, Doğruluk Matbaacılık San. ve Tic. Ltd. Şti., İzmir.
- Öztürk, S. (1997), *Tarım İlaçları*, Ak Basımevi, İstanbul.
- Picot, A. (2004), *Catalysts for the hydrolysis of thiophosphate triesters*, Doktora Tezi, Texas A&M University, A.B.D.
- Pişkin, E. (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitabevi, İstanbul.
- Pollack, S.J., Jacobs, J.W. ve Schultz, P.G. (1986), *Science*, **234**, 1570.
- Quin, L.D. (2000), *A Guide to Organophosphorus Chemistry*; Wiley, New York, A.B.D.
- Reiner, E., Aldridge, W.N. ve Hoskin, F.C.G. (1989), *Enzymes Hydrolysing Organophosphorus Compounds*, Horwood, London, İngiltere.
- Romsted, L.S. (1977), *In Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, Plenum Pres, New York, A.B.D.



- Romsted, L. S., Bunton, C.A. ve Yao, J. (1997), "Micellar catalysis, a useful misnomer" *Curr. Opin. Colloid In.*, **2**, 622-628.
- Rosenblum, J.S., Lo, L.-C., Li, T., Janda, K.D. ve Lerner, R.A. (1995), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2275.
- Savelli, G., Germani, R. ve Brinchi, L. (2001), *In Reactions and Synthesis in Surfactant Systems*, Dekker, New York, A.B.D.
- Say, R., Erdem, M., Ersöz, A., Türk, H. ve Denizli, A. (2005), "Biomimetic catalysis of an organophosphate by molecularly surface imprinted polymers" *Appl. Catal. A: Gen.*, **286**, 221-225.
- Scrimin, P., Tecilla, P. ve Tonellato, U. (1991), "Metallomicelles as catalysts of the hydrolysis of carboxylic and phosphoric acid esters" *J. Org. Chem.*, **56**, 161-166.
- Scrimin, P., Ghirlanda, G., Tecilla, P. ve Moss, R.A. (1996), "Comparative reactivities of phosphate ester cleavages by metallomicelles" *Langmuir*, **12**, 6235-6241.
- Simanenکو, Y.S., Karpichev, E.A., Prokopeva, T.M., Panchenko, B.V., Bunton, C.A. (2001) "Micelles of an oxime-functionalized imidazolium surfactant. Reactivities at phosphoryl and sulfonyl groups" *Langmuir*, **17**, 581-582.
- Somani, S.M. (1992), *Chemical Warfare Agents*, Academic Press, New York, A.B.D.
- Spivak, D.A., Hoffman, T.Z., Moore, A.H., Taylor, M.J. ve Janda, K.D. (1999), "A comparison of flexible and constrained haptens in eliciting antibody catalysts for paraoxon hydrolysis" *Bioorgan. Med. Chem.*, **7**, 1145-1150.
- Squillace, P.J., Scott, J.C., Moran, M.J., Nolan, B. T. ve Kolpin, D. W. (2002), "VOCs, pesticides, nitrate, and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States" *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1923-1930.
- Sultatos, L.G. (1994), "Mammalian toxicology of organophosphorus pesticides" *J. Toxicol. Environ. Health*, **43**, 271-281.
- Tafesse, F. (1998), "Hydrolysis of nerve agent simulants by synergistic effects of tetraminecobalt(III) and microemulsions" *Inorg. Chim. Acta*, **269**, 287-291.

- Tafesse, F ve Deppa, N.C. (2004), "Polymetallic complexes in microemulsions for the hydrolysis of 4-nitrophenyl phosphate: a bio-mimetic model for decontamination of organophosphates in the environment" *Ecotox. Environ. Safe.*, **58** (2), 260-266.
- Tanford, C. (1980), *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, A.B.D.
- Tarkka, R.M. ve Buncel, E. (1995), "Origin of the bell-shaped alpha-effect-solvent composition plots. pK<sub>a</sub>-solvent dependence of the alpha-effect at a phosphorus center" *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1503-1507.
- Terrier, F., MacCormack, P., Kizilian, E., Halle, J.C., Demersemen, P., Guir, F. ve Lion, C.J. (1991), "Non-linear Brønsted correlations: evidence for a levelling off in the reactivity of oximate ions in aqueous solution" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 153-158.
- Toy, A.D.F. ve Walsh, E.N. (1987), *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, American Chemical Society, Washington DC, A.B.D.
- Tramontano, A., Janda, K.D. ve Lerner, R.A. (1986), *Science*, **234**, 1566.
- Um, I. K., Hong, J.-Y. ve Buncel, E. (2001), "The effect of solvent on the alpha-effect: C=O, P=O and SO<sub>2</sub> centers" *Chem. Commun.*, 27-28.
- Vanhooke, J.L., Benning, M.M., Raushel, F.M. ve Holden, H.M. (1996), "Three-dimensional structure of the zinc-containing phosphotriesterase with the bound substrate analog diethyl 4-methylbenzylphosphonate" *Biochemistry*, **35**, 6020-6025.
- Vassilev, K. ve Ford, W.T. (1999), "Poly(propylene imine) dendrimer complexes of Cu(II), Zn(II), and Co(III) as catalysts of hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **37**, 2727-2736.
- Vassilev, K., Kreider, J., Miller, P.D. ve Ford, W.T. (1999), "Poly(propylene imine) dendrimer complexes of Cu(II), Zn(II), and Co(III) as catalysts of hydrolysis of bis-(*p*-nitrophenyl) phosphate" *React. Funct. Polym.*, **41**, 205-212.

- Vassilev, K., Stamenova, R. ve Tsvetanov, C. (2000) "Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide in the presence of polymer-supported quaternary ammonium salts and peroxy complexes of W(VI)" *React. Funct. Polym.*, **46**, 165-173.
- Vayron, P., Renard, P.Y. ve Taran, F. (2000), "Toward antibody-catalyzed hydrolysis of organophosphorus poisons" *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **97**, 7058-7063.
- Vilanova, E. ve Sogorb, M.A. (1999), "The role of phosphotriesterases in the detoxication of organophosphorus compounds" *Crit. Rev. Toxicol.*, **29**, 21-57.
- Wadsworth, W.S. (1981), "Lewis acid catalyzed methanolysis of a phosphate triester" *J. Org. Chem.*, **46**, 4080-4082.
- Wadsworth, W.G. ve Wadsworth, W.S. (1983), "A cyclic phosphate: base and metal acetate catalyzed ring opening" *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1631-1637.
- Wagner-Jauregg, T., Hackley, B.E., Lies, T.A., Owen, O.O. ve Proper, R. (1955), "Model reactions of phosphorus-containing enzyme inactivators. IV.<sup>1a</sup> The catalytic activity of certain metal salts and chelates in the hydrolysis of diisopropyl fluorophosphate" *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 922-929.
- Watkins, L.M., Kuo, J.M., Chen-Goodspeed, M. ve Raushel, F.M. (1997), "A combinatorial library for the binuclear metal center of bacterial phosphotriesterase" *Proteins.*, **29**, 553-561.
- Williams, N.H., Takasaki, B., Wall, M. ve Chin, J. (1999), "Structure and nuclease activity of simple dinuclear metal complexes: Quantitative dissection of the role of metal ions" *Acc. Chem. Res.*, **32**, 485-493.
- Wirth, T. (2001), "New reactions with an old reagent" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2812-2814.
- Wulff, G. (2002) "Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers" *Chem. Rev.*, **102**, 1-28.
- Yamazaki, T., Yilmaz, E., Mosbach, K. ve Sode, K. (2001), "Towards the use of molecularly imprinted polymers containing imidazoles and bivalent metal complexes for the detection and degradation of organophosphotriester pesticides" *Anal. Chim. Acta*, **435**, 209-214.

- Yang, Y.-C., Baker, J.A. ve Ward, J.R. (1992), "Decontamination of chemical warfare agents" *Chem. Rev.*, **92**, 1729-1743.
- Yang, Y.-C. (1995), "Chemical reactions for neutralizing chemical warfare agents" *Chem. Ind. (London)*, **9**, 334-337.
- Yang, Y.-C., Berg, F.J., Szafraniec, L.L., Beaudry, W.T., Bunton, C.A. ve Kumar, A. (1997), "Peroxyhydrolysis of nerve agent VX and model compounds and related nucleophilic reactions" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 607-613.
- Yang, Y.-C. (1999), "Chemical detoxification of nerve agent VX" *Acc. Chem. Res.*, **32**, 109-115.
- Yatsimirsky, A.K., Kazankov, G.M. ve Ryabov, A.D. (1992), "Ester hydrolysis catalysed by *ortho*-palladated aryl oximes" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1295-1301.
- Yatsimirsky, A.K., Gomez-Tagle, P., Escalante-Tovar, S. ve Ruiz-Ramirez, L. (1998), "Kinetics and mechanism of ester hydrolysis by metal complexes of 2,6-diacetylpyridine dioxime" *Inorg. Chim. Acta*, **273**, 167-174.
- Zeinali, M. ve Torrents, A. (1998), "Mercury-Promoted Hydrolysis of Parathion-methyl: Effect of Chloride and Hydrated Species" *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2338-2342.