

**İYON BASKILAMAYA DAYANAN
KATI-FAZ EKSTRAKSİYON
UYGULAMALARI**

Muharrem KARABÖRK
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Mayıs-2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Muharrem KARABÖRK'ün "**İyon baskılamaya dayanan katı-faz ekstraksiyon uygulamaları**" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 15-05-2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Sınav Yönetmenliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye(Tez danışmanı)	:Prof. Dr. RIDVAN SAY
Üye	:Prof. Dr. MUSTAFA ŞENYEL
Üye	:Prof. Dr. TEVFİK GEDİKBEY
Üye	:Doç. Dr. ARZU ERSÖZ
Üye	:Yard. Doç. Dr. LÜTFİ GENÇ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

İYON BASKILAMAYA DAYANAN KATI-FAZ EKSTRAKSİYON UYGULAMALARI

Muharrem KARABÖRK

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Rıdvan SAY
2007, 140 sayfa**

Bu çalışmanın amacı, Fe(III) iyonlarını tanıyan iyon belleklere sahip, polimerik tabanlı Fe(III) baskılanmış yeni katı destekler geliştirilerek, bu katı desteklerde yer alan Fe(III) belleklerin Fe(III) iyonlarını bağlayabilme ve seçebilme özelliklerinin ortaya konulması ile bu katı desteklerin analitik uygulamalardaki etkinliğinin araştırılmasıdır. Bu çalışmanın ilk aşaması olan üç farklı katı desteğin sentez aşamasında; metakroilamido antipirin (MAAP) fonksiyonel monomer olarak kullanılmış ve kalıp iyon olan Fe(III) ile etkileştirilerek, MAAP-Fe(III) ön-kompleksi hazırlanmıştır. Sentezlenen ön-kompleks kullanılarak Fe(III) baskılanmış P(MAAP-Fe(III)-PQS) polimerik kuartamin simektit nanokompozit, sıcaklığa duyarlı Fe(III) iyonu baskılanmış P(NIPA-Fe(III)-MAAP) polimerik partiküller ve Fe(III) baskılı P(EDMA-Fe(III)-MAAP) mikrokürelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu yapılardan, kalıp Fe(III) iyonu 4 M HNO₃ ile uzaklaştırılmış ve Fe(III) iyonunu tanıyan bağlama bölgelerine sahip üç farklı katı destek elde edilmiştir.

İkinci aşamada; bu katı desteklerin yapıları karakterizasyon çalışmalarıyla doğrulanmış ve bu desteklerin Fe(III) iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliği, adsorpsiyon izotermeleri, diğer iyonlarında bulunduğu ortamda Al(III), Co(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) iyonlarına seçicilikleri ortaya konularak karşılaştırılmıştır.

Son aşamada ise; katı desteklerin analitik uygulamalarda kullanılmasına yönelik olarak sulu çözeltilerdeki Fe(III) iyonlarının Fe(III) belleklere sahip katı desteklerle kesikli sistemlerde önderiştirmeleri ve atomik spektroskopik yöntemleriyle tayin performansı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılanmış polimerler, İyon baskılanmış polimerler, Nanokompozit, Demir, Organokil, Katı- faz ekstraksiyonu, Sıcaklık duyarlı polimerler, Önderiştirme,

ABSTRACT**Ph.D. Thesis****SOLID-PHASE EXTRACTION APPLICATIONS BASED ON ION-
IMPRINTING****Muharrem KARABÖRK****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Prof.Dr.Rıdvan SAY
2007, 140 pages**

The aim of this study is the investigation of efficiency in analytical applications developing new solid polymeric sorbent materials which have Fe(III) ion template recognizing Fe(III) ions, introducing the ability of selectivity properties of these Fe(III) templates. In the first step of this study, which is formed by the synthesis of three different sorbent materials, methacryloylamido antipyrine (MAAP) has been used as a functional monomer and preorganization complex of MAAP-Fe(III) has been prepared by the interaction of MAAP and templated Fe(III) ion. By using synthesized preorganization complex, the synthesis of Fe(III) imprinted P(MAAP-Fe(III)PQS) simectite nanocomposite, thermosensitive Fe(III) ion imprinted P(NIPA-Fe(III)-MAAP) polymeric particles and Fe(III) imprinted P(EDMA-Fe(III)-MAAP) microbeads have been polymerized. After that, the solid Fe(III) ions have leached from these structures using 4 M HNO₃ and three different sorbent materials which have binding sites selective to Fe(III) ions have been obtained.

In the second step, the structures of these sorbent materials have been confirmed with the help of characterization studies and the usabilities of these sorbent materials in Fe (III) ions adsorption-desorption studies have been investigated comparing the adsorption isotherms and their selectivity in the presence of Al(III), Co(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) and Fe(III) ions existing together other ions in one environment.

In the final step, in order to use sorbent materials in analytical applications, preconcentration of Fe(III) ions in aqueous solutions using Fe(III) templated sorbent materials in batch systems and the determination performance using atomic spectroscopy methods have been investigated.

Keywords: Molecularly imprinted polymers, Ion imprinted polymers, Nanocomposite, Iron, Organoclay, Solid-Phase Extraction, Thermo sensitive polymers, Preconcentration

TEŞEKKÜR

Bu tezin planlanmasında ve gerçekleştirilmesinde, teorik bilgi birikiminden pratik uygulamalara dek bütün süreçlerde, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım değerli Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Rıdvan SAY'a yol göstericiliği ve değerli katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bölümümüz imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a

Tezin yazım aşamasında ve deneysel çalışmalarım boyunca ilgi ve yardımıyla yanımda olan, yol göstericiliği ve deneyimlerinden yararlandığım değerli Hocam Sayın Doç. Dr. Arzu ERSÖZ'e ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini ve ilgisini eksik etmeyen Fen Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e

Eskişehir'e geldiğinden bu zamana kadar desteğini ve ilgisini üzerimden eksik etmeyen Sayın Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY'e

Tezin yazım aşamasında yorumlarıyla katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Adil DENİZLİ'ye

Tezin yazım aşamasında ve deneysel çalışmalarım boyunca katkısından dolayı Sayın Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK'e ve Yard. Doç. Dr. Sibel Emir DİLTEMİZ'e

Deneysel çalışmalarımındaki ICP analizlerindeki katkısından dolayı Sayın Uzman Sibel BÜYÜKTİRYAKI'ye ve Tüm Kimya Bölümü ELEMENLARINA

Uzakta olmalarına rağmen manevi destekleri ile varlıklarını devamlı yanımda hissettiğim ANNEM ve BABAM'a

Gerek deneysel, gerekse de yazım aşamasında bana sağlıklı bir çalışma ortamı hazırlayarak desteklerini esirgemeyen sevgili kızlarım Rabia Nurefşan/Hilal Begüm ve hayat arkadaşım Fatma KARABÖRK'e

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Muharrem KARABÖRK

Mayıs 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Demir Metabolizması.....	5
1.1.1. Demirin Taşınması ve Depolanması	7
1.1.1.1. Transferin	9
1.1.1.2. Ferritin.....	9
1.1.1.3. Hemosiderin	10
1.2. Demir Bozuklukları.....	10
1.3. Demir Fazlalığı ve Toksisitesi	12
1.4. Uygun Demir(III)-Seçici Şelatörlerin Tasarımı	14
1.4.1. Demir(III) Şelatör Tasarım Özellikleri	16
1.4.1.1. Demir(III) Komplekslerinin Termodinamik Kararlılığı	16
1.4.1.2. Demir(III) Ligand Seçimi	20
1.4.1.3. Toksisite	24
1.4.1.4. Metal Seçiciliği	24
1.4.1.5. Kompleks Yapısı.....	25
1.4.1.6. Redoks Aktivitesi.....	26
1.5. Katı-Faz Ekstraksiyonu.....	29
1.6. Moleküler Baskılama Teknolojisinin Tarihçesi	29
1.6.1. Moleküler Baskılama Teknolojisi	30
1.6.2. Moleküler Baskılanmış Polimerin Hazırlama Teknikleri	31

1.6.2.1. Kovalent Yaklaşım.....	33
1.6.2.2. Kovalent Yaklaşımın Avantajları.....	34
1.6.2.3. Kovalent Yaklaşımın Dezavantajları	34
1.6.2.4. Non-kovalent Yaklaşım	34
1.6.2.5. Non-kovalent Yaklaşımın Avantajları	35
1.6.2.6. Non-kovalent Yaklaşımın Dezavantajları	35
1.6.3. Moleküler Baskılı Polimer	
sentezinde kullanılan kimyasallar	37
1.6.3.1. Moleküler baskılı polimer sentezinde	
kullanılan fonksiyonel monomerler	38
1.6.3.2. Moleküler baskılı polimer sentezinde	
kullanılan çapraz bağlayıcılar	40
1.6.3.3. Moleküler baskılı polimer sentezinde	
kullanılan çözücüler	42
1.6.3.4. Moleküler baskılı polimer sentezinde	
kullanılan başlatıcılar	42
1.6.4. Moleküler baskılı polimerlerin uygulama alanları.....	43
1.6.4.1. Ayırma ortamında adsorbent olarak kullanılması.....	45
1.6.4.2. Moleküler tanınma ve proteinlerin	
bağlanmasında kullanılması	45
1.6.4.3. Oldukça seçici katalitik sistemlerin	
tasarımı ve sentezinde kullanılması	46
1.6.4.4. Kimyasal ve biyolojik sensörlerde kullanılması	47
1.7. Nanokompozitler.....	47
1.8. Sıcaklığa Duyarlı Moleküler Baskılanmış partiküller.....	49
1.9. Polimerik Sorbente Absorplanan Metal İyonu Tayini	52
1.9.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	52
1.9.1.1. Işık kaynağı	54
1.9.1.2. Atomlaştırıcı.....	55
1.9.1.3. Monokromatör	58
1.9.1.4. Dedektör.....	58

2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	61
2.1. Materyal	61
2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	61
2.1.2. Kullanılan cihazlar	62
2.2.Yöntem.....	63
2.2.1. Metakroilamido antipirin (MAAP) monomerinin sentezi.....	63
2.2.2. Metakroilamido antipirin (MAAP) ₂ -Fe(III) kompleks monomerinin sentezi.....	63
2.2.3. Organosimektit sentezi (OS).....	64
2.2.4. Fe(III) baskılanmış poli(MAAP-PQS) polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezi	65
2.2.5. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi.....	66
2.2.6. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin sentezi.....	69
3. BULGULAR.....	71
3.1. Metakroilamido Antipirin (MAAP) Monomerinin Karakterizasyonu	71
3.1.1. FTIR Analizi	71
3.1.2. ¹ H NMR Analizi.....	72
3.2. Metakroilamido Antipirin (MAAP) ₂ -Fe(III) Kompleksinin Karakterizasyonu.....	73
3.2.1. FTIR Analizi	73
3.3. Simektit, Organosimektit ve Fe(III) Baskılanmış Polimer Nanokompozitin Karakterizasyonu	74
3.3.1. FTIR ile yapı analizi.....	74
3.3.2. X-Işınları difraktometre ölçümleri (XRD).....	75
3.3.3. Elementel analiz.....	77
3.3.4. Yüzey alanı ölçümleri	77
3.3.5. Şişme testi	78

3.4. Sıcaklığa Duyarlı Fe(III) Baskılanmış Poli(NIPA-MAAP)	
Partiküllerinin Karakterizasyonu	79
3.4.1. FTIR ile yapı analizi.....	79
3.4.2. Elementel analiz.....	80
3.4.3. Yüzey alanı ölçümleri	80
3.4.4. Şişme testi	81
3.4.5. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) fotoğrafları	82
3.5. Fe(III) Baskılı Mikrokürelerinin Karakterizasyonu	83
3.5.1. FTIR ile yapı analizi.....	83
3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları	83
3.5.3. Şişme testi	85
3.5.4. Yüzey alanı ölçümleri	85
3.5.5. Elementel analiz	85
3.6. Sentezlenen İyon Baskılanmış	
Katı Faz Ekstraksiyon Desteklerinin	
Adsorpsiyon-Desorpsiyon ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları	86
3.6.1. Sentezlenen nanokompozit için	
adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları	86
3.6.1.1. İyon baskılanmış Nanokompozitin	
Fe(III) adsorpsiyonuna pH etkisi	86
3.6.1.2. Adsorpsiyon denge zamanı	86
3.6.1.3. Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi	88
3.6.1.4. Sentezlenen nanokompozitlerde	
desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	89
3.6.2. Sıcaklığa Duyarlı Fe(III) Baskılanmış	
Poli(NIPA-MAAP) Partikülleri İçin	
Adsorpsiyon Desorpsiyon Çalışmaları.....	90
3.6.2.1. Sıcaklığa bağlı olarak maksimum adsorpsiyon.....	90
3.6.2.2. Fe(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	91
3.6.2.3. Adsorpsiyon denge zamanı	92
3.6.2.4. Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi	94
3.6.2.5. Desorpsiyon denge zamanı	95

3.6.2.6. Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon-desorpsiyon.....	96
3.6.2.7. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) iyonu baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinde desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	97
3.7. Sentezlenen Fe(III) Baskılanmış Mikrokürelerde	
Adsorpsiyon Desorpsiyon Çalışmaları.....	98
3.7.1. Fe(III) adsorpsiyonuna pH etkisi	98
3.7.2. Adsorpsiyon denge zamanı	99
3.7.3. Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi	100
3.7.4. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik.....	101
3.8. Sentezlenen Katı Desteklerde Seçicilik Çalışmaları	102
3.8.1. Nanokompozitlerde seçicilik.....	103
3.8.2. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması.....	105
3.8.3. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde seçicilik çalışması.....	107
3.9. Sentezlenen Baskılanmış Katı Desteklerin	
Adsorpsiyon İzotermi.....	108
3.9.1. Nanokompozit için adsorpsiyon izotermi	109
3.9.2. Fe(III) baskılanmış sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP) partikülleri için Freundlich ve Langmuir izotermi.....	110
3.9.3. Fe(III) baskılanmış mikroküreler için Freundlich ve Langmuir izotermi.....	111
3.10. Sentezlenen Katı Desteklerde Önderiştirme Çalışmaları	113
3.10.1. Alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile sulu çözeltiden Fe(III) iyonunun önderiştirme çalışmaları	113
3.10.1.1. Nanokompozit için önderiştirme çalışması.....	113
3.10.1.2. Sentezlenen sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri için önderiştirme çalışması.....	115

3.10.1.3. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikroküreler için önderiştirme çalışması.....	116
4. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	118
KAYNAKLAR	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Vücuda demir sağlanması ve depo edilmesi	9
1.2. Metal-ligand komplekslerinde şelat halka oluşumunun şematik gösterimi	17
1.3. Demir(III) ile iki, üç ve altı dişli ligand kompleks oluşumu (yükler gösterilmemiştir)	17
1.4. İki, üç ve altı dişli ligand-demir(III) kompleks ayrışma sabitleri	20
1.5. İki dişli ligand 3:1 demir kompleksinin kısmen ayrışarak 2:1 kompleksinin oluşması demir(III) katyon yüzeyini oksijen ve hidrojen peroksit gibi diğer ligandlara açık hale getirir	25
1.6. Katı-faz ekstraksiyonun temel prensibi	29
1.7. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi	32
1.8. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü	34
1.9. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü	35
1.10. Moleküler baskılanmış polimerde kalıp-fonksiyonel monomer etkileşimleri	37
1.11. Kil tabakası türleri örneğinin şematik olarak gösterimi	48
1.12. Kil tabakaları arasındaki bir iyon değiştirme reaksiyonunun şematik olarak gösterimi	49
1.13. Kil tabakasının bir polimer matriks içerisinde dağılımını göstermektedir	50
1.14. Bir sıcaklığa duyarlı moleküler baskılanmış partiküllerin bir metal veya molekülü sıcaklık değişimiyle nasıl hapsettiği görülmektedir	51
1.15. a) Tek ışın yollu b) Çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazlarının şematik olarak gösterimi	53
1.16. Oyuk katot lambası	54
1.17. Alevde oluşan temel olaylar	56
1.18. Bir alevin bölgeleri	57
1.19. Grafit fırın	58

2.1. Metakroil amidoantipirin (MAAP) monomerinin sentez reaksiyonu.....	63
2.2. (MAAP) ₂ -Fe(III) kompleksinin sentez reaksiyonu.....	64
2.3. Nanokompozit sentezinin şematik olarak gösterimi	66
2.4. Sıcaklığa duyarlı moleküler baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi.....	68
2.5. Fe(III) Baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin sentezinin şematik olarak gösterimi	70
3.1. MAAP monomerinin FTIR spektrumu	71
3.2. MAAP monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	72
3.3. Metakroilamido antipirin (MAAP)-Fe(III) kompleksinin FTIR spektrumu	73
3.4. (A) Simektit, (B) Organo-simektit, (C) Baskılama öncesi nanokompozit (D) Baskılanmış nanokompozitin FTIR spektrumları.....	74
3.5. Saf simektit, organosimektit, baskılanmamış nanokompozit ve baskılanmış nanokompozitin XRD spektrumları.....	76
3.6. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) Partiküllerin A) baskılama sonrası B) baskılama öncesi FTIR spektrumları	79
3.7. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin a) baskılama öncesi b) baskılama sonrası transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri.....	82
3.8. Sentezlenen mikrokürelerin FTIR spektrumları A) Baskılama öncesi, B) Baskılama sonrası	83
3.9. A) Fe(III) baskılanmamış ve B) Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri.....	84
3.10. Fe(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	86
3.11. Fe(III) adsorpsiyonuna zamanın etkisi.....	88
3.12. Fe(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	89
3.13. Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	90

3.14. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	91
3.15. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisi	92
3.16. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi.....	93
3.17. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç derişiminin etkisi	94
3.18. Fe(III) desorpsiyonuna zamanın etkisi.....	95
3.19. Fe(III) Adsorpsiyon-desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	96
3.20. Fe(III) Adsorpsiyon-desorpsiyon sayısı.....	97
3.21. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	99
3.22. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) adsorpsiyonuna zamanın etkisi.....	100
3.23. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi	101
3.24. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere tekrar kullanılabilirlik.....	102
3.25. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması.....	106
3.26. Nanokompazit için a) Langmuir ve b) Freundlich grafiğı	109
3.27. Fe(III) baskılanmış sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP) partikülleri için a) Langmuir ve b) Freundlich grafiğı	111
3.28. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere için a) Langmuir ve b) Freundlich grafiğı.....	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Demir içeren önemli proteinler ve yetişkin insan vücudundaki dağılımı.....	7
1.2. Bazı ligandlar için metal afinite sabitleri	16
1.3. İki ve altı dişli ligandların pFe(III) ve Demir(III) kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması	18
1.4. Bazı altı dişli kateşol ligandlar için demir(III) kararlılık sabitleri	18
1.5. Diokzo iki dişli ligandların demir(III) için pKa değerleri ve afinite sabitleri	20
1.6. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler	39
1.7. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar	41
1.8. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan başlıca çözücüler	43
1.9. Alevin özellikleri.....	57
3.1. Fe(III) baskılama öncesi ve sonrasında Nanokompozitin elementel analiz sonuçları	77
3.2. Nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası yüzey alanı ölçümleri.....	77
3.3. Fe (III) baskılama öncesi ve baskılama sonrası nanokompozitlerin şişme testi sonuçları	78
3.4. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin elementel analiz sonuçları	80
3.5. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin spesifik yüzey alan ölçüm sonuçları	81
3.6. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları.....	81

3.7. Poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları	85
3.8. Poli(EDMA-MAAP)mikrokürelerin yüzey alanı sonuçları	85
3.9. Sentezlenen poli(EDMA-MAAP) mikroküreler için Fe(III) baskılama öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları	86
3.10. Nanokompozitte Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması	105
3.11. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması.....	106
3.12. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde seçicilik çalışması.....	107
3.13. Sentezlenen baskılanmış katı destekler için Langmuir ve Freundlich izotermi için hesaplanan değerler	113
3.14. Fe(III) baskılı nanokompozitlerde cihazın önderiştirme işlemi için analitik performansı.....	114
3.15. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinde cihazın önderiştirme işlemi için analitik performansı.....	115
3.16. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinde cihazın önderiştirme için analitik performansı.....	117

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DFO	:Desferrioksamin B
MIP	:Molekül baskılanmış polimerler
BTM	: β -talasami major
DMB	:N,N-dimetil-2,3-dihidroksibenzamid
SPE	:Katı-faz ekstraksiyonu
MAAP	:Metakroilamido antipirin
(MAAP) ₂ -Fe(III)	:Metakroilamido antipirin demir(III) kompleks monomeri
AIBN	:Azobisizobutironitril
EDMA	:Etilenglikoldimetakrilat
NIPA	:N-izopropilakrilamid
MBAA	:N,N'-Metilenbisakrilamid
TEMED	:Tetrametilendiamin
Poli(MAAP-PQS)	:Fe(III) baskılanmış polimer kuartamin Simektit nanokompozit
Poli(NIPA-MAAP)	:Sıcaklık duyarlı Fe(III) baskılanmış partiküller
Poli(EDMA-MAAP)	:Fe(III) baskılanmış mikroküreler
ICP-OES	:İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
FAAS	:Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	:X-ışınları difraktometresi
AAS	:Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
BET	:Gözenek boyutu analizörü
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:Transmisyon Elektron Mikroskobu
OS	:Organosimektit
FT-IR	:Fourier Transform İnfrared Spektrometre
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
K	:Seçicilik katsayısı
k'	:Bağlı seçicilik katsayısı
K _d	:Dağılma katsayısı

C_o	:Metal iyon başlangıç derişimi
C	:Adsorplanmadan geriye kalan metal iyon derişimi
C_i	:Başlangıç konsantrasyonu
C_f	:Son konsantrasyon
$k_{baskılılanmış}$:Baskılı polimerlerin seçicilik katsayısı
$k_{baskılanmamış}$:Baskısız polimerlerin seçicilik katsayısı
m	:Polimerik partikül ağırlığı
Q	:Polimerin adsorpsiyon kapasitesi
V	:Toplam çözelti hacmi
h_{kuru}	:Kuru polimerlerin yüksekliği
$h_{şişmiş}$:Şişen polimerlerin yüksekliği
PVA	:Polivinilalkol
MISPE :	:Molekül baskılanmış katı-faz ekstraksiyonu

1. GİRİŞ

Ağır metallerin çoğu toksiktir, çevresel zarara yol açarlar ve bütün ağır metal bileşikleri kümülatif zehirler olarak düşünülür. Bu nedenle ağır metallerin ortamdaki uzaklaştırılması zorunludur. Bu ağır metallerden biri de demirdir. Demir öncelikle çelik üretiminde, boya ve boya endüstrisinde maynet üretiminde kullanılır. Demir sürekli bir döngü halinde çevreye salınır. Çevreye salınan demir içeren artıklarla temas eden canlı ve organizmalar, özellikle insanda bir biyobirikime neden olmaktadır. İnsan bu biyobirikimi elimine edemediği için genetik bozukluk dahil, yanlışlıkla aşırı miktarda demir alınması sonucu vücutta oluşan demir fazlalığı, bağırsak kanaması, mide bulantısı, kusma, kalp krizi, diyabet, depresyon, karaciğer bozukluğu, kireçlenme, romatizma gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır [1].

Ayrıca demirin çeşitli biyolojik olaylarda oynadığı önemli roller nedeniyle son yıllarda demir şelatlanması ve şelat oluşurucu sistemlerin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir [2]. Oksijene karşı yüksek ilgisi ve girdiği yükseltgenme indirgenme reaksiyonları, demiri tüm yaşam formları için kritik bir element haline getirmektedir [3]. Ayrıca, demir potansiyel toksisitesi nedeniyle de kompleksleştirilmelidir. Hücre içerisinde çok az miktarlarda serbest veya zayıf bağlanmış demirin verdiği zararlar bilinmektedir [4].

Demir, elektron transferi, oksijen taşınması ve aktivasyonu, azot sabitleştirilmesi ve DNA sentezi gibi çok sayıda biyolojik işlemde gerekli bir elementtir [5].

İnsan vücudunda demirin normal miktarı, 3-5 gram arasındadır. Demir dengesi, temel olarak demirin adsorpsiyonunun düzenlenmesi ile sağlanır. Normal olarak günde 1-2 mg demir adsorplanır ve aynı miktarda demir de boşaltım yoluyla organizmadan atılır. Ne yazık ki, insan demir dengesini sağlamakta güçlük çeken tek memeli organizmadır ve hem demir eksikliği hem de demir fazlalığı kolaylıkla oluşabilir. Dünya nüfusunun yaklaşık % 30'u anemiktir ve dünyada yılda 40.000'in üzerinde çocuk talasemi hastası olarak doğmaktadır. Bu hastalığın tek tedavi yolu demir fazlalığı ile sonuçlanan, sık ve sürekli kan nakilleridir. Aşırı miktarlarda demir tabletleri alınmasıyla ortaya çıkan akut demir

zehirlenmesi, demir fazlalığına bir diğer örnektir. İnsanlar için öldürücü dozun vücut ağırlığı başına 200-250 mg demir olduğu rapor edilmiştir [6].

Demir fazlalığı için tek kullanılan yöntem şelasyon tedavisidir. Şelat oluşturuvcu sistemlerin demir fazlalığının tedavisinde olduğu kadar, çok sayıda hastalığın tedavisinde de, kanser, sıtma ve serbest radikallerin verdiği zararlar gibi, kullanılması söz konusudur. Günümüzde bu amaçlarla kullanılan tek klinik ilaç, doğal bir siderofor olan desferrioksamin B (DFO)'dir. Ancak bu ilaç, pahalı olması, yarılanma ömrünün çok kısa olması (30 dakika), uzun süreli infüzyon gerektirmesi, adsorpsiyonunun düşük olması ve potansiyel olarak toksik olması gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle çok sayıda oral aktif demir şelatlayıcı gruplar denenmiştir ama bu oral aktif demir şelatlayıcılar hala tatmin edici düzeyde değillerdir. Bunlar arasında en dikkate değerinin, 3-hidroksi-2-metil-4(1H)-pridinon türevleri olduğu belirlenmiştir. Fakat, bu adsorbentlerde de hastalardaki demir dengesini sağlamak için gerekli doz oldukça yüksektir ve hastalarda çeşitli yan etkilere neden olmaktadır [7].

Moleküler baskılama bir kalıp molekül veya iyon etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle organize edilmesi ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip katı malzemelerin oluşturulmasını amaçlamaktadır. İşlem sonrasında kalıp molekül ve iyonun uzaklaştırılması ile yapıda kalıp moleküle ve iyonla özgü oyuk bölgeler oluşmakta, ayırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme elde edilmektedir [8-12].

Kalıp malzeme ve fonksiyonel monomer arasında kompleks oluşumu, kovalent veya non-kovalent olarak gerçekleşebilir. Kovalent baskılama, polimerizasyon işlemi sırasında kalıp molekülün yapıdan sızması bakımından üstündür. Kalıp molekülü uzaklaştırmak için, kalıp ve molekül arasındaki kovalent bağların parçalanması gereklidir. Diğer taraftan non-kovalent baskılama kiral moleküller dahil daha çok sayıda molekülün baskılanması için daha etkili bir yaklaşımdır. Kalıp molekülün uzaklaştırılması, kovalent baskılamaya göre çok daha ılımlı koşullarda ve daha kolay gerçekleşir [13].

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), önemli özelliklere sahip olması nedeniyle yoğun araştırmalara konu olmaktadır: (1) doğal reseptörlere yakın ölçüde seçicilik ve afiniteleri, (2) doğal moleküllere göre kararlılıklarının yüksek olması, (3) hazırlanmalarının ve birçok farklı uygulamaya uyarlanmalarının kolay olması.

MIP adsorbentler ilaçların katı faz ekstraksiyonunda [14], proteinlerin, amino asitlerin, DNA ve RNA'nın, peptidlerin, hormonların ayrılması ve saflaştırılmasında kullanılmaktadır [15]. MIP'lerin bir diğer potansiyel kullanım alanı bazı temel araştırmalar, ilaç tasarımı, optik gibi alanlarda önemli olan kiral bileşiklerin ayrılmasıdır [16-18].

Literatürlerde az olmakla birlikte iyon baskılanmış polimerlerle ilgili önemli çalışmalar mevcuttur. Bijü ve arkadaşları Dy(III) [19], Garcia ve grubu Gd(III) [20], Kiaro ve ark. UO^{+2} (II) [21], Daniel ve ark. Pd(II) [22], Kuchen, Birlik ve grubu Cu(II) [23, 24], Zeng ve ark Pb(II) [25], Ersöz ve ark. Ni(II) [26], Chen ve grubu Zn(II) [27]'yi iyon baskılanmış polimerlerle bu iyonları seçici olarak uzaklaştırma çalışması yapmışlardır.

Bu çalışmalardan bazıları; Ohga ve ark., çapraz bağlı kitosanlar ile hazırlanmış reçinelerle Hg^{+2} ve Cu^{+2} adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çapraz bağlı metalle komplekslenen kitosanların, baskısız çapraz bağlı kitosan reçinelerinden Cu^{+2} iyonu için daha yüksek adsorpsiyon gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır. $Hg(II)$ -kitosan kompleksinden oluşan reçineler, Hg^{+2} için etkili bir adsorbent olarak kullanılabilir. Kitosanla klorometil oksiran değişik oranlarda çapraz bağlanarak çapraz bağlanma derecesinin adsorpsiyon aktivitesine etkisinde incelenmiştir. Fakat çapraz bağlama derecesinin artışı adsorpsiyon aktivitesinin önemli düşüşü ile sonuçlanmıştır [28].

Harkins ve Schweither, iyon değişim reçinelerini, polimerize olabilen ligand taşıyan metal kompleks bileşikleri ile sentetik monomerlerin kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Baskılama işlemini, Cu^{+2} ve Ni^{+2} ile oluşturulmuştur. Metal iyonları, yıkama çözeltisi ile polimerden uzaklaştırılmıştır. Baskılı reçineler onların hazırlanışında kullanılan iyon için seçicilik göstermektedir [29].

Metilda ve çalışma grubu, 5,7 diklorokinolin-8-ol ve fonksiyonel monomer olarak 4-vinilpiridin baskılayıcı olarak UO^{+2} iyonunu divinil benzen ile çapraz

bağlamışlardır. Elde edilen iyon baskılanmış polimerde UO^{+2} , Th^{+4} , Zr^{+4} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} ve Cu^{+2} 'nin adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Baskılayıcı olarak UO^{+2} iyonu ile hazırlanmış iyon baskılanmış polimerin diğer metal iyonlarına kıyasla daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir [30].

Büyükirtiyaki ve ark. metal iyonlarının seçiciliğini ve adsorpsiyon kapasitesini oldukça arttırabilecek, metilciva baskılı polimerik mikroküre hazırlamak amacı ile 2-metakroil-(L)-amidosistein ve metilciva klorürü belli derişimde etkileştirip etilenglikolmetakrilat ile çapraz bağlamışlar ve metilciva baskılanmış mikrokürelere dispersiyon polimerizasyon tekniğı ile hazırlamışlardır. Elde edilen metilciva baskılanmış mikrokürelere yapısını aydınlattıktan sonra adsorpsiyon-desorpsiyon, seçicilik, katı-faz ekstraksiyonu ve tekrar kullanılabilme özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları seçicilik çalışmasında baskılanmış mikrokürelere baskılanmamış mikrokürelere karşılaştırdıklarında Hg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarına karşı sırasıyla 20.83, 17.9, 20.9, 39.2 ve 114 kat daha seçici olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir [31].

Yavuz ve ark.; insan plazmasından Fe(III) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla Fe(III) baskılanmış poli(HEMA-MAGA) membran hazırlamışlardır. Bu membran ile insan plazmasından Fe(III) iyonlarının uzaklaştırılması çalışmasını yapmışlar ve adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesini 164.2 $\mu\text{mol Fe}^{+3}/\text{g}$, seçicilik çalışmalarında Fe^{+3}/Cr^{+3} ve Fe^{+3}/Zn^{+2} 'yi baskılanmamış membranla karşılaştırdıklarında sırasıyla 12.6 ve 62.5 kat daha fazla seçici olduğunu bulmuşlardır [32].

Saatçiler ve ark.; sulu çözeltilere Fe(III) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla Fe(III) baskılanmış poli(HEMA-MAC) mikrokürelere sentezlemişlerdir. Mikrokürelere karakterizasyonunu yaptıktan sonra sulu çözeltilere Fe(III) iyonlarını bu mikrokürelere seçici olarak uzaklaştırma çalışması yapmışlardır [33]. Fakat Fe(III) iyonuna seçici polimerlerle uzaklaştırma çalışmaları literatürlerde yok denecek kadar azdır. Bu nedenle Fe(III) iyonunu seçici olarak ortamlardan uzaklaştıracak katı desteklerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi son derece önemlidir.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmanın amacı, demir uzaklaştırma kapasitesi, etkinliği ve seçiciliği arttırılmış, tekrar tekrar kullanılabilen Fe(III) baskılanmış polimer sentezi ve kesikli sistemde demirin uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin belirlenmesidir. Bu amaçla çalışmada; metakroilamido antipirin (MAAP) fonksiyonel monomer olarak kullanılmış ve kalıp molekül Fe(III) ile etkileştirilerek, MAAP-Fe(III) önkompleksi hazırlanmıştır. Sentezlenen önkompleks ile Fe(III) baskılanmış poli(MAAP-Fe(III)-PQS) polimer kuartamin simektit nanokompozit, sıcaklığa duyarlı Fe(III) iyonu baskılanmış poli(NIPA-Fe(III)-MAAP) partiküller ve Fe(III) baskılı poli(EDMA-Fe(III)-MAAP) mikrokürelerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yapıdan kalıp Fe(III) iyonu 4 M HNO₃ kullanılarak uzaklaştırılmış, Fe(III)'e özgü oyuklar içeren Fe(III) baskılanmış polimerler elde edilmiştir. Bu polimerlerin karakterizasyon çalışması yapıldıktan sonra; polimerlerde adsorpsiyon-desorpsiyon, tekrarlanabilirlik, seçicilik, adsorpsiyon izotermeleri ve sulu çözeltideki Fe(III) iyonunun katı faz önderiştirme çalışmaları kesikli sistemde incelenmiştir.

1.1. Demir Metabolizması

Demir hemen hemen tüm organizmalar için hayatsal öneme sahip bir elementtir. Normal bir yetişkinde yaklaşık olarak 70 mmol (4 g) demir vardır. Bunun % 70'i hemoglobinde, % 5-10'u ise hemoglobin içeren diğer proteinlerde bulunur. Çizelge 1.1'de yetişkin bir insan vücudunda demirin proteinler ve enzimlerdeki dağılımı özetlenmiştir. Demirin vücutta başlıca iki görevi vardır. Birinci olarak hemoglobinin bir bileşeni olarak oksijen taşınımında rol oynar. İkinci olarak sitokromlarda ve diğer proteinlerde bir elektron alarak veya kaybederek ferroz ve ferik iyonlar birbirlerine dönüşürler. Demirin alımı, taşınımı ve depolanmasını düzenleyen mekanizmalar oldukça karışıktır. Bu işlemler birkaç basamakta incelenebilir [34].

- 1- Besinlerin sindirilmesi sırasında aktif veya pasif taşınım; çözünme, redoks reaksiyonları veya kompleksleşme gibi,
- 2- Demir iyonlarının membranlardan hücre içerisine seçimli taşınımı,

- 3- Hücre içerisindeki işlemler; protein yapısına katılma gibi,
- 4- Boşaltım veya geçici olarak depolama ile metabolizmadan uzaklaştırılması.

İnsan organizmasında demirin metabolizması klinik bir öneme sahiptir; Demir vücuttan deskuamasyon ve kanama yoluyla kaybedilir. İdrarda çok az demir bulunur. Deskuamasyonla günde yaklaşık 1 mg demir kaybı olur. Menüstrüel kayıp ise 28 mg/siklüs kadardır. Böylece herhangi başka bir yerde kanama yoksa, doğurgan çağda erkeklerde 1 mg/gün, kadınlarda 2 mg/gün demir kaybı olmaktadır. Bu nedenle, demir dengesini sağlamak için her gün bu miktarlarda demir alınmalıdır. Günlük besinlerle alınması gereken demir 10-20 mg arasındadır ve ortalama olarak bunun sadece % 10'u adsorplanarak kullanılır. Gebelikte ise fetusun gereksinimi için ek miktarda demir alınmalıdır. Hem özellikle gelişmekte olan ülkelerde söz konusu olan demir eksikliği, hem de aşırı demir alımı kalp rahatsızlıkları ve bazı patolojik hastalıklar için risk faktörü oluşturmaktadır [35].

Çizelge 1.1. Demir içeren önemli proteinler ve yetişkin insan vücudundaki dağılımı.

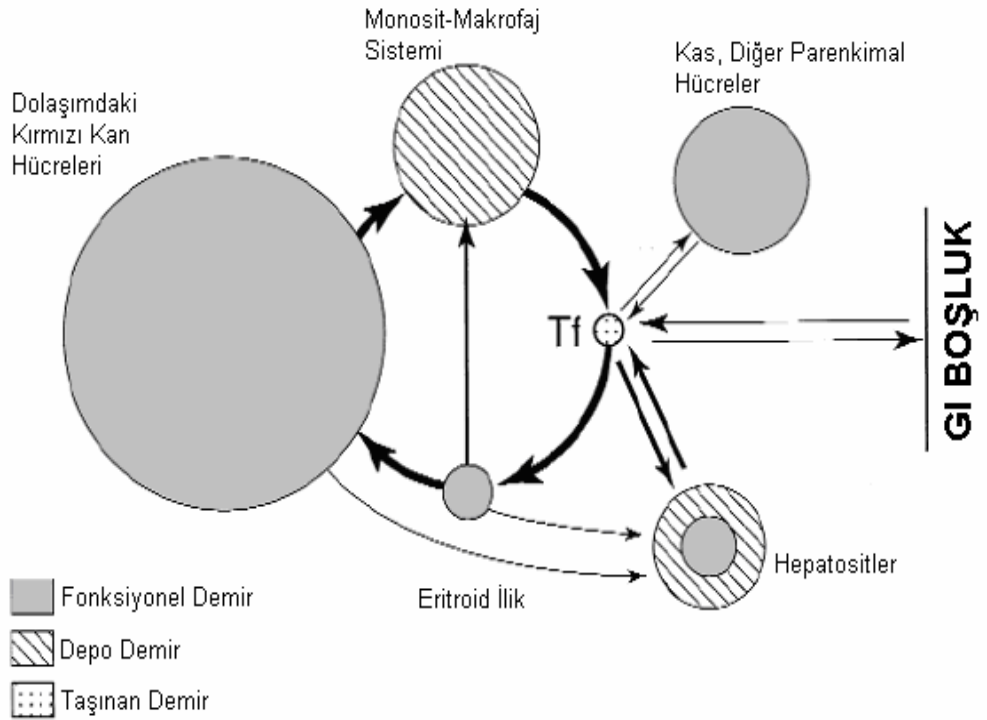
PROTEİN	MOLEKÜL AĞIRLIĞI (kDa)	DEMİR MİKTARI (g)	TOPLAM DEMİR %	FONKSİYONU
Hemoglobin	64.5	2.60	65	Kanda O ₂ taşınması
Myoglobin	17.8	0.13	6	Kaslarda O ₂ depolanması
Transferrin	76	0.007	0.2	Demir taşınması
Ferritin	444	0.52	13	Hücrelerde demir depolanması
Hemosiderin		0.48	12	Demir depolanması
Katalaz	260	0.004	0.1	H ₂ O ₂ metabolizması
Peroksidazlar	Değişken	düşük	düşük	H ₂ O ₂ metabolizması
Sitokrom C	12.5	0.004	0.1	Elektron transferi
Sitokrom C oksidaz	> 100	< 0.02	< 0.5	Termal oksidasyon (O ₂ → H ₂ O)
Flavoprotein oksijenazlar	Yaklaşık 50	düşük	düşük	Moleküler oksijen birleştirilmesi
Demir-sülfür proteinleri	Değişken	0.004	1	Elektron transferi
Ribonükleotid redüktaz	260	düşük	düşük	Ribonükleik asitlerin deoksiribonükleik asitlere dönüştürülmesi

1.1.1. Demirin Taşınması ve Depolanması

İnsan gibi karmaşık organizmalarda, demirin çok sayıda farklı hücreye seçimli olarak taşınması oldukça önemli bir problemdir. İlk olarak demirin etkin bir şekilde besinlerden alınması gereklidir; örneğin, demir şelatlayıcı indirgen askorbat (vitamin C) ve indirgen olmayan fakat demiri bağlayan fosfatlar demirin hızlı resorpsiyonunu sağlayabilir. Demirin yakalanması ve kullanılacağı yerlere (başlıca kemik iliği) taşınması özel demir proteini transferrince sağlanır [36]. Vücutta hergün hemoglobinin 1/120'si yıkılır. Bu nedenle retikuloendotelial sistemde parçalanmış yaşlı eritrositlerden 350 µmol demir, kemik iliğine yeni hücrelerin sentezinde kullanılmak üzere taşınır. Demir taşınma sisteminden ayrılıp serbest kaldığında, örneğin hücre içerisinde, serbest demirin radikal oluşturucu ve

organizmaya zarar veren yükseltgeyici özelliği nedeniyle derhal kullanılması veya depo edilmesi gerekir. Serbest demir, redoks tepkimeleri sonucu hücre ve dokular için zararlı toksik serbest radikallerin oluşumuna neden olur. Oluşan radikaller hücre ve dokularda lipid peroksidasyonu, protein oksidasyonu ve DNA hasarına neden olur [37]. Kullanılmayan demirin depolanmasında özel non-hem demir depolama proteinleri ferritin ve hemosiderin görev alır. Ferritinin dış kısmında protein, iç kısmında ise Fe(III) iyonları bulunur. Bu şekilde çözünür bir kompleks oluşturur. Serum ferritin düzeyleri ile demir depoları arasında yakın bir korelasyon söz konusudur. Hemosiderin çözünmez bir komplekstir ve olasılıkla ferritinden oluşmuştur. Eğer vücuttaki demir depoları artmışsa hemosiderin oluşumu da artar. Hem depolama hem de taşıma sistemleri olası bir lokal eksiklik veya fazlalığın söz konusu olduğu bir fizyolojik durumda çok hızlı ve tamamen tersinir olarak fonksiyon gösterebilmelidir.

Şekil 1.1'de demir metabolizmasının basitleştirilmiş bir gösterimini vermektedir. Fe(III) transferin reseptörü yoluyla eritrosit öncüllerine alınmasını sağlayan transferine bağlanarak, ön ince bağırsaktan emilir. Demir salınır ve hemin içine girer. Hemoglobin üreten hücrelerin dışındaki demir ferritin olarak depolanır. Fe(III) daha hareketli Fe(II)'ye indirgenme ara basamağının ardından ferritine bağlanır. Ferritin bağlanma sırasında demirin tekrar demir(III) haline yükseltgenmesi gerçekleştirilir. Hem biyosentezi sırasında demirin porfirin molekülüne katılması ferroşelataz enzimi üzerinden gerçekleştirilirken, diğer taraftan yaşam süreleri dolan hemoglobince zengin eritrositler parçalanarak içerisideki demir ferritinde depolanarak tekrar aynı işleme katılır. Taşınım formu, transferrin, aynı zamanda demiri çeşitli enzimler ve miyoglobin yapımında kullanılmak üzere karaciğere taşır. Gerektiğinde, demir(II) bağırsaklarda mukoz membrandan tekrar emilir ve membran içerisindeki ferritince demir alımı düzenlenir [6].



Şekil 1.1. Vücuda demir sağlanması ve depo edilmesi. Dairelerin alanları içerdikleri demir miktarı ile orantılı olarak gösterilmiştir. Transferrin Tf olarak kısaltılmıştır.

1.1.1.1. Transferrin

Transferrinin insan vücudundaki en önemli görevi, demirin emildiği, depolandığı yada eritrositlerin parçalandığı yerlerden, kemik iliğindeki kan yapıcı hücrelere taşınmasıdır. Demirin önemli bir kısmı burada hemoglobin oluşturmak üzere eritrositlerin öncü hücreleri tarafından kullanılır; gebelik sırasında, önemli miktarlarda demir plasentaya ve oradan da fetusa taşınır [6].

1.1.1.2. Ferritin

Hücre içerisine salınan demir derhal biyosentezde kullanılmalı veya depo edilmelidir. İki büyük protein ferritin ve hemosiderin demir için, hidroksitleri halinde çökmeden biyolojik olarak kullanılabilir formda tutulabilmesi için bir depo olarak ve serbest demirin kuvvetli yükseltgeyici reaksiyonlarından

organizmanın korunması için güvenli bir tutulma bölgesi olarak önemli görevlere sahiptir. Özellikle çözünür formda olan ferritin oldukça iyi çalışılmış bir proteindir [38]. Apoferritin, ferritinin demir içermeyen formu, ortalama 440 kDa molekül ağırlığına sahip, 24 alt birimden oluşmuş, dış çapı 12 nm ve içteki inorganik oyukun çapı da 7.5 nm olan küresel bir proteindir.

1.1.1.3. Hemosiderin

Ferritinin yanı sıra, demirin organizmalardaki diğer depo formu hemosiderindir. Ferritin ve hemosiderinin inorganik oyuklarının yapısı oldukça benzemekle birlikte, hemosiderinin protein bileşeni tam olarak bilinmemektedir. Molekül ağırlığı 4 MDa'a kadar ulaşabilen bu proteinin ferritinin lizozomal dekompozisyonu ile oluştuğu düşünülmektedir [6].

1.2. Demir Bozuklukları

Demir bozuklukları iki gruba ayrılabilir; aşırı demir alımıyla oluşan demir fazlalığı ve demir eksikliği anemisi olarak bilinen demir yetersizliği. Vücutta demir fazlalığı farklı nedenlerle oluşabilir. Bu nedenlerden ilki sürekli kan transfüzyonlarıdır. Örneğin, Akdeniz Anemisi olarak da bilinen β -talasemi hastalığının tedavisi sık ve sürekli transfüzyon gerektirir.

Talasemik sendromlar, kalıtsal bozukluklar olup, kanda oksijenin taşınmasından sorumlu olan hemoglobini (Hb) oluşturan alfa veya beta globin zincirlerinin sentezinin olmaması veya azalması ile ilişkilidir. Sağlıklı kişilerde her bir Hb molekülü iki ayrı globin zincirinden ikişer tane (toplam 4=tetramer) içerir. Erişkinde Hb, % 96-98 Hb A ($\alpha_2\beta_2$), % 1.5-3 Hb A2 ($\alpha_2\delta_2$) ve <% 1 Hb F ($\alpha_2\gamma_2$)'den oluşmuştur. β -talasemide, beta globin lokusunun ifadesini azaltan (β^+ talasemi) veya yok eden (β^0 talasemi) 100'den fazla mutasyon tanımlanmıştır. β -talasemideki globin zincir sentezindeki eksiklikler hem normal hemoglobin üretimini azaltmakta hem de alfa zincirlerinin göreceli olarak daha fazla olmasına neden olmaktadır. Normal Hb sentezinin azalması hipokromik anemi ile sonuçlanırken, fazla alfa zincirleri de çözünmeyen alfa zincir tetramerleri

oluşturur. Bu agregatlar hücre olgunlaşmasına ve hücre membran fonksiyonlarına girişimde bulunarak etkin olmayan eritropoeze ve hemolize neden olurlar. Hafif talasemik sendromlarda, fazla alfa zincirleri hemolize neden olmaya yetecek sayıda değildir. Talaseminin şiddetli formlarında, hem periferde hem de kemik iliğinde hemoliz gerçekleşir ve kemik iliğinin eritrosit üretimi yoğun biçimde artar ve ilik genişler. İlik boşluğundaki genişleme ciddi iskelet anormalliklerine neden olur ve yetersiz eritropoez demir Emilimi için güçlü bir uyarıcı oluşturur. β -talasemi, klinik ağırlığına göre üçe ayrılır. Majör olan en ağır formudur, homozigot β^0 talasemi sonucu oluşur ve şiddetli hemolitik anemiye yol açar, böyle hastalar çocukluk döneminde tanı alırlar ve doğumlarından itibaren transfüzyona gereksinim duyarlar. β -talasemi intermedia hastalarında, iki β talasemi gen çifti bulunmaktadır, ancak bunlardan en az birinde hafif β^0 mutasyonu vardır. Bu hastalarda ciddi, kronik hemolitik anemi bulunmakla birlikte transfüzyona gereksinim duymazlar. Yetersiz eritropoez nedeniyle bu hastalarda demir Emilimi kronik olarak fazla olmakta ve transfüzyon almamış olsalar da, demir yüklenmesi yaşanabilmektedir. β -talaseminin bu türlerinde artmış demir Emilimi, hemoliz ve transfüzyonlarla gelen demire bağlı olarak vücutta demir birikimi olur. Fazla demir depolanması sonucu oluşan doku fibrozu nedeniyle diabetes-mellitus, tiroid ve paratiroid bezlerinde işlev bozukluğu gibi değişik komplikasyonlara neden olur. β -talasemi minör, genellikle, heterozigot beta talasemi sonucu gelişirse de, iki hafif talasemik mutasyonu da yansıtabilir. Bu hastalar, demir eksikliğinin sıklıkla yanlış tanı aldığı hastalardır. Demir çalışmaları, demir değerlerinin normal ya da artmış, demir doyumunun ise normal olduğunu göstermektedir. Tanı HbA2 ve HbF'deki dengeleyici artış ile doğrulanabilir. β -talasemi, neredeyse tamamen, kromozom 16'daki alfa zincir lokuslarında bir veya daha fazla delesyona yol açan mutasyonların sonucu gelişmektedir. Dört alfa zincir lokusu tanımlanmıştır, iki tanesi her kromozamdaki alfa globin geninin neredeyse kopyasıdır. β -talasemilerin spektrumu, bu nedenle, hastanın bir, iki, üç veya dört alfa globin geninin olup olmasını yansıtır. Genelde, alfa talaseminin klinik belirtileri, iki nedenle beta talasemininkinden daha hafiftir. Birincisi, dört alfa zincir geni, üç veya dört lokus yok olmamışsa, alfa zincir sentezini götürebilirler. İkinci olarak, beta zincir tetramerleri alfa zincirlerden çok daha çözünebilir ve

hemolize neden olmazlar β -talasemi, Akdeniz ülkeleri, Ortadoğu, Hint yarıkıtası, güneydoğu Asya, Rusya'nın Asyadaki bölümleri ve Çin'in kuzeyinde yaygındır [39]. Otozomal resesif geçen, nadir görülen kalıtsal bir hastalık olan idiyoatik hemokromatoz vücutta demir birikimine neden olan diğeri bir hastalıktır. Tedavi edilmezse fatal seyreder [40]. Hastaların büyük çoğunluğu erken dönemde asemptomatiktir [41]. Erken dönemde filebotomi yapılarak demirin vücuttan uzaklaştırılması ile hastalarda belirgin düzelme sağlanabilmektedir [42-44]. İdiyoatik hemokromatozis'de olduğu gibi anormal demir metabolizması durumunda, besinlerden demir adsorpsiyonu normal değerlerin birkaç misli üzerine çıkar. Bunun sonucu olarak transferrin % 80-100 doyunluğa ulaşır. Aşırı miktarda demir alınması da akut demir zehirlenmelerine yol açar.

1.3. Demir Fazlalığı ve Toksisitesi

Demir prokaryotik veya ökaryotik olsun tüm organizmalar için yaşamsal bir elementtir; tüm canlı hücreler oksijenin indirgenmesi (solunum), karbondioksinin indirgenmesi (fotosentez), dinitrojenin indirgenmesi veya diğeri temel biyolojik işlemler için demire ihtiyaç duyarlar. Aşırı miktarlarda demir insan vücutu için oldukça toksik hatta ölümcül olabilir.

Demir fazlalığı toplam vücut depolarında aşırı demir birikmesi olarak tanımlanabilir. İnsan vücudundaki normal demir miktarı kilogram vücut ağırlığı başına 40-50 mg arasında değişir. Bu demirin çoğunluğu hemoglobin ve miyoglobinde bulunur; geri kalanı ise ferritin veya bunun daha az kullanılabilir formu hemosiderin olarak depo edilir. Sadece birkaç yüz miligram demir ise yaşamsal öneme sahip sitokrom C oksidaz gibi enzimlerde bulunmaktadır. İnsanların aşırı miktarda demiri boşaltımla vücuttan atma kapasiteleri oldukça sınırlıdır: özellikle demir fazlalığına karşı hücreleri ve organları koruma etkinliğine sahip değildirler. Bunun sonucu olarak, demir alımında herhangi bir fazlalık kısa süre içerisinde vücudun demir depolarında artışa neden olabilir. Demir dengesi normal olarak ön ince bağırsakta demir absorpsiyonunun kontrolü ile sağlanır. Kadınlarda, menstrüal döngü ile demir kaybedilmesi kadınları kısmen demir fazlalığına karşı korumaktadır. Mukozal demir adsorpsiyonunun ana

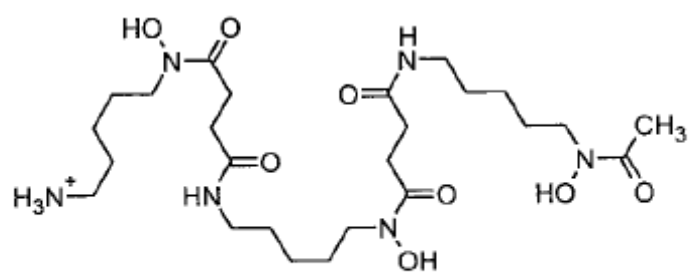
düzenleyicileri vücut demir depolarının miktarı ve eritropoez seviyesidir. Demir fazlalığı iki farklı nedenle ortaya çıkabilir:

1. Kronik transfüzyon terapilerinde olduğu gibi damardan demir alımı,
2. Kalıtsal hemokromatoziste olduğu gibi besinlerden demir adsorpsiyonunun artması veya gıdalarla aşırı demir alımı.

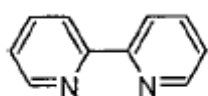
Organlarda demir birikmesi vücut için güvenli olan depo seviyesini aştığında, potansiyel olarak ölümcül doku hasarı meydana gelir. Durumun ciddiyeti maruz kalınan demirin fazlalığına bağlıdır. Talasemi major hastaları ile son zamanlarda yapılan çalışmalar klinik komplikasyonların ve erken ölümün vücudun maruz kaldığı miktara bağlı olduğunu göstermiştir. Demir kaynaklı hasarların hedef organları karaciğer, pankreas ve kalptir. Çocukluk süresince normal gelişimi sürdürebilmek için sürekli kan transfüzyonları gerektiren kronik anemiler arasında BTM, β -globin geninin eksik veya azalan sentezi ile karakterize edilen, otozom çekinik bir hastalıktır: sürekli kan nakilleri alan ve demir şelasyon tedavisine ihtiyaç duyan talasemik çocuk sayısının dünya çapında 100.000 olduğu tahmin edilmektedir. Talasemi major hastalarında kan naklinin ardından şelasyon tedavisi uygulanmadığı takdirde nakillerle alınan kırmızı kan hücrelerindeki demir vücutta birikir. BTM hastalarında demir fazlalığı nedeniyle görülen en önemli patolojik sonuçlar, hepatositik ve Kupfer hücrelerinde demir depolanması, fibrozis ve en sonunda siroz ile karakterize edilen kronik karaciğer hastalığı ve adolesan ve yetişkinliğe ulaşmış BTM hastalarında görülen ölümlerin en genel nedeni olan congestive kalp rahatsızlığı ile dilatative cardiomyopathy'dir. Demir fazlalığının toksik etkisi kalp hücre kültürlerinde gösterilmiştir: fare kalp hücre kültürleri 20-80 g/ml derişimlerde demir ile etkileştirildiğinde kasılmaların şiddetinde önemli bir azalma ve ritimde anormallik gözlenmiştir [6].

1.4. Uygun Demir(III)-Seçici Şelatörlerin Tasarımı

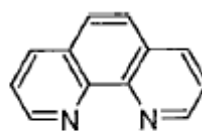
Şu ana kadar kimyacılar çok sayıda çeşitli şelatörlerin sentezlenmesinde doğadaki örneklerden faydalanmışlardır. Klinik uygulamalar için demir şelatörleri tasarlarırken, metal seçiciliği ve ligand-metal kompleksinin kararlılığı önemlidir. Teorik olarak, şelatlayıcı ajanlar hem demir(II) (ferröz) hem de demir(III) (ferik) yükseltgenme basamaklarına göre tasarlanabilir. Demir(II)'yi tercih eden ligandlar 2,2-bipiridil (2) ve 1,10-fenantrolin (3) gibi “yumuşak”, azot içeren ligandlardır. Bu ligandlar demir(III)'e göre demir(II)'yi tercih etmekle birlikte, bakır(II), çinko(II) gibi biyolojik öneme sahip diğer divalent metal iyonlarına karşı da afinite gösterebilirler (Çizelge 1.2). Dolayısıyla demir(II)'ye karşı seçici non-toksik ligand tasarımı oldukça zor ve hatta imkansız olabilir. Buna karşın demir(III)-seçici ligandlar, tipik olarak oksanyonlar ve önemli derecede hidroksamatlar ve kateşolatlar, dibazik katyonlara göre tribazik katyonlara daha seçicidirler (Çizelge 1.2). Tribazik katyonların çoğu, alüminyum(III) ve galyum(III), canlı hücreler için gerekli değildir ve demir(III) klinik şelatör tasarımı için daha uygun bir hedeftir. Yüksek afiniteli demir(III) şelatörlerin bir diğer avantajı da aerobik koşullarda demir(II)'yi şelatlarlar ve demir(III)'e yükseltgenmelerini kolaylaştırırlar. Dolayısıyla yüksek afiniteli demir(III)-seçici ligandlar fizyolojik koşulların çoğunda demir(III) ve demir(II)'yi birlikte bağlarlar. Mikroorganizmalar tarafından üretilen sideroforlar demir(III)'e yüksek afinite gösterirler ve yukarıda anlatılan prensibe göre çevreden demir yakalamalarını sağlarlar. Tipik olarak altı dişli yapıdadırlar ve ligand olarak hidroksamat ve kateşol kullanırlar enterobaktin (4), deferriferrikrom (5) ve DFO (1) gibi. Bu moleküllerin stereokimyası, ferriokzaminde olduğu gibi, demir(III)'ün koordinasyon küresi tamamen oksijen içeren ligandlarla bağlanacak şekildedir (Şekil 1.2). Bu moleküllerin demir(II)'ye göre demir(III) için seçiciliği olağanüstüdür [6].



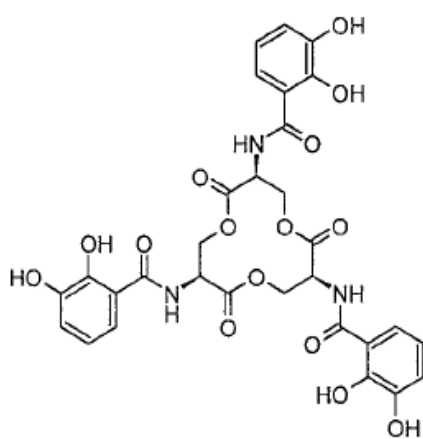
(1)



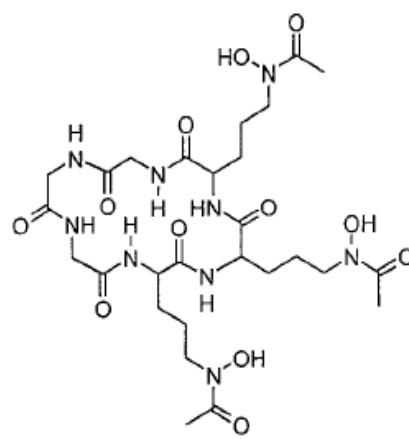
(2)



(3)



(4)



(5)

Çizelge 1.2. Bazı ligandlar için metal afinite sabitleri

Ligand	Log-Toplam Kararlılık Sabiti					
	Fe(III)	Al(III)	Ga(III)	Cu(II)	Zn(II)	Fe(II)
DFO (1)	30.6	25.0	27.6	14.1	11.1	7.2
2,2'-Bipiridil (2)	16.3	-	7.7	16.9	13.2	7.2
1,10-Fenantrolin (3)	14.1	-	9.2	21.4	17.5	21.0
N,N-Dimetil-2,3-dihidroksi benzamid (DMB) (10)	40.2	-	-	24.9	13.5	17.5
Asetohidroksamik asit (11)	28.3	21.5	-	7.9	9.6	8.5
Deferipron (15)	37.2	35.8	32.6	21.7	13.5	12.1
EDTA (16)	25.1	16.5	21.0	18.8	16.5	14.3
DTPA (17)	28.0	18.6	25.5	21.6	18.4	16.5

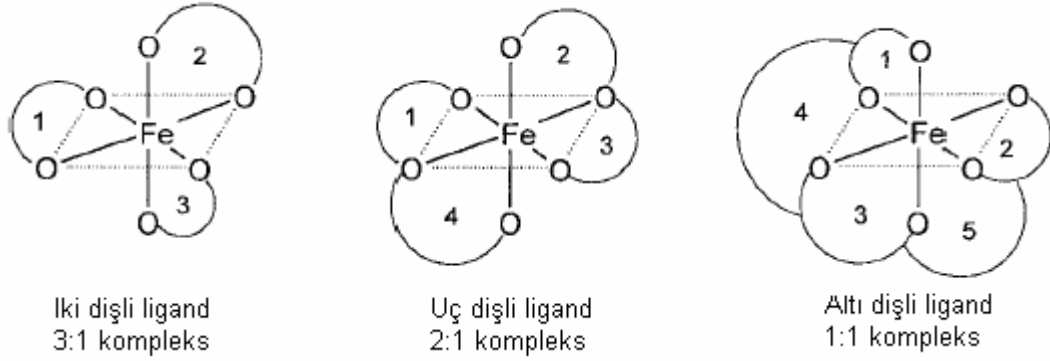
1.4.1. Demir(III) Şelatör Tasarım Özellikleri

Klinik kullanıma uygun demir(III) şelatörü için dikkatli bir tasarım gereklidir; metal seçiciliği ve afinitesi, kompleksin kinetik kararlılığı, biyobulunurluğu ve toksisitesi gibi bir takım özellikler göz önünde bulundurulmalıdır.

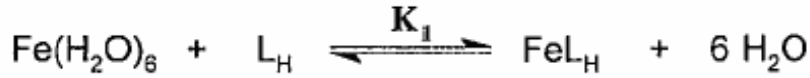
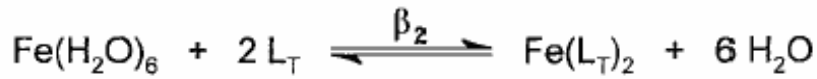
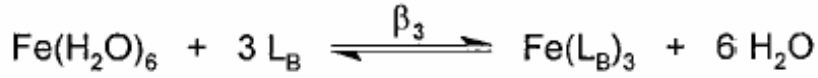
1.4.1.1. Demir(III) Komplekslerinin Termodinamik Kararlılığı

Ligandlar her bir moleküldeki verici atomların sayısına göre yapısal olarak sınıflandırılabilirler. Ligand iki veya daha fazla verici atom içerdiğinde iki dişli, üç dişli, dört dişli, altı dişli ve genellikle de çok dişli olarak adlandırılırlar. Demir(III)'ün koordinasyon gereksinimi en iyi metal merkeze oktahedral yapıda altı verici atomun varlığı ile karşılanır. Metal kompleksin kararlılığını etkileyen önemli faktörlerden biri oluşan metal-ligand kompleksindeki şelat halkalarının sayısı ve boyutudur. En tercihli şelat halka sayısı beş veya altı atom içerir. Şelat halkalarının sayısı tek bir şelatöre bağlı verici atom sayısı yükseltilecek artırılabilir, örneğin, koordinasyon sayısı altı olan bir metal iyonu iki dişli ligand

ile üç halka veya altı dişli ligandla beş halka oluşturabilir (Şekil 1.2). Dolayısıyla demir(III) kompleksinin termodinamik kararlılığını en üst düzeye çıkarmak üzere tüm altı vericiyi tek bir molekülde bulundurmak, yani altı dişli ligand oluşturmak gereklidir. Kararlılıktaki bu artış serbest ligand ve solvate olmuş serbest metalden ligand-metal kompleksine geçişte entropik değişimlere eşlik eder (Şekil 1.3). Doğal sideroforların önemli bir çoğunluğu altı dişli ligandlardır.



Şekil 1.2. Metal-ligand komplekslerinde şelat halka oluşumunun şematik gösterimi.



L_B , iki dişli; L_T , üç dişli; L_H , altı dişli ligand

Şekil 1.3. Demir(III) ile iki, üç ve altı dişli ligand kompleks oluşumu (yükler gösterilmemiştir).

İki ve altı dişli ligandlarda görülen kararlılık trendleri logaritmik terimle 3 birim farklılıkla iki dişli ligand N,N-dimetil-2,3-dihidroksibenzamid (DMB) (10) ve altı dişli ligand MECAM (6) ile örneklendirilebilir. Çizelge 1.3’de benzer şekilde iki dişli asetohidroksamik asit (11) ile lineer altı dişli ligand, DFO (1)’nun kararlılık sabitleri karşılaştırıldığında 2.3 logaritmik birim farklılığı gözlenmektedir (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3. İki ve altı dişli ligandların pFe(III) ve Demir(III) kararlılık sabitlerinin karşılaştırılması.

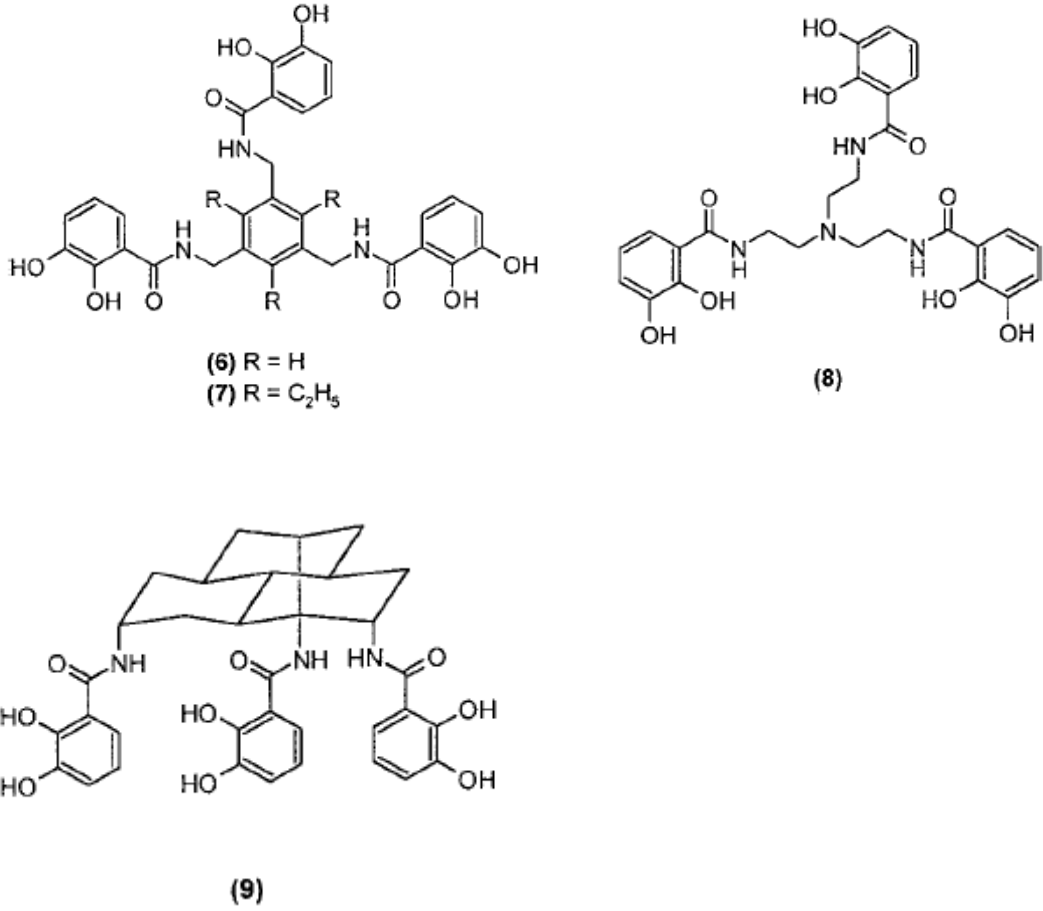
Ligand	pFe(III) ^[1]	Log Kararlılık Sabiti
N,N-Dimetil-2,3-dihidroksibenzamid (DMB) (10)	15	40.2
MECAM (6)	28	43
Asetohidroksamik asit (11)	13	28.3
DFO (1)	26	30.6

^[1] pFe(III) = -log [Fe(III)]; [Fe(III)]_{toplam} = 10⁻⁶ M ve [ligand]_{toplam} = 10⁻⁵ M; pH 7.4.

Çizelge 1.4. Bazı altı dişli kateşol ligandlar için demir(III) kararlılık sabitleri.

Ligand	Yapısal konformasyon	Log Kararlılık Sabiti
Enterobaktin (4)	Şiral monosiklik halka	49
(9) Rjid trisiklik tripod		49
(Et) ₃ MECAM (7)	Preorganize yan zincirlerle düzlemsel halka	47
TRENCAM (8)	N-tripod	44
MECAM (6)	Düzlemsel halka	43

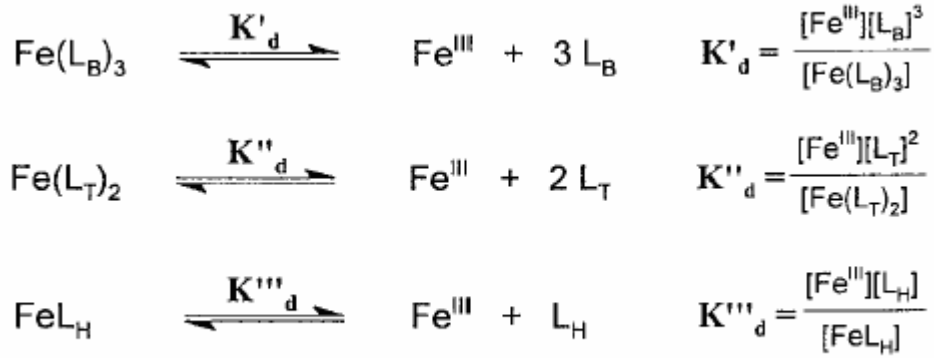
MECAM Fe(III)'ü iki dişli analogu DMB'ye göre üç kat kuvvetli bağlamakla birlikte, diğer altı dişli ligandlar, örneğin enterobactin, çok daha sıkı bağlamaktadır (Çizelge 1.4). Serbest ligandın konformasyonel boşluğu ne kadar küçükse, ligand ve ilgili kompleksin fleksibilitesi arasındaki fark azaldığından (dolayısıyla entropi farkından) oluşan kompleksin kararlılığı da o kadar yüksektir. Serbest ligand ve demir(III) kompleksi arasında hiçbir konformasyonel değişimin olmaması durumu uç bir örnek olabilir. Dolayısıyla, enterobactin, (Et)₃MECAM (7) ve (9)'un, MECAM (6) ve TRENCAM (8)'a göre belirli derecede önorganizasyon gösterdiği söylenebilir.



Fizyolojik koşullarda, konvansiyonel kararlılık sabitleri terimlerine göre şelatörlerin pM değerlerini veya demir(III) için belirtmek gerekirse pFe(III) değerlerini karşılaştırmak çok daha uygun olabilir. pFe(III) çözeltideki serbest demir(III) derişiminin negatif logaritması olarak tanımlanabilir. Klinik koşullarda pH 7.4'de, pFe(III) değerleri tipik olarak toplam [ligand] = 10⁻⁵ M ve toplam [demir] = 10⁻⁶ M alınarak hesaplanır. Ligandların bu koşullarda karşılaştırılması, ligand protonlanmasını, dişliliğini ve metal-ligand kompleks sitokiyometrisine göre belirlenen log K veya log β₃ kararlılık sabitlerine göre daha uygundur. Altı dişli ve iki dişli ligandlar pFe(III) değerlerine göre karşılaştırıldığında Çizelge 1.4'de altı dişli ligandların çok daha üstün yakalayıcılar olduğu görülmektedir. pH'nın etkisi incelendiğinde pFe(III) değerlerindeki toplam kayma daha açık görülebilir. pH'a karşı pFe(III) grafiği farklı pH değerlerinde şelatörlerin demir(III) bağlama kapasitesini belirlemek açısından uygun bir yöntemdir. İki

dişli ligand 1-hidroksi-2-piridinon nispeten asidik pH değerlerinde demir(III) bağlama eğiliminde iken kateşoller bazik pH değerlerinde daha etkilidir.

Kompleks oluşumu aynı zamanda serbest metal ve serbest ligand derişimine bağlıdır ve bu nedenle derişimlerdeki değişime de bağlı olacaktır. Dolayısıyla tris-iki dişli ligand-metal kompleksinin ayrışma sabiti derecesi [ligand]³'e, altı dişli ligand-metal kompleks ayrışma sabiti ise sadece [ligand]¹'e bağlıdır (Şekil 1.4). Dolayısıyla kompleks ayrışma sabitinin seyrelmeye karşı duyarlılığı altı dişli < üç dişli < iki dişli sırasına göre dir. Bu nedenden dolayı doğal sideroforlardan çoğunluğu düşük metal ve ligand derişimlerinde bile etkin şekilde demir(III) yakalayabilen altı dişli ligandlardır.



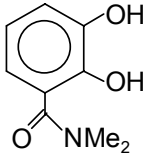
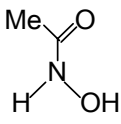
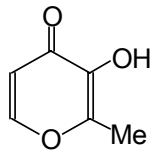
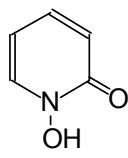
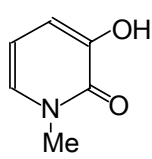
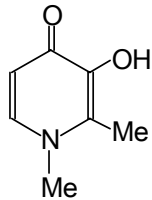
L_B, iki dişli; L_T, üç dişli; L_H, altı dişli ligand

Şekil 1.4. İki, üç ve altı dişli ligand-demir(III) kompleks ayrışma sabitleri.

1.4.1.2. Demir(III) Ligand Seçimi

Yüksek sipinli demir(III) küresel simetrik 0.65 Å çapında artı üç değerli katyondur. Yüksek yük yoğunluğu nedeniyle, demir(III), oksijen gibi zayıf polarize olabilir atom içeren ligandlarla en kararlı bağları oluşturabilir. Dolayısıyla sideroforların çoğu kateşol ve hidrokamat gibi diokso ligandları kullanır. Bu bileşiklerin demir(III) için afinitesi şelatlayıcı oksijen atomlarının pKa değerlerini yansıtmaktadır. Demir(III) afinitesi ne kadar yüksekse pKa değeri o kadar yüksektir (Çizelge 1.5).

Çizelge 1.5. Diokzo iki dişli ligandların demir(III) için pKa değerleri ve afinite sabitleri

Ligand pFe(III) ^[1]	Yapı	pKa ₁	pKa ₂	logβ ₃
N,N-Dimetil-2,3- 15 dihidroksibenzamid (DMB) (10)		8.4	12.1	40.2
Asetohidroksamik 13 asit (11)		-	9.4	28.3
2-Metil-3-hidroksi piran-4-on (maltol) (12) 15 15		-	8.7	28.5
1-Hidroksipiridin-2-on (13) 16		-	5.8	27
1-Metil-3-hidroksi piridin-2-on (14) 16		0.2	8.6	32
1,2-Dimetil-3-hidroksi 19 piridin-4-on (deferipron) (15)		3.6	9.9	37.2

^[1]pFe(III)=-log [Fe(III)] ; [Fe(III)]_{toplam} = 10⁻⁶ M ve [ligand]_{toplam} = 10⁻⁵ M; pH 7.4.

(a) Kateşoller:

Kateşoller demir(III) için yüksek afinite gösterirler. Tripozitif metal katyonların çok yüksek etkileşimi her iki oksijen atomunun yüksek elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ancak, bu yüksek yük yoğunluğu protonlar için yüksek afinite getirmektedir (pKa değerleri 12.1 ve 8.4). Dolayısıyla katyonların kateşole bağlanması pH'ya oldukça duyarlıdır. pH 7.0'da oluşan kompleksler net yük gösterirler. Basit iki dişli kateşollerde pH 5.5-7.5'da 2:1 kompleks oluşumu baskındır. Bu tür komplekslerde demir tamamen solventten sakımlanamaz ve hidrojen peroksit ve oksijenle etkileşime, dolayısıyla muhtemel hidroksil radikallerin oluşumuna açıktır. Kateşol bazlı ligandların diğer bir problemi de yükseltgenmeye açık olmalarıdır.

(b) Hidroksamatlar:

Hidroksamatlar demire afinitesi kateşolden daha düşüktür. Ancak kompleks nötral tris-kompleks oluşturma avantajları aynıdır. Kateşoller gibi hidroksamatlarda dibazik katyonlara göre tribazik katyonları tercih ederler (Çizelge 1.2). Bağlı olarak düşük protonlanma sabiti nedeniyle (pKa \approx 9) fizyolojik pH'da hidrojen iyon girişimi daha az etkindir, dolayısıyla pH 7.0'de yeterli ligand mevcutsa 3:1 kompleks oluşumu gözlenir.

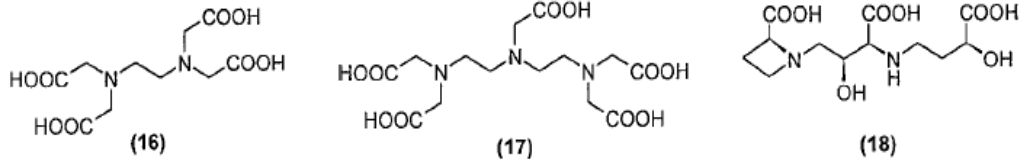
(c) Hidroksipiridinonlar:

Hidroksipiridinonlar (HPO) hidroksamat ve kateşol gruplarının karakteristiklerini birlikte gösterirler. Metalin iki visinal oksijen atomu ile koordine edildiği beşli şelat halkası oluştururlar. Bu bileşiklerin demir(III) afinitesi şelatlayıcı oksijen atomlarının pKa değerlerini yansıtır. Üç grup metal şelatlayıcı HPO ligand mevcuttur; 1-hidroksipiridin-2-on (13), 3-hidroksipiridin-2-on (14) ve 3-hidroksipiridin-4-on (15). Bunlar arasında piridin-4-onlar demir(III)'e en yüksek afiniteyi gösterirler ve dibazik katyonlara göre tribazik katyonlara afiniteleri daha yüksektir. Karbonil fonksiyonel grubunun yüksek pKa

değeri halkadaki azot atomunun ortaklanmamış elektronlarından kaynaklanmaktadır. 3-Hidroksipiridin-4-onlar demir(III) ile geniş bir pH aralığında kararlı nötral 3:1 kompleksleri oluştururlar.

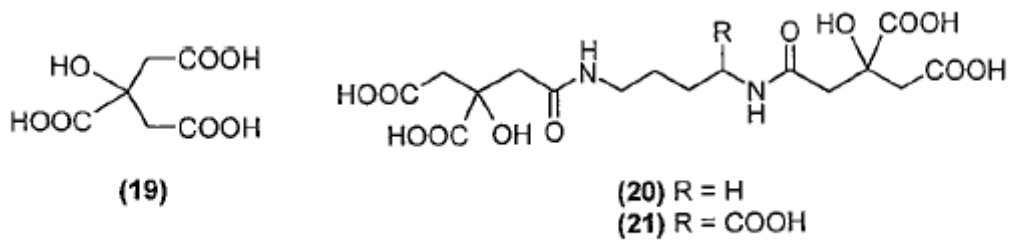
(d) Aminokarboksilatlar:

Aminokarboksilat ligandlar, mükemmel demir(III) şelatlayıcı ajanlardır. Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) (16) ve dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA) (17) gibi bazı polikarboksilat ligandlar demir şelatlama özellikleri bakımından ayrıntı ile incelenmiştir. Ancak bu moleküllerin demir(III) seçicilikleri oldukça düşüktür (Çizelge 1.2). Bu nedenle DTPA gibi aminokarboksilat-bazlı ligand alan hastalarda çinko azalması gözlenmiştir. Cerealler, örneğin buğday, topraktan demir ve çinko almak için mugineik asit (18) gibi phytosideroforlar salgırlar.



(e) Hidroksikarboksilatlar:

Hidroksikarboksilat ligandlar, tüm koordinasyon atomları oksijen olduğu için aminokarboksilatlar göre demir(III) için daha seçici ve kuvvetli şelatlayıcı ajanlardır. Demir(III) ve sitrat (19) arasındaki etkileşim iyi karakterize edilmiştir. Üç dişli özelliği nedeniyle demir/sitrat polimeri dahil oluşturduğu çok sayıda kompleks tanımlanmıştır. Aksine altı dişli hidroksikarboksilat ligandları, örneğin staphloferrin (20) ve rhizoferrin (21) genellikle 1:1 kompleks oluşumunca basit demir(III) kompleks kimyalarına sahiptirler.



1.4.1.3. Toksikite

Demir şelatörlerinin yarattığı toksisite demir içeren metalloenzimlerin inhibisyonu; metal seçiciliğinin olmaması nedeniyle fizyolojik olarak çok önemli çinko(II) gibi metallerin kaybı; demir komplekslerinin demir(II) ve demir(III) arasında redoks döngüsü ve dolayısıyla serbest radikal oluşturma olasılıkları ve demir kompleksinin kinetik hareketliliğiyle demirin vücutta yeniden dağılımı gibi çok sayıda faktörle ortaya çıkabilir.

1.4.1.4. Metal Seçiciliği

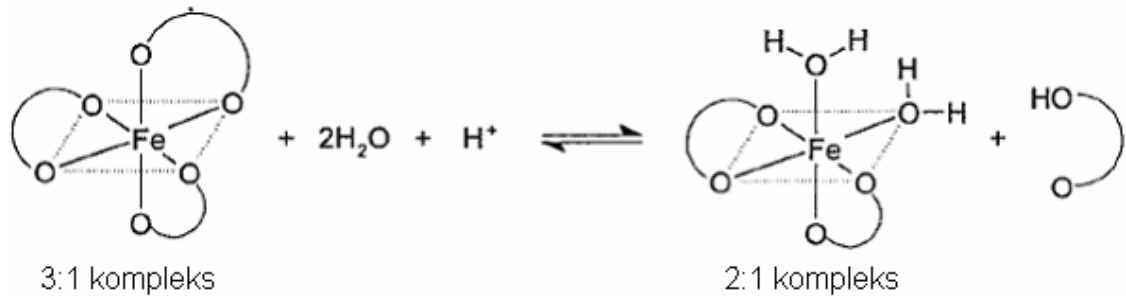
İdeal bir demir şelatörünün biyolojik olarak önemli diğer metallerle etkileşime girip uzun süreli kullanımında bu metallerin eksikliğine yol açmaması için demir(III)'e karşı seçiciliğinin yüksek olması gereklidir. Ne yazık ki demir(III)'e karşı yüksek afinite gösteren ligandların çoğu, özellikle karboksilat ve azot içeren ligandlar, çinko(II) gibi diğer metallerde de kayda değer ölçüde afinite göstermektedirler. Ancak bu, tribazik katyonlara daha yüksek afinite gösteren, oksijen içeren iki dişli kateşol, hidroksamat ve hidroksipiridinon ligand ailelerinde daha az önemli bir problemdir.

Bakır(II) ile yarışma daha büyük bir problem oluşturabilecek olmasına karşın, çoğu fizyolojik koşulda bakır ilgili proteinlere oldukça sıkı bağlı ve bağlanmayan kısım 10^{-20} M'dan daha az olduğu için bu problem yaşanmamaktadır. Proteinler arası bakır değişimi yüksek afiniteli kraperon molekülleri aracılığı ile sağlanır.

1.4.1.5. Kompleks Yapısı

Serbest radikal oluşumunun önüne geçilebilmesi için, demirin doğrudan oksijen ve hidrojen peroksit ile etkileşemeyecek şekilde koordine edilmesi gereklidir. DFO gibi birçok altı dişli ligand kinetik olarak inerttir ve demiri tamamen maskeleyerek hidroksil radikali oluşma ihtimalini en aza indirgerler (Şekil 1.2). Ancak bütün altı dişli ligandlar bu maskeleyemeyi yapabilecek boyutlara sahip olmayabilirler. Bu durum özellikle kompleksleşmemiş demir(III)'ün çözünürlüğünün çok düşük olduğu nötral veya bazik pH'larda önem kazanır.

Kinetik olarak kararlı ferriokzamin kompleksinin aksine (Şekil 1.2), iki ve üç dişli ligandlar kinetik olarak daha hareketlidir ve demir(III) kompleksleri düşük ligand derişiminde ayrışma eğilimindedirler. Şekil 1.5'de iki ve üç dişli ligandlarla demir komplekslerinin kısmen ayrışması demir(III) katyon yüzeyini diğer ligandlara açık hale getirir. Ancak, pH 7.4'de 3-hidroksipiridin-4-on demir kompleksinin derişime bağıllığı ligand derişimi $1\mu\text{M}$ 'ın üzerinde olduğunda bağıl olarak demir(III)'e göre yüksek afinitesi nedeniyle minimumdur. Dolayısıyla iki dişli 3-hidroksipiridin-4-onlar pH 7.4'de oluşturduğu 3:1 kompleks ile daha çok altı dişli ligandlar gibi davranır ve demir atomu tamamen koordine edilir. Birçok kateşol türünde ise tersi durum belirgindir. Düşük hidroksipiridinon derişimlerinde, özellikle fizyolojik seviyede sitrat varlığında tersiyer kompleks oluşumunda bile hidroksil radikal oluşumu minimumdur.



Şekil 1.5. İki dişli ligand 3:1 demir kompleksinin kısmen ayrışarak 2:1 kompleksinin oluşması demir(III) katyon yüzeyini oksijen ve hidrojen peroksit gibi diğer ligandlara açık hale getirir.

1.4.1.6. Redoks Aktivitesi

Hem demir(II)'yi hem de demir(III)'ü bağlayan ligandlar redoks döngüsü yapabilirler, bu özellik birçok enzim ve endüstriyel katalizörlerce kullanılır. Ancak redoks döngüsü hidroksil serbest radikali oluşumuna yol açabileceği için bu demir yakalamak için kullanılan moleküller için istenmeyen bir özelliktir [6].

1.5. Katı-Faz Ekstraksiyonu

Eser elementin analizinden önce matriksten ayrılması için kullanılan yöntemlere zenginleştirme veya önderiştirme denmektedir. Önderiştirme için kullanılan en basit yöntem, çözücünün buharlaştırılmasıdır. Ancak bu durumda ilgilenilen elementin yanı sıra diğer elementlerinde derişimlerinin arttığı ve bunun sonucu olarak matriks etkisinden dolayı seçiciliğin azaldığı bilinmektedir. Bu nedenle çözücü buharlaştırma yöntemi çok basit bir yöntem olmasına rağmen pek ilgi görmemektedir. Çöktürme, uygulanan alternatif teknikler arasında en eski olanıdır. Çok basit bir yöntem olmasına rağmen, çökelek çözünürlüğünün az olması, çok az çökelek oluşması gibi kısıtlayıcı yönleri vardır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yaygın olarak kullanılan önderiştirme yöntemlerinden biridir. Katı-faz ekstraksiyonu ile yer değiştirmiştir [45]. Bunun nedeni katı-faz ekstraksiyonun hızlı, basit, kararlı olması, katı fazın tekrar kullanılabilmesi, yüksek önderiştirme faktörü elde edilmesi, az miktarda çözücü kullanılması ve ucuz olması gibi avantajlara sahip olmasından kaynaklanmaktadır [46]. Katı-faz ekstraksiyonu (SPE) kompleks matriks ortamında ya da düşük derişimdeki analitin analizinde yaygın olarak kullanılan önderiştirme ve ayırma tekniğidir. Bu tekniğin temeli sulu fazdan komşu katı fazdaki aktif bölgelere analitlerin transferi esasına dayanır. Katı faz daha sonra örnek ortamından uzaklaştırılarak elüsyon ile analitler geri kazanılır.

Katı faz girişime neden olan maddelerin eliminasyonu ve matriksin kompleksliğini azaltmak için seçici eluentlerle yıkanır. Çözücü, katı fazdan analitin hızlı uzaklaşmasını sağlayabilmelidir. SPE son zamanlarda farmakolojik, klinik, endüstriyel, çevre işleriyle uğraşan sektörlerde yaygın olarak kullanım

alanı bulmaktadır [47]. Silika jel veya silika membran diskler [48-50], aktif karbon, iyon değiştirici reçineler [51-54], selülozik türevler, polistren-divinilbenzen esaslı adsorbanlar, poliürtan polimerler, şelatlaştırıcı reğine [55], şelatlaştırıcı fiber [56], naftalin ve moleküler baskılanmış polimerler [57,58] gibi bazı farklı katı destekler seçilen şelatlaştırıcı reaktiflerin fiziksel yüklenmesi ile yada kimyasal bağlanması ile eser miktardaki metale seçici katı faz destekler hazırlanabilir. Herhangi bir sabit fazla doldurulan SPE kolonlarında başlıca sorun tutunma mekanizmasının seğiciliğin düşük olmasıdır. İstenen seviyede seçicilik elde etmek için kolonun doldurulmasında MIP kullanılabilir. Katı faz ekstraktın ya da önderiştiricisinin seğiciliği immobilize edilen organik bileşiğin yapısına, birleşen donör atomların doğasına (O, N, P ve S), katı fazın yüzeyindeki fonksiyonel grupların pozisyonuna ve arzu edilen metal iyonu alındıktan sonra oluşan kompleksin sterik koşuluna bağlıdır. Bazı fonksiyonel grup atomları eser elementlerin şelatlaştırılmasına yatkındır. Bu atomlar genellikle azot (aminler, azo grupları, amitler, nitrillerdeki N), oksijen (karboksilik asit, hidroksil, fenolik, eter, karbonil, fosforil gruplarındaki O) ve sülfür (tiyol, tiyokarbamat, tiyoeterlerdeki S)'dür. Fonksiyonel grubun doğası eser elementlere ligandın seğiciliği hakkında bilgi verir. İnorganik katyonlar 3 gruba ayrılabilir:

Grup I-Sert katyonlar: Bu grup alkali ve toprak alkali metallerini içerir ve sadece sert oksijen ligandları ile kompleks oluşturur.

Grup II-Sınır katyonlar: Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Mn^{2+} gibi elementler sınır karakterdedirler ve hem sert hem de yumuşak ligandlara afinite gösterirler.

Grup III-Yumuşak katyonlar: Cd^{2+} ve Hg^{2+} orta seviyedeki azot ve yumuşak sülfüre karşı kuvvetli afinite gösterir.

Hg^{2+} ve diğer yumuşak metal iyonları için sülfür, azot yada fosfor içeren bileşikler immobilize edilerek başarılı bir şekilde katı faz ekstraktör olarak kullanılabilir. Hg^{2+} iyonlarının önderiştirilmesinde ve seçici ekstraksiyonu için ditizon, ditiyokarbanat, sülfidril, 2-merkaptolanol kompleksleştirici ajan olarak kullanılabilir.

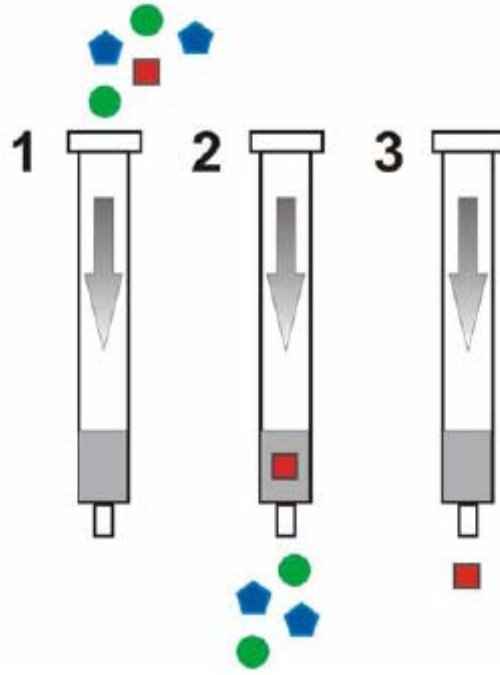
Silika jel bazlı sorbentler çeşitli koşullar altında kimyasal, termal ve mekanik kararlılık gibi avantajlar sağlamasına karşılık yüzey silanol grupları asidik şartlarsa protonlanır ve iyon değişim kapasitesi büyük ölçüde azalır. Silika

jelin yüzeyi fiziksel adsorpsiyon ya da kimyasal immobilizasyon ile modifiye edilerek SPE'de seçici bir şekilde kullanılabilir. Ditizon bir çok eser elementle reaksiyona girmesine rağmen ditizonla fonksiyonlanmış silika jelin Hg^{2+} için seçici olduğu gözlenmiştir. Organik bazlı sorbentler polimerik ve non-polimerik sorbent olarak ikiye ayrılabilir. Polimerik sorbentler tüm pH aralığında kullanılabilmesi nedeni ile silika bazlı sorbentlere göre eser elementlerin önderiştirilmesinde avantaj sağlar ve yaygın olarak kullanılır [59].

MIP'ın ilk olarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanımı oldukça yeni bir yaklaşım olup ilk defa Sellegren ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu grup çalışmalarında, idrar örneğinden pentanamitin ekstraksiyonunu seçici bir şekilde ayıran moleküler baskılanmış polimerler hazırlamışlardır. Daha sonra bir çok grup çeşitli matriks ortamından farklı analitleri ayırmak için MIP hazırlayarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanmışlardır. MIP'ın SPE'de kullanıma dezavantajlarından biri baskılanan analit molekülünün zor uzaklaştırılmasıdır. Yıkama ve elusyon basamakları seçiciliğin optimizasyonu için en önemli adımdır [57,58]. SPE'ni üçe ayırmak mümkündür [60].

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

Ağır metal iyonları yüksek toksisite ve biyobirikime neden olurlar. Özellikle sanayi ve ağır sanayi atıklarında bol miktarda Fe(III) iyonu çevreye salınmaktadır. Böylesi bir çevre felaketinden kurtulmak ve çevreye salınan Fe(III) iyonlarını bu atık sularından temizlemek için Fe(III) iyonlarına seçici adsorbentlerin geliştirilmesi bu nedenle çok önemlidir. Son yıllarda bilim adamları arasında bu konuda artan bir ilgiyle yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Şekil 1.6'da SPE'nin temel prensibi verilmiştir.



Şekil 1.6. SPE'nin temel prensibi:(1)-MIP'ın kolona doldurulması işlemi, (2)-Örnekten analitin ayrılması (MIP tarafından tutulması) işlemi, (3)-Analiti uygun bir çözücü yardımıyla kolondan uzaklaştırılması işlemi

1.6. Moleküler Baskılama Teknolojisinin Tarihçesi

Moleküler etkileşim kavramı oldukça eski bir kavram olup ilk defa 1894'de Fischer'in enzim-substrat etkileşimini ortaya koyan ünlü "Anahtar-Kilit" modelini ortaya atmasıyla birlikte konuyla ilgili modern fikirler ortaya çıkmaya başlamıştır. Daha sonra 1931 yılında Polyakov sodyum silikat çözeltisinin asitlendirilmesi ile jelimsi silika polimerin kuruması sonucunda sert bir matris elde etmiş, kuruma süresince benzen, toluen, ksilen varlığında gözenek yapısına etkisini incelemiştir [61]. Polyakov bundan sonraki çalışmalarında seçici moleküler tanıma konusunda araştırmalar yapmış ve seçiciliğin katkı maddesinin kimyasal yapısının sonucu olarak yapısal değişiklikler oluşturduğunu belirtmiştir. Baskılama işleminin en önemli basamaklarından biride baskılanan molekülün ekstraksiyonudur. Ekstraksiyon esnasında baskılanan silikanın seçiciliği kaybolabileceği için silika tamamen kuruduktan sonra ekstraksiyon yapılması gerekmektedir [62,63]. Dickey boyaları metonolle yıkayarak ekstrakte etmiş, fakat daha sonra Morrison tarafından yapılan çalışmalarda silikalardan boyaları

uzaklaştırmak için Dickey'in metodunun yeterli olmadığı görülmüş ve su yada sulu HCl ile yıkama yapılmıştır. Bununla birlikte, metonolle soxhlet ekstraksiyonundan sonra HNO₃ ve H₂O₂ karışımı ile ekstraksiyon edilmesi daha etkili sonuç vermiştir [64].

1955 yılında Haldeman ve Ermmett Dickey aynı işlemi yapmışlar ve silika ile boya arasındaki etkileşim hidrojen ve Van der Wals bağları ile olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli çözücülerle baskılanan molekül ile silika arasındaki bağlanmayı araştıran Waksmundzki, tanıma işleminin elektrostatik etkileşimlerle olduğunu desteklemiş ve adsorpsiyon derecesi ile çözücünün dielektrik sabitinin ters orantılı olduğunu belirtmiştir. Waksmundzki baskılanmış molekülün toplam yüzey alanına etkisinin az, fakat mikro gözeneklerin büyüklüğü ile baskılanan molekülün büyüklüğünün orantılı olduğunu bulmuştur [65,66]. Curti ve Kolombo ise baskılamada stereoseçiciliği göstermişlerdir [67].

Wulf ve çalışma arkadaşları 1972'de ilk olarak karbonhidratlar, aminoasitler ve bu asit ve karbonhidratların türevleri için kovalent baskılama ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Aynı yıllarda Mosbabach ve grubu ise daha yaygın olarak kullanılan non-kovalant baskılama ile optik olarak enantiomerlerin ve biyo moleküllerin çözümlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır [19,68-69].

1.6.1. Moleküler Baskılama Teknolojisi

Çevre, ilaç ve biyoteknoloji alanlarında hızlı ve verimli yeni yöntemlere sürekli ihtiyaç duyulması, araştırmacıları, daha iyi, daha seçici ve hassas analitik çalışmaların yapılmasına yöneltmiştir. Moleküler tanıma temeline dayanan ayırma sistemleri arasında "Moleküler Baskılama" yöntemi ile hazırlanan taşıyıcılar, hedef moleküle olan yüksek seçicilikleri nedeniyle oldukça ümit vaat etmektedirler. İlk defa 1972'de Günter Wulff ve çalışma grubu tarafından tanımlanan moleküler baskılama yöntemi, sentetik polimerlerde fonksiyonel grupların üç boyutlu yapılarının düzenlenmesiyle, oldukça seçici bağlanma bölgeleri elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalar istenilen enzim tepkimelerinin substratlarını, ürünlerini veya geçiş analoglarını kalıp molekül olarak kullanarak bu yöntemle "YAPAY ENZİM" elde

edilebileceğini göstermiştir. Antikor gibi biyoreseptörler, yüksek seçicilikleri nedeniyle spesifik antijenlerini saflaştırmada popüler ligandlardır. Fakat yüksek seçiciliği olan bu biyolojik moleküller ortam şartlarından kolay etkilenirler ve protein yapıları asidik şartlarda, yüksek sıcaklıklarda ya da proteolitik aktivite sonucunda denatüre olur. Antikor/antijen ya da enzim/substrat gibi biyolojik sistemlerin tanıma mekanizmasını polimerik yapılara aktaran teknik ‘‘Moleküler Baskılamadır’’

Ayrıca baskılama için kullanılan pek çok polimerin karmaşık yapısı, heterojen gözenek büyüklüğü dağılımı ve bağlanma bölgelerinin katı materyal boyunca bulunması genellikle kütle aktarımını yavaşlatır. Her zaman problem olmamasına rağmen bu özellikler moleküler baskılanmış polimerlerin genel uygulamalarda doğal reseptörlerin yerini almalarına engel olurlar.

MIP’lerin yüksek dayanıklıları, ısıya ve basınca olan dirençleri, fiziksel olarak sağlamlıkları, asitler, bazlar metal iyonları ve organik çözücüler gibi zorlayıcı şartların varlığında yüksek kararlılıkları sebebiyle oldukça dayanıklıdır. Birkaç yıl boyunca performansında değişim olmaksızın saklanabilir. Ayrıca MIP’ler yapay afinite ortamı olarak da düşünülebilirler.

MIP, kolay hazırlanabilir, kararlı, ucuz ve moleküler tanıma yeteneğine sahip olmaları gibi çekici özellikleriyle, yeni bir tür adsorbent olarak araştırmacıların gözdesi olmuştur [70].

1.6.2. Moleküler baskılanmış polimerin hazırlama teknikleri

Moleküler baskılama yöntemi temel olarak üç adımdan oluşmaktadır.

(Şekil 1.7)

(a) *Ön-kompleksleşme:*

Fonksiyonel gruplar içeren polimerleşebilen uygun monomerler, kalıp ya da başka bir deyişle hedef moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturur. Bu basamakta, kalıp etrafında fonksiyonel monomerin bağlandığı bir yapı oluşumu söz konusudur. Bu etkileşimde hedef

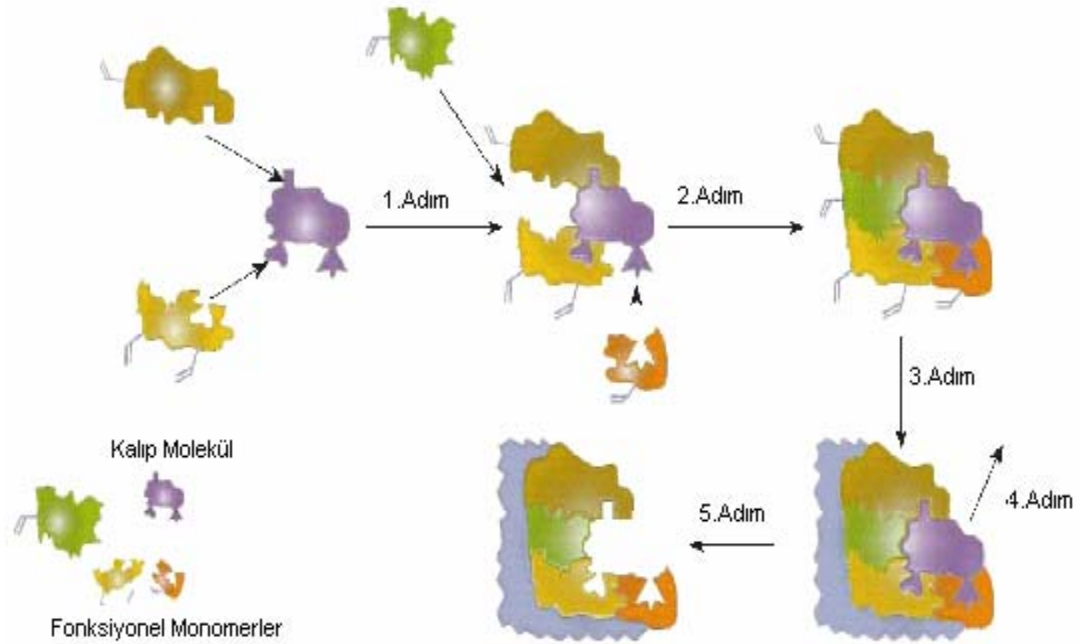
molekülün üç boyutlu yapısı ve kimyasal özellikleri önemli bir yer tutar. Yani fonksiyonel monomerler ve kalıp molekül arasında bir bağlanma gerçekleştirilir.

(b) Polimerizasyon:

Monomer-kalıp kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir. Diğer bir deyişle çapraz bağlayıcı ajanlarla oluşturulan fonksiyonel monomer-kalıp kompleksi polimerleştirilir.

(c) Kalıp (hedef) molekülün uzaklaştırılması:

Yapıdaki hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Uygun koşullar altında, bu boşluklar kalıp molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanıır, seçici ve etkin olarak kalıp molekülü bağlar. Buda uygun bir yıkama ajanı ile kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılması sağlanır.



Şekil 1.7. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi.

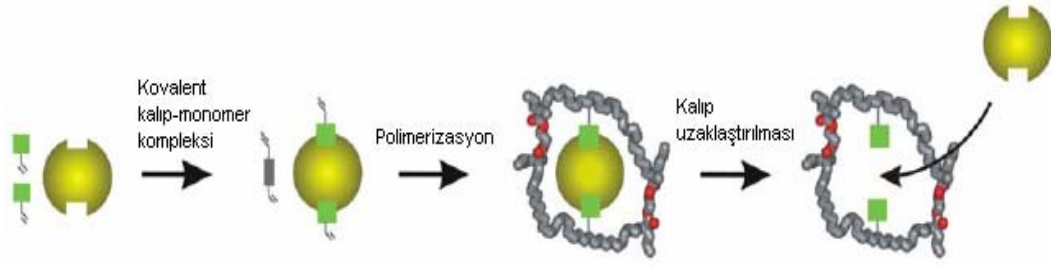
Kalıp olarak iyonların kullanıldığı iyon baskılanmış işlemlerde, polimerik adsorbentin seçiciliği, baskılanmış iyonun yükü, boyutu, koordinasyon sayısı ve geometrisine dayanır [71]. Metal iyonlarını adsorplamak için birçok çalışmada iyon baskılama metodu kullanılmıştır [26, 72, 73].

Moleküler baskılama yöntemi yaklaşımı temel olarak, fonksiyonel monomer ile kalıp molekül arasında oluşan bağın çeşidine göre ikiye ayrılır: Bu yaklaşımlardan biri ilk kez 1970'lerin başlarında Dusseldorf Üniversitesinden Gunter Wulf ve arkadaşları tarafından genel baskı yapma olasılığı veya hedef moleküldeki baskılama olarak gündeme getirilmiştir. Bu yaklaşım kendi adıyla da anılan Wulf yaklaşımı, yani kovalent yaklaşım olarak da adlandırılmaktadır. Kovalent yaklaşımda bir ön organizasyon gerektirir. Polimerizasyondan önce baskılanacak molekül ile fonksiyonel monomerler arasında kuvvetli, tersinir bir kovalent düzenleme gerektirir [29].

Diğer yaklaşım Mosbach yaklaşımı olarak da adlandırılmaktadır. Bu yaklaşımda sıvı fazdaki kompleks kendiliğinden oluşur ve bir çapraz bağlayıcı ile polimerleştirilir [74], bu yaklaşımda kovalent bağlanma yerine kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler arasında hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve iyonik gruplar arasında gerçekleşen Coulomb etkileşimleri gibi etkileşimlerini içerisine alan kovalent olmayan yaklaşımlardır [15].

1.6.2.1. Kovalent Yaklaşım

Polimerizasyon işleminden önce fonksiyonel monomer ile kalıp molekül birbirlerine kovalent bağlarla bağlanır. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılır ve kalıp oluşturmak amacıyla polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerlerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur [8, 75]. Şekil 1.8'de kovalent moleküler baskılama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü

1.6.2.2. Kovalent Yaklaşımın Avantajları

Monomer-kalıp molekül kompleksi oldukça kararlıdır, sitokiyometrik oranlarda gerçekleşir ve homojen bir dağılım sağlanır. Polimerizasyon koşulları yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar solventler için istenildiği gibi uygulanabilir, çünkü konjugatlar kovalent bağlarla oluşturulmuş ve oldukça kararlıdır [76].

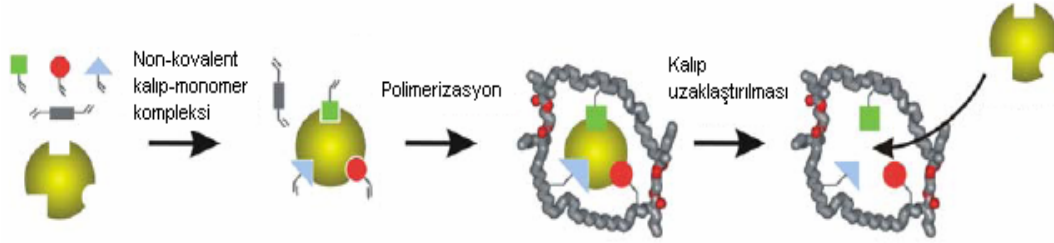
1.6.2.3. Kovalent Yaklaşımın Dezavantajları

Kovalent yaklaşımın dezavantajlarının çokluğu nedeniyle bu yaklaşımın kullanımı daha sınırlıdır. Monomer-kalıp molekül konjugatının sentezinde sık sık sorunlar çıkabilir ve sentez prosesi pek ekonomik değildir. Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır [77,78]. Ayrıca polimeri kullanarak kalıp tanıma basamağında kalıp ile polimer arasında kovalent bağ oluşumu genellikle yavaş bir basamakta gerçekleştiği için ve kromatografik ayırmalarda polimer sabit fazı ve analit arasında hızlı bir etkileşim gerçekleştiğinden zayıf kromatografik sonuçlar elde edilir. Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetikleri yavaştır [79, 80].

1.6.2.4. Non-kovalent Yaklaşım

Fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün bağlanması non-kovalent (hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağ oluşumu gibi)

etkileşimlerle gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler non-kovalent etkileşimlerle bağlanır [75, 81]. Şekil 1.9'da Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 1.9. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü

1.6.2.5. Non-kovalent Yaklaşımın Avantajları

Günümüzde pek çok araştırmacı baskılanmış polimer hazırlamak için non-kovalent yaklaşımı tercih etmektedir [78, 82]. Non-kovalent yaklaşım polimerizasyon öncesinde non-kovalent etkileşimlerle kalıp molekül etrafında fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesine imkan tanıdığından basit ve sorunsuzdur. Kovalent monomer-kalıp konjugatının sentezine gerek yoktur ve kalıp monomer kompleksi oluşturmak için farklı bağlanma etkileşimleri kullanılabilir. Non kovalent bağlanma kinetiği kovalent bağlanmayla kıyaslandığında enzim-substrat bağlanmasına benzer [78]. Polimerizasyondan sonra kalıp molekül polimerden kolayca uzaklaştırılır, çünkü non-kovalent etkileşimler daha zayıftır. Hedef molekülün bağlanma kinetiği hızlıdır. Baskılanmış polimerler, kalıp molekülün yapısı ve reaktivitesi hakkında spesifik bilgi gerektirmeksizin hazırlanabilir.

1.6.2.6. Non-kovalent Yaklaşımın Dezavantajları

Polimerizasyon koşulları, non-kovalent etkileşimleri arttırmak amacıyla, sınırlıdır. Fonksiyonel monomerler bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla fazlaca kullanılır ve non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olabilir. Non-kovalent polimerlerde bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojendir. Bu da non-spesifik bağlanmalara ve kalıp molekülün zayıf moleküller tanımasına

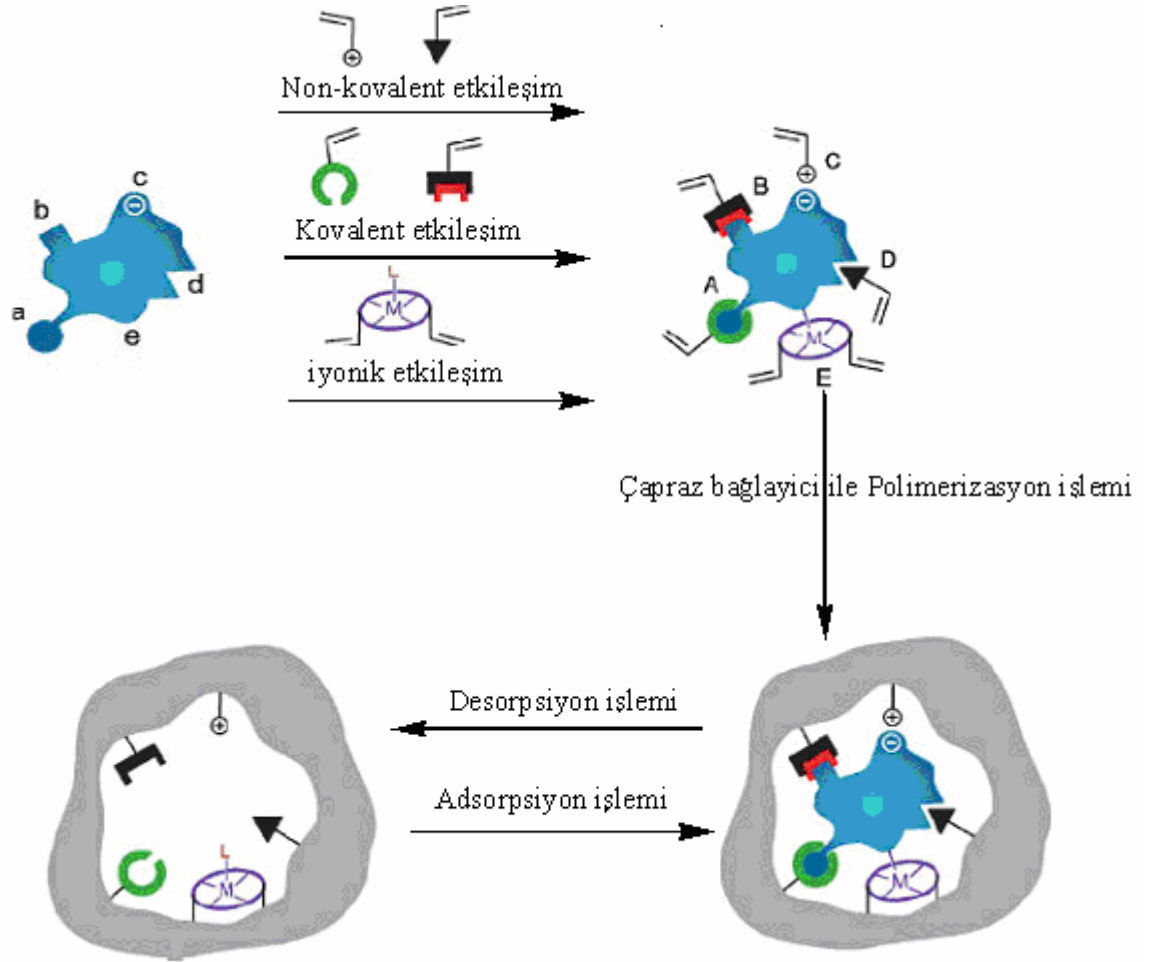
sebepler olabilmektedir [83,84]. Eğer hazırlanan polimerler kromatografi çalışmalarında kullanılırsa pik genişlemesine neden olabilir [85,86]. Görüldüğü gibi her iki yöntemin de birbirlerine göre üstünlükleri vardır. Yöntemin seçimi hedef molekülün çeşidine, yapısına, seçiciliğin derecesine, zamana ve maliyete göre değişmektedir.

Moleküler baskılama yönteminin kullanıldığı ilk yıllarda temel kavramların gelişmesi ve baskılanmış polimerlerin optimize edilmesi kovalent etkileşimlerle gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları non-kovalent etkileşimler uygulamadaki kolaylıkları nedeniyle daha cazip hale gelmiştir. Bununla beraber, kovalent etkileşimlerde monomer ile kalıp molekül arasında belirli bir sitokiyometrik oran vardır. Non-kovalent etkileşimlerde bağlanma sabitleri daha düşüktür ve baskılama işlemi sırasında monomerlerin bağlanma bölgelerinin ortamda fazlasıyla bulunması istenir. Sonuçta, oluşan polimerdeki bağlanma bölgeleri boşlukların içerisine tam olarak yerleşemez. Özellikle katalitik uygulamalarda ve kromatografik amaçlı çalışmalarda bu durum bir engel teşkil etmektedir. Bu yüzden, bağlanma sabitlerinin yüksek olduğu durumlarda ($K_a = 10^2 - 10^7$), non-kovalent etkileşimlerde de sitokiyometrik oran kullanılmaktadır. Günümüzde baskılanmış polimerler temeline dayanan en etkin katalitik sistemlerde kovalent ve sitokiyometrik non-kovalent etkileşimler kullanılmaktadır [9].

Baskılanmış boşluklardaki fonksiyonel gruplar, farklı polimer zinciri bölgelerine yerleşmişlerdir ve çapraz bağlarla belirli bir yönlenme ile durmaktadırlar. Böylece, moleküler tanıma polimer zincirinin düşük molekül ağırlıklı bir bölgesinde gerçekleşmez. Bunun yerine polimer zincirinin tamamı (topokimyası) moleküler tanımadan sorumludur. Bu durum, enzimlerin aktif bölgelerinin yapılarına benzetilebilir. Hedef molekül ile baskılanmış boşluk arasındaki ilişki, 100 yıl kadar önce enzim katalizi için Emil Fischer tarafından tanımlanan kilit-anahtar prensibiyle örtüşmektedir.

Moleküler baskılama işlemi için her türlü polimerizasyon (radikal, anyon, katyon ve kondenzasyon) tekniği kullanılabilir. Yeter ki polimerizasyon koşulları bileşenlere (kalıplar, çapraz bağlayıcı ajanlar, monomer ile non-kovalent etkileşimler ve diğerleri) zarar vermesin. Bununla beraber, hazırlanmasında ve

uygulanmasındaki kolaylığı nedeniyle en çok radikal polimerizasyon tekniği kullanılmaktadır. MIP hazırlama yönteminde kullanılan farklı kalıp-monomer etkileşimleri Şekil 1.10'da görülmektedir [87,88]



Şekil 1.10. MIP'de kalıp-fonksiyonel monomer etkileşimleri: (a) kovalent etkileşimi, (b) nonkovalent etkileşimi, (c) iyonik etkileşimi, (d)hidrofobik veya Van der Waals etkileşimi, (e) Metal-ligand etkileşimi

1.6.3. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan kimyasallar

Moleküler baskılama işleminde; (1) fonksiyonel monomerler, (2) çapraz bağlayıcılar, (3) polimerizasyon için çözücüler ve (4) başlatıcılar kullanılır.

1.6.3.1. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan fonksiyonel monomerler

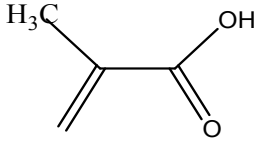
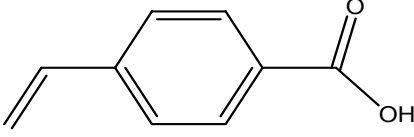
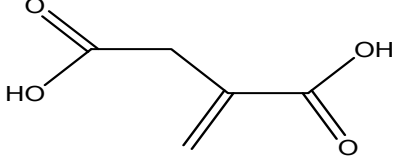
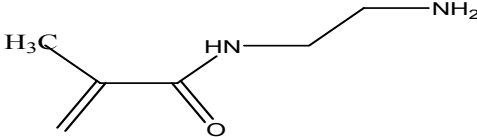
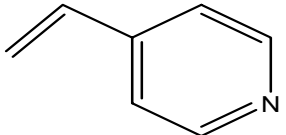
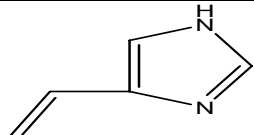
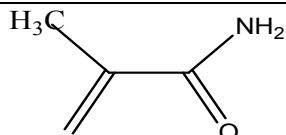
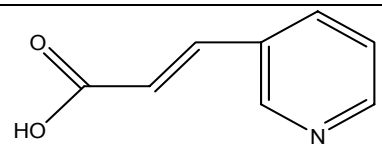
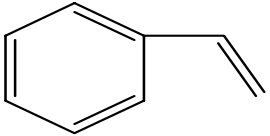
MIP’de kalıp molekül ile fonksiyonel monomerler arasındaki geri bağlanma basamağı çok önemli olduğu için fonksiyonel monomerlerin seçimi oldukça önemlidir. Fonksiyonel monomer için anahtar eleman, etkileşimin gerçekleşmesi için uygun bağlanma bölgesinin sayısıdır. Kovalent baskılamada, kalıp molekül vinil gruplarına kovalent olarak bağlanır. Akrilik asit amitleri ve esterleri veya metakrilik asit en sık kullanılan monomerlerdir. Non-kovalent baskılamada, uygun fonksiyonel gruplara bağlı vinil monomerleri kullanılır. MIP’lerin sentezinde en çok kullanılan fonksiyonel monomerlerin listesi Çizelge 1.6’da verilmiştir [89]. Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler:

- a)-Bazik yapıya sahip olanlar (vinil piridinler),
- b)-Asidik yapıya sahip olan (metakrilik asit),
- c)-Hidrofobik yapıya sahip olanlar (stiren),
- d)-Hidrojen bağı gösteren yapıya sahip olanlar (akrilamit) gibi sayılabilir.

Moleküler baskılanmış polimer hazırlamak için kullanılan yöntemlerden başlıcaları:

- a) Yığın polimerizasyon,
- b) Süspansiyon polimerizasyonu,
- c) Kimyasal grafting,
- d) Yumuşak litografi,
- e) Moleküllerin kendilerini yönlendirme yaklaşımı,
- f) Elektropolimerizasyon,
- g) Emülsiyon polimerizasyon,
- h) In situ-polimerizasyonudur.

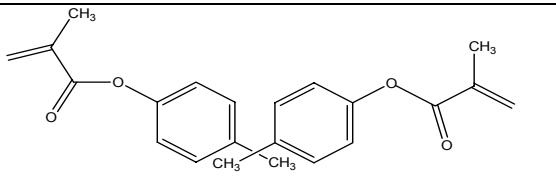
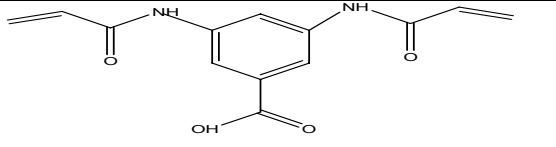
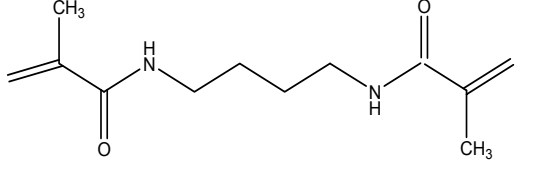
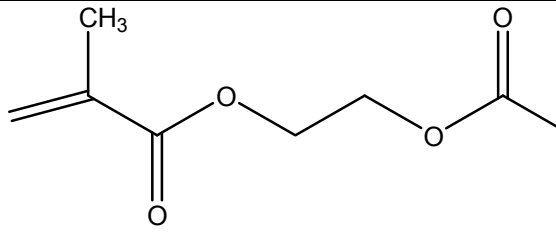
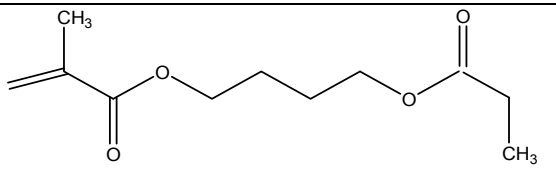
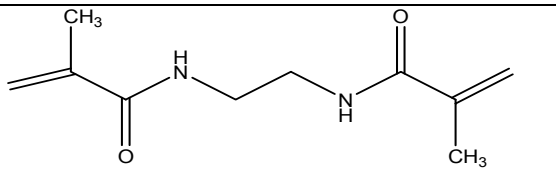
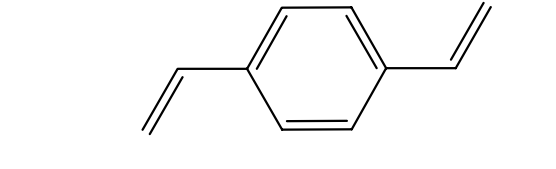
Çizelge 1.6. MIP sentezinde kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler:

Fonksiyonel Monomer	Monomrin Açık yapı formülleri	Asidik bazik veya nötral karakteri
Metakrilik Asit (MAA)		Asidik
p-vinilbenzoik asit		Asidik
İtakonik asit		Asidik
N-(2-aminetil)-metakrilamid		Bazik
4-vinilpidrin(4-VP)		Bazik
4-(5)-vinilimidazol		Bazik
Metakrilamid		Nötral
Trans-3-(3-pridil)-akrilik asit		Nötral
Stiren		Nötral

1.6.3.2. MIP sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar

MIP hazırlarken bir diğer önemli nokta çapraz bağlayıcının seçimidir. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), N,N'-metilen bis akrilamit (MDAA); tera metilen dimetakrilat (TDMA) ve divinilbenzen (DVB) en sık kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Bu ajanların baskılamadaki temel görevi kalıp molekül çevresinde sabit bir yapı oluşturmaktır, başka bir deyişle örgü yapı oluşturmaktadırlar [90]. Ayrıca baskılanmış polimerlerin çözücülerde çözünmesini engellemektedirler. Değişik çapraz bağlayıcıların kullanılması, hem kalıp molekülün bağlanma bölgelerinin yapısının korunmasını hem de kimyasal çevreden korunmasını sağlamaktadır. Etkin bir baskılama işlemi için, çapraz bağlayıcılarla fonksiyonel monomerler uyum içinde olmalıdır. Aksi takdirde fonksiyonel monomerden veya çarpaz bağlayıcıdan biri polimerizasyon sırasında baskın çıkar ve kopolimerizasyon gerçekleşmez. Çapraz bağlayıcı ajanın fonksiyonel monomere oranı da önemlidir. Eğer mol oranları çok küçükse, kalıp moleküllerin bağlanma bölgeleri birbirlerine çok yaklaşır, hedef molekülün bağlanma bölgeleri komşu bölgeler tarafından kapatılır ve etkin bir sonuç elde edilemez. Çok büyük mol oranlarında da, çapraz bağlayıcılar fonksiyonel monomerlerle veya kalıp molekülle non-kovalent etkileşimler göstermesi sonucu baskılamanın etkinliği yine azalmaktadır [91]. Moleküler baskılı polimer sentezinde en çok kullanılan çapraz bağlayıcıların listesi Çizelge 1.7'de verilmiştir.

Çizelge 1.7. MIP sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar

Çapraz Bağlayıcı	Çapraz Bağlayıcının Açık Molekül Yapısı
İzo propilen bis (1,4-fenilen) dimetakrilat	
N,N'-1,3-fenilen bis (2-metil-2-propenamid (PDBMP)	
N,N'-Tetrametilen bis metakrilamid	
Etilen glikol dimetakrilat (EDMA)	
Tetra metilen dimetakrilat (TMDMA)	
N,N'-Etilen bis metakrilamid	
p-divinilbenzen (DVB)	

1.6.3.3. MIP sentezinde kullanılan çözücüler

Genellikle MIP'ler çözücü bazlı ortamlarda hazırlanır ve kullanılırlar. Bu nedenle; MIP'lerin sentezinde önemli bir nokta da çözücü seçimidir. Çözücüler polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlamaktadır. Bağlanan hedef molekülün polimerden salınmasını da yapının gözenekliliği sağlamaktadır. Polimerizasyon sırasında reaksiyon sıcaklığı bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Çözücülerin bir diğer rolü de polimerizasyon sırasında reaksiyon ısısını eşit olarak yaymaktır. Genellikle sentez için polar olmayan organik çözücülerin kullanıldığı MIP'lerden daha iyi seçiciliğe sahiptir [92]. Hazırlanan polimerlerin analite seçiciliği için oluşan kavitenin analite uygun boyutta olması seçilen çözücünün özelliğine bağlıdır. Ayrıca MIP'ler farklı çözeltilerde farklı özellik gösterirler. Şişme fonksiyonel grupların üç boyutlu yapısını değiştirdiği için bu MIP'lerin seçiciliğinin değişmesine sebep olur. MIP'lerde seçicilik katsayısında bir azalma meydana gelir [93].

1.6.3.4. MIP sentezinde kullanılan başlatıcılar

Radikal polimerizasyon, radikal başlatıcıların ısıl bozunmasıyla başlatılabilir. Genellikle 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitril) (ADVN), benzoil peroksit(BPO) ve 4,4'-azo(4-siyanovalarik asit) kullanılır. Monomer ile kalıp molekül arasındaki non-kovalent etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkılamaz. Bu koşullarda, ısıl bozunma yerine UV bozunma tercih edilmektedir. Serbest radikaller elde etmek için foto başlatıcılarda kullanılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda kalıp ve fonksiyonel monomerler arasında kararsız non-kovalent bağlanmalar olması durumunda kullanılırlar [91].

Serbest radikal polimerizasyonunda oksijenin ortamdan uzaklaştırılması son derece önemlidir. Sebebi ise oksijen serbest radikale peroksi radikal formunda bağlanır. Bunun sonucunda da ya bu ortamda bulunan polimer,

monomer ve diğer bileşenlerle reaksiyona girerler. Bu durumda oksijeni ortamdan uzaklaştırmak için azot veya argon gazı kullanılır. Çizelge 1.8’de MIP sentezinde çok kullanılan başlatıcılardan örnekler verilmiştir.

Çizelge 1.8. MIP polimer sentezinde kullanılan başlıca çözücüler

Kimyasal başlatıcı	Kimyasal başlatıcının Açık Molekül yapısı
4,4’-azo (4-siyanovalerik asit)	
Benzil dimetil asetal	
Benzoil peroksit (BPO)	
Azobisdimetilvaleronitril (ABDV)	
Azobisbutironitril (AIBN)	

1.6.4. MIP’lerin baskılı polimerlerin uygulama alanları

MIP’ler polimerler farmakolojik, analitik, biyolojik seçici moleküller tanıma alanlarında ve kontrollü salınım sistemlerinde yoğun bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır [82]. Sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı-faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde kullanımı sürekli artmaktadır [94]. Bir diğer uygulama alanı ise sensörlerde tanıma elmanı

olarak kullanılmaktadır [95]. Substratların yüksek seçicilikle tanınması ve baskılanmış polimerler tarafından bağlanması, materyalin fiziksel ve kimyasal (esneklik, bağlanma bölgelerinin sayısı ve materyalin yapısı gibi) özelliklerine bağlıdır. MIP'lerin daha kullanışlı olmaları için, substratın seçiciliğinin öneminin yanında, uygun koşullar altında desorpsiyon ve geri bağlanma kinetiğinin de hızlı olması gerekir. Bu yüzden moleküler baskılanmış materyallerin tasarımı yapılırken uygun bağlanma etkileşimlerinin seçimi oldukça önemlidir. Birden fazla bağlanma bölgesinin olması, monomerin bağlanma bölgeleri ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin daha iyi olması, dolayısıyla moleküler tanınmanın daha seçici olmasını sağlar.

Moleküler etkileşimlerin farklılığı, seçiciliğin ve tersinirliğin derecesini etkiler. Örneğin, kovalent bağlarla oluşturulan etkileşimler oldukça spesifikler ancak geri bağlanma kinetiği yavaştır. Bununla beraber, hidrofobik etkileşimlerin kinetiği daha hızlıdır fakat seçiciliğinde azalma gösterir. Genel olarak non-kovalent etkileşimler, birçok bileşiğe uygulanabilir olmaları, hızlı kinetiği ve daha uygun koşullarda bağ oluşumu ve kırılma özellikleri göstermeleri nedeniyle daha geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Dahası, π - π etkileşimleri, hidrojen bağları ve metal-koordinasyon etkileşimleri gibi belirli non-kovalent etkileşimler yeni moleküler baskılanmış fonksiyonel polimerlerin tasarımı için gelecek vaat etmektedirler.

Metal iyonları ile biyolojik ligandlar arasındaki etkileşimler oldukça spesifiklerdir. Özellikle geçiş metalleri elektronca zengin (aromatik moleküller ve olefinler gibi) gruplarla oldukça kararlı kompleksler oluşturabilirler ve iyon-dipol etkileşimleri ile O, S ve N içeren moleküllerle kompleksleşebilirler. Örneğin, proteinlerin histidin kalıntılarındaki imidazol grupları hedef alınıyorsa Cu(II) ve Fe(II) kullanılabilir veya Ni(II) ve Zn(II) iyonları fosforil gruplarıyla kararlı kompleksler oluşturabilir. Bir polimer matriksteki metal iyonlarının diğer metal iyonlarıyla yer değiştirmesi matriksin seçiciliğini ve bağlanma kinetiğini de değiştirir.

Elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimleri sulu ortamlarda zayıf kalırken metal-koordinasyon etkileşimleri çözücü ortamından etkilenmez. Çünkü, diğer non-kovalent etkileşimlerin tersine, metal merkezleri ile substrat arasında kararlı

bir etkileşim oluşur, fazladan bağlanma grupları kullanmaya gerek yoktur ve non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşumu minimize edilir. Bu esneklik, çeşitli solventler içerisinde metal-koordinasyon etkileşimlerinin seçiciliği ve dayanıklılığı ile birleşince, kolaylıkla bozulabilen biyolojik merkezli substratların tanınması için vazgeçilmez bir bağlanma mekanizması yaratmıştır. Metal-koordine baskılanmış polimerlerin çekiciliği farklı uygulama alanları da şunlardır:

1.6.4.1. Ayırma ortamında adsorbent olarak kullanılması

Metal-koordine baskılanmış polimerlerin ayırma ortamında adsorbent olarak kullanılması alanında yapılan son çalışmalar, Arnold ve çalışma grubu tarafından geliştirilmiştir. Moleküler baskılanmış metal-koordine adsorbentler, amino asit karışımlarının ve diğer fonksiyonel aminlerin enantioselektif olarak ayrılması için geliştirilmiştir. Bu amaçla, Cu(II) içeren fonksiyonel bir monomerle, kalıp olarak optikçe aktif bir amino asit kullanılmaktadır. Monomer-kalıp kompleksi silika partiküllerin yüzeyinde polimerleştirilir, polimerizasyondan sonra kalıp molekül uzaklaştırılır ve α -amino asitlerinin rasemik karışımlarını ayırmak için kullanılır. Aromatik yan gruplardan oluşan amino asitlerin kalıp olarak kullanıldığı adsorbentler, D, L-fenilalaninin enantioselektif olarak ayrılmasında yüksek seçicilik göstermiştir.

1.6.4.2 Moleküler tanınma ve proteinlerin bağlanmasında kullanılması

MIP'lerin reseptör olarak geliştirilmesiyle moleküler tanınmada ve protein bağlanmasında kullanılmaya başlanmıştır. Bu tür polimerler proteinlerin bağlanması için sensörler gibi davranmaktadırlar. Proteinler, çok miktarda fonksiyonel gruplara sahip, oldukça kompleks ve kırılğan biyolojik moleküllerdir. Bu yüzden, bu tür substratların moleküler baskılama tasarımı oldukça zordur. Bununla beraber, metal-koordinasyon etkileşimlerin ılımlı koşullarda yapılabilmesi ve protein yüzeyindeki spesifik gruplara (histidin

rezidülerindeki imidazol grupları gibi) afinite göstermesi, protein tanıma sistemlerinin geliştirilmesi için çekici bir özellik olmuştur.

Arnold ve çalışma grubunun yaptığı çalışmalarda fonksiyonel amfifilik bir monomerle metal-koordine kompleks oluşturan Cu(II) iyonları, sulu fazda bir proteinle histidin rezidülerindeki imidazol gruplarıyla etkileştirilerek istenilen dizilim sağlandıktan sonra polimerleştirilmektedir. Protein kalıbı uzaklaştırıldıktan sonra proteinin bağlanma bölgelerine uygun metal-koordine kompleks dizilimi, hedef proteini tanıma amaçlı kullanılmaktadır [96].

Kempe ve Mosbach ve çalışma grubu seçici olarak proteinlerin tanınması için metal-koordinasyon etkileşimlerini kullanarak polimerik adsorbentler hazırlamışlardır. Bu amaçla, ribonükleaz A'nın kalıp protein olarak kullanıldığı metakrilat türevi silika partiküllerle protein-monomer kompleksi oluşturmuşlardır. Polimerizasyondan sonra kalıbı uzaklaştırmışlar ve baskılanmış fonksiyonel silika partikülleri, HPLC kolonunda lizozim ve ribonükleaz A'nın ayrılması için kullanmışlardır. Ribonükleaz A için oldukça seçici sonuçlar elde etmişlerdir [13].

1.6.4.3. Oldukça seçici katalitik sistemlerin tasarımı ve sentezinde kullanılması

Moleküler baskılanmış materyallerin seçiciliği ve metal-ligand koordinasyon sistemlerinin çok yönlü olarak kullanılması, yeni katalitik sistemlerin tasarımı ve sentezi için de oldukça çekici bir alan oluşturmuştur. Leonhardt ve Mosbach, N-vinil imidazol ve N-korumalı amino asitlerin Co(II) komplekslerini polimerleştirerek metal-kompleksli baskılanmış polimerler hazırlamışlardır. Amino asit kalıpları uzaklaştırıldıktan sonra, baskılanmış metal-kompleksli polimerlerin katalitik aktiviteleri çeşitli amino asitlerin p-nitrofenil esterlerinin hidrolizini takip amaçlı kullanılmıştır. Hidroliz hızı değerlendirildiğinde kalıp olarak kullanılan substratları tercih ettiği ortaya çıkmıştır. Polimerler defalarca kullanıldıktan sonra bile katalitik aktivitelerini kaybetmemişlerdir.

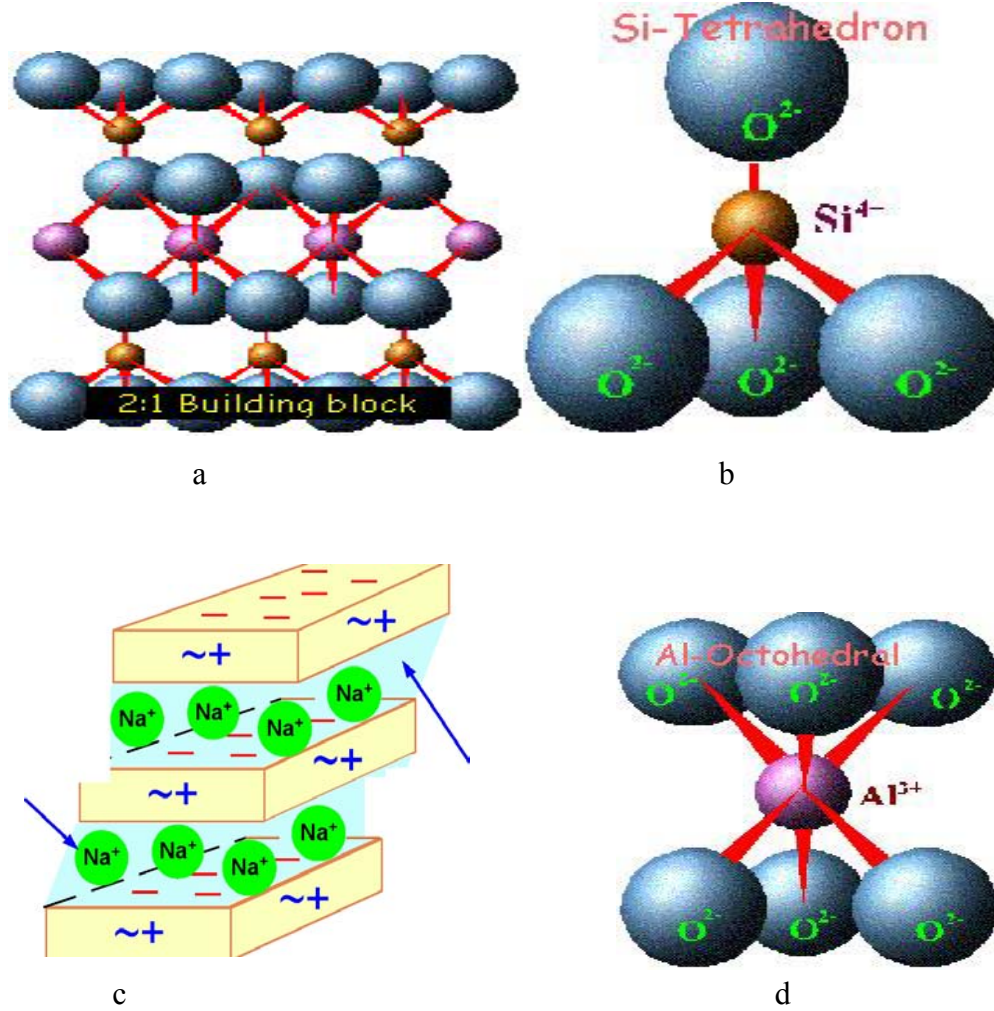
1.6.4.4. Kimyasal ve biyolojik sensörlerde kullanılması

Moleküler baskılama teknolojisinin gelişmesiyle yeni moleküler baskılı polimerler sensörlerde de kullanılabilir. Murray ve çalışma grubu sinir gazlarının tayini için bu gazlarla etkileştiğinde luminesans özellik gösteren Eu(III)-baskılanmış polimerik sensör cihazları geliştirmişlerdir. Arnold ve çalışma grubu biyolojik ortamda glukoz derişimi ölçümü ve tayini için metal-kompleksli baskılanmış polimerik sensörler geliştirmişlerdir. Metal-koordinasyon etkileşimlerinden yararlanarak moleküler baskılama teknolojisinin kullanılması, abiyotik reseptörlerin tasarımı için çok yönlü bir strateji olmuştur. Dayanıklılığı ve seçiciliğiyle metal-koordinasyon etkileşimleri, non-kovalent etkileşimlerden çok kovalent bağ oluşumuna daha yakındır. Bunun yanında bağ oluşum ve kırılma kinetiği daha hızlı, hazırlanma koşulları daha ılımlıdır. Bu özellikleriyle metal-koordinasyon sistemleri, seçici moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için oldukça elverişlidir. Üstelik hızlı ve seçici yeni kromatografik uygulama alanları yaratmıştır [96].

1.7. Nanokompozitler

Sulardan ağır metallerin giderilmesinde, fizikokimyasal ve biyolojik pek çok metot çalışılmıştır. Bu metotlar içerisinde kirleticilerin doğal killerle adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması, aktif karbon ve zeolitler gibi maddelere göre doğal killerin daha ucuz olması nedeniyle son yıllarda yaygın olarak kullanılan metottur. Bunun yanı sıra doğal killer yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal kararlılık ve oldukça değişken yüzeysel ve yapısal özellikleri nedeniyle çok tercih edilmektedir [97]. Killer; kaolen, illit ve montmorillonit gibi kristal yapısına göre adlandırılır. Bu mineraller Şekil 1.11a'daki gibi spesifik kristal yapısına sahiptir. Bu kristal yapıda silika tetrahedral ve magnezyum Şekil 1.11b ya da alüminyum oktahedral olmak üzere iki farklı tabaka mevcuttur. Silika tetrahedral tek bir silis atomu etrafındaki dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Magnezyum yada alüminyum oktahedral ise alüminyum, magnezyum, demir veya farklı bir atom etrafındaki altı hidrojen veya

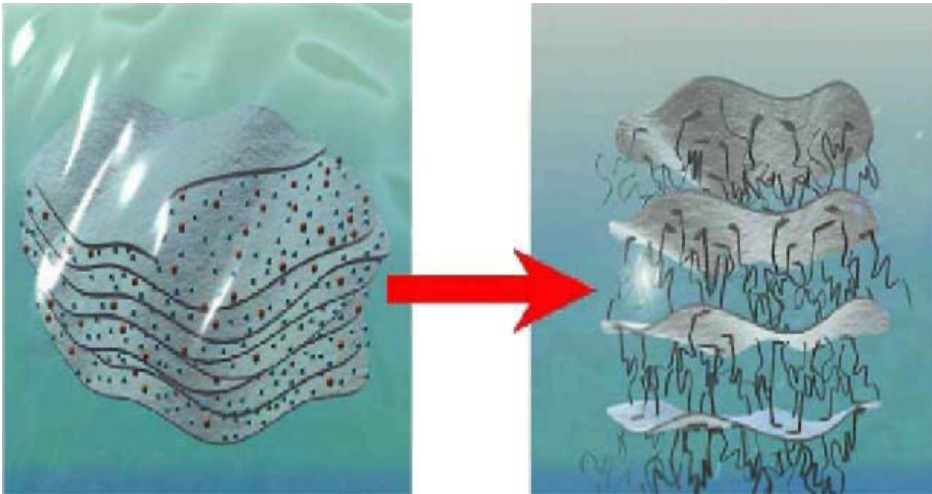
hidroksil atomundan oluşmaktadır. Şekil 1.11d'de bu yapı gösterilmiştir. Bu iki farklı tabaka türünün farklı şekillerde ve farklı atomlarla birleşmesi ile farklı kil türleri meydana gelmektedir [98].



Şekil 1.11. Kil tabakası türleri örneğinin şematik olarak gösterimi

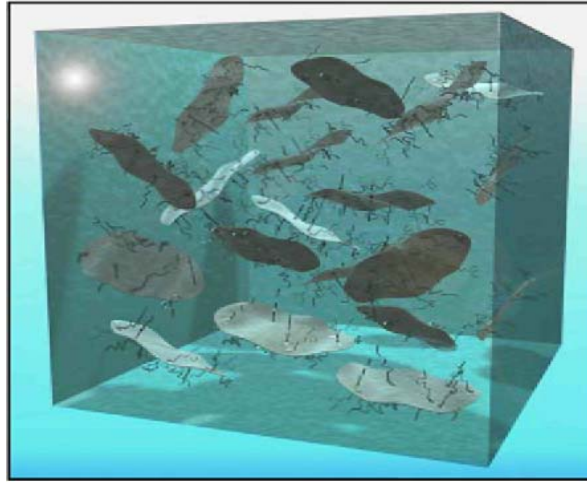
Sulardaki ağır metallerin giderilmesinde genellikle bentonit veya montmorillonit killeri kullanılmaktadır. Bu kil türleri yüksek spesifik yüzey alanları, düşük fiyatları ve kolaylıkla temin edilebilen killer olmaları nedeniyle çok tercih edilmektedir [99]. Bentonit smektit grubu kil minerallerinden olup %80'den daha fazla montmorillonit içermektedir ve üç tabakalı (tetrahedrel silika-oktahedral alumina-tetrahedrel silika) kristal yapısına sahip olup şişme özelliğindedir. Volkanik kül veya tuf gibi camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışması ve bozuşması ile ortaya çıkan yaklaşık 2 mikron gibi oldukça küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit)

oluşan ve büyük oranda kolloidal silisten meydana gelen bentonit yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kildir. Bentoniti oluşturan montmorillonit iki tetrahedral tabaka arasında yer alan oktahedral tabakadan meydana gelmektedir. Negatif yüklü durumda olan bentonitik kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla, kation adsorplamaktadırlar Şekil 1.11c'de killerde görülen değişebilir kationların başlıcaları H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı kationlarla yer değiştirebilirler. Bentoniti oluşturan montmorillonit minerali kation değiştirme işlemlerine en elverişli kil minerali olması nedeni ile bir çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Değişebilir kationlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir [100]. Kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki etkileşimde etkin olan parametrelerden birisi pH'dır. Düşük pH değerleri ağır metallerin kil mineralleri üzerinde adsorplanma seviyesini azaltmaktadır [101]. Şekil 1.12'de kildeki iyon değiştirme reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 1.12. Kil tabakaları arasındaki bir iyon değiştirme reaksiyonunun şematik olarak gösterimi

Bu iyon değiştirme reaksiyonundan iki sonuç çıkmaktadır. Birincisi polimer halkaları vasıtasıyla kil tabakası önce genişliyor. İkincisi her bir tabakanın yüzey yapısı hidrofilikten hidrofobik bir yapıya değişiyor. Bu olayın meydana gelmesi için bir başka fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır. Bu da oligomerler veya polimerlerdir. Bu poligomerler ve polimerler kil tabakalarını birbirinden tamamen ayırmaktadır. Şekil 1.13’de bu kil tabakalarının birbirinden ayrılışları sematik olarak gösterilmiştir. Burada polimer nanokompositin polimer bir matriks içinde kil tabakalarının dağılışı görülmektedir.



Şekil 1.13. Kil tabakasının bir polimerik matrik içerisinde dağılımını göstermektedir.

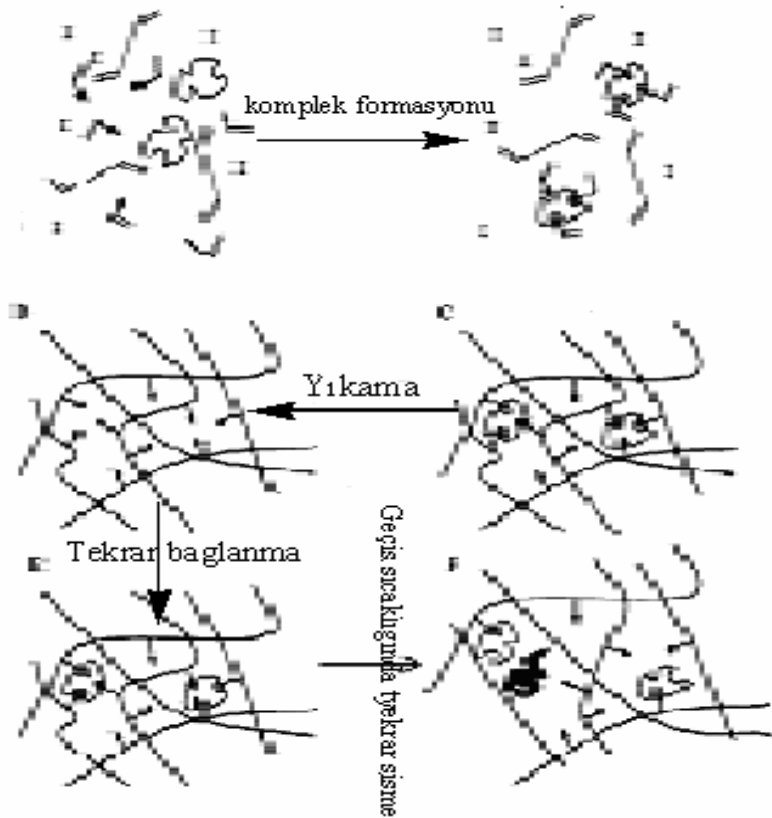
Bu durumda uzayan polimer halkası nanopartiküller üzerine bağlanır ve sonuçta uygun matriks materyaller ortaya çıkar. Böyle bir etkileşimin olabilmesi için üç farklı bileşen olmak zorundadır. Bu bileşenlerin birincisi, partikül (yüzey), ikincisi srfaktant, bir ncs de bir polimerik matrikstir. Kil ile polimer arasında üç farklı etkileşim söz konusudur [102].

1.8. Sıcaklığa Duyarlı Moleküler Baskılanmış Partiküller

Ağır metal iyonlarının atık sulardan ve sanayi atık sularından uzaklaştırılması için örneğin, deriştirme ve nötralizasyon gibi çeşitli metotlar ortaya çıkmaya başlamıştır. Ancak bu metotlar çamur artıklarında ağır metal iyonlarını daha da yoğunlaştırmaktadır. Ligand içeren spesifik adsorbentler, iyon

değiştiriciler, şelat ajanlar gibi materyallerin, ki bu spesifik adsorbentlerin çok yüksek adsorbsiyon kapasitelerine sahip olduğu bilinmektedir.

Ancak bu adsorbentlerde ligand ile metal arasındaki etkileşim genellikle çok güçlü olmaktadır. Bu nedenle, bu adsorbentleri rejenere etmek için, diğer bir deyişle adsorbentlerden metal iyonlarını çıkarmak için genellikle asit çözeltisi kullanılmaktadır. Bu asit atıkları da çevreye zarar vermektedir. Böylesi bir çevresel problemten kurtulmak veya azaltmak için sıcaklığa duyarlı baskılanmış partikül adsorbentler geliştirilmektedir. Bu partiküller hidrofilik bir yapıdan hidrofobik bir yapıya geçişten dolayı suda düşük sıcaklıkta şişmekte yüksek sıcaklara çıkıldığında ise büzüşmektedir. Bu sıcaklık duyarlı partiküllerin özelliğinden dolayı özellikle ilaç salınım sistemlerinde ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında son zamanda üzerinde çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Şekil 1.14’de sıcaklığa duyarlı partiküllerin düşük ve yüksek sıcaklıkla büzüşme ve şişmesini göstermektedir [103].



Şekil 1.14. Bir sıcaklığa duyarlı moleküler baskılanmış partiküllerin şematik olarak gösterimi.

1.9. Polimerik Sorbente Adsorplanan Metal İyonu Tayini

Metal iyonlarının polimerik partikül tarafından adsorplanması, metal çözeltisi ve polimerik sorbentin bir süre karıştırılması ile gerçekleşir. Karıştırma süresi sonunda çözelti ve polimerik partiküller süzülerek ayrılırlar. Çözeltide kalan metal iyonu derişimi plazma kaynaklı emisyon spektrofotometresi veya atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilir.

1.9.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS).

Teorik temelleri çok uzun yıllardan beri bilinen AAS'nın eser miktardaki metallerin analizi için kullanımı, tayin edilecek elementin karakteristik dalga boyunda ışına yapabildiği ışık kaynaklarının geliştirilmesinden sonra yoğunluk kazanmıştır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, günümüzde rutin analiz laboratuvarlarında yoğun bir biçimde kullanılmaktadır.

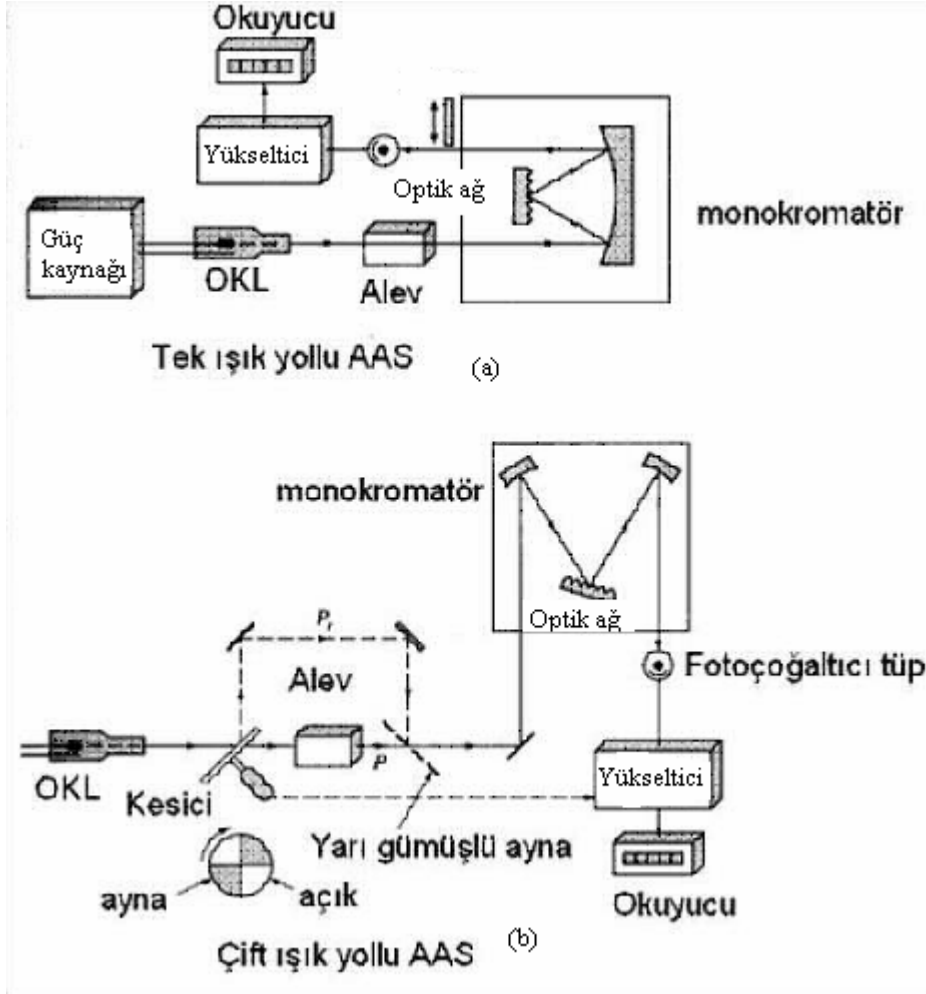
AAS, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları adsorplaması üzerine kurulmuştur. Element tayini amacı ile yaygın olarak kullanılan bu yöntemle 70 kadar elementin 10-3-102 µg/g duyarlılıkta tayini yapılabilmektedir.

Bir atomun elektronları endüşük enerjili düzeylerinde ise bu atom temel enerji düzeyindedir. Atomlar temel ve uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki eşit enerjiye sahip ışınları soğurarak uyarılmış düzeye çıkabilir. Bu soğurulma Lambert-Beer yasasına uyar. Eşitlik 1.1

$$A = \log \frac{I_o}{I_t} = kNI \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte; I_o : Atomlar üzerine düşen ışının şiddeti, I_t : Soğurulmadan çıkan ışının şiddeti, A: Absorbans, k: atomik soğurma katsayısı, N: Işın yolu üzerinde birim hacimdeki serbest atom sayısı ve I: soğurucu ortamın uzunluğu

Deneyel koşullar sabit tutulduğunda N değeri ve dolayısıyla adsorban atomun çözeltideki iyonun derişimine bağımlı olur [104]. İki türlü AAS cihazı mevcuttur. Şekil 1.15 a) Tek ışın yollu b) Çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazları

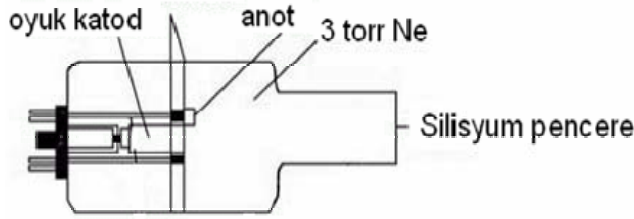


Şekil 1.15. Şekil 1.13 a) tek ışın yollu b) çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazlarının şematik olarak gösterimi

- Analiz elementin absorblayacağı ışın yayan ışık kaynağı,
- Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı,
- Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boyundan ayıran monokromatör,
- Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektörden oluşur.

1.9.1.1. Işık kaynağı

AAS yönteminde, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan, belli bir ışık şiddetinde sürekli spektrumlu veya çizgi spektrumlu ışık kaynakları kullanılabilir. Fakat atomik çizgilerin çok dar ve elemente özgü olması sebebiyle uygulamada çizgi spektrumlu ışık kaynakları tercih edilmektedir. Oyuk katot lambaları her element için ayrı ayrı üretilen lambalardır. Düşük basınçta neon veya argon gibi asal gazla doldurulmuş silindir biçimindeki bu lambalarda katot, analiz elementinin metalinden veya saf bir tuzdan yapılmıştır.



Şekil 1.16. Oyuk katot lambası

Şekil 1.16'da görüldüğü gibi anot tungsten veya nikel bir teldir. Bu iki elektrot arasına uygulanan 100-400 voltluk gerilim, lamba içindeki asal gaz atomlarını iyonlaştırır. Oluşan iyon ve elektronlar katoda çarparak metal iyonlarını uyarırlar ve bunlar temel enerji düzeyine dönerken analiz elementinin rezonans hattında ışık emisyonu yaparlar. Her element için farklı oyuk katot lambasını spektrofotometreye yerleştirilmesi bir güçlük yaratmakla beraber, bu ışık kaynaklarının kullanılması yönteme duyarlılık ve gözlenebilme sınırları açısından çok önemli üstünlük sağlar. Oyuk katot lambasının katodu birkaç elementin karışımı ve alaşımı şeklinde yapılırsa, katotta bulunan tüm elementlerin AAS'de analizi yapılabilir ve bu lambalar çoklu oyuk katot lambası olarak isimlendirilir.

Bu tür lambaların avantajları daha ucuz olmaları, lamba değiştirme ve ısınmasını beklemek için ayrılan zamandan kazanmak şeklinde sayılabilir. Fakat spektral özellikleri birbirine çok yakın olan elementlerden oluşan çoklu oyuk

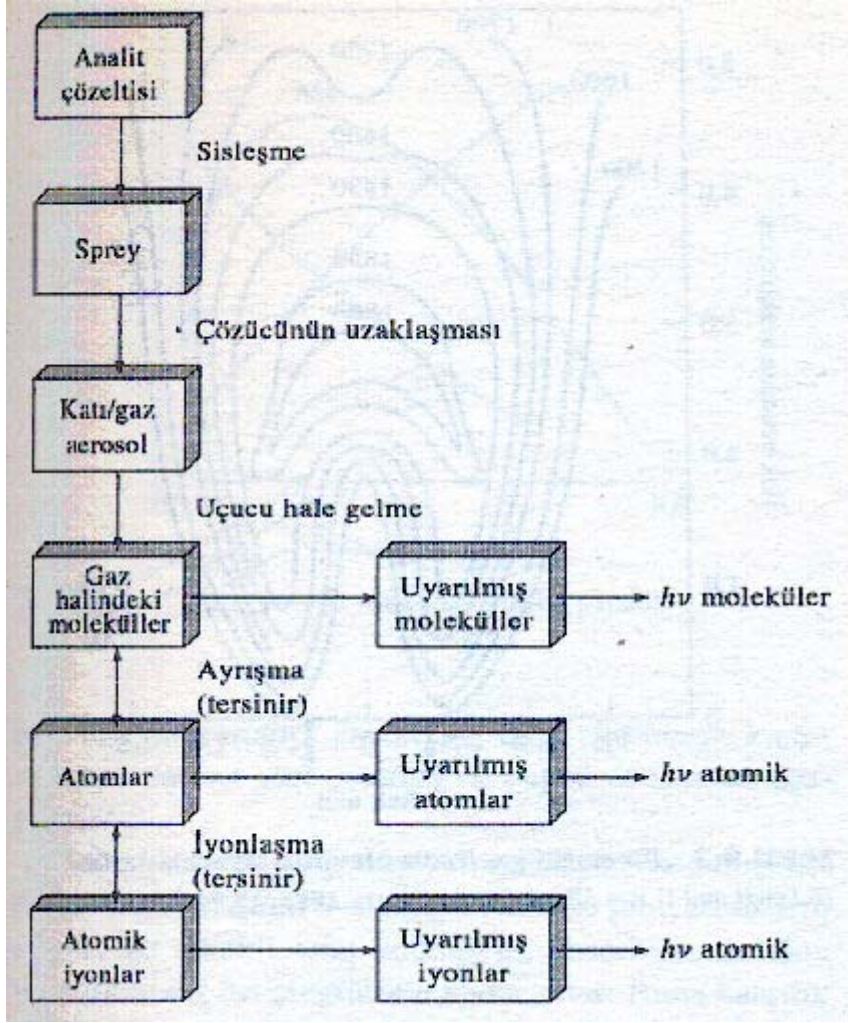
katot lambalarında duyarlılık, bu lambaların tekli oyuk katot lambalarından daha kötüdür.

1.9.1.2. Atomlaştırıcı

Adsorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak metalin temel haldeki atom buharını oluşturmaktır. AAS'de analizin başarısı, atomlaştırıcının etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Kullanılan atomlaştırıcılar alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere iki tiptir.

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kurumması yani çözücünün buharlaşmasıdır.

Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne ve çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz molekülleri, ısıl ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Alev içinde, analiz elementinin atomlarından başka, CO₂, CO, C, H₂O, H, OH, NO ve N₂ gibi bir çok yanma ürünleri oluşur [105]. Şekil 1.17'de alevde oluşan temel olaylar verilmiştir.



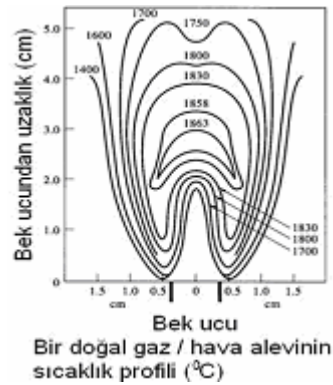
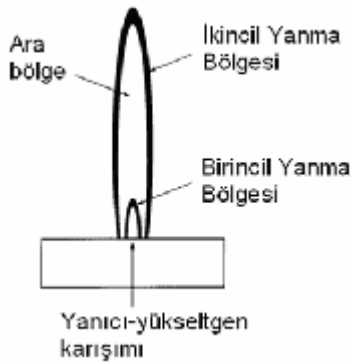
Şekil 1.17. Alevde oluşan temel olaylar

Çizelge 1.9'da FAAS'inde kullanılan yanıcı gazlar ve yüksetgenler ile bu karışımların herbiriyle ulaşılan yaklaşık sıcaklık aralıkları belirtilmiştir. Çizelgenin dördüncü sütununda belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye gelir. Akış hızı artıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir. Bu bölge alevin kararlı olduğu yerdir.

Çizelge 1.9. Alevin özellikleri

Yanıcı	Yükseltgen	sıcaklık	Max Yanma Hızı (Cm ⁻¹)
Dogal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Dogal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800	285

Şekil 1.18’da gösterildiği gibi, bir alevin önemli bölgeleri birincil yanma bölgesi, ara bölge ve ikincil yanma bölgesidir. Bu bölgelerin görünümü ve bağlı büyüklüğü yanıcı/yükseltgen oranına olduğu kadar, yanıcı ve yükseltgenin tipine de bağlıdır. Bir hidro karbon alevinde, birincil yanma bölgesi C₂, CH ve diğer radikallerden yayılan mavi luminesansla fark edilir. Bu bölgede termal dengeye ulaşılmaz ve bu yüzden FAAS’nde nadiren kullanılır.

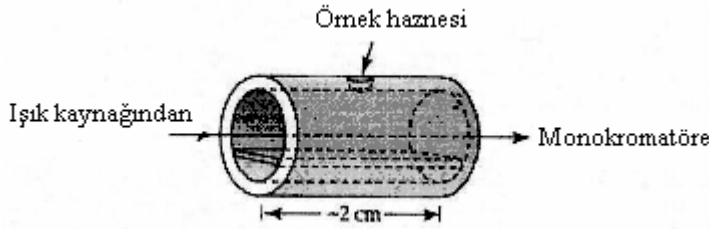


Şekil 1.18. Bir alevin bölgeleri

Stokimetric hidrokarbon alevlerinde bağıl olarak dar olan ara bölge alanı, yanıcı yönünden zengin asetilen/oksijen veya asetilen nitroz oksit alevlerinde, yükseklik olarak birkaç santimetreye ulaşabilir. Bölge çoğu zaman serbest atomlar yönünden zengindir ve spektroskopi alevin en yaygın şekilde

kullanılan kısımdır. İkinci reaksiyon bölgesinde, iç merkezin ürünleri kararlı moleküler oksitlere dönüşür ve bunlar alev dışına dağılır.

AAS’inde atomlaştırıcı olarak alev dışında sistemler de geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlisi elektrotermal atomlaştırıcı olarak Şekil 1.19’da grafit fırın adı verilen 2-3 cm uzunluğunda 1 cm iç çapındaki tüp kullanılır. Bu tüpün her iki yanına bağlanmış elektrik akımı ile ısıtma yapılır. Burada numune çözeltisi (50 μ L) 20- 45 s 110 °C de kurutma yapılarak suyu uzaklaştırılır. 350-1200 °C, 20-45 s de ısıtılarak organik maddeler uzaklaştırılır. 2000-3000 °C, 3-10 s de ısıtılarak atomlaştırılır. Elektrotermal atomlaştırıcılar düşük miktardaki numunelerde bile yüksek gözlenebilme sınırlarına sahiptir. Bu yüzden alevli atomlaştırıcılara göre tercih edilir.



Şekil 1.19. Grafit fırın

1.9.1.3. Monokromatör

AAS, her element için, o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambalarının kullanılmasından dolayı monokromatörün ayırma gücü çok önemli değildir. Burada monokromatörün görevi incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokromatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir.

1.9.1.4. Dedektör

Dedektör olarak genellikle, foto çoğaltıcı tüpler kullanılır. Dedektörün verdiği elektrik sinyali uygun elektronik devrelerle yükseltilerek bir galvanometre, potansiyometrik bir kaydedici veya dijital okuyucularla ölçülür.

AAS yönteminde, diğer analitik yöntemlerde olduğu gibi, analizi yapılacak örneğin özelliklerine göre birçok engellenmeyle karşılaşılır. Bu engellemeler kimyasal, iyonlaşma, spektral ve zemin engellemeleri olarak sınıflandırmak mümkündür.

Kimyasal engellemeler; atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal tepkimelerin sonucudur. Özellikle alevli atomlaştırıcılarda, analizi yapılacak elementin oksijenle tepkimeye girerek kararlı bileşikler oluşturması atom derişiminin azalmasına, dolayısıyla absorpsiyon değerinin gerekenden daha düşük elde edilmesine neden olur. Kararlı oksitler atomlaştırıcı sıcaklığında bozunmayan bileşiklerdir. Oksit oluşumu, alevdeki oksijen miktarının azaltılması ile önlenir. Kimyasal engellemeleri gidermenin bir başka yolu da spektroskopik tampon maddeler kullanmaktır. Spektroskopik tampon, kimyasal engellemeye neden olan bileşiklerden birisi ile tepkimeye girerek kararlı bileşiklerin oluşmasının önüne geçer. Örneğin, fosfat varlığında kalsiyum analizi yapılırken, ortama lantan tuzu eklenir. Böylece, lantan iyonu fosfat ile tepkimeye girerek kalsiyum fosfatın oluşmasını engeller.

İyonlaşma engellenmesi; Atomlaştırıcıdaki atomların önemli bir miktarının uygulanan sıcaklıkla iyonlaşması sonucu oluşur. İyonların spektral hatları, atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorpsiyon değeri daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcıda, propan hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, bir çok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellenmesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük başka bir element eklenmesidir.

AAS yönteminde spektral engellemeler; absorpsiyon hücresindeki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması veya yayması sonucu oluşur. Analizi yapılan element ile aynı dalga boyunda ışık absorplayan türlerin varlığı, analizde pozitif hatalara yol açar çünkü,

dedektöre ulaşması gerekenden daha az ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri büyür. Elementlerin dar absorpsiyon hatları çok ender olarak birbiriyle çakışır.

Absorpsiyon hücresindeki türlerin yaydığı ışığa, analiz için seçilen ile aynı dalga boyunda ise, bu kez de negatif hatalar ortaya çıkar. Çünkü dedektöre, ulaşılması gerekenden daha fazla ışığa ulaşır ve absorpsiyon değeri küçülür. Bunun önüne geçmek için dedektör, oyuk katot lambasından örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücünün frekansına ayarlanır ve böylece dedektör bu frekans dışındaki ışıkları algılamaz.

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin (molekül yada radikaller) ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara yol açar. Bu engellemeler, zemin engellenmesi olarak adlandırılır. Zemin engellenmesinin düzeltilmesi için en yaygın kullanılan yöntem sürekli ışık kaynağının kullanımıdır. Spektrofotometreye oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya halojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışığa yapabildiği bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışıklar bir ışık bölücü yardımıyla atomlaştırıcıya ardarda ulaşır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin engellenmesine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece, sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilir. Uygun elektronik sistemlerle bu iki sinyalin farkı ölçülür. İki sinyal arasındaki fark, örneğin gerçek absorpsiyon değerini verir [106].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Sunulan çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmaları şu ana başlıklar altında toplamak mümkündür:

1. Metakroilamido antipirin (MAAP) monomerinin ve MAAP-Fe(III) kompleks monomerinin sentezi ve karakterizasyonu,
2. Fe(III) baskılanmış poli(MAAP-PQS) polimer kuartamin simektit nanokompozitin sentezi, sıcaklığa duyarlı Fe(III) iyonu baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi ve Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin sentezi ve karakterizasyonu,
3. Sentezlenen polimerlerde adsorpsiyon-desorpsiyon, tekrarlanabilirlik ve seçicilik çalışmaları,
4. Sentezlenen polimerlerde adsorpsiyon izotermleri ve sulu çözeltideki Fe(III) iyonunun katı faz önderiştirme çalışmaları.

2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Azobisisobutironitril (AIBN), etilenglikoldimetakrilat (EDMA) Fluka AG (Buchs, Switzerland) firmasından alınmış ve etilenglikoldimetakrilat hidrokinon inhibitörü ile vakum altında distile edilerek kullanılmadan önce 4 °C'de saklanmıştır. Metakroilklorür, polivinil alkol (PVA, MA:10.000), N-izopropilakrilamid ((NIPA), (kullanmadan önce n-hekzan da yeniden kristallendirilmiştir.) ve Aldrich (Milwaukee, WI, USA) firmasından temin edilmiştir. N,N'-Metilenbisakrilamid (MBAA) ve tetrametilendiamin (TEMED) Fluka (Buchs, Switzerland) firmasından alınmıştır. Kullanılan diğer kimyasal maddeler yüksek saflıkta Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiş ve deneylerde kullanılan Fe(III) 1000 mg/L stok çözeltisi, demir (III) klorür kullanılarak hazırlanmıştır. Demir (III) klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (Merck, Darmstadt, Germany) firmasında temin edilmiştir. Standart demir çözeltisi, stok çözeltilerden günlük olarak hazırlanmıştır.

Deneyleerde kullanılan su; yüksek akışlı selüloz membranlı Barnstead (Dubuque, IA) Ropure LP^R ters ozmoz ünitesinde işleme tabi tutulduktan sonra Barnstead D3804 NANOpure^R organik/kolloidal uzaklaştırma ve dolgulu iyon değişim sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen saf suyun iletkenliği 18 megaohm/cm'dir.

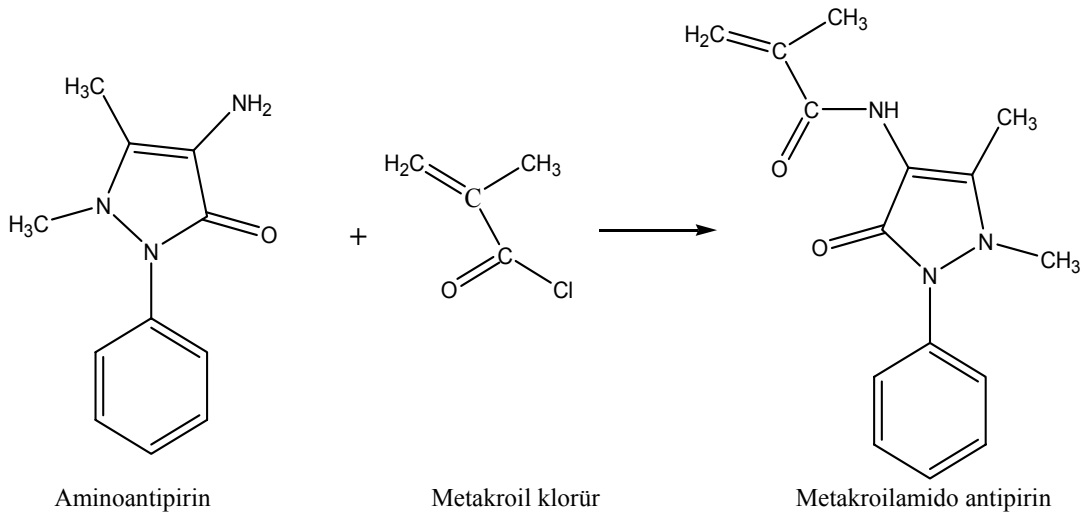
2.1.2. Kullanılan cihazlar

Sulu fazdaki Fe(III) iyonunu ve diğer iyonların konsantrasyonlarını belirlemek için İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) (Perkin Elmer 4300 D/V Model) ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Perkin Elmer A Analyst 800 (AAS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen maddelerin IR karakterizasyonunda FTIR Perkin Elmer 2000 (4000-400) marka spektrometresi ve kil tabakaları arasının ne kadar açıldığını anlamak amacıyla Rigaku Rint 2000 X-ışınları difraktometresi (XRD, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyon kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Tarama aralığı 5-40° alınmış ve 2 θ 'da çekim yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin yapısındaki demir iyonlarının uzaklaşp uzaklaşmadığını kontrol etmek için %C, %H, %N miktarları belirlenmiştir. Bu işlem için Elementel Analiz (Vario el III, CHNS, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Spesifik yüzey alanı ölçümleri Nova 2200 e, "Surface Area & Pore Size Analyzer (BET) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yüzey morfolojisi ve kesit yapıları Zeiss Eva 50 ED Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) fotoğrafları FEI Company-Tecnai[™].G². Spirit/Biotwin 20-120 kV High Res 11 Megapixel Morado cihazı ile çekilmiştir. Çözeltilerin pH ayarları Fisher Scientific, Accument^R Basic AB15-pH metresi ile yapılmıştır.

2.2.Yöntem

2.2.1. Metakroilamido antipirin (MAAP) monomerinin sentezi

MAAP monomerinin sentezi için uygulanan yöntemde; 0.5 g (2.463 mmol) antipirin ve 0.2 mL (2.46 mmol) piridin, kuru kloroform (100 mL) çözücüsü içerisinde çözülmüştür. Çözelti 0 °C'a soğutulmuş ve 0.26 mL (2.46 mmol) metakroilklorür yavaşça çözeltiliye ilave edilmiştir. Bu çözelti azot atmosferi altında manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Kimyasal reaksiyon sonunda, çözelti 50 mL seyreltik HCl ve sonra 50 mL seyreltik NaOH ile yıkanmıştır. Daha sonra organik faz döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırılmış ve kalan kısım (MAAP), petrolbenzini ve etil asetat ile kristallendirilerek saflaştırılmıştır. İlgili sentez Şekil 2.1'de verilmiştir. Erime noktası: 132–133 °C, Verim: 70 %

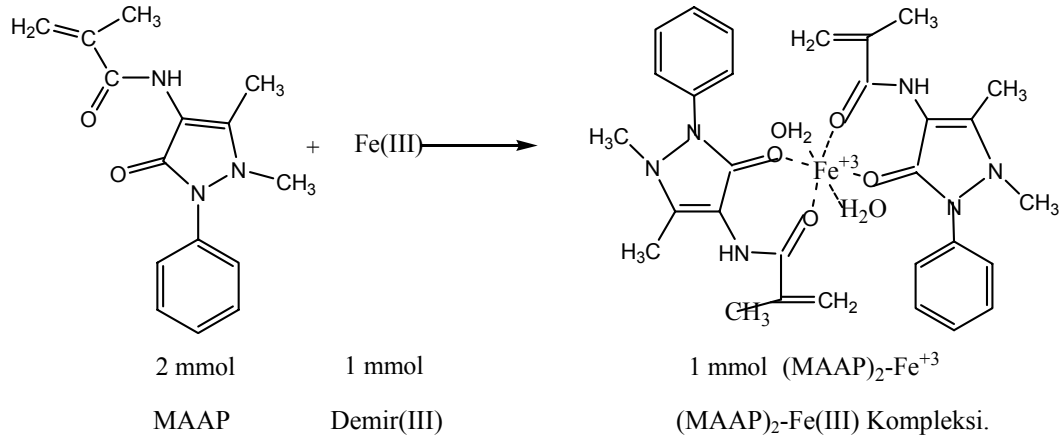


Şekil 2.1. Metakroilamido antipirin (MAAP) monomerinin sentez reaksiyonu

2.2.2. Metakroilamido antipirin (MAAP)₂-Fe(III) kompleks monomerinin sentezi

MAAP-Fe(III) kompleksini sentezlemek için uygulanan yöntemde; 0.562 g (2.0 mmol MAAP) 25 mL etil alkolde çözülmüştür. Bu çözeltiliye oda sıcaklığında 0,270 g (FeCl₃.6H₂O) (1 mmol) ilave edilmiştir. Çözelti koyu

kırmızıya dönüncüye kadar oda sıcaklığında 12 saat süre ile reaksiyona devam edilmiştir. Daha sonra oluşan (MAAP)₂-Fe(III) monomer kompleksi çöktürülüp, süzölmüş % 99'luk etanol (300 mL) çözöltisi ile yıkanmış ve vakum etüvünde 60 °C'de 48 saat kurutulmuştur. Bu sentez reaksiyonu Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. (MAAP)₂-Fe(III) kompleksinin sentez reaksiyonu

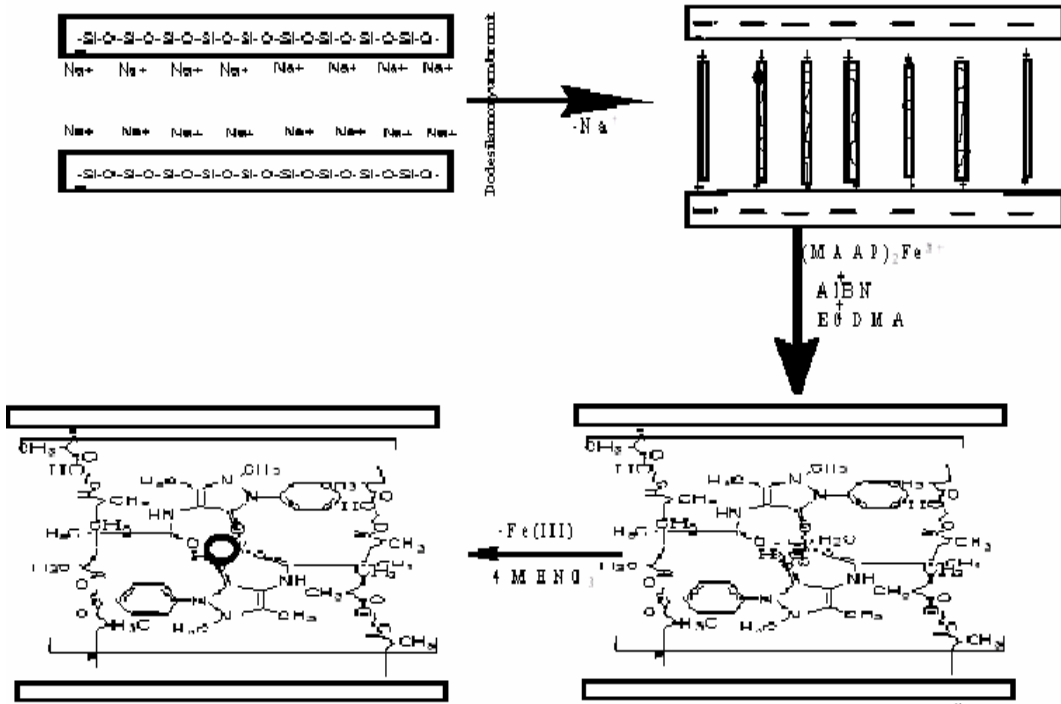
2.2.3. Organosimektit (OS) sentezi

OS'in hazırlanması için önce 20 g simektit 80 °C'de 500 mL deiyonize su içerisinde dispers edilmiştir. Bu işlemde sonra simektit tabakaları arasındaki sodyum iyonu ile iki halkalı C-18 organik bileşiği yer değiştirmek için ikinci çözölti olan 100 mL deiyonize su içerisinde katı (0.05 mol) kuartamin [dimetil(dihidrojenat tallow) amonyum bromür] ve 5 mL derişik hidroklorik asit çözöltisi eklenerek hazırlanmıştır. Daha sonra bu iki çözölti birbiri içerisinde yavaşça karıştırılmış ve reaksiyon sıcaklığı 80 °C'ye ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta reaksiyona 3 saat devam edilmiş, reaksiyon sonunda elde edilen ürün, mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Elde edilen organosimektit (beyaz katı ürün) brom iyonlarını uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 55 °C'de 3 gün kurutulmuştur [107].

2.2.4. Fe(III) baskılanmış poli(MAAP-PQS) polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezi

OS'deki organik bileşik ile $[\text{Fe}(\text{MAAP})_2^{3+}]$ kompleksinin yer değiştirmesi amacı ile, ilk önce 5 g OS ve 2.5 mmol $[\text{Fe}(\text{MAAP})_2^{3+}]$, başlatıcı olarak 0.1 g, 2,2 azobisbütironitril (AIBN) ve çapraz bağlayıcı olarakta 8.0 mL EDMA, 150 mL asetonitrilde çözünmüştür. Polimerizasyon işlemi termostatlı su banyosunda 4 saat süre ile 55 °C'de, 2 saat süre ile 80°C'de gerçekteştirilmiştir. Reaksiyona girmemiş monomerlerin ve diğer artıkların polimerik yapıdan uzaklaştırılması için polimer sürekli olarak önce asetonitril, asetonitril/su, sonra etanol, etanol/su son olarakta deiyonize su ile yıkanmıştır. Oluşan kuartamin simektit nanokompozitten Fe(III) iyonlarını uzaklaştırmak için 4 M HNO_3 çözeltilisi kullanılmıştır. Daha sonra Fe(III) baskılanmış kuartamin simektit nanokompozit süzülerek, Fe(III) iyonlarının tamamen uzaklaşıncaya kadar deiyonize su ile yıkanmış ve yıkama işlemi bittikten sonra ürün, (Fe(III) baskılanmış nanokompozit) oda sıcaklığında 2 gün süreyle 55°C' de vakum etüvünde kurutulmuştur. Nanokompozitin sentezi Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmiştir [108,109].

Baskılanmamış nanokompozitler aynı yöntemeye göre, fakat ortamda demir iyonları bulunmaksızın MAAP ve EDMA kullanılarak hazırlanmıştır.



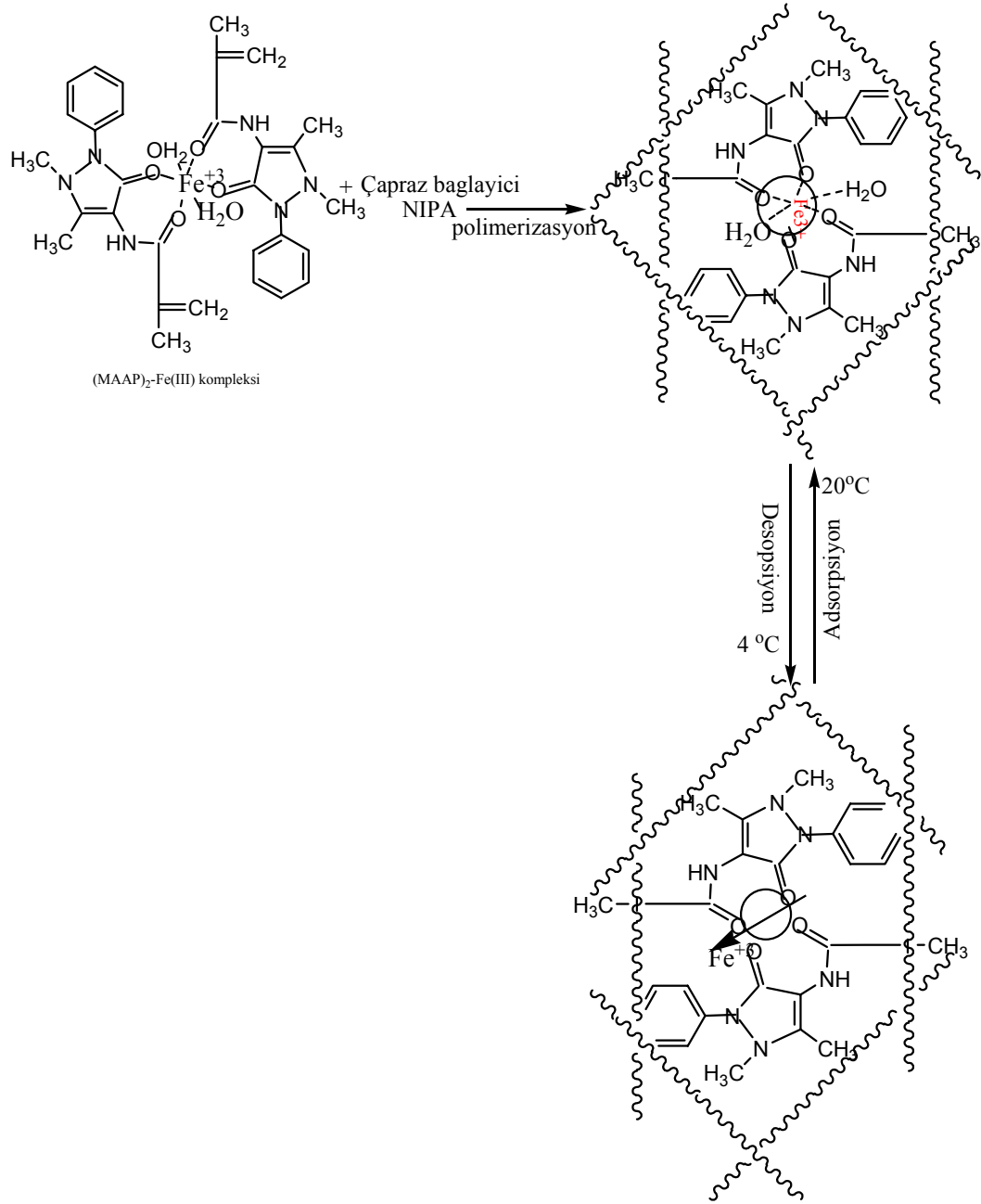
Şekil 2.3. Nanokompozit sentezinin şematik olarak gösterimi

2.2.5. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir. 25 mmol $(MAAP)_2-Fe(III)$ - monomeri ve 200 mmol N-izopropilakrilamid (NIPA), çapraz bağlayıcı olarak 10 mmol N,N'-Metiletillen bisakrilikamid (MBAA), hızlandırıcı olarak 1 mmol N,N,N',N'-tetrametiletlendiamin (TEMED) ve başlatıcı olarak da 1 mmol AIBN yaklaşık olarak 150 mL etanolde çözülmüştür. Daha sonra bu çözelti reaksiyon şişesine konularak şişenin ağzı kapatılmış reaksiyon sıcaklığı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta reaksiyona 12 saat süre ile devam edilmiştir. Sentezlenen sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP/Fe(III)) partikülleri süzülerek, deiyonize su ile yıkanmıştır. Sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP/Fe(III)) partiküller 4 M HNO_3 çözeltisi içerisinde 8 saat karıştırılmıştır. Fe(III) iyonları yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen Fe(III) baskılanmış (NIPA-MAAP) partikülleri süzülüp deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan

sonra vakum etüvünde 45 °C de 4 gün süre ile kurutulmuştur. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir.

Baskılanmamış sıcaklığa duyarlı (NIPA-MAAP) partikülleri aynı yöntemle göre, fakat ortamda demir iyonları bulunmaksızın MAAP ve NIPA kullanılarak sentezlenmiştir [110,111].

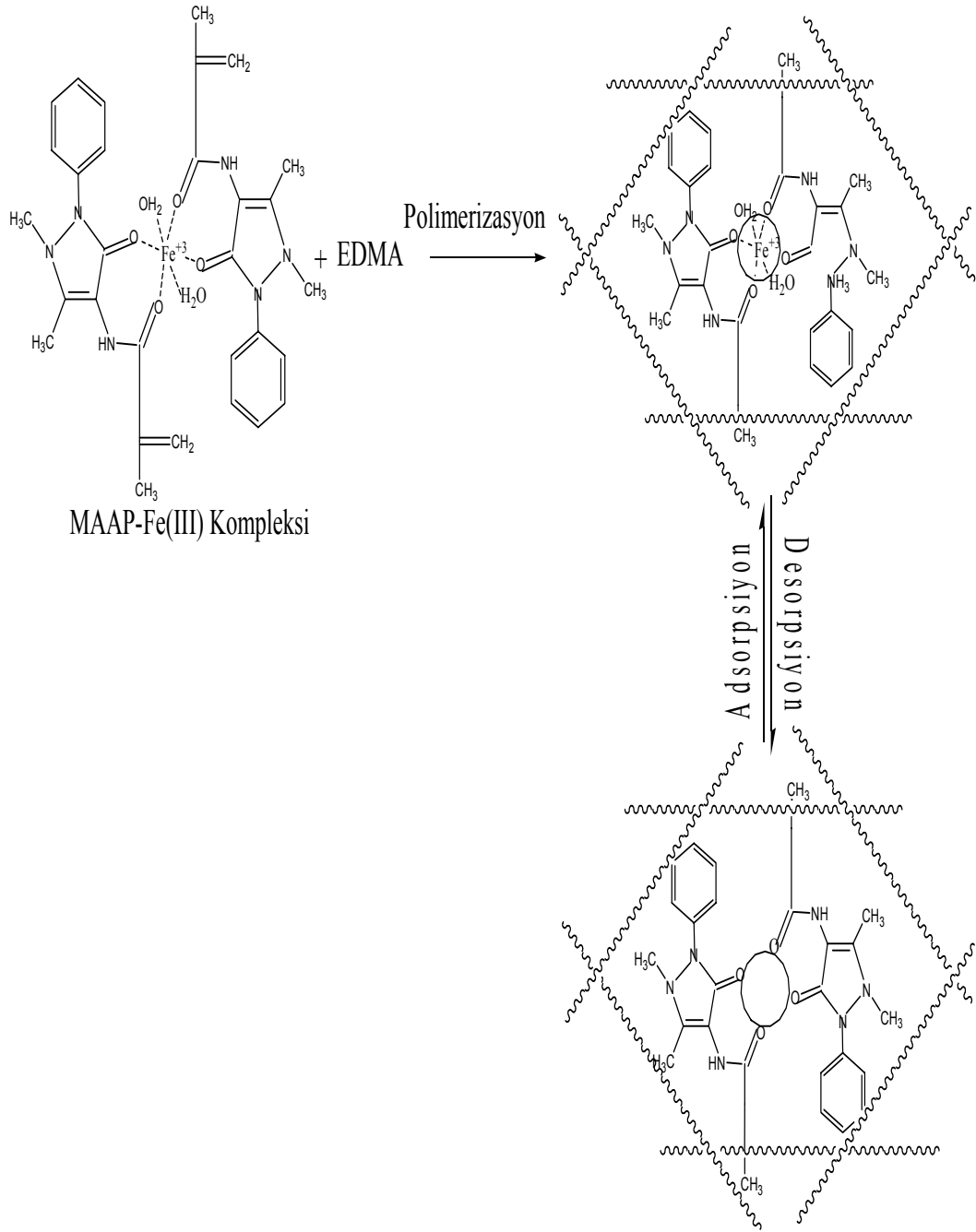


Şekil 2.4. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi

2.2.6. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin sentezi

Fe(III) baskılı mikroküreler, dispersiyon polimerizasyonu tekniği ile hazırlanmıştır. Poli(EDMA-MAAP/Fe(III)) mikrokürelerinin polimerizasyon işleminde uygulanan yöntemde; 0.2 g polivinilalkol (PVA) 60 mL distile suda çözülerek dispersiyon ortamı hazırlanmıştır. (MAAP)₂-Fe(III) kompleksi 4.0 mL etil alkolde çözülmüştür. Daha sonra bu çözelti 8.0 mL/12.0 mL EDMA/toluen karışımına ilave edilmiştir. 0.06 g AIBN (2,2-Azobisizobütironitril) monomer karışımında çözülmüştür. Bu çözelti, dispersiyon sağlamak için azot atmosferi altında, termostatik su banyolu, manyetik karıştırıcılı polimerizasyon reaktöründe tutulmuştur. Reaktör sıcaklığı 6 saat süreyle 70°C'ye ayarlanmıştır. Polimerizasyon işlemi 3 saat süreyle 90°C sıcaklıkta tamamlanmıştır. Poli(EDMA-MAAP/Fe(III)) mikroküreler polimerizasyon ortamından ayrılarak yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Reaksiyona girmemiş monomerlerin ve diğer artıkların polimerik yapıdan uzaklaştırılması için oluşan mikroküreler sürekli olarak etanol/su karışımıyla yıkanmıştır. Oluşan poli(EDMA-MAAP/Fe(III)) mikrokürelerinden kalıp Fe(III) iyonlarının uzaklaştırılması için 4 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Fe(III) iyonu baskılanmış mikroküreler oda sıcaklığında 48 saat süre ile 4 M HNO₃ çözeltisi ile muamele edilmiş, daha sonra mikroküreler süzülerek çözeltiden ayrılmıştır. Ayrılan mikroküreler 72 saat 70 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

Baskılanmamış mikroküreler aynı yöntemde göre, fakat ortamda demir iyonları bulunmaksızın MAAP ve EDMA kullanılarak hazırlanmıştır. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinin sentez reaksiyonu Şekil 2.5'de verilmiştir.

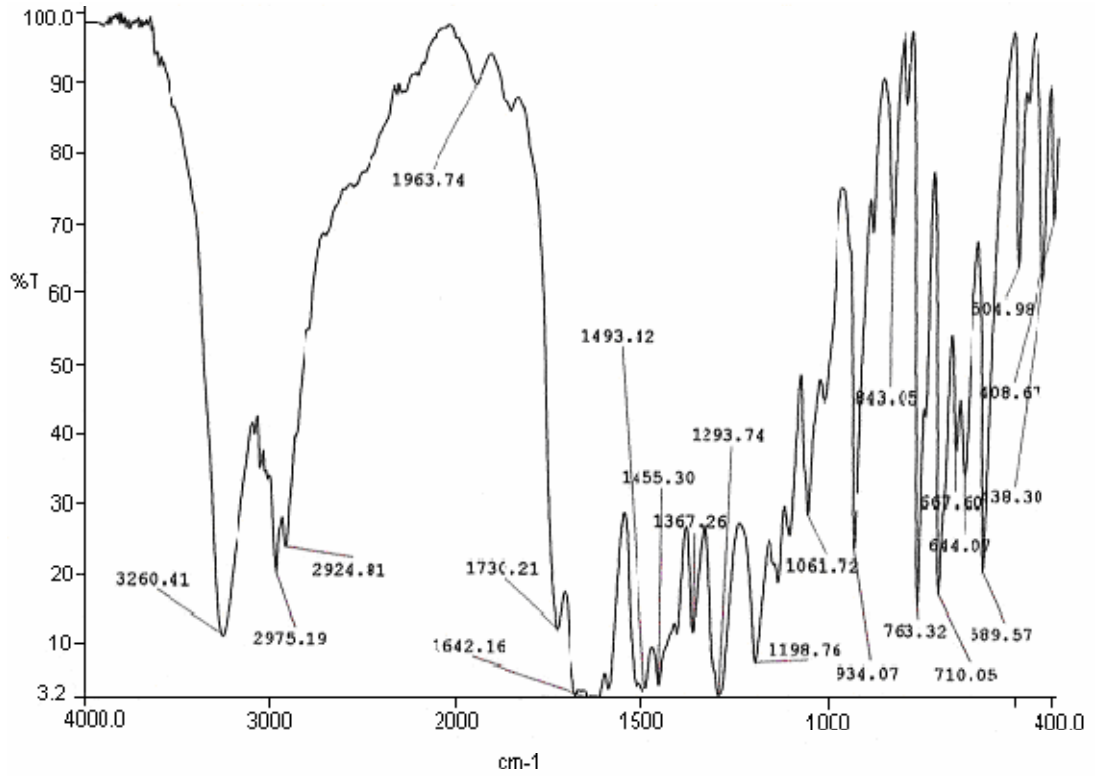


Şekil 2.5. Fe(III) Baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin sentezinin şematik olarak gösterilimi

3. BULGULAR

3.1. Metakroilamido Antipirin (MAAP) Monomerinin Karakterizasyonu

3.1.1. FTIR Analizi

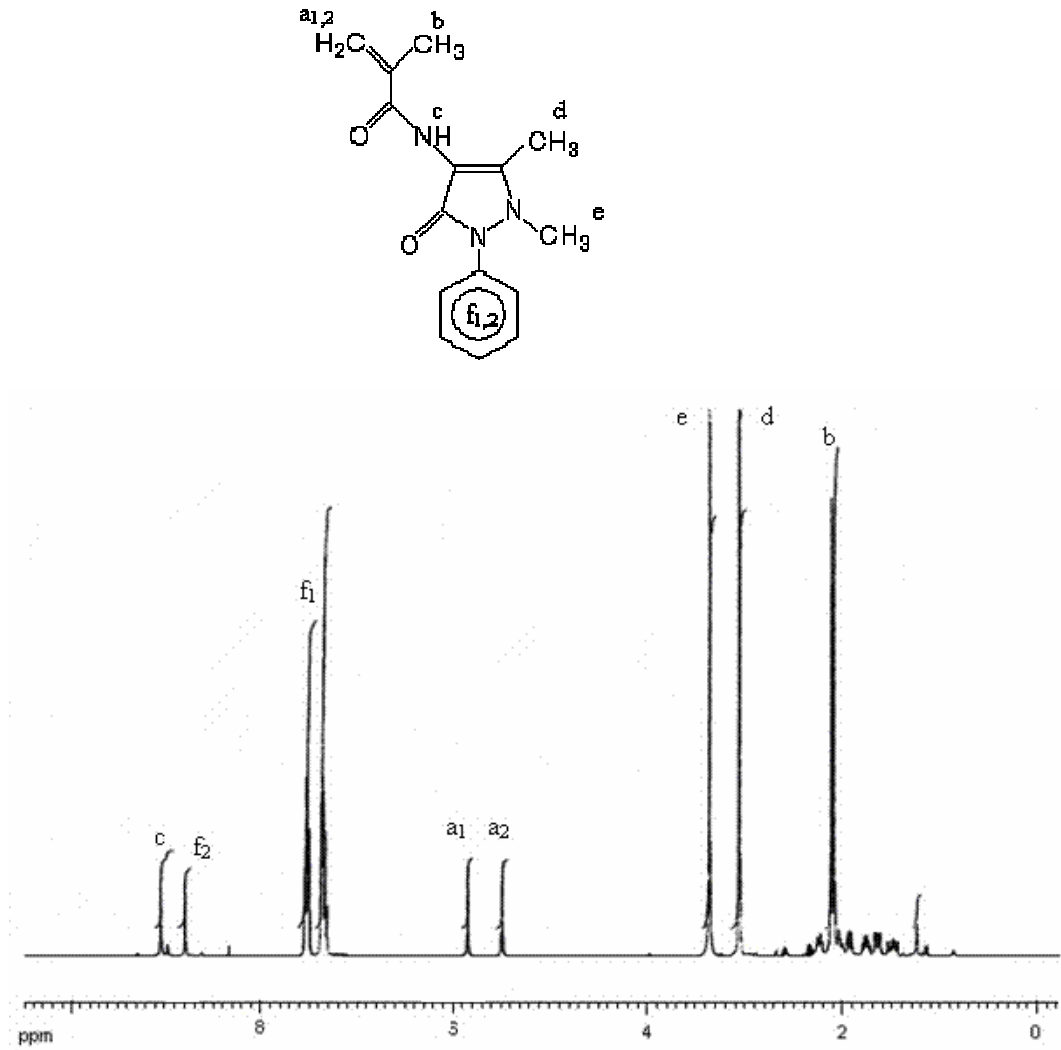


Şekil 3.1. MAAP monomerinin FTIR spektrumu

Şekil 3.1’de MAAP monomerinin karakterizasyonu için kullanılan FTIR analizlerinin karakteristik pikleri şöyledir: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 763–710 cm^{-1} (monosubstitüe benzen halkası), 1580 ve 1500 cm^{-1} (aromatik halkadaki konjugasyon, kuvvetli iki veya üç pik), 1600 cm^{-1} (metakril çift bağı), 1642 cm^{-1} (amid karbonil piki), 1730 cm^{-1} (siklik keton pozisyonunda karbonil piki), 2975 ve 2924 cm^{-1} (C-H piki), 3260 cm^{-1} (N-H piki).

3.1.2. ^1H NMR Analizi

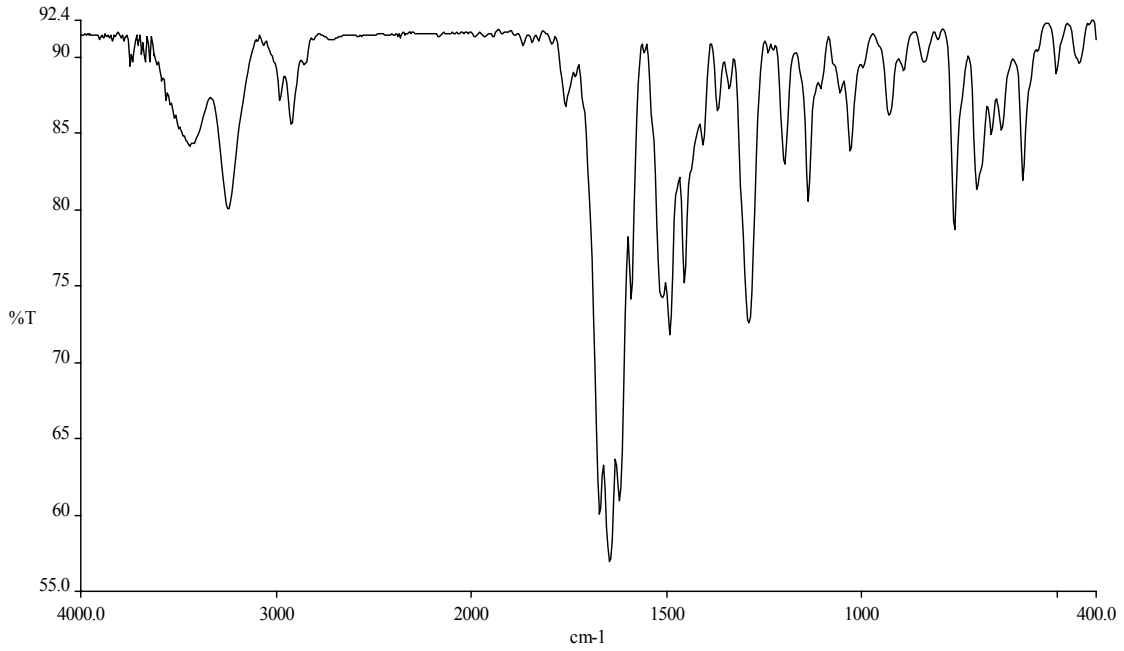
MAAP monomerinin kimyasal yapısının belirlenmesinde ^1H -NMR kullanılmıştır. ^1H -NMR spektrumunda MAAP monomerinde bulunan gruplara ait karakteristik pikler Şekil 3.2 de görülmektedir. Bu karakteristik pikler şunlardır: 2.05 ppm 3H singlet (-C=C-CH₃, vinil metil), 3.0 ppm 3H singlet (-C-CH₃), 3.35 ppm 3H singlet (-N-CH₃), 5.5 ppm 1H singlet (-CH_a=C-), 5.8 ppm 1H singlet (-CH_b=C-), 7.25–8.80 ppm 4H multipllet (aromatik, 7.3 ppm'de CDCl₃ pikide aromatik pikler içine karışmış durumdadır), 8.80 ppm 1H singlet (aromatik), 9.1 ppm 1H singlet (N-H) şeklindedir



Şekil 3.2. MAAP monomerinin ^1H -NMR spektrumu

3.2. Metakroilamido Antipirin (MAAP)₂-Fe(III) Kompleksinin Karakterizasyonu

3.2.1. FTIR Analizi

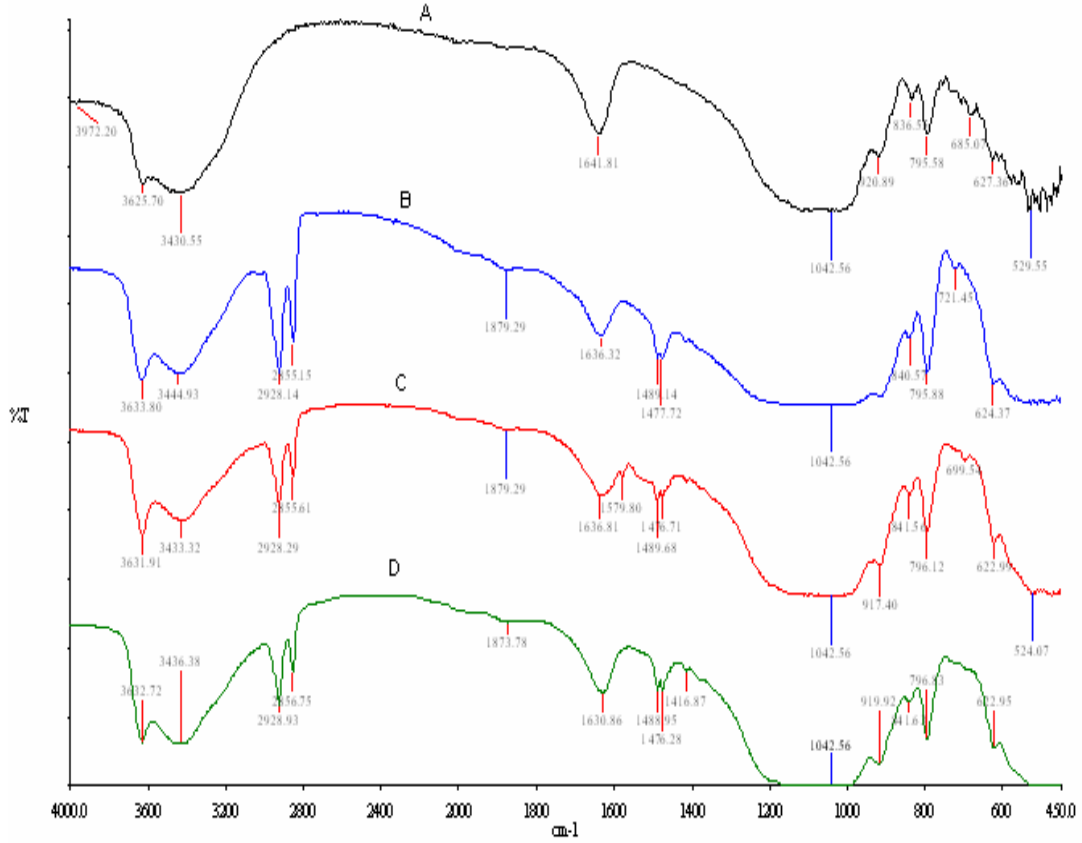


Şekil 3.3. Metakroilamido antipirin (MAAP)₂-Fe(III) kompleksinin FTIR spektrumu

Hazırlanan (MAAP)₂-Fe(III) kompleksinin FT-IR (KBr, cm⁻¹) spektrumunda; 472 ve 647 cm⁻¹ pikleri Fe-O piki, 768 cm⁻¹ pik (monosubstitüye benzen halkası) ait olan pik [112], 1642 cm⁻¹ deki karbonil piki 1617 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. 1730 cm⁻¹ siklik keton pozisyonundaki karbonil piki 1672 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır [113]. Bu sonuçlar C=O'daki oksijen atomunun metal iyonuyla koordinasyona girdiğini göstermiştir. Sonuç olarak Fe(III) iyonuyla MAAP yapısındaki (C=O)'daki oksijen atomu arasında bir etkileşimin olduğu anlaşılmıştır. FTIR daki önemli değişiklik C=O'daki karbonil piki üzerindeki değişikliktir. 3553 cm⁻¹'deki keskin ν(OH) piki H₂O molekülü ile Fe (III) iyonunun koordinasyona girdiğini doğrulamıştır [114]. Şekil 3.3'de metakroilamido antipirin (MAAP)₂-Fe(III) kompleksinin FTIR sektrumu verilmiştir.

3.3. Simektit, Organosimektit ve Fe(III) Baskılanmış Polimer Nanokompozitin Karakterizasyonu

3.3.1. FTIR ile yapı analizi



Şekil 3.4. (A) Simektit, (B) Organo-simektit, (C) Baskılama öncesi nanokompozit ve (D) Baskılanmış nanokompozitin FTIR spektrumları

Şekil 3.4’de (A) Simektit, (B) Organo-simektit, (C) Baskılama öncesi nonokompozit ve (D) Fe(III) baskılanmış nanokompozitin FT-IR (KBr, cm^{-1}) spektrumları verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi 529, 796, 920, 1042, 1642, 3430 ve 3626 cm^{-1} pikler simektite ait olan karakteristik piklerdir (A). 1475, 2855, 2929, 3260 cm^{-1} ’deki yeni ortaya çıkan pikler ise organo-simektite ait olan piklerdir (B) [100]. Bu sonuçlara göre (2855 cm^{-1})’deki pik simetrik metil gerilme piki, (1475 cm^{-1})’deki keskin pik $-\text{CH}_2$ titreşim piki, (2928 cm^{-1})’deki pik $-\text{CH}$

gerilme pikini göstermiştir. (3444 cm^{-1})’deki pik kuarternar amonyum piki olduğu anlaşılmıştır [98] 700 ve 1580 cm^{-1} ’deki pikler nanokompozitdeki Fe(III) iyonlarının yapıdan çıkarılmadan önceki piklerdir (C). 1580 cm^{-1} ’deki pik MAAP yapısındaki benzen halkasının konjügasyona girdiğini göstermiştir. Baskılama öncesi nanokompozitdeki 700 ve 475 cm^{-1} ’deki pikler MAAP ile Fe(III) iyonunun simektit tabakaları arasındaki kompleksinden dolayı oluşmuştur. Fe(III) iyonları yapıdan uzaklaştırıldığı için Fe-O piki baskılama sonrasında görülmemiştir (D). Bu nedenle, Fe(III) iyonlarının nanokompozite baskılama sonrasında yapıdan 4 M HNO_3 ile çıkarıldığını söyleyebiliriz.

3.3.2. X-Işınları difraktometre ölçümleri (XRD)

XRD, kil tabakaları arasının ne kadar açıldığını anlamak amacıyla Rigaku Rint 2000 X-ışınları difraktometresi ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) $\text{CuK}\alpha 1$ radyasyon kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Tarama aralığı 5-40° alınmış, 2θ’da çekim yapılmış ve orjinal simektite ait olan 4-6° $d_{(001)}$ arasındaki en yüksek pik değeri baz alınmıştır. Kil tabakaları arasındaki açılımlar Eşitlik 3.1’deki Bragg denkleminde hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Şekil 3.5’de Saf simektit, organosimektit, baskılama öncesi nanokompozit ve baskılanma sonrası nanokompozitin XRD spektrumları verilmiştir. Temel haldeki saf simektit arasındaki $d_{(001)}15.07 \text{ \AA}$ açıklık; kuartamin modifiye edilmiş organosimektitte $d_{(001)}17.49 \text{ \AA}$ çıkması simektit tabakaları arasındaki Na^+ iyonuyla iki C-17 karbon halkasına sahip kuartamin [dimetil(dihidrojenat tallow) amonyum bromür] iyonunun yer değiştirdiğini göstermiştir. $(\text{MAAP})_2\text{-Fe(III)}$ kompleksinin EDMA çapraz bağlayıcı eşliğinde polimerizasyon sonrası $d_{(001)}$ nanokompozitin tabakalar arasındaki açılım artarak $d_{(001)}34.09 \text{ \AA}$ çıkmıştır. Bu sonuç; kuartamin modifiye edilmiş organo simektit tabakaları arasında EDMA/ $(\text{MAAP})_2\text{-Fe}^{3+}$ kompleksinin başarılı bir şekilde polimerleştiğini göstermiştir. Baskılama sonrasında nanokompozitin arasındaki açılım $d_{(001)} 28.57$

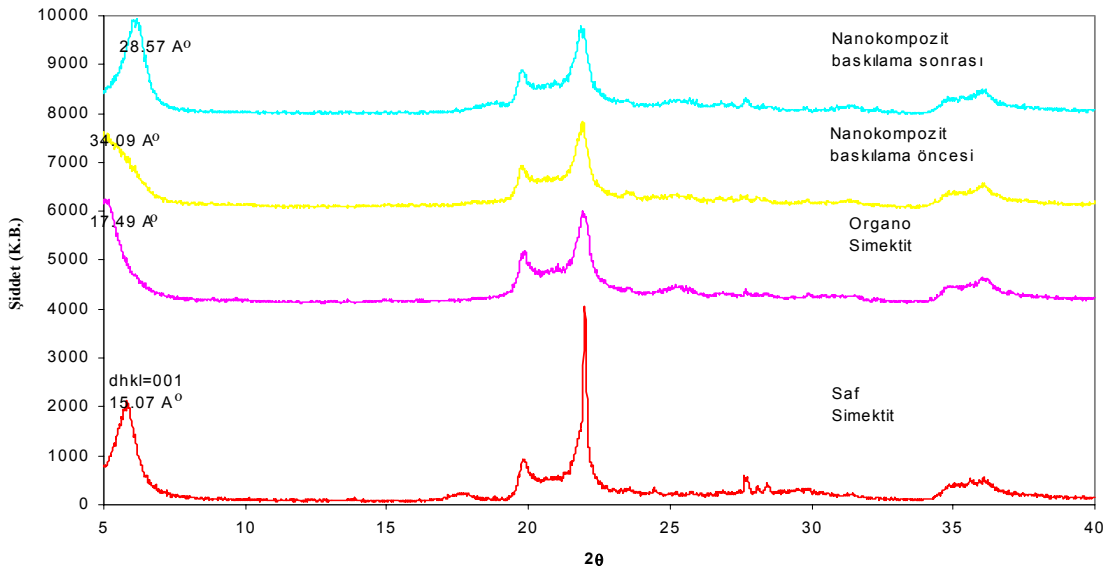
A° düşmüştür. Bu sonuç, nanokompozit tabakaları arasındaki polimerik yapıdan Fe(III) iyonlarının uzaklaştığını ve Fe (III)iyonlarına seçici nanokompozitin (poli(EDMA/MAAP))'ın elde edildiğini kanıtlamıştır [115].

Elde edilen nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası ortalama partikül boyutları, Eşitlik 3.2'deki De Scherrer denkleminde yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos \theta} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte; D:Ortalama partikül boyutu, λ :CuK α 'ın dalga boyu, $\beta_{1/2}$: maksimum pikim yarı pik genişliği ve θ_B ise 2θ açısının yarısıdır.

Nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası partikül boyutları hesaplanmış ve sonuçlara göre; baskılama öncesi nanokompozitin ortalama partikül boyutu 22.05 nm ve baskılama sonrası ortalama partikül boyutu 21.83 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Fe(III) iyonlarının nanokompozitten uzaklaştığını göstermiştir [99].



Şekil 3.5. Saf simektit, organosimektit, baskılanmamış nanokompozit ve baskılanmış nanokompozitin XRD spektrumları

3.3.3. Elementel analiz

Fe(III) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozit yapısındaki karbon, hidrojen ve azot miktarının belirlenmesi için elementel analiz çalışması yapılmıştır. Çizelge 3.1’de verilen elementel analiz sonuçlarına göre baskılama öncesinde C, H ve N’un yüzdeleri sırası ile 8.306, 1.112 ve 0.0889 ve baskılama sonrasında 10.46, 1.441 ve 1.320 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre; C, H ve N’un yüzde oranlarındaki artış, Fe(III) iyonlarının nanokompozitten uzaklaştığını ve Fe(III)’e seçici yuvaların oluştuğunu göstermiştir.

Çizelge 3. 1. Fe(III) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozitin elementel analiz sonuçları

Nanokompozit	% C	% H	% N
Baskılama öncesi	8.306	1.112	0,0889
Baskılama sonrası	10,46	1.441	1,320

3.3.4. Yüzey alanı ölçümleri

Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı moleküler baskılanmış polimerlerde önemli parametrelerdir [116]. Fe(III) baskılı nanokompozit baskılama öncesi ve baskılama sonrası yüzey alanı ölçümüne tabi tutulmuştur ve yüzey alanı baskılama öncesi 74.32 m²/g ve baskılama sonrası 132.50 m²/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre yüzey alanı, baskılama işlemiyle oluşan Fe(III) iyonlarına özgü boşluklar nedeniyle artmıştır [117]. Çizelge 3.2’de nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası yüzey alanı ölçümleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası yüzey alanı ölçümleri

Nanokompozit	Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi(mL/g)	Ortalama Gözenek Çapı(A°)
Baskılama öncesi	74.31	0.16	36.53
Baskılama sonrası	132.50	0.25	36.64

3.3.5. Şişme testi

Fe(III) baskılanmış nanokompozitlerin su tutma oranı, deiyonize su kullanılarak volumetrik yöntemle belirlenmiştir. Mezürdeki şişmiş nanokompozitlerin yüksekliği şişme oranının hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu işlemde 100 mg nanokompozit ince bir cam pipete konularak kuru nanokompozitin yüksekliği işaretlenmiş ve üzeri deiyonize suyla doldurulmuştur. Bu işlemde sonra her 30 dakikada bir şişen nanokompozitin yüksekliği işaretlenmiştir. Nanokompozitdeki yükselme durduktan sonra nanokompozitin yüzde şişme oranı aşağıda verilen Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme oranı \%} = \left[\left(\frac{h_{\text{şişmiş}} - h_{\text{kuru}}}{h_{\text{kuru}}} \right) \times 100 \right] \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

$h_{\text{şişmiş}}$: şişen nanokompozitlerin yüksekliği, h_{kuru} : kuru nanokompozitlerin yüksekliği

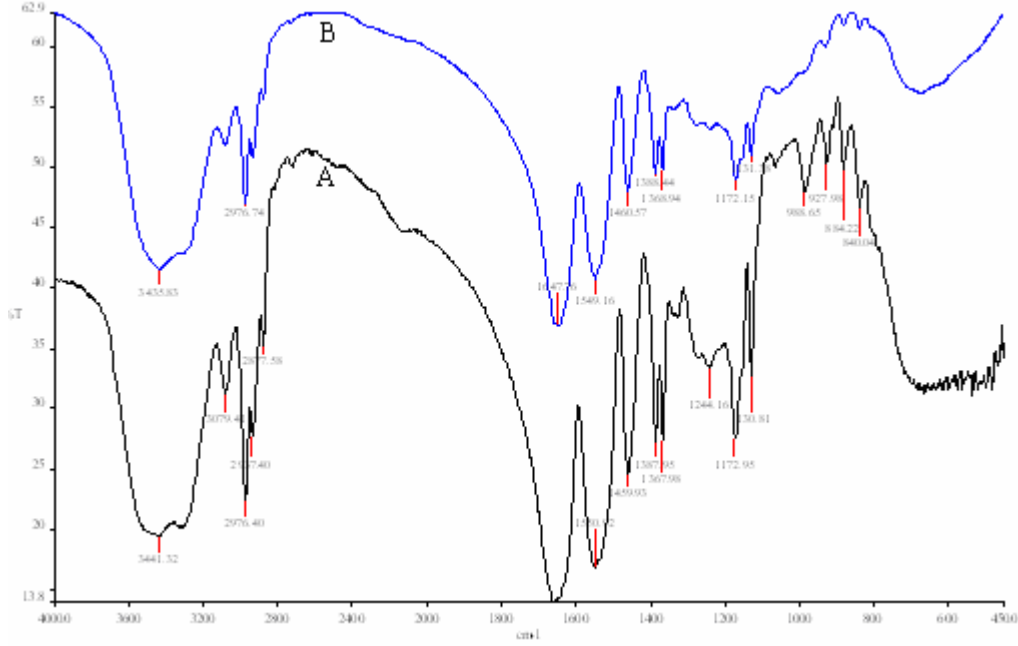
Çizelge 3.3’de nanokompozitin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları verilmiştir. Nanokompozitin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları % 60 ve % 65 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre baskılama sonrası şişme oranı artmıştır. Fe(III) iyonlarının yapıdan uzaklaştırılmasından sonra bu boşluklara su iyonlarının daha kolay girmesi baskılama sonrası nanokompozitin daha fazla şişmesine neden olmaktadır.

Çizelge 3.3. Fe (III) baskılama öncesi ve baskılama sonrası nanokompozitlerin şişme testi sonuçları

Nanokompozit	Birim yükseklik h_{kuru}	Birim yükseklik $h_{\text{şişmiş}}$	Ortalama şişme oran %
Baskılama öncesi	6 birim	9.4 birim	60
Baskılama sonrası	6 birim	9.9 birim	65

3.4. Sıcaklığa Duyarlı Fe(III) Baskılanmış Poli(NIPA-MAAP) Partiküllerinin Karakterizasyonu

3.4.1. FTIR ile yapı analizi



Şekil 3.6. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) Partiküllerin A) baskılama sonrası B) baskılama öncesi FTIR spektrumları

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin FT-IR (KBr, cm^{-1}) karakterizasyonunda; A) Baskılanma öncesi $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ (amid karbonil piki), 3079 cm^{-1} (N-H piki), 2976 ve 2937 cm^{-1} (C-H piki), 3441 cm^{-1} (-OH piki), 538 cm^{-1} (Fe-O piki). B) Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış polimerde ise, Fe(III) iyonları yapıdan uzaklaştırıldığı için 538 cm^{-1} 'deki (Fe-O piki) baskılama sonrasında görülmemiştir. Bu nedenle rahatlıkla söyleyebiliriz ki Fe(III) iyonlarına seçici sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin baskılama sonrası ve baskılama öncesi FTIR spektrumları verilmiştir.

3.4.2. Elementel analiz

Sentezlenen poli(NIPA-MAAP) partikülleri için Fe(III) baskılama öncesi ve baskılama sonrasında karbon, hidrojen, azot miktarının belirlenmesi için, elementel analiz kullanılmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre: baskılama öncesi; C%: 54.12, N%:10,87, O%:9.54, baskılama sonrası C%: 57.29, N%:10.19, O%:11.66 olarak bulunmuştur. Polimerik yapıdan Fe(III) iyonları uzaklaştırıldıktan sonra C, N ve H yüzdelerindeki artış bize Fe(III) iyonlarına seçici sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Çizelge 3.4’de Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.4. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin elementel analiz sonuçları

Poli(NIPA-MAAP)partikülleri	% C	% H	% N
Baskılama öncesi	54.12	9.54	10,87
Baskılama sonrası	57.29	10.19	11.66

3.4.3. Yüzey alanı ölçümleri

Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin baskılama öncesi spesifik yüzey alanı 39.45 m²/g iken baskılama sonrası 11.43 m²/g olarak bulunmuştur. Baskılama öncesi ve baskılama sonrası spesifik yüzey alanı karşılaştırıldığında, baskılama sonrasında yüzey alanında bir azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Çizelge 3.5’de Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin yüzey alanı ölçümü sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.5. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin spesifik yüzey alan ölçüm sonuçları

Poli(NIPA-MAAP) partikülleri	Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi(mL/g)	Ortalama Gözenek Çapı(A°)
Baskılama öncesi	39.45	0.01	64.63
Baskılama sonrası	11.43	0.01	36.70

3.4.4. Şişme testi

Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin şişme oranı, deiyonize su kullanılarak volumetrik yöntemle belirlenmiştir. Mezürdeki şişmiş poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin yüksekliği şişme oranının hesaplanmasında kullanılmıştır.

Çizelge 3.6'da poli(NIPA-MAAP) partikülünün baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları görülmektedir. Bu sonuçlara göre baskılama sonrası şişme oranı 425% ve baskılama öncesinde 350% olarak bulunmuştur ve baskılama sonrasında şişme artmıştır. Fe(III) iyonlarının yapıdan uzaklaştırılmasından sonra bu boşluklara su iyonlarının girmesi baskılama sonrası poli(NIPA-MAAP) partikülünün daha fazla şişmesine neden olmuştur.

Çizelge 3.6. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları

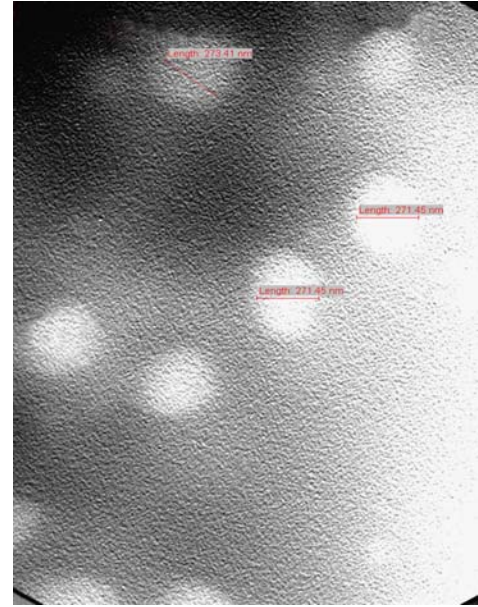
Poli(NIPA-MAAP) partikülleri	Birim yükseklik h_{kuru}	Birim yükseklik $h_{\text{şişmiş}}$	Ortalama şişme oran %
Baskılama öncesi	4 birim	18 birim	350
Baskılama sonrası	4 birim	21 birim	425

3.4.5. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) fotoğrafları

Şekil 3.7’de Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin yüzey morfolojisi ve iç yapısını karakterize etmek için A) baskılama öncesi B) baskılama sonrası FEI Company-Tecnai[™].G². Spirit/Biotwin 20-120 kV High Res 11 Megapixel Morado cihazı ile alınan TEM görüntüleri verilmiştir. TEM fotoğrafları 4300 Kw ve 500 nm’de çekilmiştir. TEM sonuçlarına göre baskılama öncesinde herhangi bir boşluk görünmez iken baskılama sonrasında Fe(III) iyonlarına ait boşlukların yaklaşık olarak aynı boyutta ve aynı uzaklıklarda meydana geldiği görülmüştür [118].



a)Baskılama öncesi

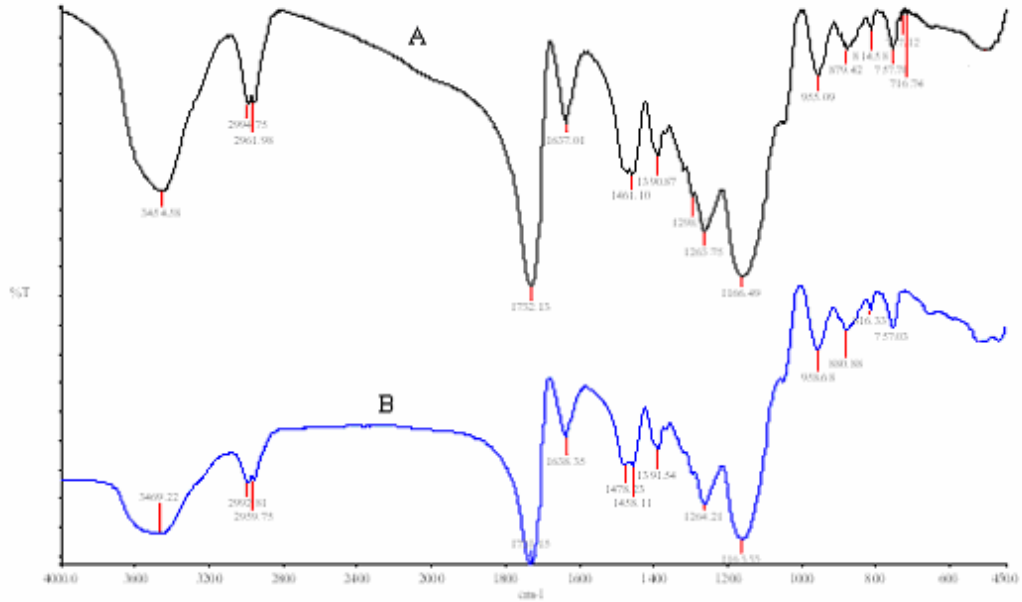


b)Baskılama sonrası

Şekil 3.7. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin a) baskılama öncesi b) baskılama sonrası TEM görüntüleri

3.5. Fe(III) Baskılı Mikrokürelerinin Karakterizasyonu

3.5.1. FTIR ile yapı analizi



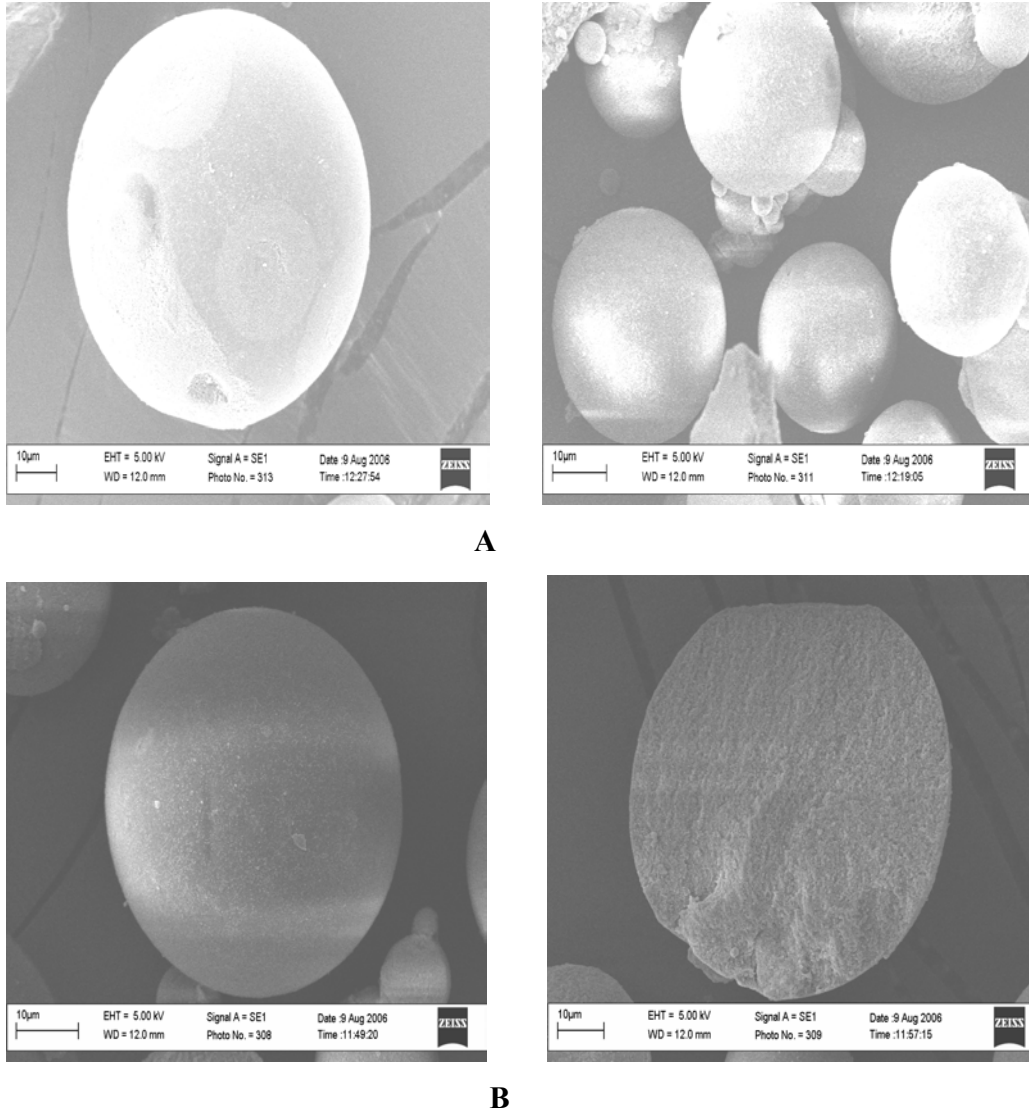
Şekil 3.8. Sentezlenen mikrokürelerin FTIR spektrumları A) baskılama öncesi, B) baskılama sonrası

Şekil 3.8’de Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP)mikrokürelerin baskılama öncesi ve baskılama sonrası alınan FTIR spektrumları görülmektedir. 1639 cm^{-1} (amid karbonil piki), 3469 cm^{-1} (CONN piki), 2992 ve 2959 cm^{-1} (C-H piki), 655 cm^{-1} (Fe-O piki), 655 cm^{-1} ’deki pik baskılama sonrasında görülmemiştir. Bu sonuç; baskılama işlemi sonunda Fe(III) iyonlarının polimerik yapıdan uzaklaştığını göstermiştir.

3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları

Poli(EDMA-MAAP/Fe(III)) mikrokürelerin yüzey morfolojisi ve kesit yapıları Zeiss Eva 50 ED SEM kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3.9(a)’da görüldüğü gibi süspansiyon polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerik yapılar küresel forma ve düzgün yapıya sahiptir. Şekil 3.9(b)’deki fotoğraf

polimerik yapının iç kısmının incelenebilmesi için mikroküre kırılarak alınmıştır. Bu fotoğraflarda polimerik yapıdan Fe(III) iyonunun uzaklaştırılması ile oluşan mikro gözeneklerin varlığı açıkça görülmektedir. Mikroküre yüzeyinin düzgün bir yapıya sahip olmaması yüzey alanını artıran bir faktördür. Bu olay polimerik mikrokürelerin pratik uygulamaları için bir avantaj sağlamaktadır. Yapıdaki mikro gözenekler polimerik yapının yüksek iç yüzey alanına sahip olmasına neden olmaktadır ve bu durum kütle aktarımını nispeten kolaylaştırmaktadır.



Şekil 3.9. A) Fe(III) baskılanmamış ve B) Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin SEM görüntüleri

3.5.3. Şişme testi

Çizelge 3.7’de poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları görülmektedir. Şişme oranları, baskılama öncesi 47% ve baskılama sonrası 58% olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre baskılama sonrası şişme artmıştır. Fe(III) iyonlarının yapıdan uzaklaştırılmasından sonra bu boşluklara su iyonlarının daha kolay girmesi baskılama sonrası poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin daha fazla şişmesine neden olmuştur

Çizelge 3.7. poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları

poli(EDMA-MAAP) mikroküre	Birim yükseklik h_{kuru}	Birim yükseklik $h_{şişmiş}$	Ortalama şişme oran %
Baskılama öncesi	10 birim	14.7 birim	47
Baskılama sonrası	10 birim	15.8 birim	58

3.5.4. Yüzey alanı ölçümleri

Çizelge 3.8’de yüzey alanı sonuçları verilmiştir. Yüzey alanları baskılama öncesi 1181.45 m²/g iken baskılama sonrası 437.94 m²/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.8. Poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin yüzey alanı sonuçları

poli(EDMA-MAAP) mikroküre	Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)
Baskılama öncesi	1181.45
Baskılama sonrası	437.94

3.5.5. Elementel analiz

Sentezlenen poli(EDMA-MAAP) mikroküreler için Fe(III) baskılama öncesi ve sonrasında karbon, hidrojen, azot miktarının belirlenmesi için, elementel analiz cihazı kullanılmıştır. Çizelge 3.9’da elementel analiz sonuçları verilmiştir. Baskılama öncesi; C%: 58.51, N%:6,250, O%0.150, baskılama sonrası C%:

58.59, N%:6.649, O%:0.159 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, baskılama sonrasındaki C, H ve N, yüzde oranlarındaki artış Fe(III) iyonlarının yapıdan uzaklaştığını ve Fe(III) seçici yuvaların oluştuğunu göstermiştir.

Çizelge 3.9. Sentezlenen poli(EDMA-MAAP) mikroküreler için Fe(III) baskılama öncesi ve sonrası elementel analiz sonuçları

poli(EDMA-MAAP) mikroküre	% C	% H	% N
Baskılama öncesi	58.51	6.250	0.150
Baskılama sonrası	58.59	6.649	0.154

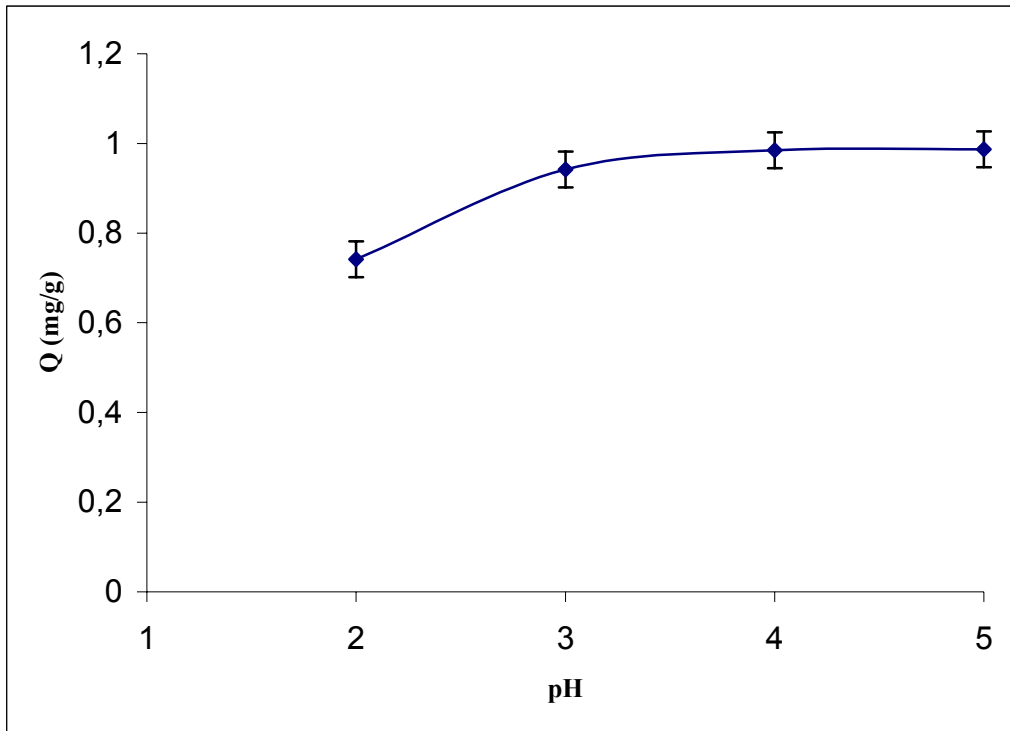
3.6. Sentezlenen İyon Baskılanmış Katı Faz Ekstraksiyon Desteklerinin Adsorpsiyon-Desorpsiyon ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

3.6.1. Sentezlenen nanokompozit için adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları

3.6.1.1. İyon baskılanmış nanokompozitin Fe(III) adsorpsiyonuna pH etkisi

Belirli adsorbanlarla metal iyonunun adsorpsiyonu ortamın pH'na bağlıdır. Kompleksleştirici ajanlar bulunmadığında, metal iyonlarının hidrolizi ve çökmesi derişime ve çözünür metal türlerinin oluşumuna bağlıdır. Fe(III) iyonlarının derişimine de bağlı olarak pH 4.5-5 dolayında Fe(III) iyonlarının çöktüğü görülmektedir. 5 ppm Fe(III) çözeltisinde 45 dakikada herhangi bir çökmenin olmadığı ICP-OES cihazı ile tespit edilmiştir. Şekil 3.10'da Fe(III) baskılı nanokompozitlere Fe(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi verilmiştir. Fe(III) adsorpsiyon deneyinde ortamın pH 2-5 aralığında değiştirilmiştir. Fe(III) baskılı nanokompozitler asidik koşullar olan pH 2-3'lerde düşük adsorpsiyon, fakat pH 4'de yüksek adsorpsiyon değerleri göstermiştir. Nanokompozitlerin Fe(III) iyonlarının bağlama kapasitesi pH 4'de 5 ppm başlangıç derişimi için 0.985 mg/g olarak bulunmuştur.

Saatçılar ve ark. 2006 yılında yaptıkları bir çalışmada, Fe(III) baskılanmış poli(HEMA-MAC) mikrokürelere adsorpsiyona pH'ın etkisini incelemişler ve mikrokürelere Fe(III) iyonlarının maksimum bağlanma kapasitesini pH 3 olarak bulmuşlardır [33]. 2003 yılında Akl tarafından yapılan bir çalışmada Fe(III) iyonlarının maksimum bağlanma kapasitesini pH 1.5 ile 3 aralığında çalışmışlardır [119]. Kara ve Aklan'nın yaptıkları çalışmada ise Fe(III) iyonlarının maksimum bağlanma kapasitesini pH 4 olarak bulmuşlardır [120].

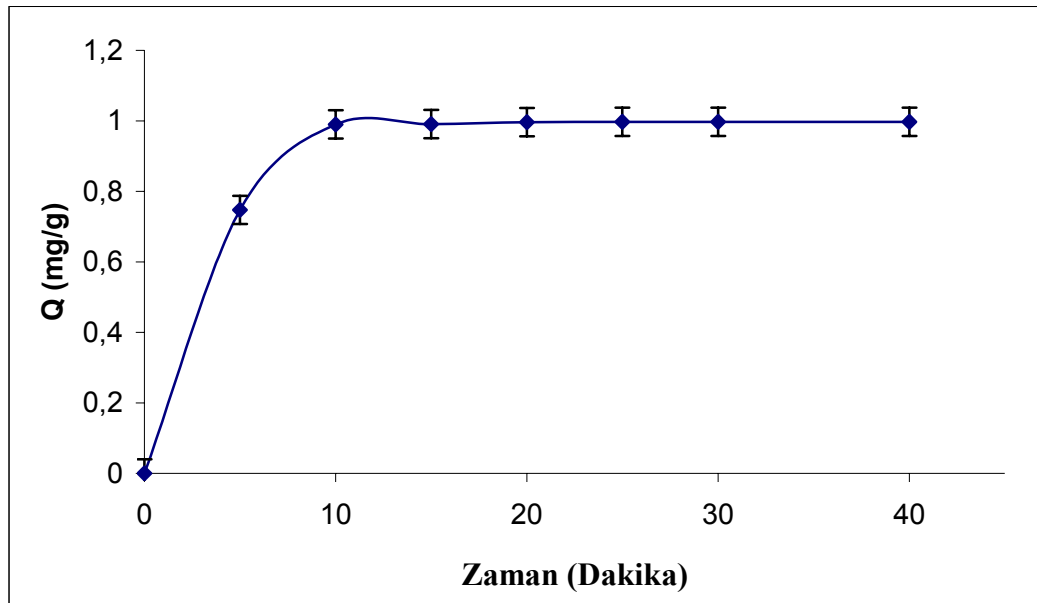


Şekil 3.10. Fe(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi:1.0 mg/L; T:25°C Her bir nokta 5 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.1.2. Adsorpsiyon denge zamanı

Baskılanmış nanokompozitlere Fe(III) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında 1 ppm'lik Fe(III) çözeltisi pH 4'de farklı süreler tutularak (0-35 dakika) baskılanmış nanokompozitlerle muamele edilmiştir. Şekil 3.11'de nanokompozitlere Fe(III) adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Nanokompozitlerin yapısındaki Fe(III)

boşlukları ile Fe(III) iyonlarının geometrik şekil belleği nedeniyle Fe(III) adsorpsiyonu ilk 5 dakikada hızla gerçekleşmiş ve 10 dakika gibi kısa bir sürede doygunluk değerine ulaştığı gözlenmiştir. Nanokompozitlerin yapısından Fe(III) iyonunun uzaklaştırılması ile Fe(III)'ün büyüklüğüne, şekline ve geometrik yapısına uyumlu boşluklar oluşmaktadır. Bu çalışma sonunda, Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunun çok hızlı olduğu belirlenmiştir. Nanokompozitlere maksimum Fe(III) adsorpsiyonu 0.997 mg/g olarak bulunmuştur. Yavuz ve ark. yapmış oldukları bir çalışmada, Fe(III) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını 30 dakika olarak bulmuşlardır [32].

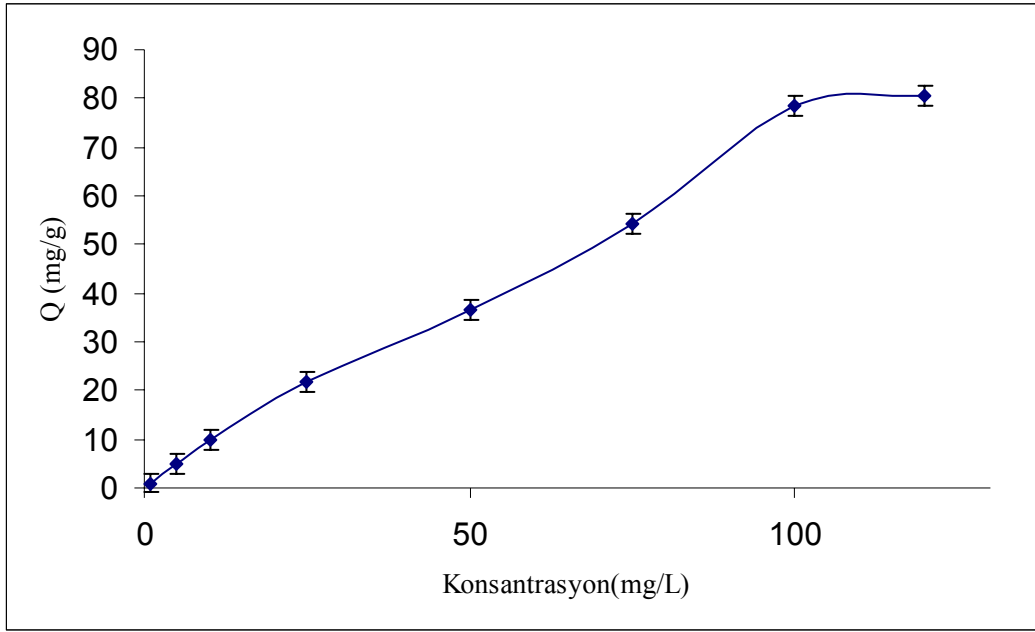


Şekil 3.11. Fe(III) adsorpsiyonuna zamanın etkisi; pH 4:1.0 mg/L; T:25°C Her bir nokta 5 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.1.3. Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 3.12'de Fe(III) başlangıç derişiminin Fe(III) baskılanmış nanokompozitlere adsorpsiyonunun etkisi verilmiştir. Nanokompozitin birim kütlesi başına adsorplanan Fe(III) miktarı, Fe(III) başlangıç derişiminin artması ile artmıştır. Fe(III) baskılanmış nanokompozitlerdeki aktif bağlanma boşluklarının doygunluğa ulaşması, Fe(III) iyon derişiminin 100 ppm değerine kadar devam

edilmiştir. Fe(III) baskılı nanokompozitlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78.48 mg/g olarak bulunmuştur. Nanokompozitlere Fe(III) iyonunu bağlanması MAAP yapısındaki oksijen atomu üzerinden gerçekleşmektedir. Chang ve ark. yaptıkları bir çalışmada, Fe(III) başlangıç derişiminin adsorpsiyona Fe(III) iyonunun etkisini incelemişler ve Fe(III) baskılı silika jel sorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 25.21 mg/g olarak bulmuşlardır [121].



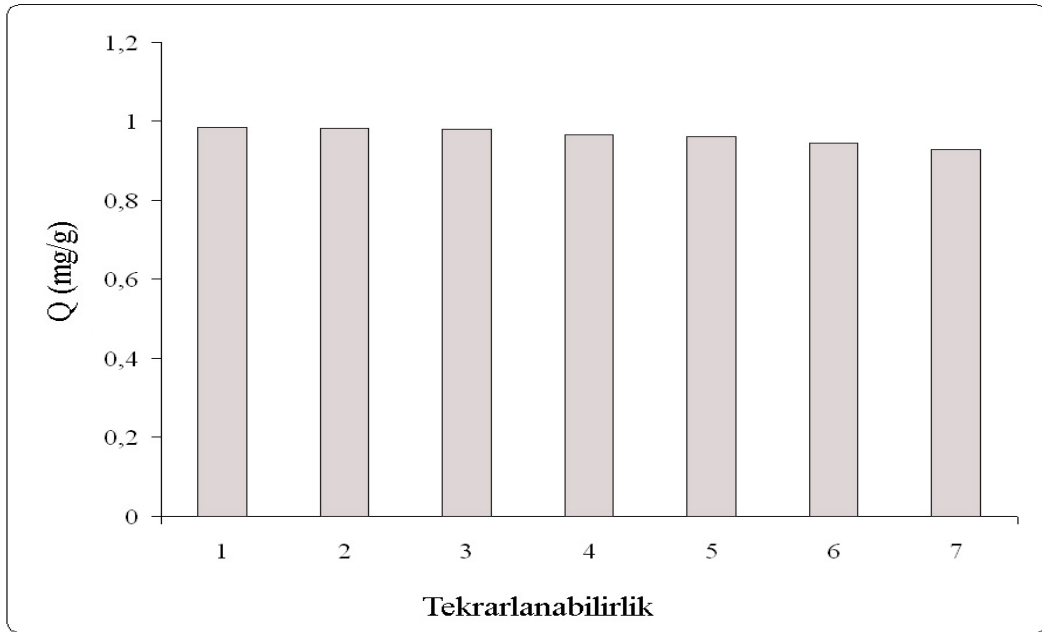
Şekil 3.12. Fe(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi: pH 4'de; 1.0 mg/L; T:25°C Her bir nokta 5 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.1.4. Sentezlenen nanokompozitlerde desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Adsorplanan Fe(III) iyonları, 4 M HNO₃ çözeltisinin kullanılması ile oda sıcaklığında 3 saat süreyle 700 rpm hızında mağnetik karıştırıcıda karıştırılarak desorbe edilmiştir. Sulu fazda kalan Fe(III) derişimi ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Fe(III) baskılanmış nanokompozitlerin tekrar kullanılabilirliği, Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi için, 7 kez aynı baskılanmış nanokompozitlerin kullanılması ile belirlenmiştir.

Şekil 3.13’de görüldüğü gibi Fe(III) baskılı nanokompozitler adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden tekrar kullanılabilir. Desorpsiyon oranı (D) Eşitlik 3.3 kullanılarak hesap edilmiştir.

$$D = \left[\frac{\text{Desorpsiyon ortamırt salıalı Fe(III) iyonları}}{\text{Adsorplanan Fe(III) iyonları}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$



Şekil 3.13. Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik: pH 4:1.0 mg/L; T:25°C Her bir nokta 5 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir. Desorpsiyon ajanı olarak 4 M HNO₃ kullanılmıştır.

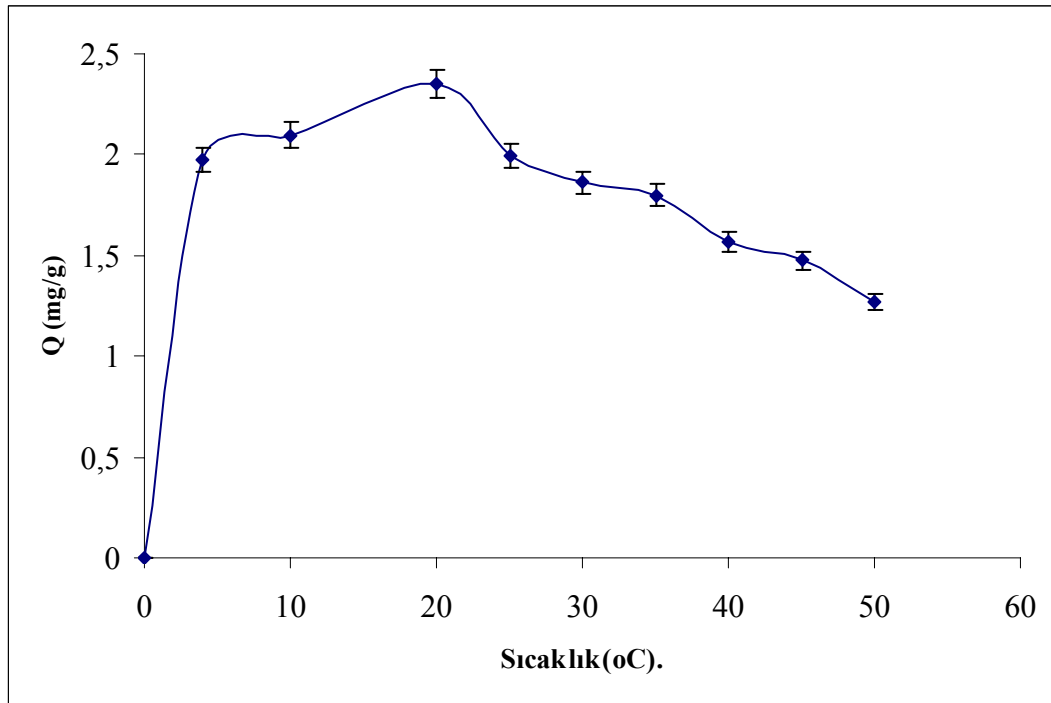
3.6.2. Sıcaklığa Duyarlı Fe(III) Baskılanmış Poli(NIPA-MAAP) Partikülleri İçin Adsorpsiyon Desorpsiyon Çalışmaları

3.6.2.1. Sıcaklığa bağlı olarak maksimum adsorpsiyon

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerine sıcaklığa bağlı olarak maksimum Fe(III) adsorpsiyon miktarını bulmak için; 4°C-50°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda Fe(III) çözeltisi ile sıcaklık duyarlı polimer

partiküller karıştırılmıştır. Bu işlem için 5 ppm'lik Fe(III) çözeltisi ve 50 mg polimer kullanılmıştır. Şekil 3.14'de sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20°C'de pH'4 de 2.0635 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın ardından bütün adsorpsiyon çalışmaları 20°C'de yapılmıştır.

Kanazawa ve ark. sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış partiküllerinin sıcaklığa bağlı olarak maksimum adsorpsiyon miktarını bulmak için Cu (II) iyonu için çalışma yapmışlar. Çalışmalarında maksimum adsorpsiyon sıcaklığını 35 °C olarak bulmuşlardır [110].

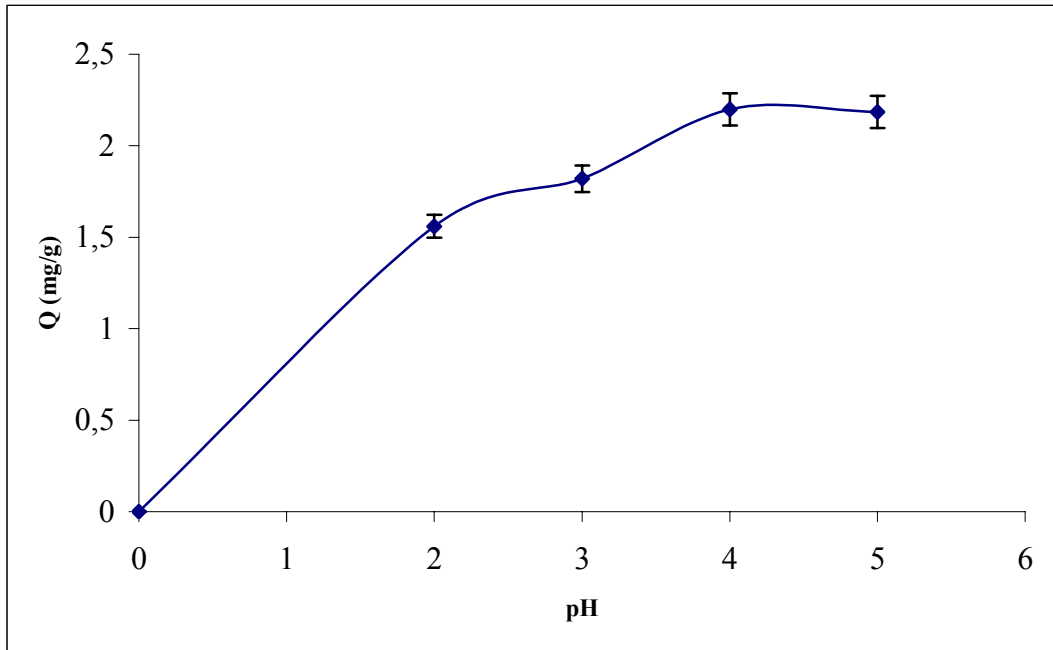


Şekil 3.14. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi: pH 4: 5.0 mg/L; Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.2.2. Fe(III) adsorpsiyonuna pH'in etkisi

Belirli adsorbanlarla metal iyonunun adsorpsiyonu ortamın pH'ına bağlıdır. Kompleksleştirici ajanlar bulunmadığında, metal iyonlarının hidrolizi ve çökmesi derişime ve çözünür metal türlerinin oluşumuna bağlıdır [122-224]. Fe(III) iyonlarının derişimine de bağlı olarak pH 4.5-5 dolayında Fe(III)

iyonlarının çöktüğü görülmektedir. Şekil 3.15’de sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllere Fe(III) adsorpsiyonu pH’ın etkisi verilmiştir. Fe(III) adsorpsiyon deneyinde ortamın pH’sı 2-5 aralığında değiştirilmiştir. Fe(III) baskılı sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküller asidik koşullar olan pH 2-3’lerde düşük adsorpsiyon, Fakat pH 4’de yüksek adsorpsiyon değerleri göstermiştir. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerin Fe(III) iyonlarını bağlama kapasitesi 20°C’de ve pH 4’de maksimum adsorpsiyon 2.119 mg/g olarak bulunmuştur.

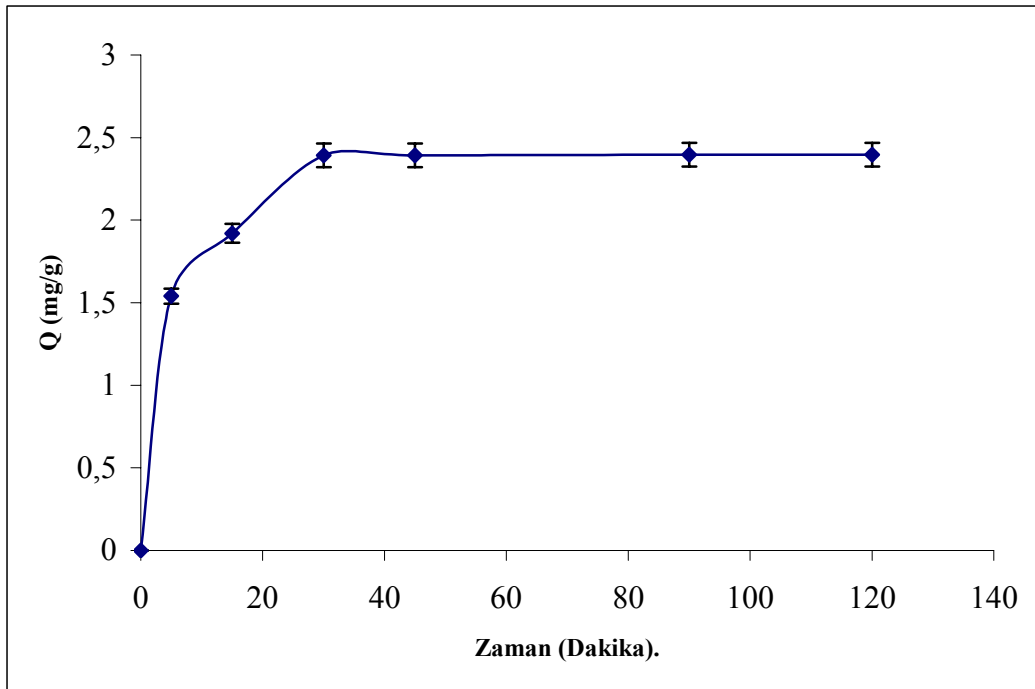


Şekil 3.15. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine pH’ın etkisi:5.0 mg/L; T:20°C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.2.3. Adsorpsiyon denge zamanı

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında 5 ppm’lik Fe(III) çözeltisi pH 4’de farklı süreler tutularak (5-140 dakika) sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri ile muamele edilmiştir. Şekil 3.16’da sıcaklığa duyarlı baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği

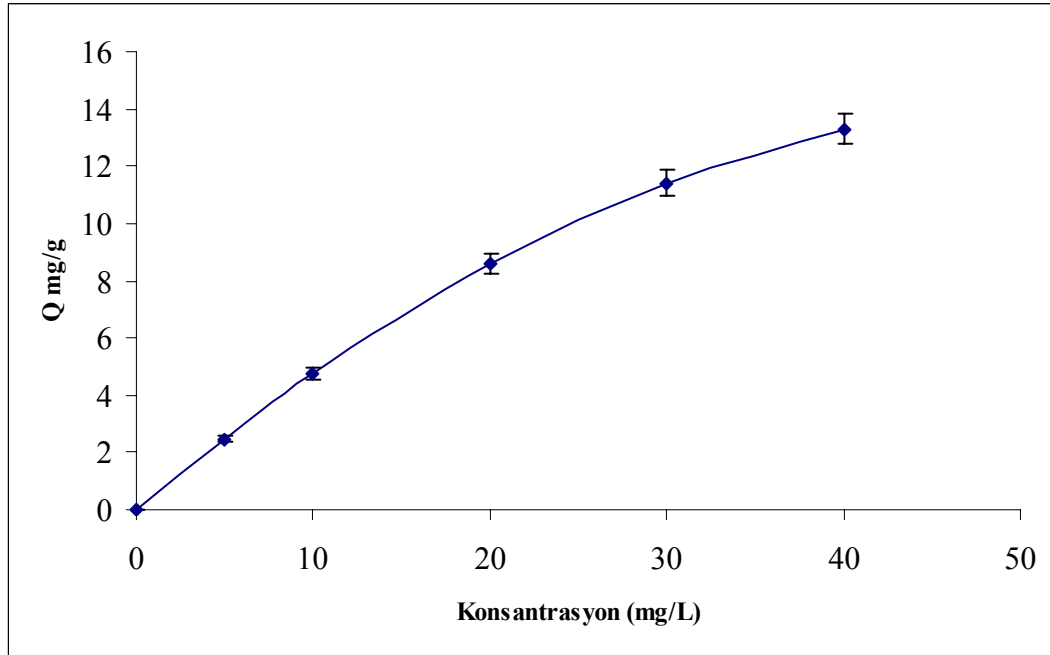
verilmiştir. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin yapısındaki Fe(III) boşlukları ile Fe(III) iyonlarının geometrik şekil belleği nedeniyle Fe(III) adsorpsiyonu ilk 30 dakikada hızla gerçekleşmiş ve 45 dakika gibi bir sürede doygunluğa ulaşmıştır. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin yapısından Fe(III) iyonunun uzaklaştırılması ile Fe(III)'ün büyüklüğüne, şekline ve geometrik yapısına uyumlu boşluklar oluşmaktadır. Bu çalışma sonunda, Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunun çok hızlı olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığa duyarlı baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin pH 4'de 20 °C'de ve 45 dakikadaki maksimum Fe(III) adsorpsiyonu 2.390 mg/g olarak bulunmuştur. Kanazawa ve ark. sıcaklığa duyarlı Cu baskılanmış partiküllerinin Cu(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için çalışmalar yapmışlar ve 100 saat gibi bir sürede doygunluğa ulaştığını gözlemişlerdir [110]. Tokuyama ve ark. sıcaklığa duyarlı Cu(II) baskılanmış poli(NIPA-VBEDA) partiküllerle Cu(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için çalışmalar yapmışlar, 1000 dakika gibi bir sürede doygunluğa ulaştığını rapor etmişlerdir [111].



Şekil 3.16. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi:pH 4:5.0 mg/L; T:20°C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.2.4. Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi

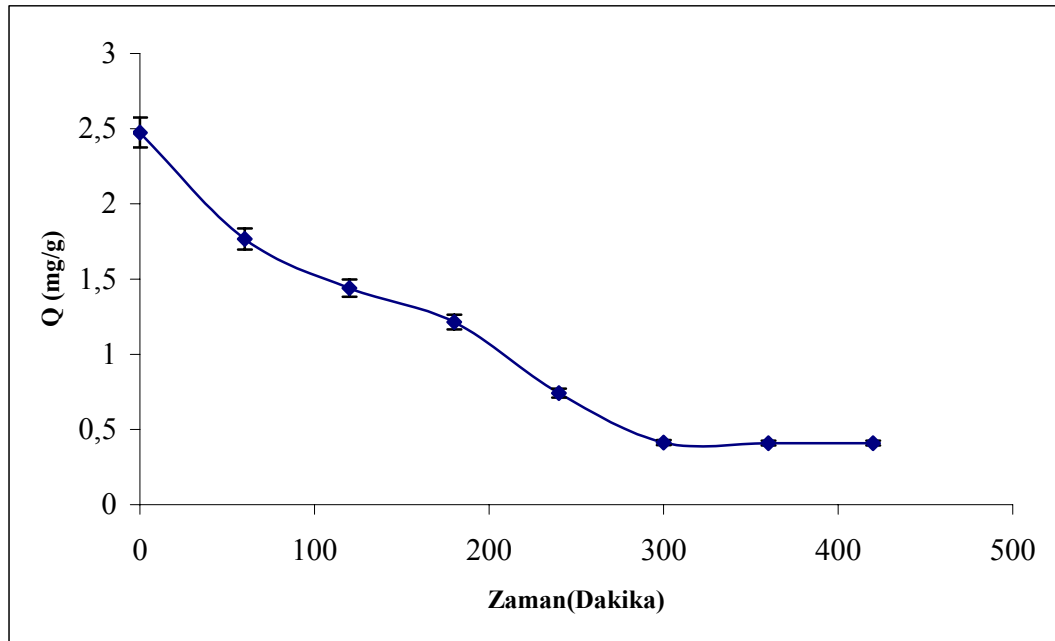
Şekil 3.17’de sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerine adsorplanan Fe(III) iyonuna Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış Poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin birim kütle başına adsorplanan Fe(III) miktarı, Fe(III) başlangıç derişiminin artması ile artmıştır. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerindeki aktif bağlanma boşluklarının doygunluğa ulaşması, Fe(III) iyon derişiminin 40 ppm değerine ulaşmasına kadar devam etmiştir. Sıcaklığa duyarlı Fe (III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45 dakikada 20°C’de ve pH 4’de 13.29 mg/g olarak bulunmuştur. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllere Fe(III) iyonunu bağlanması MAAP yapısındaki oksijen atomu üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil 3.17. Fe(III) Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç derişiminin etkisi :pH 4:5.0 mg/L; T:20°C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.2.5. Desorpsiyon denge zamanı

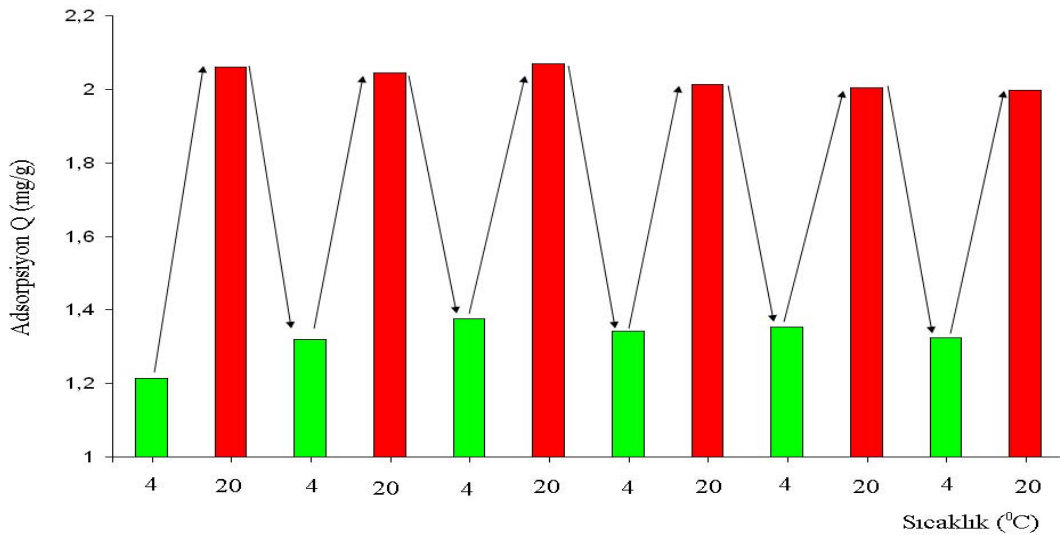
Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) desorpsiyon denge zamanını bulmak için; 4°C’de 5 ppm’lik Fe(III) çözeltisi pH 4’de farklı süreler tutularak (0-360 dakika) sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri ile muamele edilmiştir. Şekil 3.18’de sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) desorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) desorpsiyonu ilk 60 dakikada hızla gerçekleşmiş ve 300 dakika gibi bir sürede desorpsiyonun tamamlandığı gözlenmiştir. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin yapısından Fe(III) iyonunun uzaklaştırılması 4 °C’lık soğuk odada gerçekleştirilmiş ve sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin desorpsiyon miktarı 300 dakikada 0.413 mg/g değerine kadar düşmüştür.



Şekil 3.18. Fe(III) desorpsiyonuna zamanın etkisi: pH 4:5.0 mg/L; T:4 °C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.2.6. Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon-desorpsiyon

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünü inceleyebilmek için 5 ppm'lik Fe(III) çözeltisi 20°C'de ve pH 4'de adsorpsiyon denge zamanı kadar bir sürede ilk önce 4°C'de adsorpsiyon işlemine tabii tutulmuştur. Sonra bu adsorpsiyon işlemine tabii tutulan çözeltideki polimer çöktürülmüş ve çözeltideki Fe(III) iyonları ICP-OES cihazıyla ölçülmüştür. Daha sonra aynı çözelti maksimum adsorpsiyon sıcaklığına getirilerek maksimum adsorpsiyon denge zamanı kadar sürede adsorpsiyon işlemine tabii tutulmuş ve çözeltideki polimer çöktürülüp çözeltideki Fe(III) iyonları ölçülmüştür. Sonra aynı çözelti ile desorpsiyon olayını incelemek için 4°C'de desorpsiyon işlemine tabii tutulup Fe(III) iyonları ölçülmüştür. Bu işlem için aynı çözeltide 6 defa adsorpsiyon-desorpsiyon olayı gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.19'da sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyonu grafiksel olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi; Fe(III) iyonları için 4°C'de desorpsiyon ve 20 °C'de adsorpsiyon gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.19. Fe(III) Adsorpsiyon-desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: pH 4:5.0 mg/L; T:20°C-4 °C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.6.2.7. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) iyonu baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinde desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Adsorplanan Fe(III) iyonları, 4 M HNO₃ çözeltisinin kullanılması ile oda sıcaklığında 3 saat boyunca 700 rpm hızında mağnetik karıştırıcıda karıştırılarak desorbe edilmiştir. Sulu fazda kalan Fe(III) derişimi ICP-OES ile belirlenmiştir. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin tekrar kullanılabilirliği, Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi için 7 kez aynı Fe(III) baskılanmış partiküllerin kullanılması ile belirlenmiştir. Sonuç olarak Şekil 3.20'de görüldüğü gibi Fe(III) baskılı partiküller adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden tekrar tekrar kullanılabilirliktedir.

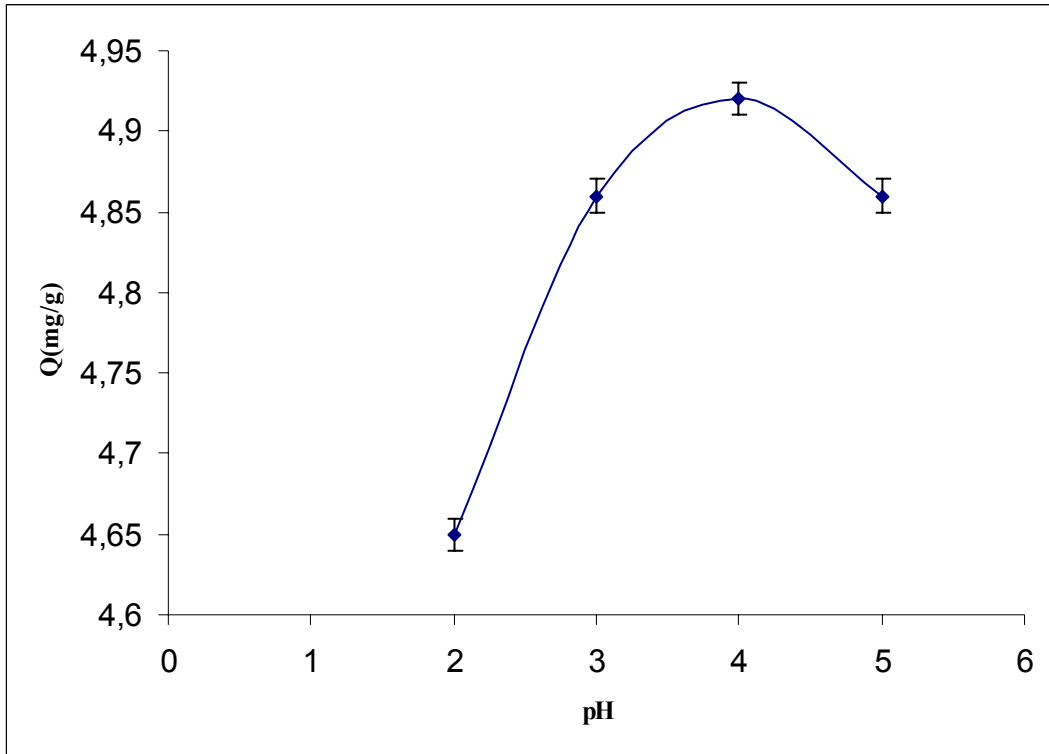


Şekil 3.20. Fe(III) Adsorpsiyon-desorpsiyon sayısı: pH 4:5.0 mg/L; T:20°C Desorpsiyon ajanı olarak 4 M HNO₃ kullanılmıştır. Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.7. Sentezlenen Fe(III) Baskılanmış Mikrokürelere Adsorpsiyon Desorpsiyon Çalışmaları

3.7.1. Fe(III) adsorpsiyonuna pH etkisi

Belirli adsorbanlarla metal iyonunun adsorpsiyonu ortamın pH'ına bağlıdır. Kompleksleştirici ajanlar bulunmadığında, metal iyonlarının hidrolizi ve çökmesi derişime ve çözünür metal türlerinin oluşumuna bağlıdır. Fe(III) iyonlarının derişimine de bağlı olarak pH 4.5-5 dolayında Fe(III) iyonlarının çöktüğü görülmektedir. Şekil 3.21'de Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi verilmiştir. Bu işlem için 5 ppm'lik Fe(III) çözeltisi ve 25 mg polimer kullanılmıştır. Fe(III) adsorpsiyon deneyinde ortamın pH'sı 2-5 aralığında değiştirilmiştir. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere asidik koşullar olan pH 2-3'lerde düşük adsorpsiyon, fakat pH 4'de yüksek adsorpsiyon değerleri göstermiştir. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) iyonlarını bağlama kapasitesi pH 4'de 4.92 mg/g olarak bulunmuştur.

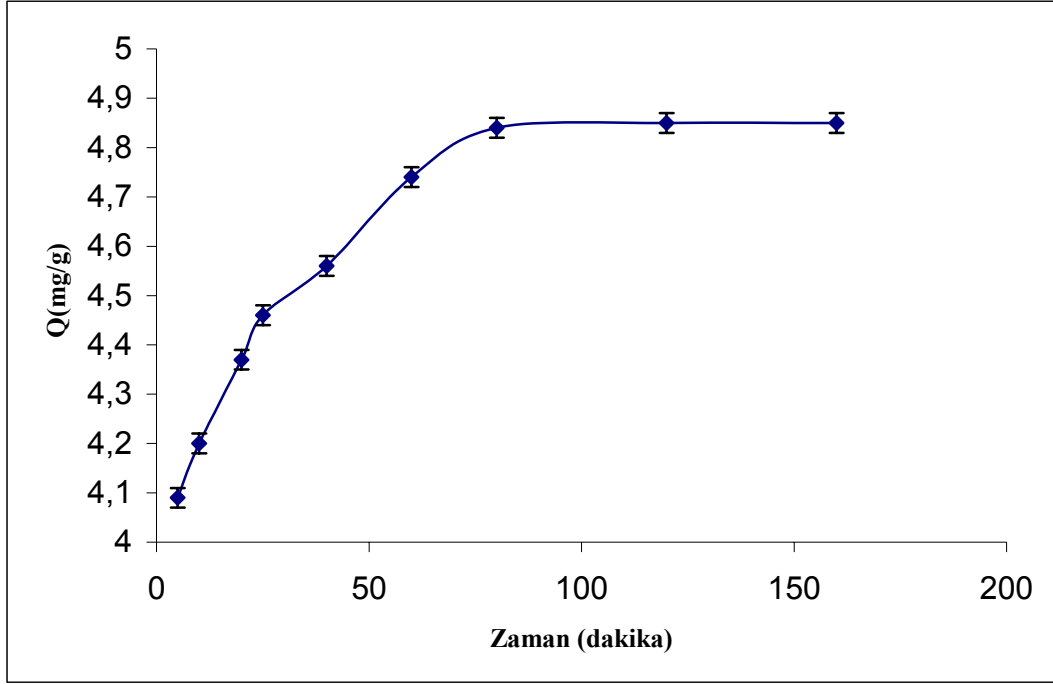


Şekil 3.21. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde Fe(III) adsorpsiyonuna pH'nin etkisi: :5.0 mg/L; T:25 °C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.7.2. Adsorpsiyon denge zamanı

Fe(III) iyonu baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin Fe(III) adsorpsiyonunun adsorpsiyon denge zamanını bulmak için; oda sıcaklığında 5 ppm'lik Fe(III) çözeltisi ve 25 mg polimer, pH 4'de farklı süreler tutularak (5-160 dakika) Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikroküreleri ile muamele edilmiştir. Şekil 3.22'de Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinin Fe(III) adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinin yapısındaki Fe(III) boşlukları ile Fe(III) iyonlarının geometrik şekil belleği nedeniyle Fe(III) adsorpsiyonu ilk 25 dakikada hızla gerçekleşmiş ve 80 dakika gibi bir sürede doygunluğa ulaşmıştır. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerin yapısından Fe(III) iyonunun uzaklaştırılması ile Fe(III)'ün büyüklüğüne, şekline ve geometrik yapısına uyumlu boşluklar oluşmaktadır. Bu çalışma sonunda, Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunun çok hızlı olduğu belirlenmiştir. Fe(III)

baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinin maksimum Fe(III) adsorpsiyonu 25°C ve 80 dakikada, 5 mg/L başlangıç derişimi için 4.85 mg/g olarak bulunmuştur.

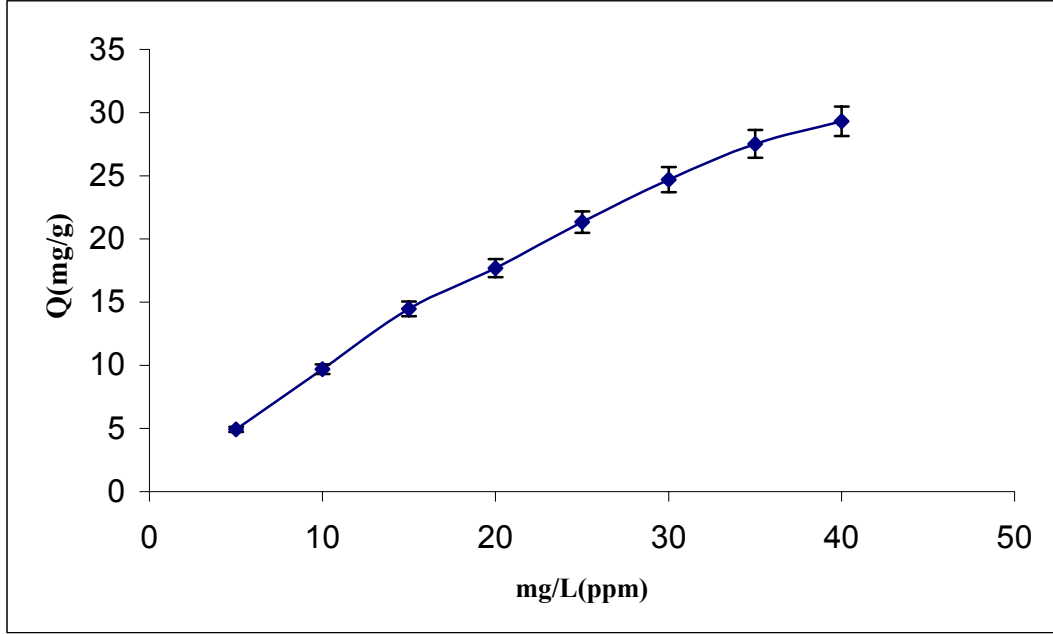


Şekil 3.22. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde Fe(III) adsorpsiyonuna zamanın etkisi:pH 4 :5.0 mg/L; T:25 °C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.7.3. Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 3.23’de Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerine adsorplanan Fe(III) iyonuna Fe(III) başlangıç derişiminin etkisi verilmiştir. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinin birim kütle başına adsorplanan Fe(III) miktarı, Fe(III) başlangıç derişiminin artması ile atmıştır. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerindeki aktif bağlanma boşluklarının doygunluğa ulaşması, Fe(III) iyon derişiminin 40 ppm değerine ulaşmasına kadar devam edilmiştir. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25°C’de, pH 4’de ve 60 dakikada 29.32 mg/g olarak bulunmuştur. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-

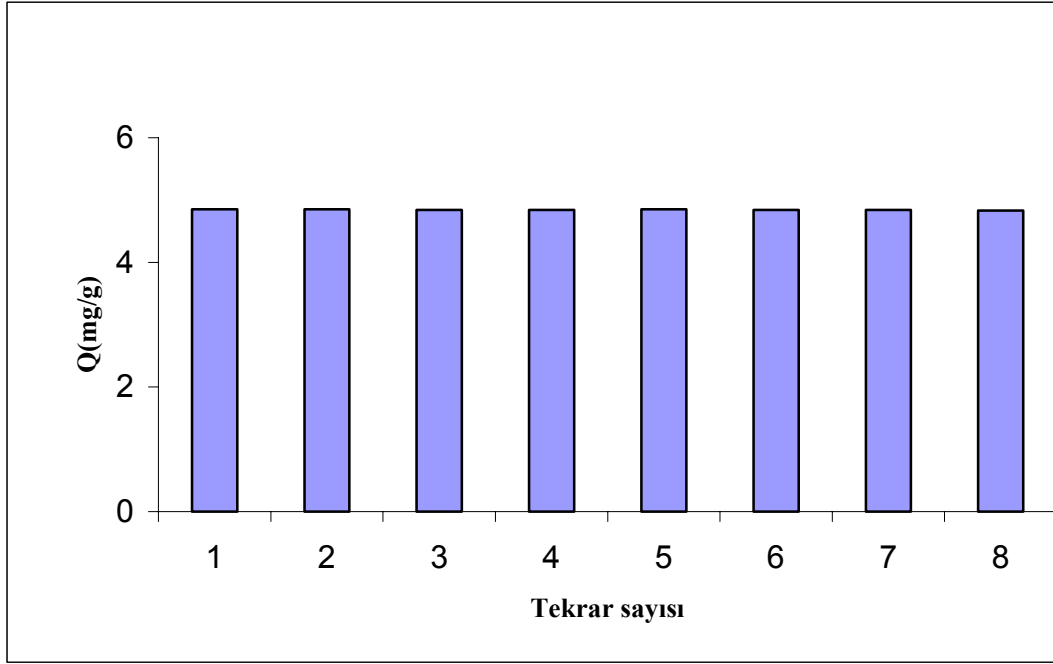
MAAP) mikrokürelere Fe(III) iyonunu bağlanması MAAP yapısındaki oksijen atomu üzerinden gerçekleşmektedir.



Şekil 3.23. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi: pH 4; 5.0 mg/L; T:25 °C Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.7.4. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Adsorplanan Fe(III) iyonları, 4 M HNO₃ çözeltisinin kullanılması ile oda sıcaklığında 3 saat boyunca 700 rpm hızında mağnetik karıştırıcıda karıştırılarak desorbe edilmiştir. Sulu fazda kalan Fe(III) derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere tekrar kullanılabilirliği, Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi için 8 kez aynı baskılanmış mikrokürülerin kullanılması ile belirlenmiştir. Sonuç olarak Şekil 3.24'de görüldüğü gibi Fe(III) baskılı mikrokürelere adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden tekrar tekrar kullanılabilmiştir.



Şekil 3.24. Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde tekrar kullanılabilirlik: pH 4 :5.0 mg/L; T:25 °C desorpsiyon ajanı olarak 4 M HNO₃ kullanılmıştır. Her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir.

3.8. Sentezlenen Katı Desteklerde Seçicilik Çalışmaları

Sentezlenen Fe(III) baskılanmış katı desteklerde seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış polimerlerde yapılmıştır. Fe(III), Al(III), Co(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Fe(III) baskılanmış polimerler maksimum adsorpsiyon sıcaklığında, pH 4'te ve denge adsorpsiyon süresine kadar çoklu karıştırıcıda karıştırılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşmasından sonra polimer karışımı mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek çözelti polimerden ayrılmış ve kalan çözeltildeki metal iyonu derişimi ICP-OES ile tayin edilmiştir. Seçicilikteki baskılama etkisi Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_d = \left(\frac{C_i - C_f}{C_f} \right) \times \left(\frac{V}{m} \right) \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte; K_d = Dağılma katsayısı, C_i = Başlangıç derişimi, C_f = Son derişim, V = Ekstraksiyonda kullanılan çözeltilerin hacmi ve m = Ekstraksiyonda kullanılan polimerin ağırlığıdır.

Farklı metal türleri içerisinde hedef iyonun seçici olarak baskılı polimerlere bağlanmasındaki seçicilik katsayısı Eşitlik 3.5 ile belirlenmiştir:

$$k = K_{\text{Baskılı metal iyonu}} / K_{\text{Karışım metal iyonu}} \quad (3.5)$$

Buradaki eşitlikte; k = Seçicilik katsayısı, $K_{\text{Baskılanan metal iyonu}}$ = Baskılanan metal iyonunun dağılım katsayısı, $K_{\text{Karışım metal iyonu}}$ = Karışım metal iyonunun dağılım katsayısı

Seçicilikte baskılamanın etkisini ortaya çıkarmak için, baskılı polimerlerle baskısız polimerlerin seçicilik katsayısının karşılaştırılması ile bağıl seçicilik katsayısı Eşitlik 3.6 kullanılarak bulunmuştur:

$$k' = k_{\text{Baskılanan kompozit}} / k_{\text{Baskılanan kompozit}} \quad (3.6)$$

Burada; k' = Bağıl seçicilik katsayısı, $k_{\text{Baskılı polimer}}$ = Baskılı polimerlerin seçicilik katsayısı, $k_{\text{Baskısız polimer}}$ = Baskısız polimerlerin seçicilik katsayısı

3.8.1. Nanokompozitlerde seçicilik

Nanokompozitlerin seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış nanokompozitlerin Fe(III), Al(III), Co(II), Zn(II), Cu(II) iyonlarına adsorpsiyonunun kesikli sistemde incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. 1 mg/L Fe(III)/Al(III), Fe(III)/Co(II), Fe(III)/Zn, Fe(III)/Cu(II) içeren 25 ml çözeltilere 25 mg Fe(III) baskılanmış nanokompozit eklenmiş ve pH 4'e ayarlanarak denge adsorpsiyon süresine kadar çoklu karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşmasından sonra nanokompozit karışımı mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek çözeltiler nanokompozitlerden ayrılmış ve kalan çözeltideki metal iyonu derişimi ICP-OES ile tayin edilmiştir. Çizelge 3.10'da Fe(III) iyonlarına bağıl olarak Al(III), Co(II), Zn(II), ve Cu(II) iyonlarının K_d , k

ve k' değerleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi Fe(III) baskılı nanokompozitler Fe(III) iyonlarını diğer iyonlardan daha iyi adsorplamaktadır. Fe(III) baskılı nanokompozitlerin Fe(III)' adsorplama kapasitesinin baskısız nanokompozitlere göre daha iyi olduğu görülmüştür. Kontrol rnekleri ile Fe(III) baskılanmış nanokompozitlerin K_d değerleri kıyaslandığında Fe(III) için artma gözlenirken, Al(III), Co(II), Zn(II), ve Cu(II) iyonlarının K_d değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bağıl seçicilik katsayısı, baskılanmış nanokompozitlerin tanıma bölgelerinin adsorpsiyon afinitesini göstermesinde kullanılır ve baskılanmamış nanokompozitler için k' değerinin 1'den büyük olması gerekir. Baskılanmış nanokompozitlerin bağıl seçicilik katsayısı Fe(III)/Al(III), Fe(III)/Co(II), Fe(III)/Zn(II) ve, Fe(III)/Cu(II) için sırasıyla 5.28, 15.8, 72.6 ve 11.4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar; Fe(III) iyonu baskılanmış nanokompozitlerde Fe(III) iyonunun Al(III), Co(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarına karşı sırasıyla 5.28,15.8, 72.6 ve 11.4 kat daha fazla seçici olduğu tespit edilmiştir.

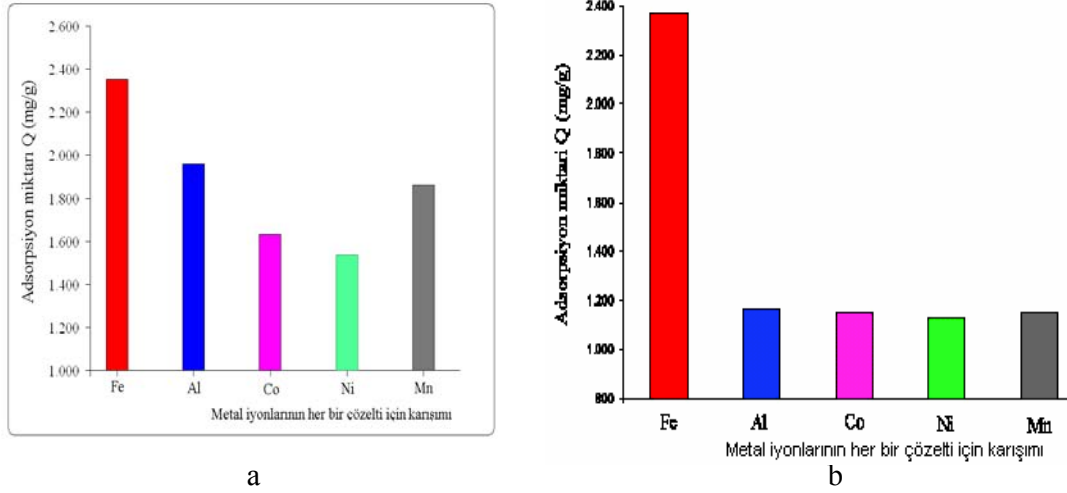
2003 yılında Zhang ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, ilk önce magnetit tabakaları içerisine hidrotermal reaksiyon yöntemiyle Na^+ iyonu yerleştirilmiştir. Daha sonra setil trimetil amonyum bromür (CTABr) inorganik katyonu yer değiştirme reaksiyonuyla Na^+ ile yer değiştirerek magnetit tabakaları arasında CTA^+ katyonu elde edilmiştir. Daha sonra bu CTA^+ ile 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoksisilan(AAPTS)'nin Cu^{+2} ile kompleksi olan $[Cu(AAPTS)]_2^{+2}$ yer değiştirerek magnetit tabakaları arasında Cu-AAPTS fonksiyonel magnetit elde edilmiş ve bu yapıdan asitli ortamda Cu^{+2} yı uzaklaştırılarak magnetit tabakaları arasında Cu^{+2} ye seçici yuvalar oluşturulmuştur. Elde ettikleri MIP- magnetit malzemedede Zn(II) ile seçicilik çalışması yapmışlar ve Cu(II) iyonlarına 2.4 kat daha seçici olduğunu bulmuşlardır [108].

Çizelge 3.10. Nanokompozitte Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması

Metal iyonu	Baskılanmış Nanokompozit		Baskılanmamış nanokompozit		
	Kd	k	Kd	k	k'
Fe(III)	53602	-	5913	-	-
Al(III)	17519	3.06	10234	0.58	5.28
Co(II)	18828	2.85	32236	0.18	15.8
Zn(II)	2109	25.4	16612	0.35	72.6
Cu(II)	10027	5.35	12498	0.47	11.4

3.8.2. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin seçicilik çalışmaları; Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III), Al(III), Co(II), Ni(II), Mn(II) iyonlarına adsorpsiyonunun kesikli sistemde incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. 5 mg/L Fe(III)/Al(III), Fe(III)/Co(II), Fe(III)/Ni(II), Fe(III)/Mn(II) içeren 25 ml çözeltiliye 50 mg Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri eklenmiş 20°C'de ve pH 4'e ayarlanarak denge adsorpsiyon süresine kadar çoklu karıştırıcıda karıştırılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşmasından sonra poli(NIPA-MAAP) partikülleri mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek çözelti poli(NIPA-MAAP) partiküllerinden ayrılmış ve kalan çözeltideki metal iyonu derişimi ICP-OES ile tayin edilmiştir. Şekil 3.25 (a) ve (b)'de Fe(III) iyonu baskılı polimerlerde Fe(III) iyonlarına bağlı olarak Al(III), Co(II), Ni(II), Mn(II) iyonlarının tek bir çözeltideki partiküllerinin seçicilik çalışması verilmiştir. Bu çalışmanın sonucuna bakılacak olunursa Şekil 3.25 (a)'da seçicilik çalışması her bir metal iyonu için yapılmış ve seçicilik sırası Fe(III)>Al(III)>Mn(II)>Co(II)>Ni(II) olarak bulunmuştur. Şekil 3.25 (b)'de ise her metal iyonu aynı çözeltide çalışılmış ve seçicilik sırasının Fe(III)>Al(III)>Mn(II)>Co(II)>Ni(II) şeklinde olduğu görülmüştür.



Şekil 3.25. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması: a) her bir metal iyonu için b) her metal iyonu aynı çözeltide

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış ve baskılanmamış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin seçicilik çalışmaları; Fe(III) iyonu baskılanmış ve baskılanmamış poli(NIPA-MAAP) partiküllere aynı yöntemle seçicilik çalışması yapılmıştır. Çizelge 3.11’de görüldüğü gibi; sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin bağlı seçicilik katsayısı Fe(III)/Ni(II), Fe(III)/Co(II), Fe(III)/Mn(II), Fe(III)/Zn(II), Fe(III)/Al(III) ve Fe(III)/Cu(II) için sırasıyla 83.4, 66.4, 62.5, 41.2, 16.3 ve 14.8 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre; Fe(III) iyonu baskılanmış polimerlerde Fe(III) iyonunun Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Al(III) ve Cu(II) iyonlarına karşı sırasıyla 83.4, 66.4, 62.5, 41.2, 16.3 ve 14.8 kat daha fazla seçici olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 3.11. Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) iyonlarına seçicilik çalışması

Metal iyonu	Baskılanmış polimer		Baskısız polimer		k'
	K_D	k	K_D	k	
Fe(III)	8003.4	-	956.9	-	-
Ni(II)	795.4	10.0	8180.6	0.12	83.4
Co(II)	940.1	8.5	7461.8	0.128	66.4
Mn(II)	1456.2	5.5	10863.6	0.088	62.5
Zn(II)	779.4	10.3	3810.3	0.25	41.2
Al(III)	1823.4	4.4	3506.4	0.27	16.3
Cu(II)	1127.6	7.1	1960.6	0.48	14.8

3.8.3. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde seçicilik çalışması

Mikrokürelerde seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış mikroküreler için Fe(III), Al(III), Co(II), Zn(II), ve Cu(II) iyonlarına adsorpsiyonunun kesikli sistemde incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. 5 mg/L Fe(III)/Al(III), Fe(III)/Co(II), Fe(III)/Zn, Fe(III)/Cu(II) içeren 25 ml çözeltiye 25 mg Fe(III) baskılanmış mikroküre eklenmiş ve pH 4'e ayarlanarak denge adsorpsiyon süresine kadar çoklu karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşmasından sonra mikroküre karışımı mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek çözelti mikrokürelerden ayrılmış ve kalan çözeltildeki metal iyonu derişimi Alev Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Çizelge 3.12'den de görüldü gibi; baskılanmış mikrokürelerin bağıl seçicilik katsayısı Fe(III)/Al(III) , Fe(III)/Co(II), Fe(III)/Zn(II), ve Fe(III)/Cu(II) için sırasıyla 35.4, 45.8, 93.6 ve 51.4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar; Fe(III) iyonu baskılanmış mikrokürelerde Fe(III) iyonunun Al(III) , Co(II), Zn(II), ve Cu(II) iyonlarına karşı sırasıyla 35.4, 45.8, 93.6 ve 51.4 kat daha fazla seçici olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 3.12. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerde seçicilik çalışması

Metal iyonu	<u>Fe(III) baskılanmış mikroküre</u>		<u>Fe(III)-baskılanmamış mikroküre</u>		
	<u>K_d</u>	<u>k</u>	<u>K_d</u>	<u>k</u>	<u>k'</u>
Fe(III)	67602	-	6913	-	-
Al(III)	2416.1	27.98	8750.6	0.79	35.4
Co(II)	8204.1	8.24	38405.6	0.18	45.8
Zn(II)	2063.5	32.76	19751.4	0.35	93.6
Cu(II)	2922.6	23.13	15375.5	0.45	51.4

3.9. Sentezlenen Baskılanmış Katı Desteklerin Adsorpsiyon İzotermeleri

Fe(III) iyonlarının adsorbentle etkileşimini karakterize etmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon izotermeleri denge halinde çözültideki iyonların derişimi ile katı faza adsorplanan iyonların miktarı arasındaki bağlantıyı tanımlar. Langmuir adsorpsiyon modeli moleküllerin belirli sayıda, her biri yalnızca tek molekül bağlayabilen bölgelere bağlandığını varsayar. Bu noktaların enerji bakımından da eşdeğer olduğu ve komşu bölgelerle adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder. Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır. Denge verilerinin eşitliğe uygulanmasıyla doğrusal bir grafik elde edilmesi, Langmuir modelinin bu sistemlere uygulanabileceğini göstermektedir. Eşitlik 3.7

$$C_{eq} / Q = 1 / (Q_{max} \times b) + C_{eq} / Q_{max} \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte; Q= adsorbente bağlanan Fe(III) miktarı (mg/g), C_{eq} = çözültideki denge Fe(III) derişimi (mg/ml), b= Langmuir sabiti (ml/mg) ve Q_{max} = adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir.

Freundlich izotermi adsorpsiyon dengesini tanımlayan eşitliklerdendir. Freundlich eşitliği adsorbentle metal adsorpsiyon enerjisinin komşu bağlanma bölgelerinin dolu olup olmadığına bağlı olarak değiştiğini varsayar. Deneysel Eşitlik 3.8’de verilmiştir.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

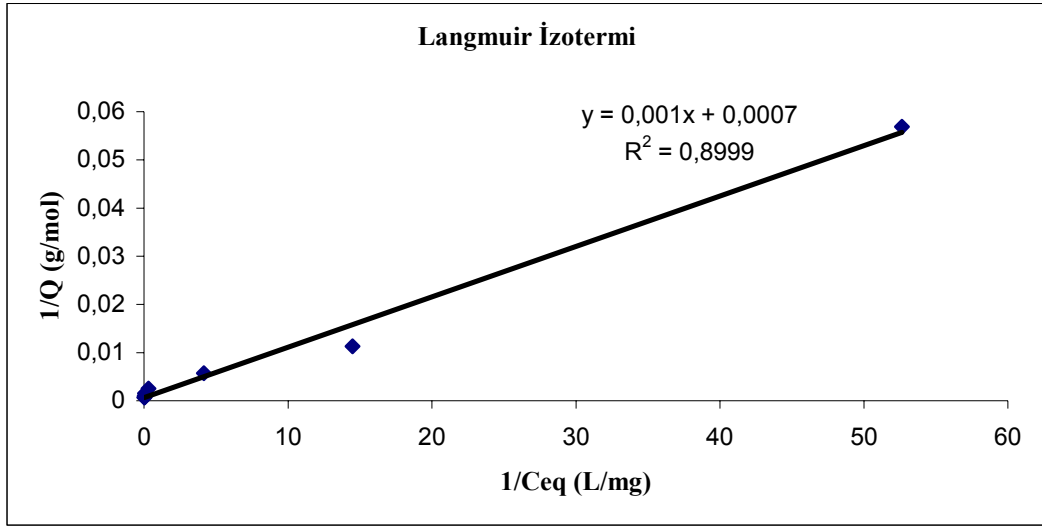
Bu eşitlikte; Q_e = adsorpsiyon miktarı (mg/g), C_e = çözültideki adsorbent derişimi (mg/ml) dir. K_f ve $1/n$ sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabitleridir. Bu eşitlik her iki tarafın logaritması alınarak daha kullanışlı hale getirilebilir. Eşitlik 3.9

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \times \ln C_e \quad (3.9)$$

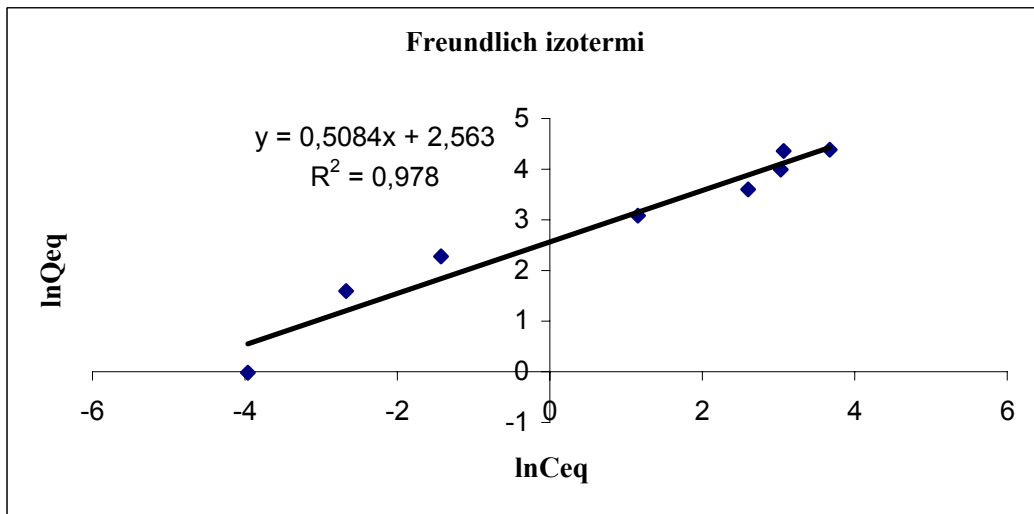
Deneysel verilerin Freundlich modeline uygunluğu da incelenmiştir. Bu amaçla $\ln C_{eq}$ ’nın $\ln Q_{eq}$ ’ye karşı grafiği çizilmiştir. Bu grafiğin doğrusal çıkması bu sistemlere Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanabilirliğini gösterir. Adsorpsiyon sabitleri kesim noktası ve eğimden hesaplanabilir. K_f ve n çeşitli çevresel faktörlere bağlı olarak değişen deneysel sabitlerdir.

3.9.1. Nanokompozit için adsorpsiyon izotermi

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{\max}) deneysel verilerden Fe(III) baskılanmış nanokompozit için 78.48 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi 79.3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir sabiti b ise 0.952 ml/mg olarak bulunmuş ve korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.8999 olarak hesaplanmıştır. Freundlich sabitleri ise (K_f), n, (R^2) teorik olarak sırasıyla 14.21, 0.4875, 0.978 şeklinde bulunmuştur. Şekil 3.26'da Langmuir ve Freundlich grafiği verilmiştir.



a

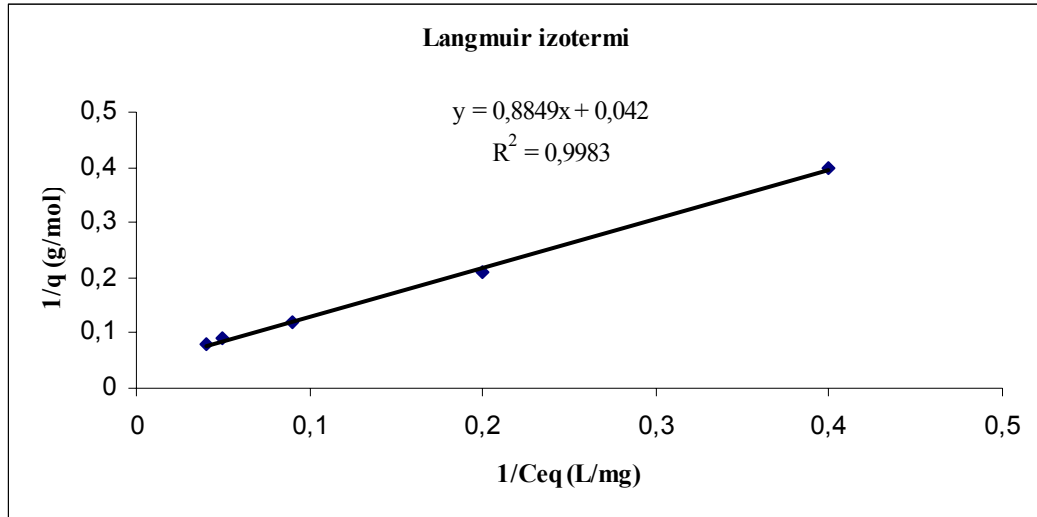


b

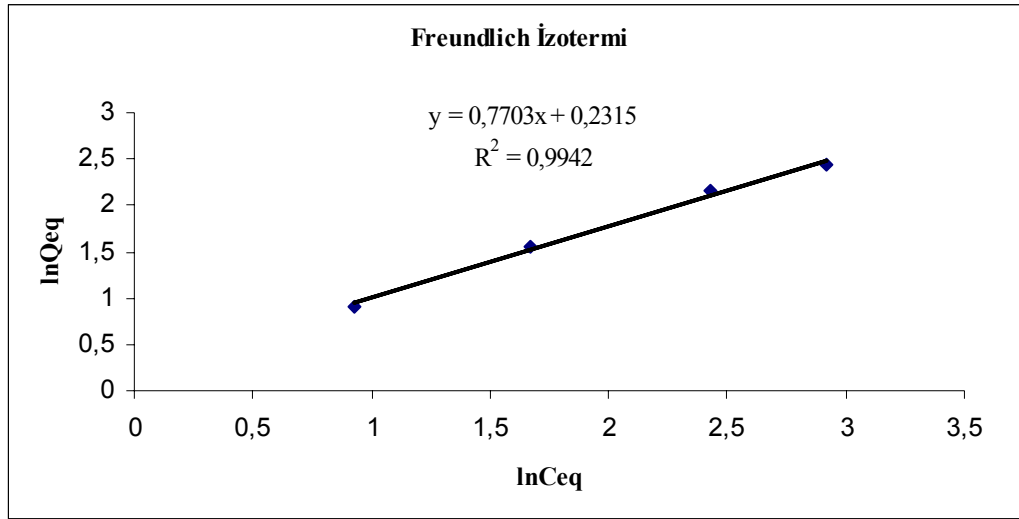
Şekil 3.26. Nanokompozit için a) Langmuir ve b) Freundlich grafiği

3.9.2. Fe(III) baskılanmış sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP) partikülleri için Freundlich ve Langmuir izotermi

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) deneysel verilerden Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri için 13.2 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi 14.23 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir sabiti, b, ise 0.048 ml/mg olarak bulunmuş ve korelasyon katsayısı (R^2) 0.9983 olarak hesaplanmıştır. Freundlich sabitleri ise (K_f , n, (R^2) teorik olarak sırasıyla 1.3, 0.7703, 0.9942 şeklinde bulunmuştur. Şekil 3.27'de Fe(III) baskılanmış sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP) partikülleri için Langmuir ve Freundlich grafiği verilmiştir.



a

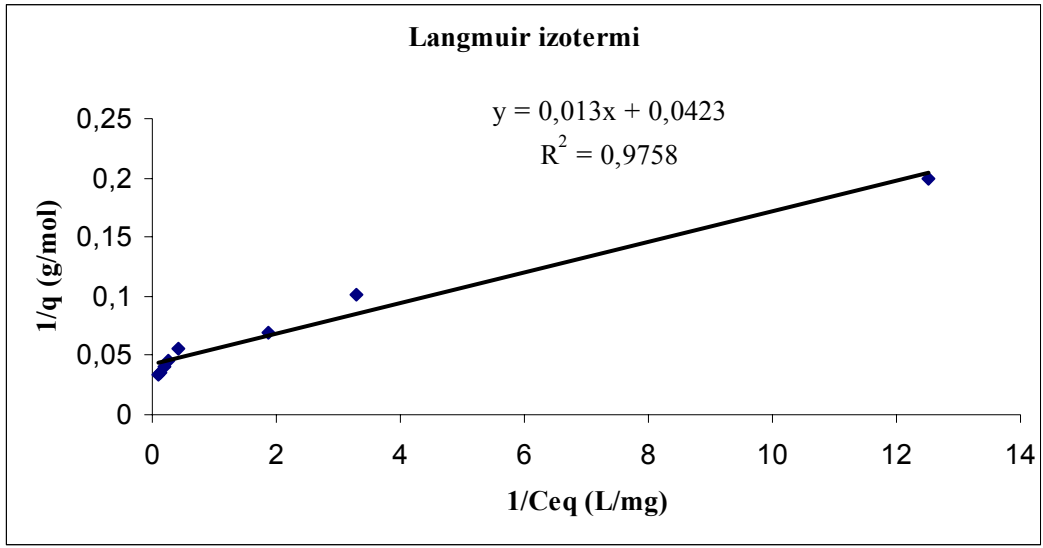


b

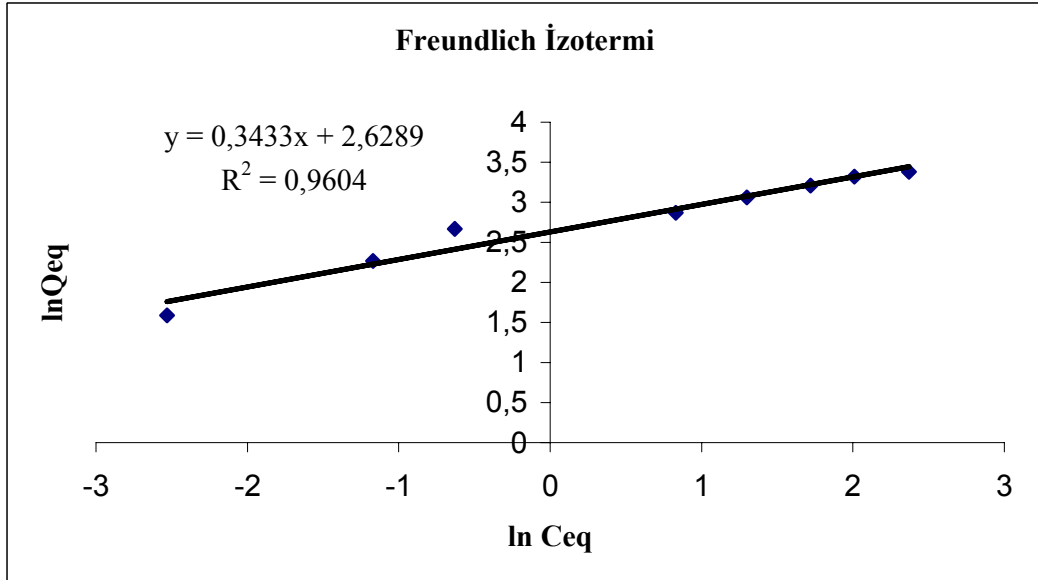
Şekil 3.27. Fe(III) baskılanmış sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP) partikülleri için a) Langmuir ve b) Freundlich grafiği

3.9.3. Fe(III) baskılanmış mikroküreler için Freundlich ve Langmuir izotermi

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) deneysel verilerden Fe(III) baskılanmış mikroküreler için 29.32 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi 28.7 mg/g hesaplanmış ve Langmuir sabiti b ise 3.3 ml/mg olarak, korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.9758 olarak bulunmuştur. Freundlich sabitleri ise (K_f), n, (R^2) teorik olarak sırasıyla 14.9, 0.3433, 0.9604 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre; korelasyon katsayıları Langmuir adsorpsiyon modelinin bu sisteme uygun olduğunu göstermiştir. Şekil 3.28'de Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikroküreler için Langmuir ve Freundlich grafiği verilmiştir. Çizelge 3.13'de sentezlenen baskılanmış bütün katı destekler için Langmuir ve Freundlich izotermi için hesaplanan değerler çizelge halinde verilmiştir.



a



b

Şekil 3.28. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikroküreler için a) Langmuir ve b) Freundlich grafiği

Çizelge 3.13. Sentezlenen baskılanmış katı destekler için Langmuir ve Freundlich izotermi için hesaplanan değerler

Polimer	Deneysel Q (mg/g)	Langmuir sabitleri			Freundlich Sabitleri		
		Q _{max} (mg/g)	b	R ²	K _f	n	R ²
Nanokompozit	78.48	74.23	0.952	0.8999	14.21	0.4875	0.978
poli(EDMA- MAAP)	29.32	28.7	3.3	0.9758	14.9	0.3433	0.9604
poli(NIPA- MAAP)	13.2	14.23	0.048	0.9983	1.3	0.7703	0.9942

3.10. Sentezlenen Katı Desteklerde Önderiştirme Çalışmaları

3.10.1. Alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile sulu çözülden Fe(III) iyonunun önderiştirme çalışmaları

3.10.1.1. Nanokompozit için önderiştirme çalışması

Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi için 1 ng/mL 100 mL Fe(III) çözeltisi (pH=4) 25 mg Fe(III) baskılı nanokompozitler ile 10 dakika muamele edilmiştir. Nanokompozitler santrifüjlenerek çözülden uzaklaştırılmıştır ve 0.1 M 10 mL HNO₃ çözeltisi ile 2 saat süresince karıştırılarak adsorpsiyon ortamından çekilmiştir. Desorpsiyon ortamındaki Fe(III) iyonlarının konsantrasyonu alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür. 10 katlık bir hacim önderiştirme yapılmıştır. Net önderiştirme faktörü 125 olarak bulunmuştur. Önderiştirme işlemi, 1250 katı önderiştirme gözlenmiştir.

Çizelge 3.14. Fe(III) baskılı nanokompozitlerde cihazın önderiştirme işlemi için analitik performansı

Parametreler	Fe(III) baskılanmış Nanokompozit
Kesinlik (R.S.D)	1.7%
Gözlenebilme sınırı (3s)	0.49 ng/mL
Lineer kalibrasyon aralığı	0.5-25.0 ng/mL
Regresyon aralığı (önderiştirme sonrası)	AA=0.004Fe+0.0005 ng/mL
Regresyon aralığı (önderiştirme öncesi)	AA=0.0032Fe + 0.0025 µg/mL
Zenginleştirme faktörü	0.004ng/mLx1000µg/mL/0.0032=1250

Böylece Fe(III) iyonları, 0.49 ng/mL gibi küçük bir konsantrasyonda bile tesbit edilebilmektedir. Önderiştirme işleminin karakteristik özellikleri Çizelge 3.14'de verilmiştir. Metodun doğruluğu standart sapmaya (R.S.D. n=7) bağlı olarak belirlenmiştir ve % 1.7 olarak bulunmuştur. Gölenebilme sınırı, kör veya köre yakın konsantrasyonda bir çözelti için standart sapmanın üç katı konsantrasyon eşdeğeridir, tesbit sınırı ise aynı çözelti için standart sapmanın on katı konsantrasyon eşdeğeridir. 100 mL'lık örnek hacmi için gözlenebilme ve tesbit sınırları 0.49 ng/mL ve 1.95 ng/mL Fe(III) olarak kaydedilmiştir. Önderiştirme işlemi 0.5-25 ng/mL konsantrasyon aralığında bir lineer kalibrasyon eğrisi göstermiştir. Önderiştirme işleminin öncesi ve sonrası kalibrasyon grafiğinin eğiminin oranı alınarak bulunan zenginleştirme faktörü 1250'dir.

Jaganathan ve ark. Elektrotermal AAS ile Fe(III) iyonuna önderiştirme çalışması yapmışlar ve gözlenebilme sınırını 0.4 ng/g olarak bulmuşlardır [125]. Soares ve ark. Elektrotermal AAS ile bakır, demir, alüminyum, kurşun ve kadmiyumun önderiştirme çalışmasını yapmışlar, lineer kalibrasyon aralığını 0.8-50 µg/L olarak rapor etmişlerdir [126]. Satake ve ark. FAAS ile Fe(III) iyonları

için önderiştirme çalışması yapmışlar, lineer kalibrasyon aralığını 0.5-20 µg/L olarak rapor etmişlerdir [127].

3.10.1.2. Sentezlenen sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri için önderiştirme çalışması

Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi için 1 ng/mL 100 mL Fe(III) çözeltisi (pH=4) 25 mg Fe(III) baskılı poli(NIPA-MAAP) partikülleri ile 80 dakika muamele edilmiştir. Fe(III) baskılı poli(NIPA-MAAP) partikülleri santrifüjlenerek çözeltiden uzaklaştırılmıştır ve 10 mL deiyonize su ile 4 °C'de 6 saat süresince karıştırılarak adsorpsiyon ortamından çekilmiştir. Desorpsiyon ortamındaki Fe(III) iyonlarının konsantrasyonu alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür. 10 katlık bir hacim önderiştirme yapılmıştır. Net önderiştirme faktörü 65.6 olarak bulunmuştur. Önderiştirme işleminde, 656 katı önderiştirme gözlenmiştir.

Çizelge 3.15. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinde cihazın önderiştirme işlemi için analitik performansı

Parametreler	Fe(III) baskılanmış sıcaklığa duyarlı poli(NIPA-MAAP) partikülü
Kesinlik (R.S.D)	2.1%
Gözlenebilme sınırı (3s)	2.26 ng/mL
Lineer kalibrasyon aralığı	0.5-20.0 ng/mL
Regresyon aralığı (önderiştirme sonrası)	AA=0.0021Fe +0.00005 ng/mL
Regresyon aralığı (önderiştirme öncesi)	AA=0.0032Fe + 0.0035 µg/mL
Zenginleştirme faktörü	0.0021ng/mLx1000µg/mL/0.0032=656

Böylece Fe(III) iyonları, 2.26 ng/mL gibi küçük bir konsantrasyonda bile tesbit edilebilmektedir. Önderiştirme işleminin karakteristik özellikleri Çizelge 3.15’de verilmiştir. Metodun doğruluğu standart sapmaya (R.S.D. n=7) bağlı olarak belirlenmiştir ve % 2.1 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı, kör veya köre yakın konsantrasyonda bir çözelti için standart sapmanın üç katı konsantrasyon eşdeğeridir, tesbit sınırı ise aynı çözelti için standart sapmanın on katı konsantrasyon eşdeğeridir. 100 mL’lık örnek hacmi için gözlenebilme ve tesbit sınırları 2.26 ng/mL ve 7.5 ng/mL Fe(III) olarak kaydedilmiştir. Önderiştirme işlemi 0.5-20.0 ng/mL konsantrasyon aralığında bir lineer kalibrasyon eğrisi göstermiştir. Önderiştirme işleminin öncesi ve sonrası kalibrasyon grafiğinin eğiminin oranı alınarak bulunan zenginleştirme faktörü 656’dir.

3.10.1.3. Sentezlenen Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikroküreler için önderiştirme çalışması

Fe(III) iyonlarının önderiştirilmesi için 1 ng/mL 100 mL Fe(III) çözeltisi (pH=4) 25 mg Fe(III) baskılı poli(NIPA-MAAP) partikülleri ile 60 dakika muamele edilmiştir. Fe(III) baskılı poli(NIPA-MAAP) partikülleri santrifüjlenerek çözülden uzaklaştırılmıştır ve 10 mL HNO₃ çözeltisi 3 saat süresince karıştırılarak adsorpsiyon ortamından çekilmiştir. Desorpsiyon ortamındaki Fe(III) iyonlarının konsantrasyonu alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür. 10 katlık bir hacim önderiştirme yapılmıştır. Net önderiştirme faktörü 40.6 olarak bulunmuştur. Önderiştirme işleminde, 406 katı önderiştirme gözlenmiştir.

Çizelge 3.16. Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinde cihazın önderiştirme için analitik performansı

Parametreler	Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikroküre
Kesinlik (R.S.D)	3.7%
Gözlenebilme sınırı (3s)	1.23 ng/mL
Lineer kalibrasyon aralığı	0.5-25.0 ng/mL
Regresyon aralığı (önderiştirme sonrası)	AA=0.0013Fe -0.0001 ng/mL
Regresyon aralığı (önderiştirme öncesi)	AA=0.0032Fe + 0.0035 µg/mL
Zenginleştirme faktörü	0.0013ng/mLx1000µg/mL/0.0032=406

Böylece Fe(III) iyonları, 1.23 ng/mL gibi küçük bir konsantrasyonda bile tesbit edilebilmektedir. Önderiştirme işleminin karakteristik özellikleri Çizelge 3.16’da verilmiştir. Metodun doğruluğu standart sapmaya (R.S.D. n=7) bağlı olarak belirlenmiştir ve % 3.7 olarak bulunmuştur. Gölenebilme sınırı, kör veya köre yakın konsantrasyonda bir çözelti için standart sapmanın üç katı konsantrasyon eşdeğeridir, tesbit sınırı ise aynı çözelti için standart sapmanın on katı konsantrasyon eşdeğeridir. 100 mL’lık örnek hacmi için gözlenebilme ve tesbit sınırları 1.23 ng/mL ve 3.92 ng/mL Fe(III) olarak kaydedilmiştir. Önderiştirme işlemi 0.5-25.0 ng/mL konsantrasyon aralığında bir lineer kalibrasyon eğrisi göstermiştir. Önderiştirme işleminin öncesi ve sonrası kalibrasyon grafiğinin eğiminin oranı alınarak bulunan zenginleştirme faktörü 406’dir.

4. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Fe(III)'e seçici iyon baskılanmış polimer (MIP) sentezlenmesi ve hazırlanan MIP'lerin katı-faz ekstraksiyonunda kullanılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda ilk basamakta metakroilamido antipirin (MAAP) monomerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada metakroil amidoantipirin (MAAP)₂-Fe(III) kompleks monomeri sentezlenmiştir. Üçüncü aşamada bu kompleks monomer kullanılarak Fe(III)'e seçici baskılanmış polimer (MIP) organokil nanokompozit sentezi, sıcaklığa duyarlı Fe(III)'e seçici baskılanmış polimer partiküller ve dispersiyon polimerizasyon yöntemiyle Fe(III)'e seçici baskılanmış mikroküreler sentezlenmiştir.

MAAP monomerinin karakterizasyonu için FTIR ve ¹H-NMR spektrumları alınarak karakteristik pikler ortaya konulmuştur. Ayrıca metakroilamido antipirin (MAAP)₂-Fe(III) kompleks monomerinin karakterizasyonu amacıyla alınan FTIR spektrumunda; 472 ve 647 cm⁻¹ pikleri Fe-O piki, 768 cm⁻¹ piki monosubstitüye benzen halkasına ait olan pik ve 1642 cm⁻¹ deki karbonil piki 1617 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. 1730 cm⁻¹ siklik keton pozisyonundaki karbonil piki 1672 cm⁻¹'de görülmektedir. Bu pikler; C=O'daki oksijen atomunun Fe(III) iyonu ile koordinasyona girdiğini ve Fe(III) iyonu ile MAAP yapısındaki (C=O)'daki oksijen atomu arasında bir etkileşimin olduğunu ortaya koymuştur. FTIR'daki önemli bir değişiklik de C=O'daki karbonil piki üzerindeki değişikliktir. 3553 cm⁻¹'deki keskin ν(OH) piki H₂O moleküllerinin Fe (III) iyonu ile boş koordinasyon kürelerine girdiğini göstermiştir.

Simektit, organosimektit ve Fe(III) baskılanmış polimer nanokompozit FTIR, x-ışınları difraktometre ölçümleri (XRD), elementel analiz, yüzey alanı ölçümü ve şişme testine tabi tutularak karakterize edilmiştir.

Simektit, Organo-simektit, baskılama öncesi nanokompozit ve baskılanmış nanokompozitin karakterizasyonu için FT-IR (KBr, cm⁻¹) spektrumları alınarak karakteristik pikler ortaya konulmuştur.; 529, 796, 920, 1042, 1642, 3430 ve 3626 cm⁻¹ pikler simektite ait olan karakteristik pikler olup 1475, 2855, 2929, 3260 cm⁻¹'deki yeni ortaya çıkan pikler ise organosimektite ait olan piklerdir. Baskılama öncesi ve sonrası alınan FTIR spektrumları karşılaştırıldığında ise en önemli fark

nanokompozitdeki 700 ve 475 cm^{-1} 'deki pikler MAAP ile Fe(III) iyonunun simektit tabakaları arasındaki kompleksinden dolayı oluşmuştur. Bu pikler baskılama işleminden sonra görülmemiştir.

Bununla beraber nanokompozitlerin X-Işınları difraktometre (XRD) ölçümleri, alınmış temel haldeki saf simektit arasındaki $d_{(001)}15.07 \text{ \AA}$ değerindeki açıklık kuartamin modifiye edilmiş organosimektitte $d_{(001)}17.49 \text{ \AA}$ değerine çıkması simektit tabakaları arasındaki Na^+ iyonu ile iki halkalı C-17 karbon halkasına sahip kuartamin [dimetil(dihidrojenat tallow) amonyum bromür] iyonunun yer değiştirdiğini göstermiştir. Ayrıca baskılama öncesinde nanokompozitdeki açılım artarak $d_{(001)}34.09 \text{ \AA}$ değerine çıkmıştır. Baskılama sonrasında nanokompozitin arasındaki açılım $d_{(001)} 28.57 \text{ \AA}$ değerine düşmüştür.

XRD spektrumlarından yararlanılarak nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası partikül boyutları hesaplanmış ve baskılama öncesi nanokompozitin ortalama partikül boyutu 22.05 nm ve baskılama sonrası ortalama partikül boyutu 21.83 nm olarak bulunmuştur.

Fe(III) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozit yapısındaki karbon, hidrojen ve azot miktarlarının belirlenmesi için elementel analiz çalışması yapılmıştır. Baskılama öncesinde C, H, ve N'un yüzdeleri baskılama sonrasıyla karşılaştırıldığında bir artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, yüzey alanı ölçümüne tabi tutulmuştur ve yüzey alanı baskılama öncesi $74.32 \text{ m}^2/\text{g}$ ve baskılama sonrası $132.50 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

Fe(III) baskılanmış nanokompozitlerin şişme oranı, deiyonize su kullanılarak belirlenmiştir. Nanokompozitin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları % 60 ve % 65 olarak bulunmuştur.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin karakterizasyonu için FTIR, elementel analiz, yüzey alanı ölçümleri, şişme testi ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) çalışmaları yapılmıştır.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin baskılama öncesi ve baskılama sonrası FT-IR (KBr , cm^{-1}) spektrumları alınarak karakteristik pikler ortaya konulmuştur. Baskılama işlemiyle oluşan Fe(III) iyonlarının yapıdan uzaklaştırıldığı için 538 cm^{-1} 'deki Fe-O piki baskılama sonrasında görülmemiştir.

Sentezlenen poli(NIPA-MAAP) partikülleri için Fe(III) baskılama öncesi ve baskılama sonrasında yüzde karbon, hidrojen, azot miktarının belirlenmesi için, elemental analiz kullanılmıştır. Elemental analiz sonuçlarına göre: baskılama öncesine göre; baskılama sonrasında C, N, O yüzde oranlarında bir artış gözlenmiştir. Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin spesifik yüzey alanı $39.45 \text{ m}^2/\text{g}$ iken baskılama işlemi sonrası $11.43 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin şişme oranları 425% ve baskılama öncesinde 350% olarak hesaplanmıştır.

Poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin yüzey morfolojisi ve iç yapısını karakterize etmek için baskılama öncesi ve baskılama sonrasında TEM fotoğrafları 4300 Kw ve 500 nm'de çekilmiştir. TEM sonuçlarına göre; baskılama öncesinde herhangi bir boşluk görünmez iken baskılama sonrasında Fe(III) iyonlarına ait boşlukların yaklaşık olarak aynı boyutta ve aynı uzaklıklarda meydana geldiği görülmüştür.

Fe(III) baskılı mikrokürelerinin karakterizasyonunda FTIR, yüzey morfolojisi SEM fotoğrafları, yüzey alanı ölçümleri, şişme testi ve elemental analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Fe(III) baskılı mikrokürelerinin FTIR spektrumunda 524 cm^{-1} Fe-O piki, baskılama sonrasında kaybolması demir iyonlarının polimerik yapıdan uzaklaştığını göstermiştir

Mikrokürelerin yüzey morfolojisi ve kesit yapıları SEM tekniği kullanılarak incelenmiştir. Süspansiyon polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerik yapılar küresel forma ve düzgün yapıya sahiptir. Polimerik yapının iç kısmının incelenebilmesi için SEM görüntüleri mikroküre kırılarak alınmıştır.

Mikrokürelerin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları, baskılama öncesinde %47, baskılama sonrasında %58 olarak bulunmuştur. Alınan yüzey alanı sonuçları ise; baskılama öncesi $1181.45 \text{ m}^2/\text{g}$ iken baskılama sonrası $437.94 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

Sentezlenen mikroküreler için Fe(III) baskılama öncesi ve sonrasında karbon, hidrojen, azot miktarının belirlenmesi için, elemental analiz cihazı kullanılmıştır. Baskılama sonrasındaki C, H, N'nin yüzde oranlarındaki artış:

Fe(III) iyonlarının yapıdan uzaklaştığını ve Fe(III) seçici yuvaların oluştuğunu göstermiştir.

Sentezlenen polimerlerde adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında; Fe(III) baskılı nanokompozitlere Fe(III) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi incelenmiştir. Fe(III) adsorpsiyon deneyinde ortamın pH'2-5 aralığında değiştirilmiştir. Fe(III) baskılı nanokompozitler asidik koşullar olan pH'2-3'lerde düşük adsorpsiyon, fakat pH 4'de yüksek adsorpsiyon değerleri göstermiştir.

Baskılanmış nanokompozitlere Fe(III) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında ve pH 4'de farklı süreler tutularak (0-35 dakika) baskılanmış nanokompozitlerle Fe(III) çözeltisi ile muamele edilmiştir. 10 dakika gibi kısa bir sürede doygunluk değerine ulaştığı gözlenmiştir.

Fe(III) başlangıç derişiminin Fe(III) baskılanmış nanokompozitlere adsorpsiyonunun etkisi incelenmiş ve nanokompozitin birim kütlesi başına adsorplanan Fe(III) miktarı, 25 °C, pH 4'de ve 15 dakikada 78.48 mg/g olarak bulunmuştur.

Fe(III) baskılanmış nanokompozitlerin tekrar kullanılabilirliği, Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon işleminin 7 kez aynı baskılanmış nanokompozitlerin kullanılması ile belirlenmiştir.

Nanokompozitlerin seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış nanokompozitlerin Fe(III), Al(III), Co(II), Zn(II), Cu(II) iyonlarına adsorpsiyonunun kesikli sistemde incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Fe(III) iyonu baskılanmış nanokompozitlerde Fe(III) iyonunun Al(III), Co(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarına karşı sırasıyla 5.28,15.8, 72.6 ve 11.4 kat daha fazla seçici olduğu tespit edilmiştir.

Baskılanmış nanokompozit için Freundlich ve Langmuir izoterm değerleri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) deneysel verilerden Fe(III) baskılanmış nanokompozit için 78.48 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi 79.3 mg/g hesaplanmıştır.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerine sıcaklığa bağlı olarak maksimum Fe(III) adsorpsiyon miktarını bulmak için; 4°C-50°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda Fe(III) çözeltisi ile polimer karıştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 20°C'de pH'4 de 2.0635 mg/g olarak bulunmuştur.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için çalışmalar yapılmış ve adsorpsiyonunun 30 dakikada gerçekleştiği ve 45 dakika gibi bir sürede doygunluğa ulaştığı bulunmuştur.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20 °C, pH 4'de ve 45 dakikada 13.29 mg/g olarak bulunmuştur.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin Fe(III) desorpsiyon denge zamanını bulmak için; 4°C'de 5 ppm'lik Fe(III) çözeltisi pH 4'de farklı süreler tutularak (0-360 dakika) sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri ile muamele edilmiştir.

Desorpsiyon miktarı 300 dakikada 0.413 mg/g değerine kadar düşmüştür.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin tekrar kullanılabilirliği Fe(III) baskılanmış partiküllerin kullanılması ile belirlenmiştir.

Sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış ve baskılanmamış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin seçicilik çalışmaları; sıcaklığa duyarlı Fe(III) baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partiküllerinin bağlı seçicilik katsayısı Fe(III) iyonu baskılanmış polimerlerde Fe(III) iyonunun Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Al(III) ve Cu(II) iyonlarına karşı sırasıyla 83.4, 66.4, 62.5, 41.2, 16.3 ve 14.8 kat daha fazla seçici olduğu hesaplanmıştır.

Fe(III) Baskılanmış poli(NIPA-MAAP) partikülleri için Freundlich ve Langmuir izotermide çalışılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) deneysel verilerden Fe(III) baskılanmış Poli(NIPA-MAAP) partikülleri için 13.2 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi 14.23 mg/g hesaplanmıştır.

Fe(III) baskılı poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) adsorpsiyonuna pH'nin etkisi incelenmiş ve Fe(III) iyonlarını bağlama kapasitesi pH 4'de 25 °C'de 4.92 mg/g olarak bulunmuştur.

Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelere Fe(III) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için de çalışmalar yapılmış ve Fe(III) adsorpsiyonu 60 dakika gibi bir sürede doygunluğa ulaşmıştır. Fe(III)

baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerine adsorplanan Fe(III) iyonuna Fe(III) başlangıç derişiminin etkisinde incelenmiş ve Fe(III) baskılanmış poli(EDMA-MAAP) mikrokürelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 29.32 mg/g olarak bulunmuştur.

Fe(III) adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri 8 kez aynı baskılanmış mikrokürülerin kullanılması ile belirlenmiştir. Sonuç olarak; Fe(III) baskılı mikroküreler adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden tekrar tekrar kullanılabilmiştir.

Mikrokürelerde seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış mikroküreler için Fe(III), Al(III), Co(II), Zn(II), ve Cu(II) iyonlarına adsorpsiyonunun kesikli sistemde incelenmesi ile gerçekleştirilmiş ve 35.4, 45.8, 93.6 ve 51.4 kat daha fazla baskılanmamış mikrokürelerle karşılaştırıldığında seçici olduğu anlaşılmıştır.

Baskılanmış mikroküreler için Freundlich ve Langmuir izotermeleri teorik olarak çalışılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) deneysel verilerden Fe(III) baskılanmış mikrokürelerin için 29.32 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi 28.7 mg/g hesaplanmıştır.

Sentezlenen polimerlerde önderiştirme çalışmaları yapılmış ve önderiştirme işlemi ile, Fe(III) için sıcaklığa duyarlı polimerlerde 656 kat bir önderiştirme faktörü gözlenmiştir. Nanokompozit ve mikrokürelerde ise sırasıyla 1250 ve 406 kat bir önderiştirme faktörü gözlenmiştir. Böylece atomik adsorpsiyon sistemi ile Fe(III) iyonları için tayin sınırı sırasıyla sıcaklığa hassas partiküllerde, nanokompozit ve mikroküreler için 2.26, 0.49 ve 1.23 ng/mL olarak bulunmuştur.

Çalışmamızda, Fe(III) iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasını ve seçici önderiştirilmesini amaçladık. Bu amaçla çalışmamızda iyon baskılama yöntemini kullandık. Sonuç olarak; Fe(III) baskılanmış katı desteklerin geniş yüzey alanı ve yüksek porozitesi Fe(III) iyonlarının aktif bölgelere daha kolay yerleşmesini sağlamaktadır. İyon baskılama yöntemi, Fe(III) baskılanmış katı desteklerin adsorpsiyon kapasitesini ve hızının artışına sebep olmaktadır. Bu avantaj, iyon baskılama yönteminin Fe(III) iyonlarının uzaklaştırılmasında ve seçici önderiştirilmesinde de kullanılabilecek yararlı bir katı faz ekstraksiyon tekniği olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Martin, R.B. (1986), "The chemistry of aluminum as related to biology and medicine," *Clin. Chem.*, **32**, 1797-1806.
- [2] Crichton, R.R., (1991), "Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism,"
Ellis Horwood Limited, UK
- [3] Arena, J.M. (1970), "Poisoning, Thomas Springfield," *Illinois*
- [4] Petrat, F., Weisheit, D., Lensen, M., Groot, H.D., Sustmann, R ve Rauen U., (2002), "Selective determination of mitochondrial chelatable iron in viable cells with a new fluorescent sensor," *Biochem. J.* **362**, 137-147.
- [5] Kontoghiorges, G. J., Pattichi, K., Hadjigavriel, M. ve Kolnagou, A., (2000), "Transfusional iron overload and chelation therapy with deferoxamine and deferiprone;" (L1) *Transfus. Sci.* **23**, 211-223
- [6] Özkara, S., (2004), "İnsan plazmasından demir uzaklaştırılması için baskılanmış iyon seçici monolitik kolonlar" Doktora Tezi., Hacettepe Üniversitesi
- [7] Feng, M., Does, L. V. D., Bantjees, A., (1994) "Iron(III) chelating resins. VI. Stability constants of iron(III)-ligand complexes on insoluble polymeric matrices," *Journal of Applied polymer Science.*, **56**, 1231-1237.
- [8] Shea, K. I., Dougherty, T. K. (1986), "Molecular Recognition on Synthetic Amorphous Surfaces. The Influence of Functional Group Positioning on the Effectiveness of Molecular Recognition," *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1091.

- [9] Wulff, G., Poll, H.G. (1987), "Influence of the Structure of the Binding Sites on the Selectivity for Racemic Resolution." *Makromol. Chem.*, **188**, 741.
- [10] Sellergren P. ve Shea, K.J. (1994), "Enantioselective ester hydrolysis catalyzed by imprinted polymers" *Tetrahedron: Asymmetry*, **5**, 1403-1406.
- [11] Mosbach, K., Ramström, O. (1996), "The emerging techniqu of molecular imprinting and its future impact on biotechnology" *Bio/Technology*, **14**, 163-170..
- [12] Andersson, H.S., Koch-Schmidt, A.C., Ohlson, S., Mosbach, K. (1996), "Study of the nature of recognition in molecularly imprinted polymers," *J. Mol. Recogn.* **9**,(5-6) 675-682.
- [13] Kempe, M. ve Mosbach, K. (1995), "Molecular imprinting used for chiral separations," *Journal of Chromatography A*, **694**, (1), 3-13.
- [14] Kempe, M. (1996), "Antibody-Mimicking polymers as chiral stationary phases in HPLC," *Anal. Chem.*, **68**, (11), 1948-1953.
- [15] Vlatakis, G., Andersson, L.I., Muller R. ve Mosbach, K. (1993), "Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting," *Nature*. **361**, 645-647.
- [16] Ramström, O., Ye, L., Mosbach, K. (1996), "Artificial antibodies to corticosteroids prepared by molecular imprinting, *Chem. Biol.* **3** (6), 471-477.
- [17] Haupt, K., Dzgoev, A., Mosbach, K. (1998), "Assay system for the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a molecularly imprinted polymer as an artificial recognition element," *Anal. Chem.*, **70** (3), 628-631.
- [18] Shi, H., Tsai, W., Garrison, M.D., Ferrari, S., Ratner, B.D. (1999), "Template-imprinted nanostructured surfaces for protein recognition," *Nature* **398**, 593-597.

- [19] Biju, V.M., Gladis J.M., Prasado Rao, T., (2003), "Ion imprinted polymer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical application," *Analytica Chimica Acta*, **478**, 43-51.
- [20] Garcia, R., Pinel, C., Madic, C., Lemaire, M., (1998), "Ionic imprinting effect in gadolinium/lanthanum separation," *Tetrahedron letters*, **39(47)** 8651-8654.
- [21] Kiaro, A., Kelley, G.M., Murray, G.M., (2001), "Molecular imprinted ionic permeable membrane for uranyl ion," *Chemical communications.*, **14**, 1282-1283.
- [22] Daniel, S., Gladis, J.M., Prasado Rao, T., (2003), "Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application," *Analytica Chimica Acta.*, **488**, 173-182.
- [23] Kuchen, W. ve Schram, J., (1988), "Metal-ion selective exchange resins by matrix imprint with methacrylates," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1695-1697.
- [24] Birlik, E., Esöz, A., Denizli A., Say R., (2006), "Preconcentration of using double-imprinted polymer via solid phase extraction," *Analytica Chimica Acta .*, **565**, 145-151.
- [25] Zeng, X. F., Murray, G. M., (1996), "Synthesis and characterization of site-selective ion-exchange resins templated for lead(II)," *Separation science and technology*, **31 (17)**, 2403-2418.

- [26] Ersöz, A., Say, R., Denizli, A., (2004), "Ni(II) ion-imprinted solid phase extraction and preconcentration in aqueous," *Analytica Chimica Acta*, **502** (1), 91-97.
- [27] Chen, H., Olmstead M. M., Albright, R. L., Devenyi, J., Fish R: H., (1997), "Metal-ion-templated polymers: synthesis and structure of N-(4-vinylbenzyl)-1,4,7-triazacyclononane zinc(II) complexes, their copolymerization with divinylbenzene, and metal-ion selectivity studies of the demetalated resins-evidence for a sandwich complex in the polymer matrix," *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.*, **36**, 642-645.
- [28] Ohga, K., Kurauchi, Y., Yanase H., (1987), "Adsorption of Cu⁺² or Hg⁺² ion on resins prepared by cross linking. Metals-Complexed Chitosan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 444-446.
- [29] Harkins, D.A., Schweitzer, G.K., (1991), "Preparation of site-selective ion-exchange resins," *Sep. Sci. Tech.*, **26**(3), 345-354.
- [30] Metilda, P., Mary Gladis, J., Prasada Rao, T., (2004), "Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials," *Analytica Chimica Acta*, **512**, 63-73
- [31] Büyüktiryaki, S., Say, R., Denizli, A., Ersöz A., (2007), "Mimicking receptor for methylmercury preconcentration based on ion-imprinting." *Talanta*, **72**, 691-698.
- [32] Yavuz, H., Andaç, M., Uzun, L., Say, R., Denizli, A., (2006), "Molecular recognition based iron removal from human plasma with imprinted membranes," *The International Journal of artificial organs*, **29**, 900-911.

- [33] Saatçılar, Ö., Şatiroğlu, N., Say, R., Bektaş, S., Denizli, A., (2006),
“Binding Behavior of Fe⁺³ ions on İon-imprinted polymeric beads for analytical application,” *Journal of applied polymer science*, **101**, 3520-3528.
- [34] Crichton R.R. ve Ward R.J. (1992), “Iron metabolism new perspectives in view,” *Biochemistry*, **31**, 11255-11264.
- [35] Scrimshaw N.S. (1991), “Iron deficiency,” *Sci. Am.*, **265**, (4), 46-52
- [36] Baker N.A. ve Lindley P.F. (1992), “New perspectives on structure and function of transferrins,” *J. Inorg. Biochem.*, **47**(3-4), 147-160.
- [37] Ferrali, M., Donati, D., Bambagioni, S., Fontani, M., Giorgi, G. ve Pietrangelo, A. (2001), “3-hydroxy-(4H)-benzopyran-4-ones as potential iron chelating agents in vivo, *Bioorganic&Medicinal Chemistry*,” **9**, 3041-3047.
- [38] Theil E.C. (1987), “Ferritin: structure, gene regulation, and cellular function in animals, plants, and microorganisms,” *Annu. Rev. Biochem.*, **56**, 289-315.
- [39] Oliveri, N.F., Brittenham, G. (1997), “Iron chelating therapy and the treatment of thalassaemia,” *Blood*, **89**, 739-761.
- [40] Resenqvist M, Hultcrantz, R. (1989), “Prevalance of a haemochromatosis among men with clinically significant bradyarrhythmias;” *European Heart J.*, **10**, 473-478.
- [41] Olynyk, J.K., Bacon, B.R. (1994), “Hereditary hemochromatosis. Detecting and correcting iron overload, *Postgrad Med.*,” **96**, 151.
- [42] Adams, P.C., Deugnier, Y., Moirand, R., Brissot, P. (1997), “The relationship between iron overload, clinical symptoms, *Hepatology*,” **25**, 162-166.
- [43] Adams, P.C., Valberg, L.S., (1996), “Evolving expression of hereditary hemochromatosis” *Semin Liver Dis.*, **16**, 47-54.

- [44] Niederau, C., Fischer, R., Purschel, A., Stremmel, W., Haussinger, D., Stromeyer, G., (1996), "Long-term survival in patients with hereditary hemochromatosis," *Gastroenterology*, **110**, 1107-1119.
- [45] Rao, T.P., Daniel, S., ve Gladis, J.M.,(2004), "Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (II-SPE)," *Trends in Analytical Chemistry* **23**, 28-35.
- [46] Huck, C.W., ve Bonn, G.K., (2000), "Recent development in polymer- based sorbents for Solid- phase extraction," *Journal of Chromatography A*, **885** 51-72.
- [47] Pool, C. F., (2003), "New trends in solid- phase extraction," *Trends in Analytical Chemistry*, **22(6)**, 362-373.
- [48] Shamsipur, M., Shokrollahi, A., Sharghi, H. ve Eskandari, M.M., (2005), "Solid-phase extraction and determination of sub-ppb levels of hazardous Hg^{+2} ions," *Journal of hazardous materials B*, **117**,129-133.
- [49] Sanchez, D.M., Martin, J., Munuera, M.L., (2000), "Preconcentration speciation method for mercury compounds in water samples using solid phase extraction followed by reserve phase high performance liquid chromatography," *Talanta*, 52, 671-679.
- [50] Soliman, E. M., Saleh, M.B., Ahmed, S.A., (2004), "New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases," *Analytica chimica acta*, **523**, 133-140.

- [51] Bae, S. Y., Southard, G. L., Murray, G.M., (1999), "Molecularly imprinted ion exchange resin for purification and determination of UO_2^{2+} by spectrophotometry and plasma spectrometry," *Analytica chimica acta*, **397**, 173-181.
- [52] Pohl, P., Prusisz, B., (2004), "Pre-concentration of Cd, Co, Cu, Ni and Zn using different off-line ion exchange procedures followed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection," *Analytica chimica acta*, **502**, 83-90.
- [53] Maheswari, M .A ve Subramanian, M.S., (2004), "Selective enrichment of U(VI), Th(IV) and La (III) from high acidic streams using a new chelating ion-exchange polymeric matrix," *Talanta*, **64 (1)**, 202-209.
- [54] Swain, K., Raje, N., Kayasth, S., (2000), "Preconcentration and determination of mercury in high arsenic," *Analytica chimica acta*, **405**, 297-301.
- [55] Gou, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S. ve Tian, M., (2004), "Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-funtionalized XAD-2 and their determination by flame atomic adsorption spectrometry," *Analytica chimica acta*, **504**, 319-324.
- [56] Chang, X., Yang, X., Wei, X. Ve Wu, K., (2001), "Efficiency and machanism of new poly(acryl-phenylamidrazonophenylhydrazide) chelating fiber foradsorbing trace Ga, In, Bi, V, Ti from solution," *Analytica chimica acta*, **450**, 231-238.

- [57] Masque, N., Marce, R.M., Borrul, E., (2002), "Molecularly imprinted polymers: New tailor-made materials for selective solid-phase extraction," *Trend in Analytical Chemistry*, **20(9)**, 477-486.
- [58] Sellergen, B., (1999), "Polymer-and template-related factors influencing the efficiency in molecularly imprinted solid-phase extraction," *Trend in Analytical Chemistry*, **18**, 164-174.
- [59] Camel, V., (2003), "Solid-phase extraction of trace element," *Spectrochimica Acta Part B*, **58**, 1177-1233
- [60] C.W. Huck and G.K Bonn,(2000), "Recent development in polymer-based sorbents for solid-phase extraction," *Journal of Chromatography A*, **885** 51-72
- [61] Polyakov M.V., (1931), "Adsorption properties and structure of silica gel," *Zhur.Fiz. Khim.*, **2** 799-805.
- [62] Polyakov, M.V., Stadnik, P., Paryckij, M., Malkin, I., Duchina, F., (1933), "On the structure of silica," *Zhur.Fiz. Khim* , **4**, 454-456.
- [63] Polyakov, M.V., Kuleshina, L., Neimark, I., (1937), "On the dependence of silica gel adsorption properties on the character of its porosity," *Zhur.Fiz. Khim* , **10**, 100-112.
- [64] Dickey, FH., (1955), "Specific adsorption." *J.Phys. Chem.* **59**, 675-707.
- [65] Heldeman, R.G., Emet, P.H., (1955), "Specific adsorption of alkyl orange dyes on silica gel," *J. Phys. Chem.* **59**,1039-1043

- [66] Waksmundzki, A., (1958), "Preparatyka silika-zelu specyficzne adsorbujacego nieko tro heterocykliczne zasady organize," *Roczniki Chem.* **32**, 323-327.
- [67] Sellergen, B., (2001), "Molecularly imprinted polymer Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry, Techniques and instrumentation in Analytical Chemistry, Vol **23**
- [68] Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T., Asanuma, H., (2003), "Molecular imprinting from Fundamentals to applications," WILEY-VCH.
- [69] Daniel, S., Babu, P. E. J., J.M., Rao, T.P., (2005), "Preconcentrative separation of palladium (II) using palladium (II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models," *Talanta*, **65**, 441-452.
- [70] Mosbach, K. ve Mayes, A.G., (1997), "Molecularly imprinted polymers : useful materials for analytical chemistry," *TrAc Trends in Analytical Chemistry*, **16**, 321-332.
- [71] Cormack, P. A. G., Mosbach, K., (1999), "Molecular imprinting: recent development and the road ahead," *Reactive & Functional polymers*, **41(1-3)**, 115-124
- [72] Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T., Denizli, A., (2003), "Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads", *Analytica Chimica Acta*, **480**, 251-258.

- [73] Yavuz, H., Say, R., Denizli, A., (2005), "Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads," *Materials science & engineering. C-biomimetic and supramolecular systems*, **25** (4), 521-528.
- [74] Stevenson, D., (1999), "Moleküler imprinted polymers for solid-phase extraction," *TrAc Trends in Analytical Chemistry*, **18**, 154-158.
- [75] Molinelli, A., (2004), "Molecular imprinted polymers: Towards a rational understanding of biomimetic materials, Georgia institute of technology . In partial fulfillment of the requirement for the degree doctor of philosophy in chemistry.
- [76] Ikegami, T., Mukawama, T., Nariai, H. ve Takeuchi, T., (2004), "Bisphenol A-recognition polymers prepared by covalent molecular imprinting," *Analytica Chimica Acta.*, **504**, 131-135.
- [77] Kriz, D., Ramstrom, O. ve Mosbach, K. , (1997), "Molecular imprinting : new possibilities for sensor technology," *Anal.Chem.*, **69**, 345-349.
- [78] Sellergen, B., Lepistö, M., ve Mosbash, K., (1988), "ighly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interaction-NMR and chromatographic studies on the nature of recognition," *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5853-5860
- [79] Caro, E., Masque, N., Marce, R.M., Borrull, F., Cormack, P.A.G. ve Sherrngton, D.C., (2002), "Non-covalent and semi-covalent molecular imprinted polymer for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from watwr samples," *J. Chromatoggr. A*, **963**, 169-179.

- [80] Steinke, J., Sherrington, D. Ve Dunkin, I. (1995), "Imprinting of synthetic polymers using molecular templates," *Adv. Polym. Sci.* **123**, 80-125.
- [81] Ersöz, A., Denizli, A., Özcan, A., Say, R., (2005), "Molecularly imprinted ligand-exchange recognition assay of glucose by quartz crystal microbalance," *Biosens. Bioelectronics*, **20** (11), 2197-2202.
- [82] Zhong, N., Byun., H.S. ve Bittman, R., (2001), "Hydrophilic cholesterol-binding molecular imprinting polymers," *Tetrahedron Letter.*, **42**, 1839-1841.
- [83] Katz, A., Davis, M.E., (1999), "Investigation into the mechanisms of molecular recognition with imprinted polymers," *Macromolecules*, **32**, 4113-4121.
- [84] Dong, X.C., Sun, H., Lu, X.Y., Wang, H.B., Lui, S.X ve Wang, N., (2002), "Separation of ephedrine stereoisomers by molecular imprinted polymers influence of synthetic condition and mobile phase compositions on the chromatographic performance," *Analyst.*, **127**, 1427-1432.
- [85] Mallik, S., Plunkett, S.D., Dhal, P.k., Johnson, R.D., Pack, D.W., Shnek, D.R. ve Arnold, F.H., (1994), "Toward materials for the specific recognition and separation of proteins," *New journal of chemistry*, **18**, 299-304.
- [86] Yoshizako, K., Hosoya, K., Iwakoshi, Y., Kimata, K. Ve Tanaka, N., (1988), "Protein imprinting effects," *Anal.Chem.*, **70**, 386-389.
- [87] Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson L.I., Ansel, R.J., Kirsch; N., Nicholls I. A., Mahony, J. O. Ve Whitcombes M. J. (2006), "Molecular imprinting science and technology a survey of the literature for the years up to and including 2003," *J. Mol. Recognit.*, **19**, 106-180.
- [88] Mayers, A. G., Whitcombe, M. J., (2005), "Synthetic strategies for the generation of molecular imprinted organic polymers," *Advanced drug delivery .Reviews* , **57**, 1742-1778.

- [89] Ramström, O ve Andersson, L.,(1993), “Recognition sites incorporation both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting,” *J.org.chem.* **58**, 7572 1993.
- [90] Idiziak, L., Benrebouh, A. Ve Deschams, F., (2001), “Simple NMR experiments as a means to predict the performance of an anti-17 alpha-athynylestradiol molecular imprinted polymer, ‘ *Anal. Chim.Acta*, **435**, 137-140.
- [91] Cormack, P.A.G ve Elorza, Z., (2004), “Molecularly imprinted polymers: and Characterisation.,” *J.Chromatogr. B*, **804(1)**, 173-182.
- [92] Yu, C., Mosbach, K., (1997), “molecular imprinting utilizing an amide functional group for hydrogen bonding leading to highly efficient polymer,” *J.Org. chem.*, **62**, 4057-4064
- [93] Perrin, D., Armarego, D., (1996), “Purification of Laboratory chemicals,” Fourth.ed. Butterworh-Heinnemann, Oxford,
- [94] Haupt, K., (2001), “Molecularly imprinted polymers in analytica chemistry,” *Analyst*, **126**,747-756
- [95] Spegel, P., Schweitz, L., Nilson, S., (2002), “Molecularly imprinted polymers” *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 37-38
- [96] Arnold, F.H., (1991), “Metal-anffinity separation: anew dimension in protein processing,” *BiO/Technology*, **9**, 151-156.

- [97] Ricardo, K., Pereira, O., Addala, H.R., Mendonça, M., Vianna, R., Pinto, C.A., Rodrigues, M.G.F., Valenzuela-Diaz F.R. (2005), "Brazilian organoclays as nonstructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons," *Materials Research*, **8** .1-8
- [98] Bala, P., Samantaray, B.K., Srivastava, S.K., (2000),. "Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds," *Materials Research Bulletin* **35**, 1717-1724.
- [99] Fan, X., Xia, C., Advincula R.C., (2003), "Intercalation of polymerrization initiators into montmorilonite nanoparticle platelets: free radical Vs. anionic initiator clays," *Colloid and surfaces A* **219** ,75-86.
- [100] Ricardo, K., Pereira, O., Addala, H.R., Mendonça, M., Vianna, R., Pinto, C.A., Rodrigues, M.G.F., Valenzuela-Diaz F.R. (2005), "Brazilian organoclays as nonstructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons," *Materials Research*, **8** .1-8.
- [101] Tabtiang, A., Lumlong, S., Venables, R.A., (2000), "The influence of preparation method upon the structure and relaxation characteristics of poly(methyl methacrylate)/ clay composites," *Eur. Polym. J.* **36**, 2559-2568.
- [102] Chen, H. S., Chen, C.M., Chang, G.Y., Lee S.Y., (2006), "Study on nanodispersion of clay nanocomposite by temporal analyses", *Materials chemistry and physics*, **96**, 244-252.
- [103] Zhang, Y., Jiang, M., Zhao, J., Ren, X., Chen, D ve Zhang, G., (2005), "A Novel Route to Thermosensitive polymeric Core-Shell Aggregates and

hollow Spheres in Aqueous Media,' *Advanced Functional Materials.*, **15**, 695-699.

[104] Henden, E, (2000), "Biyokimya lisans üstü yaz okulu," 27 ağustos-3 Eylül, Kuşadası

[105] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., (1997), "Enstrümantal analiz yöntemleri," A-64

[106] Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (1998), "Enstrümantal analiz ilkeleri, Bilim yayıncılık.,

[107] Say, R., Birlik, E., Denizli, A., Ersöz, A., (2006), "Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite," *Applied Clay Science*, **31(3-4)**, 298-305.

[108] Zhang, Z., Saengkerdsub, S. and Dai, S., (2003), "Intersurface Ion-Imprinting Synthesis on Layered Magadiite Host," *Chem. mater.* **15**, 2921-2925.

[109] Zhang, Z., Dai, S., Hunt R.D., Wei, Y. and Qiu, S., (2001), "Ion-Imprinted Zeolite: A Surface Functionalization Methodology Based on the "Ship-in-Bottle" Technique," *Advanced Materials*, **13. (7)**, 493-496.

[110] Kanazawa, R., Yoshida, T., Gotoh, T., Sakohara, S. (2004), "Preparation of molecular Imprinted thermosensitive gel adsorbent and adsorption/desorption properties of heavy metal ions by temperature swing," *J.Chem.Eng.Jpn.*, , **37**, 59-66.

- [111] Tokuyama, H., Yanagawa, K. And Sakohara S, (2006), "Temperature swing adsorption of heavy metals on novel phosphate-type adsorbent using thermosensitive gels and/or polymers," *Separation Purification Technology*, **50(1)**, 8-14.
- [112] Lengrand, L., Matyerolles, L. and Chausse, A. (2004), "The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: Solid-state reaction or transformation via solution," *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **68**, 3497-3507.
- [113] Ersöz, A., Denizli, A., Şener, İ., Atılır, A., Diltemiz, S and Say, R. (2004), "Removal of phenolic compound with nitrophenol-imprinted polymer based on π - π and hydrogen bonding interaction," *Separation and purification Technology*, **38(2)**, 173-179.
- [114] Tangh, H. A., Sheng, Y., Yang, R.D. (2003), "Synthesis, characterization, thermal constant and relaxation of galolinium(III), iron(III) and manganese(II) chelates of diethylenetriamine-bis-inositol-N,N',N''-triaceticacid," *Inorganic chemistry communication*, **6 (9)**, 1213-1216.
- [115] Jiang, Y.Z.M., Zhao, J., Ren X., Chen, D and Zhang, G. (2005), "A Novel Route to Thermosensitive polymeric Core-Shell Aggregates and hollow Spheres in Aqueous Media," *Advanced Functional Materials*, **15**,695-699.
- [116] Chen, H.S., Chen, C.M., Chang, G.Y., Lee, S.Y. (2006) "Study on nanodispersion of P1/clay nanocomposite by temporal analyses," *Materials chemistry and physics*, **96**, 244-252.

- [117] Roelofs, J.C.A.A., Berben, P.H. (2006), "Preparation and performance of synthetic organoclays," *Applied clay Science*, **33**, 13-20.
- [118] Boukerma, K., Piquemal, Chehimi, J.Y.M.M., Mravcakova, M., Omastova, M., Beaunier P. (2006), "Synthesis and interfacial properties of Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites," *Polymer*, **47** 569-576.
- [119] Akl, M.A., (2003), "Preconcentration extractive separation, speciation and spectrometric determination of iron (III) in environmental samples," *Microchemical journal*, **75** 199-209
- [120] Kara, D. and Aklan, M., (2001), "Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl) 1,2-diaminopropane," *Talanta*, **55**, 415-423.
- [121] Chang, X., Jiang, N., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., Zhai, Y., Cui Y., (2007) "Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique," *Talanta*, **71**, 38-43
- [122] Kesenci, K., Say, R. and Denizli, A.(2002), "Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads *European Polymer Journal*," **38 (7)**, 1443-1448.
- [123] Denizli, A., Garipcan, B., Karabakan A., Say, R., Emir, S. and Patır S, (2003), "Metal-complexing ligand methacryloylamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal," *Separation and Purification Technology*, **30 (1)**, 3-10.

- [124] Denizli, A., Salih, B. and Pişkin, E. (1997), “New sorbents for removal of heavy metal ions: Diamine-glow-discharge treated polyhydroxyethylmethacrylate microspheres,” *J.Chromatogr.A*, **773 (1-2)**, 169-178.
- [125] Jaganathan, J., Ewing, K J., Aggarwal, I., (1992), “Determination of Iron, Cobalt, Nickel and Copper in a Zirconium-based glass by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry,” *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 1287- 1290.
- [126] Soares, M.E., Bastos, M.L., Ferreira, M.A., (1993), “Determination of copper, iron, aluminium, lead and cadmium in cork stoppers by electrothermal atomic absorption spectrometry,” *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 655- 657.
- [127] Satake, M., Nagahiro, T., Puri, B.K., (1992), “Column preconcentration of iron(III) with an ion-pair of 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate and benzyldimethyltetradecylammonium ion supported on naphthalene using flame atomic-absorption spectrometry,” *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 183- 186.