

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL OKSİDATİF POLİMERİZASYON
YÖNTEMİ İLE MOLEKÜLER BASKILANMIŞ
POLİTİYOFEN SENTEZİ VE FENOL
TÜRLERİNİN ADSORBSİYONUNDA
KULLANILMASI

ENİS TAŞCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL OKSİDATİF POLİMERİZASYON
YÖNTEMİ İLE MOLEKÜLER BASKILANMIŞ
POLİTİYOFEN SENTEZİ VE FENOL TÜRLERİNİN
ADSORBSİYONUNDA KULLANILMASI

ENİS TAŞCI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. FARUK YILMAZ

GEBZE

2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.06.2012 tarih ve 2012/23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03.09.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Enis TAŞCI' nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. FARUK YILMAZ

ÜYE : DOÇ. DR. AYHAN ÇELİK

ÜYE : DOÇ. DR. H. CENGİZ YATMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KİMYASAL OKSİDATİF POLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE MOLEKÜLER BASKILANMIŞ POLİTİYOFEN SENTEZİ VE FENOL TÜRLERİNİN ADSORBSİYONUNDA KULLANILMASI

YAZARIN ADI: ENİS TAŞCI

Bu tez çalışmasında fenolik bileşiklerin tanınmasına yönelik moleküler baskılanmış polimer sentezi için, literatürde olmayan tri(3-tiyenilmetil) 1,3,5-benzentrikarboksilat (TMB) monomeri sentezlendi. TMB monomeri, orta kısmında benzen ve benzenin 1, 3 ve 5 pozisyonlarında tiyofen grupları içerecek şekilde, 3-tiyofen metanol ve 1,3,5-benzentrikarboksil klorürün THF çözücüsü içerisinde trietilamin varlığında esterleşme reaksiyonu ile hazırlandı. TMB monomeri ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-TOF-MS, FT-IR ve DSC ile karakterize edildi. Monomerin kristal yapısı X-ışını kırınımı ile aydınlatıldı. Ayrıca dönüşümlü voltametre deneyleri ile elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Oksidant olarak FeCl_3 varlığında ve kloroform çözücüsü içerisinde TMB monomerinin oksidatif polimerizasyonu gerçekleştirilerek toz halinde PTMB polimeri hazırlandı. Daha sonra, fenolik moleküllere özgü tanıma bölgeleri meydana getirmek için alkali ortamda PTMB polimeri hidroliz edildi. Böylece, ester bağlarının kırılması ile polimerin yapısında bulunan benzen halkalarının yapıdan ayrılması sağlandı. Son olarak, baskılanmış PTMB polimeri fenol, p-nitrofenol ve o-klorofenolün adsorblanmasında kullanıldı ve adsorbsiyon kapasite deneyleri 280 nm dalga boyunda UV-vis metoduyla yapıldı. PTMB'nin o-klorofenolü daha fazla adsorbladığı gözlemlendi.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: SYNTHESIS OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYTHIOPHENE VIA CHEMICAL OXIDATIVE POLYMERIZATION AND THEIR USE IN ADSORPTION OF PHENOLIC DERIVATIVES

AUTHOR: ENİS TAŞCI

In this thesis, in order to synthesize molecularly imprinted polymer for the recognition of phenolic compounds, a novel monomer, tri(3-thienylmethyl) 1,3,5-benzenetricarboxyl chloride (TMB), was synthesized via esterification reaction between 3-thiophene methanol and 1,3,5-benzenetricarboxyl chloride in the presence of triethylamine (TEA) in THF. The obtained monomer was characterized by ^1H -NMR, MALDI-TOF-MS and FT-IR techniques. The crystal structure of the monomer was investigated with X-ray diffraction. Besides, electrochemical properties of TMB were studied via cyclic voltammetry experiments.

TMB was polymerized via oxidative polymerization using FeCl_3 as an oxidant in chloroform and PTMB was obtained in powder form. Then, PTMB was hydrolyzed in alkaline media to provide recognition sites for phenolic compounds. Molecularly imprinted PTMB was employed in removal of phenol, *p*-nitrophenol, *o*-chlorophenol from aqueous media by adsorption. Adsorptivities of the molecularly imprinted PTMBs were determined by measuring the remaining phenolics in the aqueous solution by UV-vis at 280 nm. Specific adsorptivity of PTMB for *o*-chlorophenol was higher than for other phenolics. Meanwhile, polythiophene, which was prepared by oxidative polymerization of thiophene, was employed to compare adsorption capacities of the molecularly imprinted polymer. Chemical structures of the obtained polymers were characterized by FT-IR spectroscopic method.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm, tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sayın hocam Doç. Dr. Faruk YILMAZ' a, UV-vis ölçümleri ile ilgili çalışmalarda bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Ayhan ÇELİK' e, yüksek lisans süresince projesinde asistan olarak çalıştığım ve maddi olarak destek aldığım sayın hocam Doç. Dr. Babür ÖZÇELİK' e,

Laboratuvardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Mesut GÖRÜR' e, sevgili dostum Ali İhsan ALTAN' a ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma,

GYTE Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalı' nda yapılan UV-vis çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Gülden Aşçı YETİŞ' e,

X-ışını tek kristal kırınımı ile monomerin kristal yapısının aydınlatılmasındaki çabalarından dolayı Dr. Yunus ZORLU' ya

Polimerlerin parçacık boyutu analizindeki yardımlarından dolayı Uzman Adem ŞEN' e,

4,5 yıldır birlikte olduğum, bu sürede hiçbir zaman sevgisini ve desteğini eksik etmeyen, hayatımın her anında yanımda olan sevgili İlayda GÜLER' e,

Çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm sevgili babama, anneme ve kardeşim Merve' ye gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Moleküler Baskılanmış Polimerler	3
2.2 Moleküler Baskılama Çeşitleri	4
2.2.1 Kovalent Baskılama	4
2.2.2 Kovalent Olmayan Baskılama (Non-Kovalent Baskılama)	5
2.2.3 Kovalent Bağlanma ile Non-Kovalent Yaklaşımın Avantajları ve Dezavantajları	6
2.2.4 Yarı-Kovalent Baskılama	8
2.3 Moleküler Baskılama Birimleri	9
2.3.1 Fonksiyonel Monomerler	9
2.3.2 Çapraz Bağlayıcılar	11
2.3.3 Çözücüler	13
2.3.4 MIP Hazırlama Teknikleri	13

2.3.5	Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Uygulama Alanları	14
2.3.6	MIP' lerin Fenol Türevlerinde Kullanımı	15
2.4	İletken Polimerler	18
2.4.1	İletken Polimerlerin Yapısı	20
2.4.2	İletkenlik Mekanizması	22
2.4.3	İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	24
3.	MATERYAL ve METOD	27
3.1	Kullanılan Kimyasallar	27
3.1.1	Monomerler	27
3.1.2	Çözücüler ve Diğer Kimyasallar	27
3.2	Cihazlar	28
3.2.1	Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu Isıtıcı	28
3.2.2	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	28
3.2.3	Infrared Spektrometresi (FT-IR)	28
3.2.4	Erime Noktası Tayin Cihazı	28
3.2.5	Uv-vis Spektrofotometresi	28
3.2.6	X-Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı	29
3.2.7	Kütle Spektrometresi (MS)	30
3.2.8	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	30
3.2.9	Dönüşümlü Voltametre (CV)	30
3.2.10	Parçacık Boyutu Analiz Cihazı	30
4.	DENEYSEL BÖLÜM	31
4.1	Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-Benzentrikarboksilat Monomerinin Sentezi (TMB)	31
4.2	Poli (Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-Benzentrikarboksilat) Homopolimerinin Sentezi (PTMB)	32

4.3	Politiyofen Sentezi (PThi)	34
4.4	Hidroliz İşlemi	34
4.5	Adsorbsiyon Çalışmaları	35
4.6	TMB Monomerinin Dönüşümlü Voltametre Deneyleri	36
4.6.1	TMB Monomerinin Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi	36
4.6.2	Tiyofen Varlığında TMB Monomerinin CV İncelemesi	36
4.6.3	Pirol Varlığında TMB Monomerinin CV İncelemesi	36
5.	BULGULAR ve TARTIŞMA	37
5.1	TMB Monomerinin Karakterizasyonu	38
5.1.1	TMB Monomerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	44
5.2	PTMB Polimerinin Karakterizasyonu	46
5.2.1	Parçacık Boyut Analizi	47
5.3	PThi Polimerinin Karakterizasyonu	48
5.4	Adsorbsiyon Deney Sonuçları	49
	SONUÇLAR	54
	KAYNAKLAR	56
	ÖZGEÇMİŞ	61
	EKLER	62

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

MIPs	Moleküler Baskılanmış Polimerler
MIP	Moleküler Baskılanmış Polimer
PThi	Politiyofen
TMB	Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-benzentrikarboksilat
PTMB	Poli(Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-benzentrikarboksilat)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
ICP-OES	İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma / Optik Emisyon Spektroskopisi
UV-vis	Ultra Viyole-Görünür Bölge
MALDI-TOF	Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle spektrometresi
DSC	Direfansiyel Taramalı Kalorimetri
CV	Dönüşümlü Voltametre
¹ H-NMR	Hidrojen (1) Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
¹³ C-NMR	Karbon (13) Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
Thi	Tiyofen
Py	Pirol

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Moleküler Baskılanmış Polimer Hazırlama Aşamaları	4
2.2. Kovalent Moleküler Baskılama Yönteminin Şematik Görünümü	5
2.3. Non-Kovalent Moleküler Baskılama Yönteminin Şematik Görünümü	6
2.4. Moleküler Baskılanmış Polimerlerde Kalıp-Fonksiyonel Monomer Etkileşimleri	8
2.5. Trans-poliasetilenin yapısı (a), cis-poliasetilenin yapısı (b)	19
2.6. Sıcaklığın, İletken Polimerlerin ve Metallerin İletkenlikleri Üzerine Etkisi	20
2.7. Üç-, iki- ve bir- boyutlu karbon yapıları: a) elmas, b) grafit, c) poliasetilen	21
2.8. Konjüge Polimerlerin Sahip Olduğu İletkenlik Aralığı	22
2.9. Farklı Büyüklükteki Moleküllerin Oluşumunda Elektronların Bulundukları Enerji Düzeyleri	23
2.10. Yalıtkan, Yarı-İletken ve İletken Maddelerde Bant Aralığı	24
4.1. TMB Monomerinin Sentez Reaksiyonu	32
4.2. PTMB Polimerinin Sentez Reaksiyonu	33
4.3. PTMB Sentezi (Görsel Gösterim)	33
4.4. Politiyofen (PThi) Sentez Reaksiyonu	34
4.5. Moleküler Baskılanmış Polimer Sentezi ve Fenol Baskılama İşlemi	35

5.1. TMB Monomerinin ^1H -NMR Spektrumu	39
5.2. TMB Monomerinin ^{13}C -NMR Spektrumu	40
5.3. TMB Monomerinin FT-IR Spektrumu	41
5.4. TMB Monomerinin Kütle Spektrumu	42
5.5. TMB Monomerinin Kristal Yapısı	43
5.6. TMB Monomerinin DSC Termogramı	44
5.7. a) Tiyofen, b) TMB, c) Piro�, d) Tiyofen Varlığında TMB ve e) Piro� varlığında TMB' nin D�n����ml� Voltametri Grafikleri	45
5.8. a) Sentezlenen ve b) hidroliz işlemi uygulanan PTMB polimerine ait FT-IR Spektrumları	47
5.9. PTMB Parçacık Boyut Dağılım Grafiği	48
5.10. PThi Polimerinin FT-IR Spektrumu	49
5.11. PTMB ve PThi Polimerlerinin Fenol Adsorbsiyon Eğrileri	50
5.12. PTMB ve PThi Polimerlerinin p-Nitrofenol Adsorbsiyon Eğrileri	51
5.13. PTMB ve PThi Polimerlerinin o-Klorofenol Adsorbsiyon Eğrileri	51
5.14. PTMB Polimerinin Fenol, p-Nitrofenol ve o-Klorofenol Adsorbsiyon Eğrileri	52
5.15. Fenol için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi	62
5.16. p-Nitrofenol için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi	63
5.17. o-Klorofenol için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi	64

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Moleküler Baskılı Polimer Sentezinde Kullanılan Bazı Fonksiyonel Monomerler	10
2.2. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlarken Kullanılan Başlıca Çapraz Bağlayıcılar	11
2.3. ABD Çevre Koruma Ajansı Öncelikli Kirleticiler Listesinde Yer Alan Fenol Türleri	15
2.4. Bazı İletken Polimerler	25
3.1. TMB Kristaline Ait Verilerin Toplanması, Yapının Çözülmesi ve Arıtılmasına Ait Parametreler	29
5.1. CV İncelemelerinden Elde Edilen Yükseltgenme ve İndirgenme Potansiyelleri	45

1. GİRİŞ

Fenol ve çeşitli türevlerinin sularda yüksek miktarda bulunmalarının toksisiteleri sebebiyle insan sağlığına zararlı oldukları bilinmektedir. İlaçların, tekstil ürünlerinin, boyaların, pestisitlerin ve patlayıcıların üretim sürecinin yanı sıra petrol ve kömür endüstrilerinin de yan ürünleri olmaları bu bileşiklerin çevreye salınımının ana sebepleridir [1],[2]. Hem Çevre Koruma Ajansı (EPA) [3] hem de Avrupa Birliği (EU) [4], fenol, nitrofenol ve çeşitli klorofenol bileşiklerini öncelikli kirleticiler listesine almıştır. Bu sebeple, sulu ortamlarda var olan fenol bileşiklerinin tayini yüksek derecede önemlidir.

Moleküler baskılanmış polimerler (MIPs), hedef moleküllerin (örn. Fenol) tanınması için özel olarak tasarlanmış çapraz bağlı polimerlerdir. Moleküler baskılanmış polimerler, katı-faz ekstraksiyonu (SPE) - kromatografi [5], sensör [6], ilaç salınımı [7] ve katalizör [8] gibi alanlarda kullanılmaktadır. Moleküler baskılanmış polimerlerin sentezi klasik olarak fonksiyonel monomerlerin çapraz bağlayıcı monomer varlığında kopolimerizasyonu olarak tanımlanmaktadır. Polimerlere kullanılmadan önce eşit boyutlarda partikül boyutu elde etmek için öğütme ve eleme işlemleri uygulanmaktadır. Moleküler baskılanmış polimerler kovalent, yarı-kovalent ve kovalent olmayan şeklinde 3 farklı yaklaşımla hazırlanmaktadır. Kovalent yaklaşımda, kalıp molekülün ilk ve sonradan bağlanması kovalent olarak sağlanırken, kovalent olmayan yaklaşımda ise bağlanma, kısmen zayıf kovalent olmayan (hidrojen bağı ve iyonik etkileşimler gibi) etkileşimlerle meydana gelmektedir. Diğer bir yaklaşım olan yarı-kovalent yaklaşımda ise, fonksiyonel monomere kalıbın bağlanması kovalent olarak gerçekleşirken, hedef molekülün bağlanması kovalent olmayan etkileşimlerle uygulanmaktadır. Özellikle Whitcomb ve arkadaşları [9], yarı-kovalent metodunda daha etkili bağlanma sağlayan “boşluk arttırıcı (sacrificial spacer)” yaklaşımını avantajlı bir yaklaşım olarak tanımlamıştır.

Konjuge polimerlerin önemli bir gurubunu oluşturan politiyofenler, aynı zamanda çevreci ve termal olarak kararlı malzemelerdir [10]. Oksidatif

polimerizasyon, iletken polimer hazırlamak için çok kolay bir metottur [11]. Demir (III) klorür (FeCl_3) de tiyofen gibi heterohalkalı monomerlerin polimerizasyonunda genellikle kimyasal oksidant olarak görev almaktadır [12]. Demir (III) klorür oksidatif polimerizasyonu, politiyofenlerin ılımlı şartlardaki reaksiyonları için de ucuz ve kolay olarak uygulanan bir yöntemdir [13].

Bu çalışmada, literatürdeki yöntemlerden farklı olarak baskılanmış polimer sentez yöntemlerinden yarı-kovalent yaklaşımı için yeni bir strateji rapor edildi. İlk olarak, fonksiyonelliği ve çapraz bağlanma özelliğini bir arada taşıyan tri(3-tiyenilmetil) 1,3,5-benzentrikarboksilat (TMB) monomeri tasarlandı ve sentezlendi. Literatürde olmayan bu monomer, orta kısmında benzen ve benzenin 1, 3 ve 5 pozisyonlarında tiyofen grupları içerecek şekilde 3-tiyofen metanol ve 1,3,5-benzentrikarboksil klorürün THF çözücüsü içerisinde esterleşme reaksiyonu ile hazırlandı. TMB monomerinin demir (III) klorür varlığında oksidatif polimerizasyonu ile toz halinde PTMB polimeri sentezlendi. Daha sonra, bu polimerin alkali ortamda hidrolizi ile yapısındaki ester bağlarının kırılması sonucu elde edilen moleküler baskılanmış polimer fenolik bileşiklerin tanınmasında kullanıldı.

2. GENEL BİLGİLER

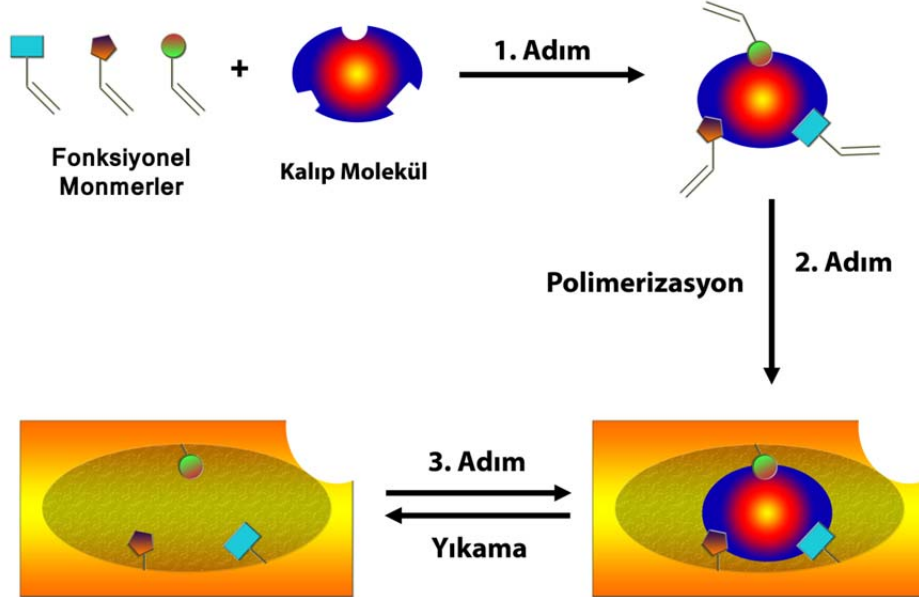
2.1 Moleküler Baskılanmış Polimerler

Moleküler baskılama kısaca, üzerinde hedef moleküle özgü tanıma özelliği taşıyan merkezler içeren polimerlerin sentezlenmesi işlemidir. Ayrıca, moleküler baskılama (bellekleme) yöntemi farklı matrislerden iyonlar, organik moleküller ve biyomoleküllerin yüksek oranda seçicilikle ayrılması için akıllı polimer elde edilmesi ve bunun farklı uygulamalarda kullanılmasını yaygınlaştıran yeni bir malzeme geliştirme yöntemidir [14].

Genellikle moleküler baskılamada, hedef molekül çevresi ile etkileşen bir kalıp olarak davranır. Çapraz bağlı monomerler hedef molekül çevresinde düzenlenir ve birlikte polimerleşirler. Temel olarak monomerler kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla hedef molekül ile bir kompleks oluşturur. Polimerizasyondan sonra hedef molekül yıkama işlemiyle uzaklaştırılır ve bağlanma bölgeleri hedef moleküle büyüklük, şekil ve fonksiyonel grupların yerleşimi olarak tamamlayıcıdır [15]. Böylece esas olarak hedef molekülü seçici olarak tekrar bağlayabilen polimer üzerine bir moleküler ‘şablon’ baskılanmıştır.

Bu polimer hedef molekül için yüksek seçicilik ve ilgiye sahiptir. Örneğin, hedef molekülü içeren bir karışım, baskılanan polimer ile etkileşecek olursa, sahip olduğu bağlanma bölgeleri nedeniyle yalnızca hedef molekülü tanıyarak ona bağlanacak ve böylelikle hedef molekülün karışım ortamından uzaklaştırılması, yani saflaştırılması sağlanacaktır [16].

Şekil 2.1’ de moleküler baskılama yöntemi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Moleküler Baskılanmış Polimer Hazırlama Aşamaları

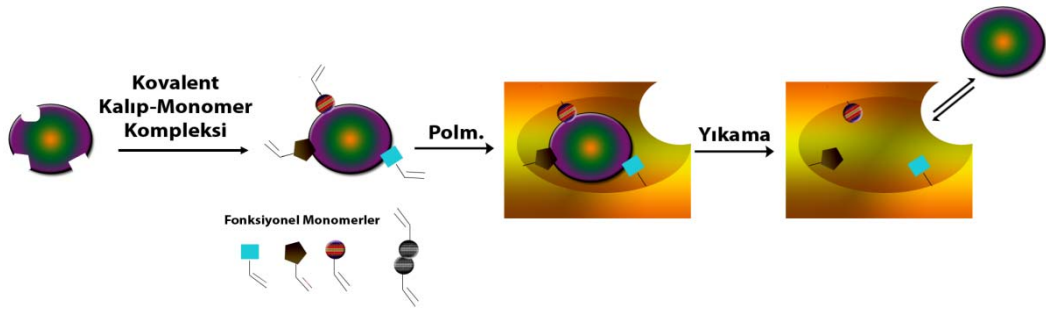
Şekil 2.1’ de ilk basamakta, fonksiyonel monomer ve kalıp molekül kovalent olarak ya da non-kovalent etkileşimlerle bağlanabilir. Bu bakımdan moleküler baskılama işlemi kovalent ve non-kovalent moleküler baskılama olarak iki ana gruba ayrılabilir. Her iki moleküler baskılama tipinin özellikleri, avantaj ve dezavantajları aşağıda açıklanmıştır.

2.2 Moleküler Baskılama Çeşitleri

2.2.1 Kovalent Baskılama

Kovalent baskılama için, baskılayıcı molekülün polimerize olabilen bir ürününü sentezlemek gerekir ve polimer sentezi sonrasında baskı molekülü yapıdan kimyasal olarak ayrılabilmelidir. Bu yaklaşım öncelikle Wulff ve arkadaşları [17] tarafından geliştirilmiştir.

Polimerizasyon işleminden önce fonksiyonel monomer ile kalıp molekül birbirlerine kovalent bağlarla bağlanır. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılır ve hedef moleküle özgü boşluk oluşturmak amacıyla polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerlerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşarak baskı molekülü yuvaya seçici olarak yerleşir [18]. **Şekil 2.2'** de kovalent moleküler baskılama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



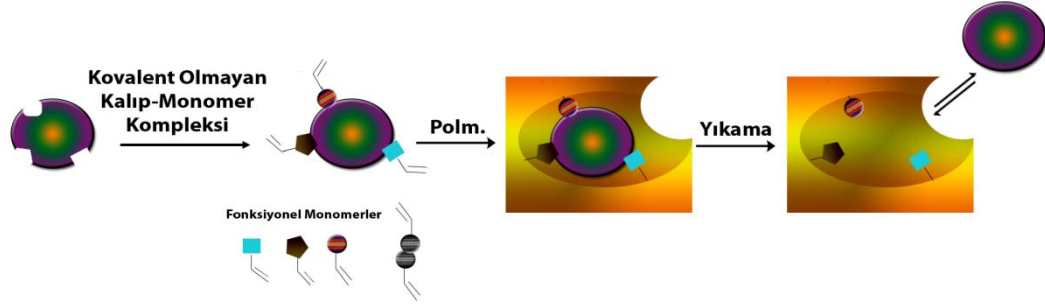
Şekil 2.2. Kovalent Moleküler Baskılama Yönteminin Şematik Görünümü

2.2.2 Kovalent Olmayan Baskılama (Non-Kovalent Baskılama)

Moleküler baskılama sırasında kovalent bağlanmanın yanı sıra non-kovalent bağlanma da gerçekleşebilir. Bu bağlanmada, fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün bağlanması non-kovalent (hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağı oluşumu gibi) etkileşimlerle gerçekleşir. **Şekil 2.3'** de görüldüğü üzere; polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Sonrasında, hedef molekül ile baskılanmış polimerler non-kovalent etkileşimlerle bağlanır [19].

Kovalent bağlanmaya oranla daha zayıf olsa da çok yönlü bağlanma gerçekleştirilmesi ile cazip özellik oluşturmaktadır. Bu özelliği sayesinde kısa zamanda çok farklı bağlanma olanakları sunabilir [18]. Kompleks oluşumunda

hidrojen bağı, iyonik, hidrofobik etkileşimler ile metal koordinasyonu gibi zayıf etkileşimler olur [20]. Dolayısıyla da kolay uzaklaştırılabilir özelliğe sahip olur.



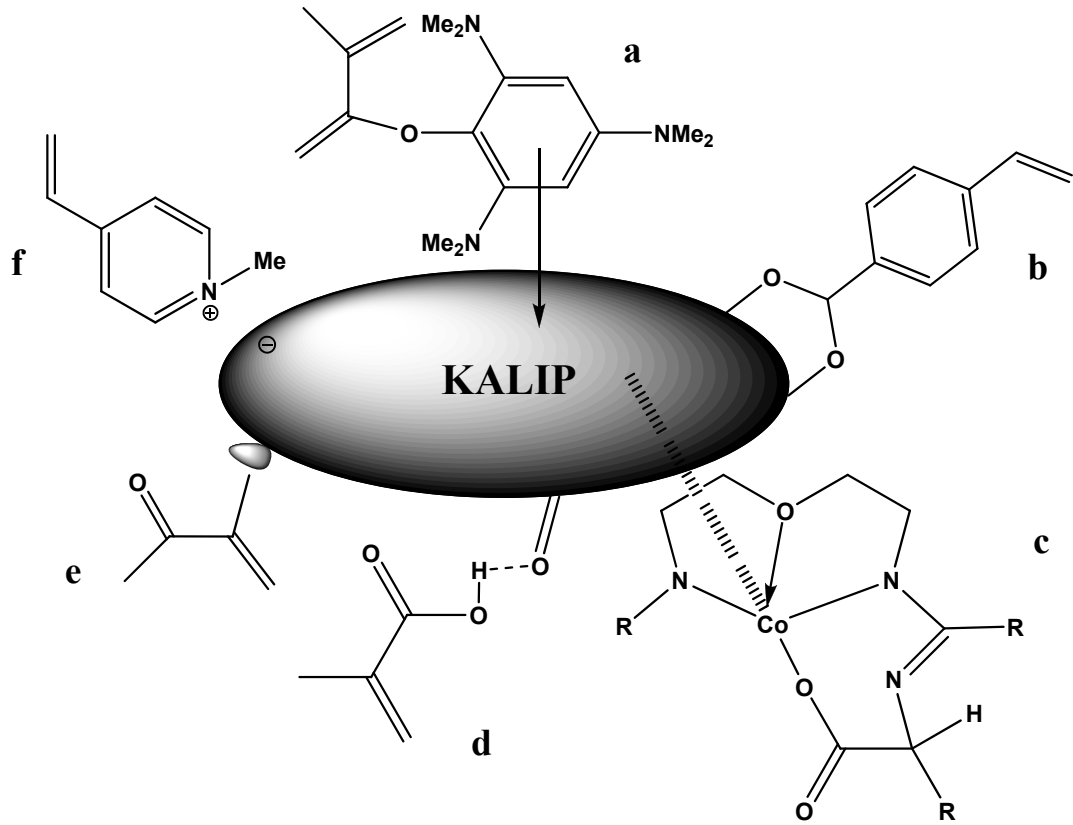
Şekil 2.3. Non-Kovalent Moleküler Baskılama Yönteminin Şematik Görünümü

2.2.3 Kovalent Bağlanma ile Non-Kovalent Yaklaşımın Avantajları ve Dezavantajları

Kovalent ve kovalent olmayan baskılama yöntemlerinin her ikisinde avantaj ve dezavantajlara sahiptir [21]. Günümüzde pek çok araştırmacı baskılanmış polimer hazırlamak için kovalent olmayan yaklaşımı kullanmaktadır [22],[23]. Kovalent olmayan yaklaşım polimerizasyon öncesinde non-kovalent etkileşimlerle kalıp molekül etrafında fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesine imkân tanıdığından basit ve sorunsuzdur. Kalıp molekülün kovalent modifikasyonuna gerek yoktur ve kalıp-monomer kompleksi oluşturmak için farklı bağlanma etkileşimleri kullanılabilir. Kovalent olmayan bağlanma kinetiği kovalent bağlanmayla kıyaslandığında enzim-substrat bağlanmalarına benzer [24]. Baskılanmış polimerler, kalıp molekülün yapısı ve reaktivitesi hakkında spesifik bilgi gerektirmeksizin hazırlanabilir. Bununla birlikte kovalent olmayan baskılamada kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler arasındaki etkileşimler spesifik değildir. Kovalent olmayan polimerlerde bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojendir ve bu da non-spesifik bağlanmalara ve kalıp molekülün zayıf moleküler tanınmasına neden olur [25],[26].

Eğer hazırlanan polimer kromatografi çalışmalarında kullanılacaksa pik genişlemesi meydana gelebilir [27].

Kovalent yaklaşımda baskılama işlemi öncesinde kararlı kalıp-monomer kompleksi oluşturulduğu için bağlanma bölgelerinin homojen dağılımı sağlanır [28]. Bununla birlikte dezavantajlarının çokluğu nedeniyle kovalent yaklaşımın kullanımı daha sınırlıdır. Kovalent yaklaşımda polimer ağ örgüsü içindeki monomer-kalıp molekül arasındaki kovalent bağları kırıp kalıbın polimerden uzaklaştırılması işlemi oldukça zordur [22],[24]. 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 [29]. MIP hazırlama yönteminde kullanılan farklı kalıp- monomer etkileşimleri **Şekil 2.4'** de görülmektedir.



Şekil 2.4. Moleküler Baskılanmış Polimerlerde Kalıp-Fonksiyonel Monomer Etkileşimleri

(a) n-n etkileşimi, (b) kovalent etkileşim, (c) metal-ligand etkileşimi, (d) hidrojen bağı ile etkileşim, (e) hidrofobik ya da van der Waals etkileşimi, (f) iyonik etkileşim

2.2.4 Yarı-Kovalent Baskılama

Yarı-kovalent baskılama, kovalent ve non-kovalent yaklaşımların avantajlarını bir araya getirmek için tasarlanmış bir yaklaşımdır. Polimerleşebilen gruplara kalıp kovalent olarak bağlanmakta, bağların kırılmasından sonra ise fonksiyonellik sadece bağlanma bölgelerinde oluşturulmaktadır. Ayrıca bağlanma bölgelerinin düzenli bir dağılıma sahip olması sağlanmaktadır. Yeniden bağlanma ise, difüzyon haricinde hiçbir kinetik kısıtlaması olmayan non-kovalent etkileşimlerle meydana gelmektedir. 2 farklı yarı-kovalent yaklaşım vardır.

1. Kalıp monomere direk bağlanır,
2. Kalıp monomere bir boşluk oluşturucu grup ile birlikte bağlanır.

İlk gerçek yarı-kovalent yaklaşım çalışması, p-aminofenilalanin etil esterinin baskılanması şeklinde Sellegren ve Andersson tarafından rapor edilmiştir [30]. Testosteron [31], nitrofenol [29], bis-fenol A ve fenol [32],[33],[34] gibi kalıpların da ester bağıyla yarı kovalent yaklaşım kullanılarak baskılama örnekleri literatürde mevcuttur. Ester bağı kullanılarak yapılan çalışmalarda bazı durumlarda bağın kırılmasında zorluklar meydana gelmiştir. Bu sorun karboksilik asidi alkole indirgeyen LiAlH_4 kullanarak aşılmıştır.

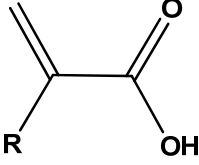
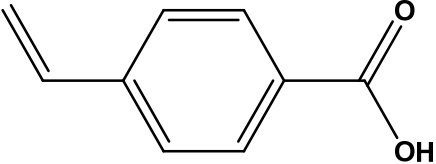
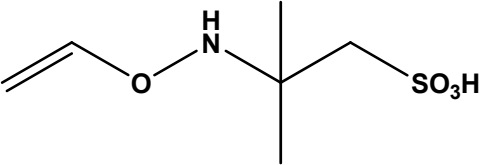
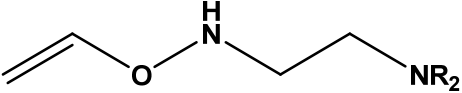
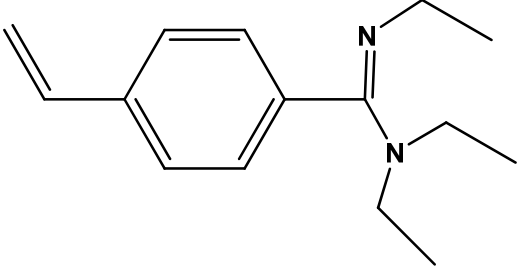
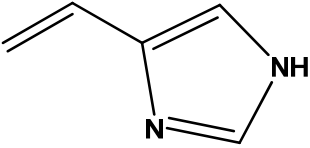
Yarı-kovalent yaklaşımda bağlanma bölgelerinin kalabalıklaşmasını önlemek ve kaybolmayan non-kovalent bağlanma bölgeleri oluşturmak amacıyla Whitcomb ve ark. “Boşluk arttırıcı” yaklaşımı tanımlamışlardır. İlk çalışma, kalıp monomer olarak kolesteril 4-vinilfenil karbonat kullanılarak rapor edilmiştir [9]. Kolesterolün polimerleştirilmesinden sonra bazik hidroliz uygulanmış polimerde, fenolik hidroksil grubu kalmıştır. Bu grup kolesterol ile hidrojen bağı yapabilir. Burada, karbonatta yer alan karbonil grubunun ester bağının kırılmasıyla CO_2 gazı olarak meydana çıkmasından yararlanılmış ve karbonil grubu boşluk arttırıcı grup olarak yer almıştır. Boşluk oluşturulduktan sonra kalan kısım hidrojen bağının kurulmasına imkân vermiştir.

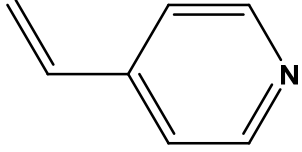
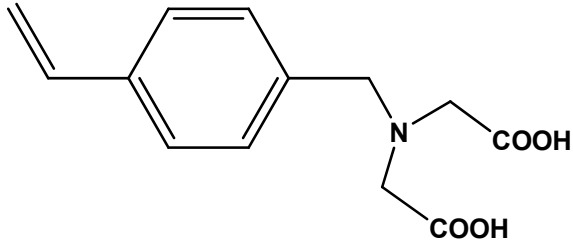
2.3 Moleküler Baskılama Birimleri

2.3.1 Fonksiyonel Monomerler

Moleküler baskılı polimerlerde kalıp molekül ile fonksiyonel monomerler arasındaki geri-bağlanma basamağı çok önemli olduğu için fonksiyonel monomerlerin seçimi kritiktir. Fonksiyonel monomer için anahtar eleman, etkileşimin gerçekleşmesi için uygun bağlanma bölgelerinin sayısıdır. MIP’lerin sentezinde en çok kullanılan fonksiyonel monomerlerin listesi **Tablo 2.1’** de verilmiştir [35].

Tablo 2.1. Moleküler Baskılı Polimer Sentezinde Kullanılan Bazı Fonksiyonel Monomerler

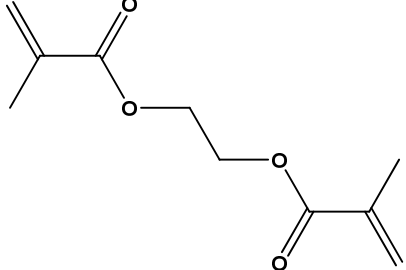
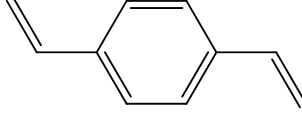
Fonksiyonel Monomer	Monomerin Yapısal Formülü
Akrilik asitler ($R=H, CH_3, CF_3, CH_2COOH$)	
Vinilbenzoik asitler	
Akrilamidosülfonik asitler	
Aminometakril amidler	
N,N'-Dietil-4-vinilbenzamin	
Vinilimidazoller	

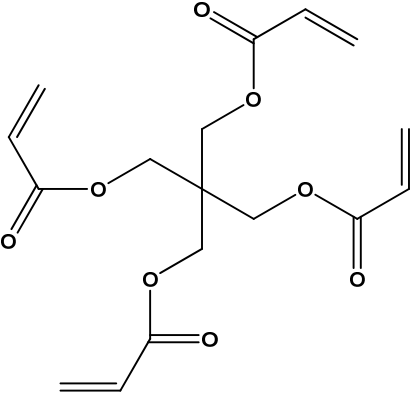
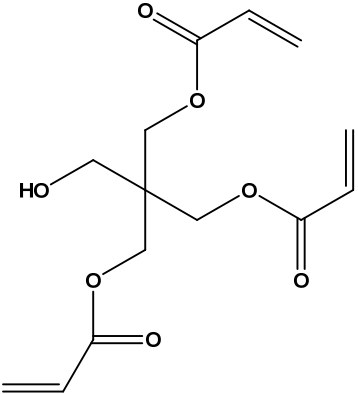
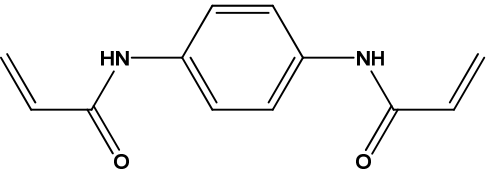
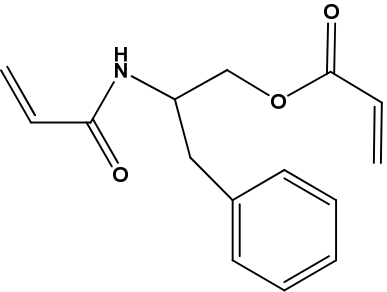
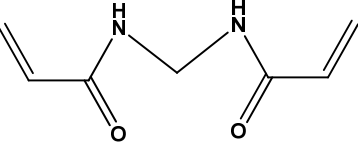
Vinilpiridinler	
4-(Vinilbenzil) iminodiasetik asit	

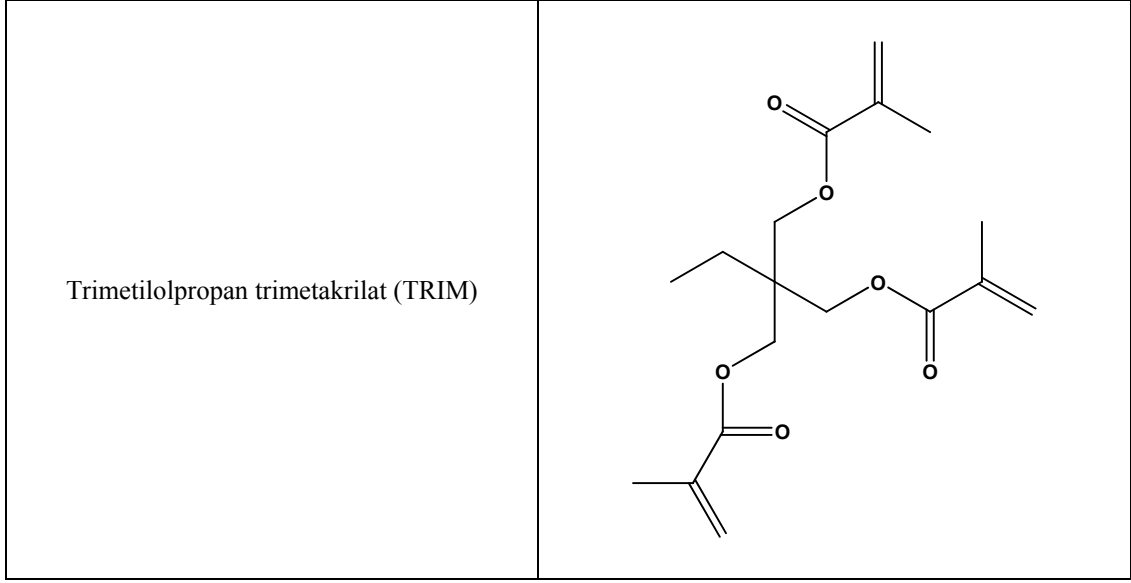
2.3.2 Çapraz Bağlayıcılar

MIP hazırlarken bir diğer önemli nokta çapraz bağlayıcının seçimidir. Çapraz bağlayıcı, kalıbın polimerden uzaklaştırılmasından sonra kararlı ve analiti hafızasında tutan polimer ağ örgüsü oluşturmak için kullanılır [36]. **Tablo 2.2’ de** yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcıların listesi verilmiştir. Etilen glikol dimetakrilat (EDMA) vinilik polimerizasyon türünde en çok kullanılan çapraz bağlayıcıdır.

Tablo 2.2. Moleküler Baskılı Polimer Hazırlarken Kullanılan Başlıca Çapraz Bağlayıcılar

Çapraz Bağlayıcı	Çapraz Bağlayıcının Molekül Yapısı
Etilen glikol dimetakrilat (EDMA)	
p-Divinilbenzen	

Pentaeritrol tetraakrilat	
Pentaeritrol tri akrilat	
N,N'-1,4-fenilendiakrilamid	
N,O-bisakriloil-L-fenilalaninol	
N,N'-metilendiakrilamid	



2.3.3 Çözücüler

Genellikle MIP' ler çözücü bazlı ortamlarda hazırlanır ve kullanılır. Bu nedenle MIP' lerin sentezinde önemli bir nokta da çözücü seçimidir. Çözücü polimerizasyon bileşenlerini çözmesine, tüm bileşenlerin tek fazda bulunmasına ilaveten gözenek oluşumunu ve sıcaklık dağılımını sağlar. Genellikle sentez için polar olmayan organik çözücülerin kullanıldığı MIP' ler polar organik çözücülerin kullanıldığı MIP' lerden daha iyi seçiciliğe sahiptir [37]. Hazırlanan polimerin analite seçiciliği için oluşan kavitenin analite tam uygun boyutta olması yani ne çok dar ne de çok gevşek olması çözücü seçimine bağlıdır. Ayrıca MIP' ler farklı çözücülerde farklı şişme özellikleri gösterirler. Şişme fonksiyonel grupların üç boyutlu yapısını değiştirdiği için ve bu MIP' in seçiciliğinin değişmesine yol açtığından analit tanıma basamağında daha zayıf bağlanmalar oluşmaktadır.

2.3.4 MIP Hazırlama Teknikleri

Molekül baskılanmış polimer hazırlama yöntemi olarak aşağıdaki yöntemler verilebilir:

1. Yığın polimerizasyonu

2. Süspansiyon polimerizasyonu
3. Kimyasal aşılama
4. Yumuşak litografi
5. Moleküllerin kendilerini yönlendirmesi yaklaşımı
6. Elektropolimerizasyon

Moleküler baskılamada genel olarak yığın polimerizasyonu kullanılır. Elde edilen katı polimer parçalanır ve uygun boyutlara öğütülür. Ancak bu proses zaman alıcı ve ekstra bir işlemdir [38].

2.3.5 Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Uygulama Alanları

Molekül baskılanmış polimerler aşağıdaki alanlarda kullanılmaktadırlar.

1. Moleküler tanımlama çalışmalarında,
2. MIP'lerin ayrılması ve izolasyonunda,
 - Kiral ayırmalar •Substrat-seçici ayırmalar
3. Polimerin antibadi ve reseptör taklidi olarak bağışıklık sistemi analizlerinde,
 - Ligand bağlı analizlerde rakip olarak
 - Tanı kullanımlarında
4. Polimerlerin katalitikte enzim taklidi olarak,
5. Biyosensör olarak,
6. Katı faz ekstraksiyonunda,
7. Sıvı kromatografisinde,
8. Kapiler elektroforezde,
9. Kapiler elektorkromatografide,
10. Kimyasal sensörlerde [39].

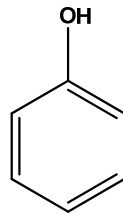
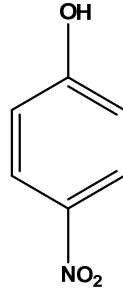
MIP, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), katı faz ekstraksiyonu, bağ analizlerini içeren pek çok farklı analitik teknikte ve sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanılır.

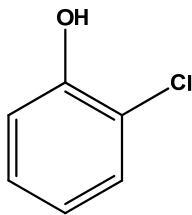
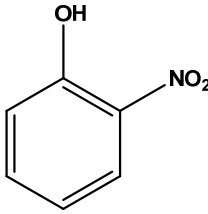
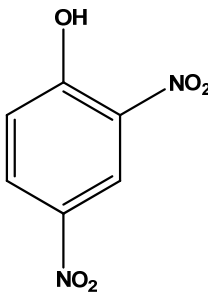
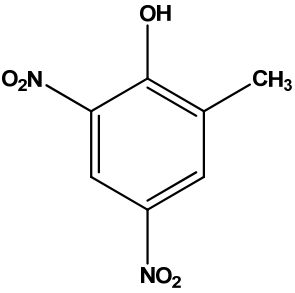
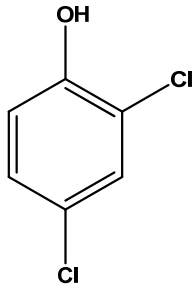
2.3.6 MIP' lerin Fenol Türevlerinde Kullanımı

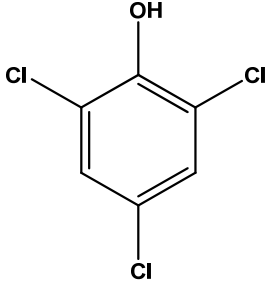
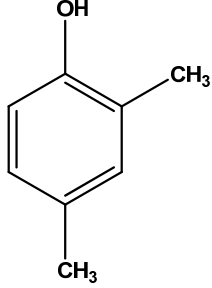
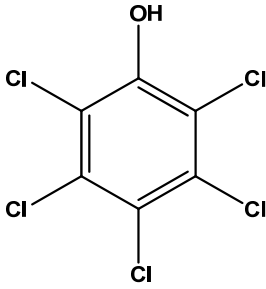
Moleküler baskılama, polimerlerde moleküler kalıp tarafından seçici bağlanma bölgeleri oluşturulabilen bir yöntemdir. Hedef molekül (örn. fenolik türler) çapraz bağlı baskılanmış polimerler için kalıp olarak kullanılabilir. Kalıbın uzaklaştırılmasından sonra kalan polimer daha seçicidir. Polimerin seçiciliği oluşan boşluğun şekli ve boyutu, etkileşimler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Kovalent etkileşimler, hidrojen bağı, π - π etkileşimler, hidrofobik etkileşimler gibi kovalent olmayan etkileşimler kalıp çevresinde fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesinde kullanılabilir.

ABD Çevre Koruma Ajansı ve Avrupa Birliği'nin hazırladığı listelere göre su ortamını kirletenlerin ilk sıralarında fenolik bileşikler gelmektedir. ABD Çevre Koruma Ajansı' nın hazırladığı listede yer alan fenol türleri **Tablo 2.3'** te verilmiştir. Halkın kullanımına sunulan sularda bu bileşiklerin maksimum miktarları 0,5 $\mu\text{g/mL}$ ' dir. Onların kanserojenik etkilerinden dolayı kirli sulardan fenollerin ayrılması için yeni ve seçici tekniklere ihtiyaç vardır.

Tablo 2.3. ABD Çevre Koruma Ajansı Öncelikli Kirleticiler Listesinde Yer Alan Fenol Türleri

Fenol Türevi	Molekül Yapısı
Fenol	
4-nitrofenol	

2-klorofenol	
2-nitrofenol	
2,4-dinitrofenol	
4,6-dinitro-o-kresol	
2,4-diklorofenol	

2,4,6-triklorofenol	
2,4-dimetilfenol	
pentaklorofenol	

Fenolik bileşiklerin temizlenmesi mikrobiyal bozunma ve ozon gibi ajanlar kullanılarak kimyasal oksidasyon yöntemleriyle yapılmaktadır. Bu yöntemlerdeki temel eksiklik eser miktardaki fenollerin temizlenmesinde yeterince etkili olamamalarıdır. Çeşitli enzim türleri ve sistemleri de fenollerin temizlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca adsorbsiyon iyi bilinen bir temizleme yöntemidir. Bu yöntemde de spesifik özellikte olmayan aktif karbon, metal oksitler, silika kullanılabildiği gibi spesifik fenol türlerini uzaklaştırıcı sorbentlerde kullanılmaktadır.

Son yıllarda, moleküler baskılanmış polimer adsorbentlerin de fenollerin temizlenmesinde önemli bir seçicilik ve yenilik göstermesi sulu çözeltilerde fenollerin uzaklaştırılmasında yeni bir çalışma alanı olarak ortaya çıkmıştır [40].

2.4 İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflik ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

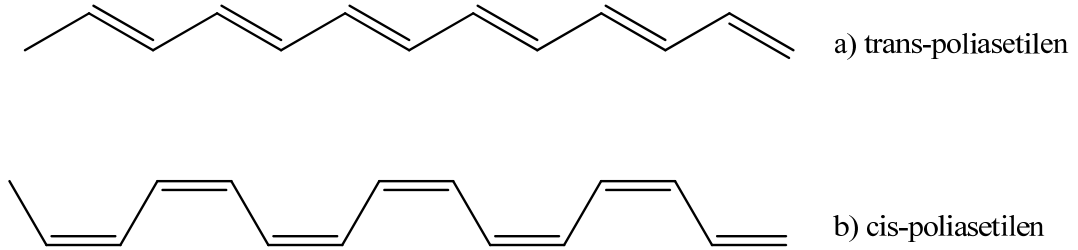
Metaller elektriksel iletkenliği yüksek üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon metaller için önemli bir başka sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur.

Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bir bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

Poliasetilen uzun yıllardır bilinen ve normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. H. Shirakawa 1974'de Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş rengine poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, A. J. Heeger ve A. G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den

çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerinin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu çalışmalarda dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.



Şekil 2.5. Trans-poliasetilenin yapısı (a), cis-poliasetilenin yapısı (b)

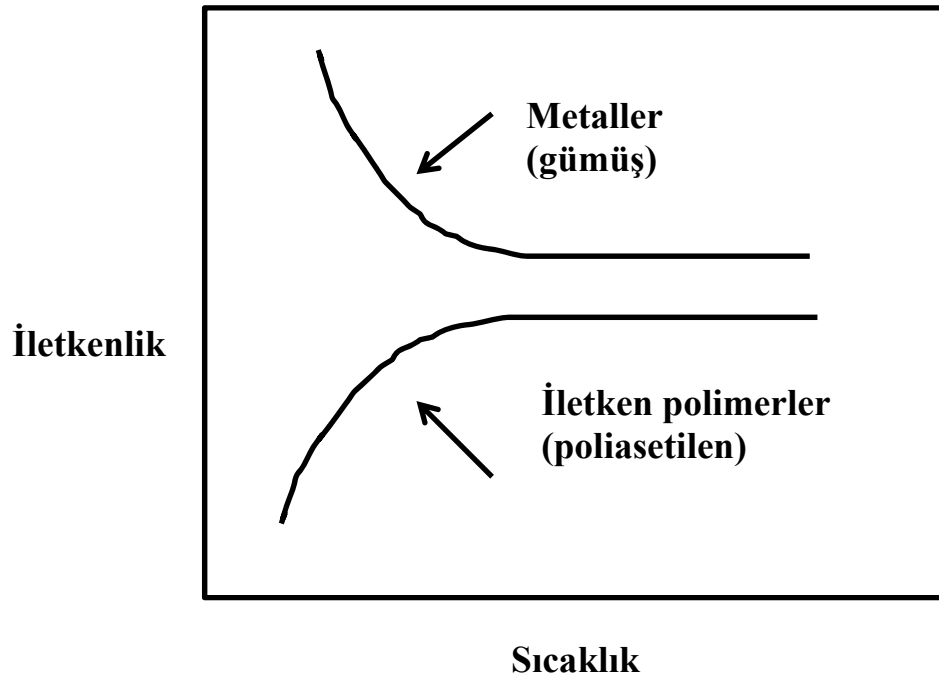
Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinilkarbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte, bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşimi polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılırlar.

İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca transistör, diyot, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundurlar. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar.

Günümüzde iletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. Bu nedenle iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama ve dop etme (doping), dopant, andoplama veya andop etme (undoping), hoplama (hopping) gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır [41].

2.4.1 İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimer kavramı kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.



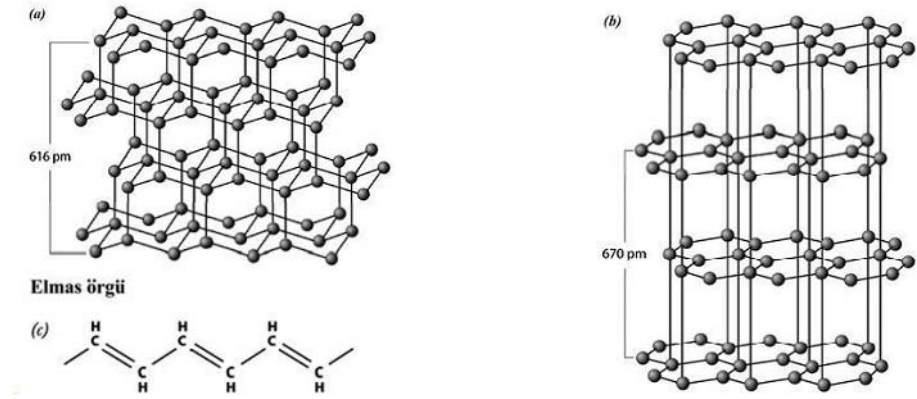
Şekil 2.6. Sıcaklığın, İletken Polimerlerin ve Metallerin İletkenlikleri Üzerine Etkisi

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağları bulunan polimerler sağlar.

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemiyle artırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron geldiği yerde de artı yüklü boşluk

oluşturacaktır. Bu işlemler ardı ardına zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

Kristaller, esnek polimerler veya sıvı kristaller gibi birçok maddede, elektrik, optik ve gerilme gibi makroskopik özellikler genellikle yöne bağlıdır. Yöne bağlılıklarından dolayı onlara anizotropik denir. Benzer biçimde, maddelerin elektriksel iletkenliği de yöne bağlı olabilir. Karbonun üç temel bileşiği elmas, grafit ve poliasetilendir. Bunlara sırasıyla, karbon üç-, iki- ve bir-boyutlu biçimleri olarak bakılabilir (**Şekil 2.7**). Poliasetileninde her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlıyken, elmas ve grafit saf karbon yapılarıdır.



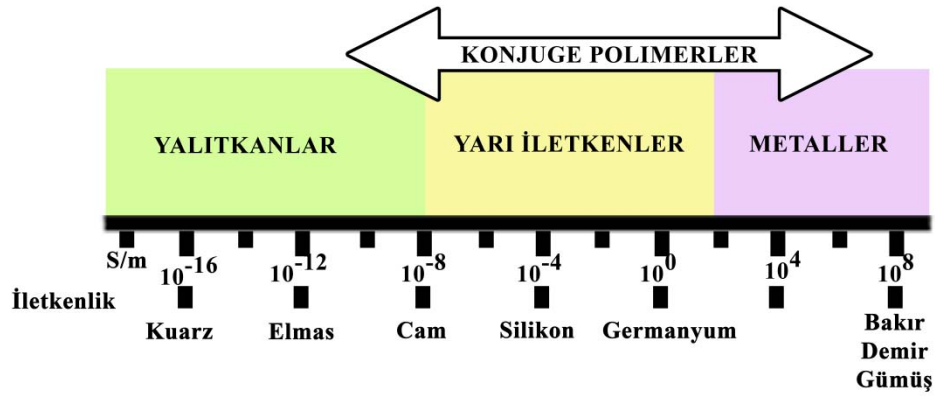
Şekil 2.7. Üç-, iki- ve bir- boyutlu karbon yapıları: a) elmas, b) grafit, c) poliasetilen

Sadece σ bağları içeren elmas, bir yalıtıcıdır ve yüksek simetrikidir. Yüksek simetri elmasın özelliklerinin izotropik olmasını sağlar. Grafit ve asetilen hem π elektronlarına sahiptirler hem de katkıldıklarında yüksek derecede anizotropik metalik iletken olurlar. İletkenlik, grafit halkaları düzleminde, bu düzleme dik açılardakinden yaklaşık bir milyon kez daha büyüktür. Yani, σ (paralel)/ σ (dik)= 10^6 ' dır. Buna karşılık olarak, gerilme yönelimli poliasetilenin iletkenliği de gerilme yönünde, buna dik yöndekinden yaklaşık 100 kez daha yüksektir. Grafitle kıyaslandığında, daha küçük anizotropi, zincirler arasında 'kısa devre' den

kaynaklanabilir. Poliasetilende zincir boyunca iyi olan elektriksel iletim, zincirlere dik yönde zayıflar. Poliasetilen filmler çekme ile yönlendirilerek anizotropik özelliği artırılırsa, iletkenliği 100 kat kadar artar [41].

Grafitle kıyaslandığında poliasetilendeki düşük iletkenlik anizotropisi bu şekilde açıklanabilir.

Polimerlerin iletkenlik değerlerinin bulunduğu aralık **Şekil 2.8’** deki gibidir.

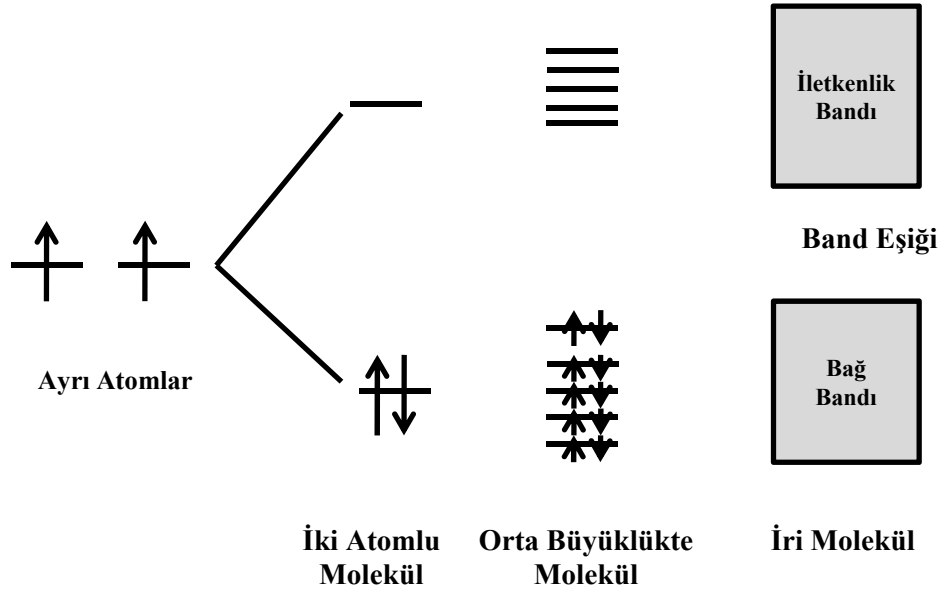


Şekil 2.8. Konjüge Polimerlerin Sahip Olduğu İletkenlik Aralığı

2.4.2 İletkenlik Mekanizması

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamakla beraber genellikle bant kuramıyla açıklanır.

Bant kuramı şöyle açıklanabilir: Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerjisi **Şekil 2.9’** da görülmektedir.



Şekil 2.9. Farklı Büyüklükteki Moleküllerin Oluşumunda Elektronların Bulundukları Enerji Düzeyleri

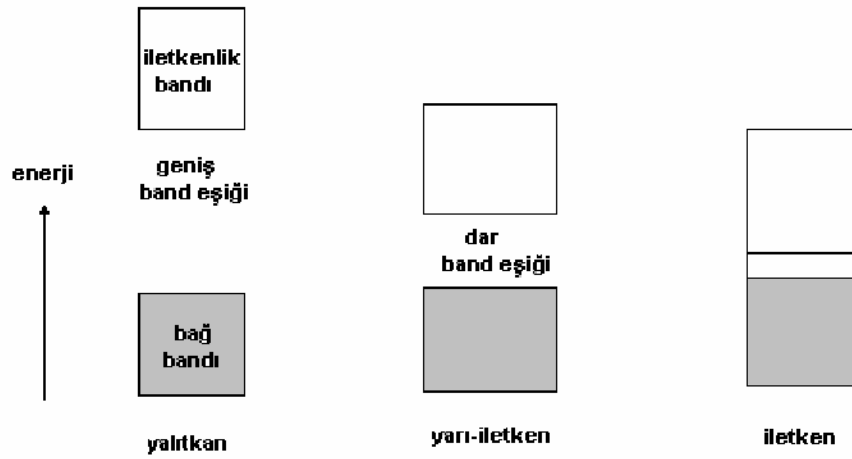
Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan anti-bağ enerji düzeyidir (anti-bağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili anti-bağ enerji düzeyine çıkabilirler.

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti-bağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine **Şekil 2.9’ da** orta büyüklükteki bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek bant içerisinde hareket edebilirler.

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan anti-bağ orbitalleri de başka bir enerji bandı (iletkenlik bandı) oluşturur. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa bant eşiği (veya bant aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise bant eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında bant eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (**Şekil 2.10**) [41],[42].



Şekil 2.10. Yalıtkan, Yarı-İletken ve İletken Maddelerde Bant Aralığı

2.4.3 İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

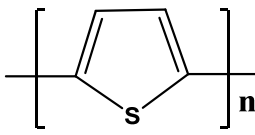
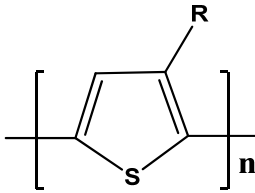
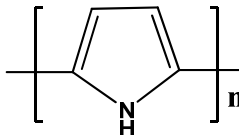
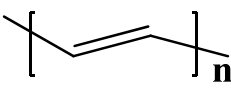
İletken polimerlerin en ilgi çekici özellikleri, metal/yarıiletken özellik göstermeleridir. Substüte olmayan iletken polimerler genellikle çözünmez ve erimez bir yapıya sahiptir. Bu yüzden teknolojik uygulamalarında ve karakterizasyonlarında olumsuzluklar yaşanmaktadır (**Tablo 2.4**). Bu sorunları gidermek için konjuge iskelete, uzun, esnek yan zincirlerin bağlanması polimerin iletkenliğini azaltıcı etkide

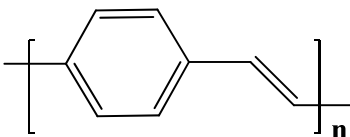
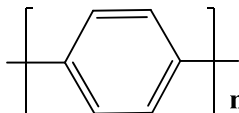
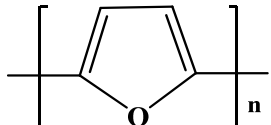
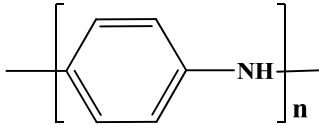
bulunabilir. Bu dezavantajları giderebilmek için politiyofen' in 3 pozisyonundaki hidrojen atomu ile alkil zincirlerinin substitüsyonu gerçekleştirilerek, iletkenliği düşürmeden, işlenebilir ve çözünebilir polimerler elde edilebilir. Örneğin, tiyofenin akrilat türü gruplarla substitüsyonu farklı politiyofen türevlerinin sentezi için imkân sağlayabilir. Bu sayede çeşitli monomerler ile tiyofen içerikli kopolimerler sentezlenerek iletken bir yapı içerisinde istenilen fonksiyonel gruba sahip yeni makromonomer ve polimerler üretilebilir [13].

Polimer sentezleri için üç genel yöntem geliştirilmiştir.

- a) Elektrokimyasal polimerizasyon
- b) Oksidantlar kullanarak oksidatif polimerizasyon
- c) Kimyasal polimerizasyon

Tablo 2.4. Bazı İletken Polimerler

Polimer	Yapı	Dopant Madde	İletkenlik ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Politiyofen		BF_4^- , ClO_4^-	1000
Poli(3-alkiltiyofen)		BF_4^- , ClO_4^-	1000-10000
Poli(pirol)		BF_4^- , ClO_4^-	500-7500
Poli(asetilen)		I_2 , Br_2 , Li , Na , AsF_5	10000

Poli(fenilenvinilen)		AsF ₅	10000
Poli(fenilen)		AsF ₅ , Li	1000
Poli(furan)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	100
Poli(anilin)		HCl	200

2.4.3.1 Oksidatif Kimyasal Polimerizasyon

Oksidatif polimerizasyon, iletken polimerler hazırlamak için basit bir yöntemdir. Bu yöntemde, iletken formda polimerler oluşturmak için stokiyometrik bir miktarda yükseltgen reaktifler kullanılır. FeCl₃, heterosiklik monomerlerin polimerizasyonu için genellikle kullanılan kimyasal bir oksidanttır [13].

Ayrıca oksidatif polimerizasyonun avantajları arasında sentezlenen polimerin toz halinde elde edilmesi de vardır.

Tez kapsamında düşünülen ve gerçekleştirilen, oksidatif polimerizasyon ile toz halinde polimer eldesinin avantajını kullanarak moleküler baskılanmış polimerlerde yığın polimerizasyonu ile çapraz bağlı polimerlerin sentezinde bugüne kadar dezavantaj olan kırma, ezme, parçalama gibi durumları ortadan kaldırmaktır.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 Monomerler

3.1.1.1 Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-Benzentrikarboksilat (TMB)

TMB monomeri ticari olarak bulunmamaktadır. Literatürde de sentezi mevcut değildir. 3-tiyofen metanolün 1,3,5-benzentrikarboksil klorür ile tepkimesinden elde edildi.

3.1.1.2 Tiyofen

Ticari olarak alınan tiyofen, vakum destilasyonu ile saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

3.1.2 Çözücüler ve Diğer Kimyasallar

Metanol (Sigma-Aldrich, %99,7), kloroform (Merck, %99,8), hekzan (Sigma-Aldrich, %95), nitrometan (Alfa Aesar, %98), HCl (Sigma-Aldrich, %37), magnezyum sülfat (Merck, %98), 3-tiyofen metanol (Alfa Aesar, %98), 1,3,5-benzenetrikarboksil klorür (Alfa Aesar, %98), demir (III) klorür (Fluka, %97), fenol (Sigma-Aldrich, %99), p-nitrofenol (Fluka, Spect. Grade) ve 2-klorofenol (Sigma-Aldrich, %99) satın alındığı gibi kullanıldı. Diğer kimyasallar aşağıda belirtildiği şekilde saflaştırıldı.

3.1.2.1 Tetrahidrofuran (THF)

KOH ile kurutulup, sodyum teli/benzofenon ketil üzerinden destillendikten sonra kullanıldı.

3.1.2.2 Trietilamin (TEA)

CaH₂ üzerinden destile edildikten sonra, aktif moleküler (tip 3 A⁰) elekte muhafaza edildi.

3.2 Cihazlar

3.2.1 Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu Isıtıcı

Geri soğutma (Reflux), yıkama ve reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında 500 MHz (¹H-NMR) Varian Inova NMR Spektrometresi cihazından yararlanıldı.

3.2.3 Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Sentezlenen monomer ve polimerlerin FT-IR spektrumları Perkin–Elmer Spectrum 100 ATR-IR Spektrofotometresi ile alındı.

3.2.4 Erime Noktası Tayin Cihazı

Sentezlenen maddelerin erime noktası, Stuart SMP3 Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak tespit edildi.

3.2.5 Uv-vis Spektrofotometresi

MIP olarak kullanılan polimerlerin fenolik bileşikleri adsorblamasıyla çözeltide kalan miktar UV-vis çalışmalarıyla tespit edildi. Fenolik türler 280 nm’ de soğurma yapmaktadır. UV analizleri kuvars küvetler (ışık yolu 1 cm) kullanılarak Shimadzu UV-3600 UV-vis-NIR Spektrofotometre cihazında yapıldı.

3.2.6 X-Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı

Sentezlenen TMB monomerinin kristal yapısı, Bruker APEX II QUAZAR X-Işını Kırınım Cihazı ile SHELXS-97, SHELXL-97, Mercury ve Platon yazılımları kullanılarak aydınlatıldı. TMB bileşiğinin X-ışını kırınım ölçümünden elde edilen sonucunda molekül için kristal veri ve arıtım parametreleri Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. TMB Kristaline Ait Verilerin Toplanması, Yapının Çözülmesi ve Arıtılmasına Ait Parametreler

Kristal Parametreleri	
Formülü	C ₂₄ H ₁₈ O ₆ S ₃
Formül ağırlığı (g.mol⁻¹)	498.56
Sıcaklık (K)	296(2) K
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P -1
Renk/Şekil	Renksiz Blok
Kristal boyutları (mm)	0.226 x 0.315 x 0.337
Birim hücre hacmi: V (Å³)	1120.74(4)
Birim hücredeki molekül sayısı: Z	2
Yoğunluk: ρ_{calcd} (mg.m⁻³)	1.477
Soğurma katsayısı: μ (mm⁻¹)	0.371
Birim Hücre Sabitleri	
a (Å)	8.3329(2)
b (Å)	11.4612(2)
c (Å)	12.2201(2)
α(°)	93.0900(10)
β(°)	96.9900(10)
γ(°)	103.8110(10)
Veri Toplama	
Difraktometre	Bruker APEX II QUAZAR
Bilgisayar programları	SHELXS-97, SHELXL-97, Mercury, Platon
Yapı çözümü	Direk yöntemler
Radyasyon	Mo-Kα (λ = 0.71073 Å)
Data toplama için açı aralığı θ (°)	1.69 - 25.02°
F(000)	516
h/k/l aralığı	-9/9, -13/13, -14/14
Toplanan yansımalar	20612

Bağımsız yansımalar	3951
Absorpsiyon düzeltme	multi-scan
$T_{\min}$ and $T_{\max}$	0.657 and 0.746
GOF on F^2 (S)	1.053
R [$I > 2\sigma(I)$]^a	$R_I = 0.0391$, $wR_2 = 0.1140$
R (bütün veri)	$R_I = 0.0417$, $wR_2 = 0.1168$
$(\Delta\rho)_{\max}$ (eÅ⁻³) ve $(\Delta\rho)_{\min}$ (eÅ⁻³)	0.317 and -0.407
^a $R_1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $; $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0602P)^2 + 0.5486P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

3.2.7 Kütle Spektrometresi (MS)

Sentezlenen TMB monomerinin kütlesi Bruker microflex LT MALDI-TOF MS spektrometresiyle bulundu.

3.2.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için 882-Mettler Toledo Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı kullanıldı. DSC deneyleri sırasında ısıtma hızı 10° C/dk olarak ayarlandı. DSC deneyleri azot (N₂) atmosferi altında yapıldı.

3.2.9 Dönüşümlü Voltametre (CV)

Sentezlenen monomerin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltamogramları alınarak incelendi. Elektrokimyasal düzenek, üçlü elektrot sistemi, cam reaksiyon hücresi ve bir potansiyostattan oluşmaktadır. Çalışmada monomere ait CV ölçümlerinde platin disk (2 mm çapında ve dairesel) çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve gümüş /gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot ise referans elektrot olarak kullanıldı. “CHI instruments” firmasına ait CHI842AB kod numaralı “electrochemical analyzer” cihazı kullanıldı.

3.2.10 Parçacık Boyutu Analiz Cihazı

Polimerin parçacık boyut dağılımı, Malvern Mastersizer 2000 cihazında, 2 bar basınç altında kuru halde belirlendi.

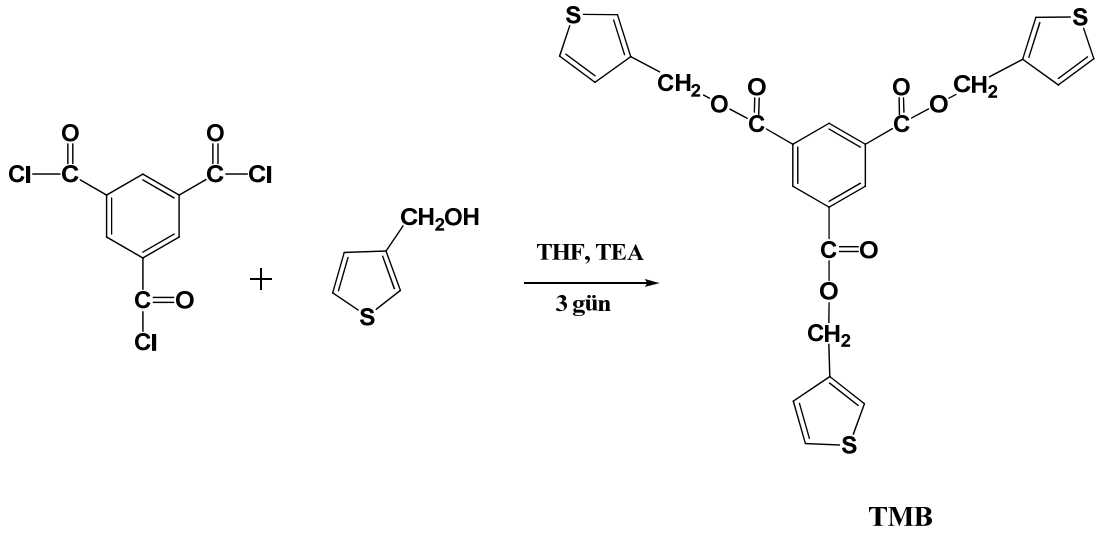
4. DENEYSEL BÖLÜM

Bu tez çalışmasında fenolik bileşiklerin tanınmasına ve seçici olarak tutuklanmasına uygun moleküler baskılanmış polimerlerin (MIPs) hazırlanmasına yönelik literatürde olmayan TMB monomeri sentezlendi. Orta kısmında benzen ve benzenin 1,3 ve 5 pozisyonlarından bağlı tiyofen grupları içeren bu monomer, 3-tiyofen metanol ve 1,3,5-benzentrikarboksil klorürün THF çözücüsü içerisinde trietilamin varlığında esterleşme reaksiyonu ile sentezlendi ve karakterize edildi. Sonrasında, bu monomer FeCl_3 varlığında kloroform çözücüsü içerisinde oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirildi ve PTMB polimeri toz halinde elde edildi. Son olarak, sentezlenen polimere alkali ortamda hidroliz işlemi uygulanarak hedef moleküllere özgü tanıma bölgeleri meydana getirildi. PTMB' nin MIP olarak sentezlenmesinde yaklaşım olarak da, yarı-kovalent yaklaşım yöntemi kullanıldı. Ayrıca, karşılaştırma yapmak amacıyla baskılama yapılmamış bir polimer olarak politiyofen (PThi) sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen polimerler fenol, p-nitrofenol ve o-klorofenol gibi fenolik bileşiklerin adsorblamasında kullanıldı ve UV-vis spektroskopisi kullanılarak fenolik bileşikler için adsorbsiyon kapasiteleri belirlendi.

4.1 Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-Benzentrikarboksilat Monomerinin Sentezi (TMB)

3-Tiyofen metanol (2.07 mL, 21 mmol) ve kuru trietil amin (2.77 mL, 20 mmol) içeren üç boyunlu bir balona, buz banyosunda argon atmosferi altında damlatma hunisiyle 100 mL THF içerisinde 1,3,5-Benzentrikarboksil klorür (1.86 g, 7 mmol) yavaş yavaş eklendi. Karışım 3 gün boyunca karıştırıldı. Çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra karışım 100 mL kloroformda çözülerek ayırma hunisine alındı. %1'lik HCl çözücüsü ve su ile yıkandıktan sonra, organik kısım MgSO_4 ile kurutuldu ve çözücüsü buharlaştırıldı. Oluşan beyaz katı, THF-Hekzan karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen monomerin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR,

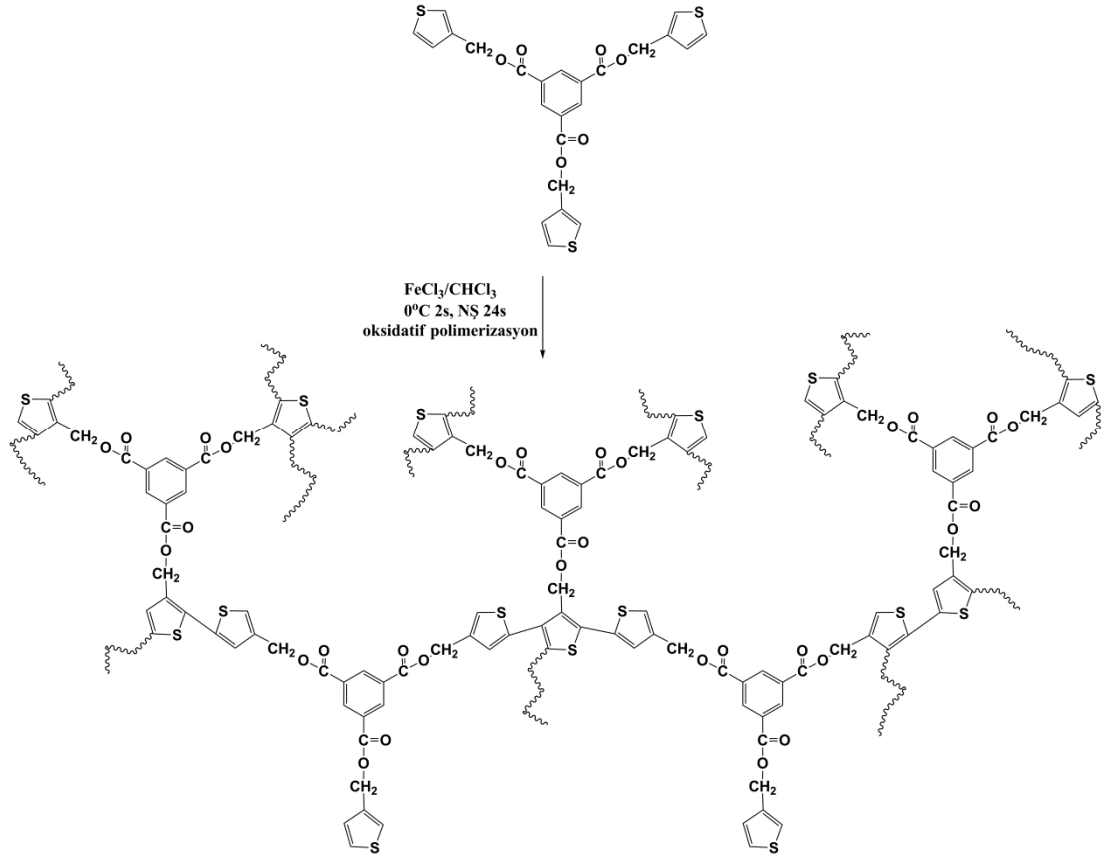
MALDI-TOF-MS, X-ışını kırınımı, DSC ve CV (dönüşümlü voltametre) analizleri yapıldı. Verim % 85, Erime noktası 94-97 °C.



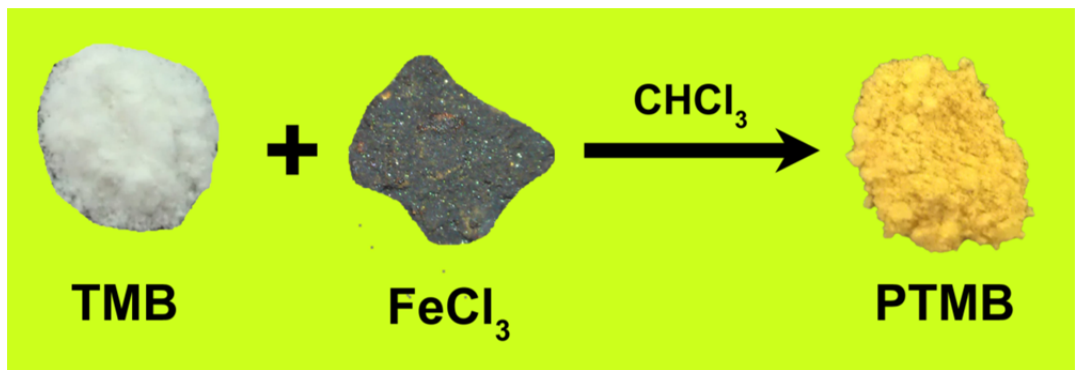
Şekil 4.1. TMB Monomerinin Sentez Reaksiyonu

4.2 Poli (Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-Benzentrikarboksilat) Homopolimerinin Sentezi (PTMB)

PTMB homopolimeri, kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlendi. TMB monomeri (0.509 g, 1.02 mmol) argon atmosferi altında 40 mL kloroform içerisinde çözüldü. 10 mL nitrometan içerisinde çözülmüş demir (III) klorür (1.987 g, 12.25 mmol) damlatma hunisi yardımıyla buz içerisinde soğutulmuş reaksiyon balonuna yavaş yavaş ilave edildi. Bu sırada polimerler, siyah bir çökelti halinde oluşmaya başladı. 0 °C' de 2 saat tutulduktan sonra, reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca devam ettirildi. Reaksiyon sonunda çözünmeyen polimer süzgeç kâğıdından süzüldü ve metanol ile yıkandı. Polimer son olarak, Soxhlet aparatı kullanılarak 6-8 saat metanol ile ekstakte edildi ve 40 °C de vakum altında kurutuldu.



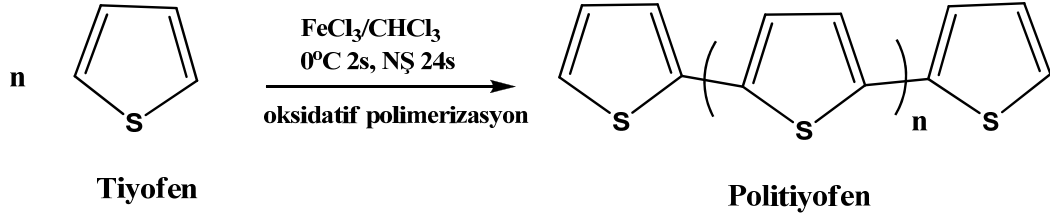
Şekil 4.2. PTMB Polimerinin Sentez Reaksiyonu



Şekil 4.3. PTMB Sentezi (Görsel Gösterim)

4.3 Politiyofen Sentezi (PThi)

Tiyofen monomeri (1.07 g, 12.717 mmol) 40 mL kloroform içerisinde çözüldükten sonra reaksiyon karışımına buz banyosu içerisinde damlatma hunisiyle 10 mL nitrometanda FeCl_3 (8.25 g, 50.867 mmol) eklendi. 2 saat soğukta gerçekleşen reaksiyon daha sonra 1 gün de oda sıcaklığında devam ettirildi. Elde edilen polimerler süzme ve yıkama işlemlerinden sonra vakum altında kurutuldu.

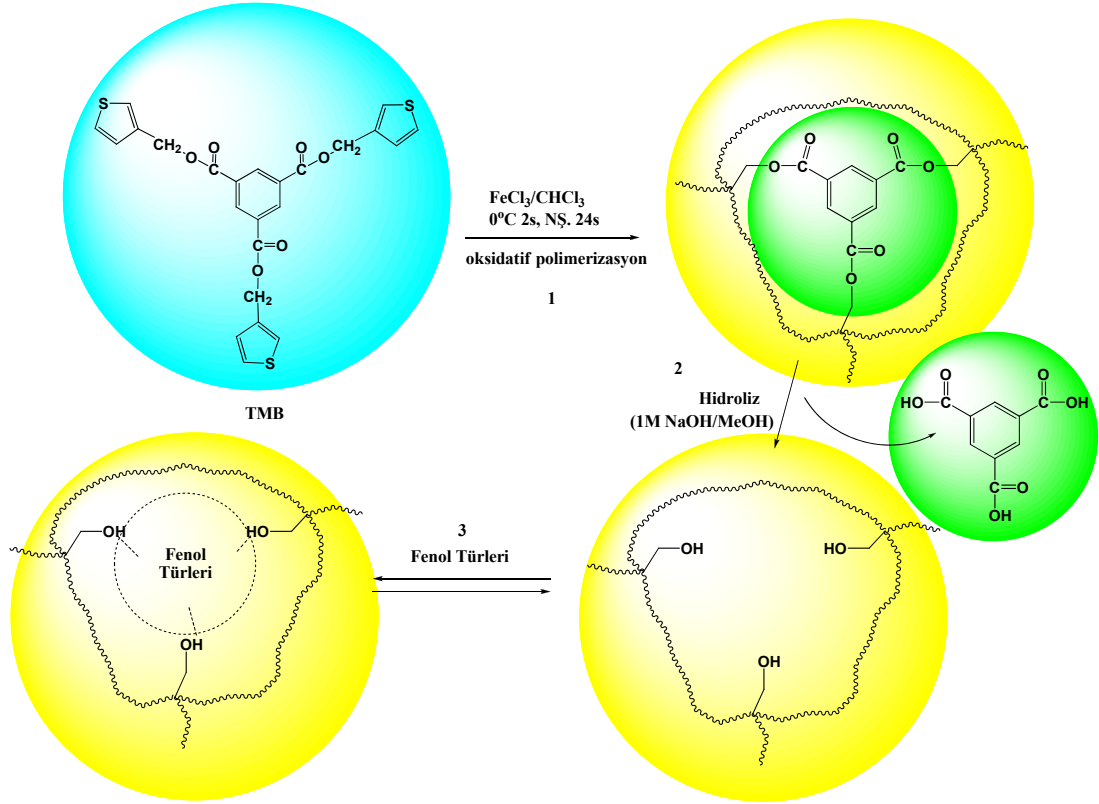


Şekil 4.4. Politiyofen (PThi) Sentez Reaksiyonu

4.4 Hidroliz İşlemi

PTMB polimeri sentezlendikten sonra Şekil 4.5' te 2. aşamada gösterildiği gibi hidroliz işlemine tabi tutularak hedef moleküllere özgü tanıma bölgeleri oluşturulması sağlandı.

Öncelikle metanol içerisinde 1M 100 ml NaOH çözeltisi hazırlandı. Tartımı alınan polimer reaksiyon balonu içerisinde hazırlanan NaOH çözeltisiyle süspansiyon halinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Karışımda oluşan asit ve tuzları protonlamak amacıyla karışım, seyreltik HCl çözeltisinin aşırısına alındı. Polimer süzüldükten sonra, 1 gece boyunca metanol ile Soxhlet yapılarak yıkanması sağlandı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu.



Şekil 4.5. Moleküler Baskılanmış Polimer Sentezi ve Fenol Baskılama İşlemi

4.5 Adsorbsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerden fenolik türlerin adsorbsiyon çalışmaları bağlanma deneyleri ile gerçekleştirildi. Bütün deneylerde fenolik türlerin konsantrasyonu (1 mL/5 mg polimer) ve polimere bağlanma zamanı (24 saat) sabit tutuldu. Polimerler 5 mL' lik kapaklı bir şişeye alındı ve suda çözünmüş olan fenol çözücüler şişeye eklendi. Bu işlemlerden sonra şişelerin ağzı kapatılarak çalkalayıcıya konuldu. Çalkalama işleminin ardından süspansiyon, 13500 rpm hızda 15 dk. santrifüj edildi ve katı parçaların ayrılması sağlandı. Çözücüde kalan fenolik bileşikler UV-vis spektroskopisi kullanılarak 280 nm' de tayin edildi. Fenol türlerinin polimere bağlanma miktarı başlangıç konsantrasyonundan kalan fenol konsantrasyonu çıkartılarak bulundu.

4.6 TMB Monomerinin Dönüşümlü Voltametre Deneyleri

4.6.1 TMB Monomerinin Dönüşümlü Voltametre (CV) İncelemesi

TMB monomeri (0,025 g, 0,05 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0,033 g, 0,1 mmol) ilave edildi. Monomerin CV ölçümü 100 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -2 ile +2 V aralığında alınmıştır. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır.

4.6.2 Tiyofen Varlığında TMB Monomerinin CV İncelemesi

TMB monomeri (0,025 g, 0,05 mmol) ve tiyofen (24 μL , 0,02551 g, 0,303 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0,033 g, 0,1 mmol) ilave edildi. Tiyofen varlığında TMB' nin CV ölçümü 100 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -2 ile +2 V aralığında alınmıştır. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır.

4.6.3 Piyol Varlığında TMB Monomerinin CV İncelemesi

TMB monomeri (0,025 g, 0,05 mmol) ve piyol (20,1 μL , 0,01944 g, 0,290 mmol) asetonitrilde (ACN, 10 mL) çözüldü. Destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB, 0,033 g, 0,1 mmol) ilave edildi. Piyol varlığında P4'ün CV ölçümü 100 mV s^{-1} lineer potansiyel tarama hızında -1,2 ile +1,2 V aralığında alınmıştır. Çalışan elektrot olarak platin (Pt) yaprak elektrot ($A=1 \text{ cm}^2$), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrot kullanılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde Moleküler Baskılanmış Polimer (MIP) olarak kullanılmak üzere sentezlenen PTMB polimeri ve bu polimer için gerekli monomerin sentezi ve karakterizasyonu incelendi.

Öncelikle, fenolik bileşiklerin tanınmasına yönelik MIP hazırlamak için sentezlenen (3-tiyenilmetil) 1,3,5-benzentrikarboksilat (TMB) monomerinin karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu monomer, ortada benzen halkasına ve bu halkaya ester bağlarıyla bağlı üç tiyofen yan grubuna sahiptir. Tiyofen grupları oksidatif polimerizasyonda üç farklı noktadan (2,4 ve 5 pozisyonları) polimerleşebilmekte ve çapraz bağlı bir yapının elde edilmesine imkan tanımaktadır. Bunun yanında ester bağlarının hidrolizi ile benzen grubu çapraz bağlı yapıdan uzaklaştırılabilmekte ve böylece fenolik bileşiklerin seçici olarak tutuklanmasında kullanılabilecek matriks elde edilebilmektedir. Baskılanmış polimer sentezinde kullanılmak üzere elde edilen TMB monomeri $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MALDI-TOF-MS, FT-IR ve DSC ile karakterize edildi. Monomerin kristal yapısı X-ışını kırınımı ile aydınlatıldı. Ayrıca dönüşümlü voltametre deneyleri ile elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirildi.

TMB monomerinin oksidatif polimerizasyonu FeCl_3 varlığında kloroform çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi. Sentezde, oksidant (FeCl_3) monomer oranı olarak 4:1 kullanıldı. Oksidatif polimerizasyon yöntemi daha önce tiyofenin polimerleştirilmesi ile baskılanmış polimer sentezinde kullanılmamış bir yöntemdir. Oksidatif polimerizasyonun kullanım amacı ise, literatürde baskılanmış polimer çalışmalarında çokça kullanılan yığın polimerizasyon tekniğinin bir dezavantajı olan sert ve topaklanmış halde elde edilen polimerlerin toz halinde elde edilmesini sağlamaktır. Bu sayede kırma, parçalama ve eleme gibi fiziksel işlemlerden kurtulmuş olunacaktır. TMB monomerinin polimerizasyonunda oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak bu yöntemin bir avantajı olan toz halinde PTMB polimeri elde edildi. Elde edilen polimer parçacık boyut analizi ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Ayrıca, politiyofen (PThi) baskılama

yapılmadan fenolik türlerin adsorbsiyon kapasitesi karşılaştırmalarında kullanılmak üzere PTMB ile aynı sentez şartlarında hazırlandı.

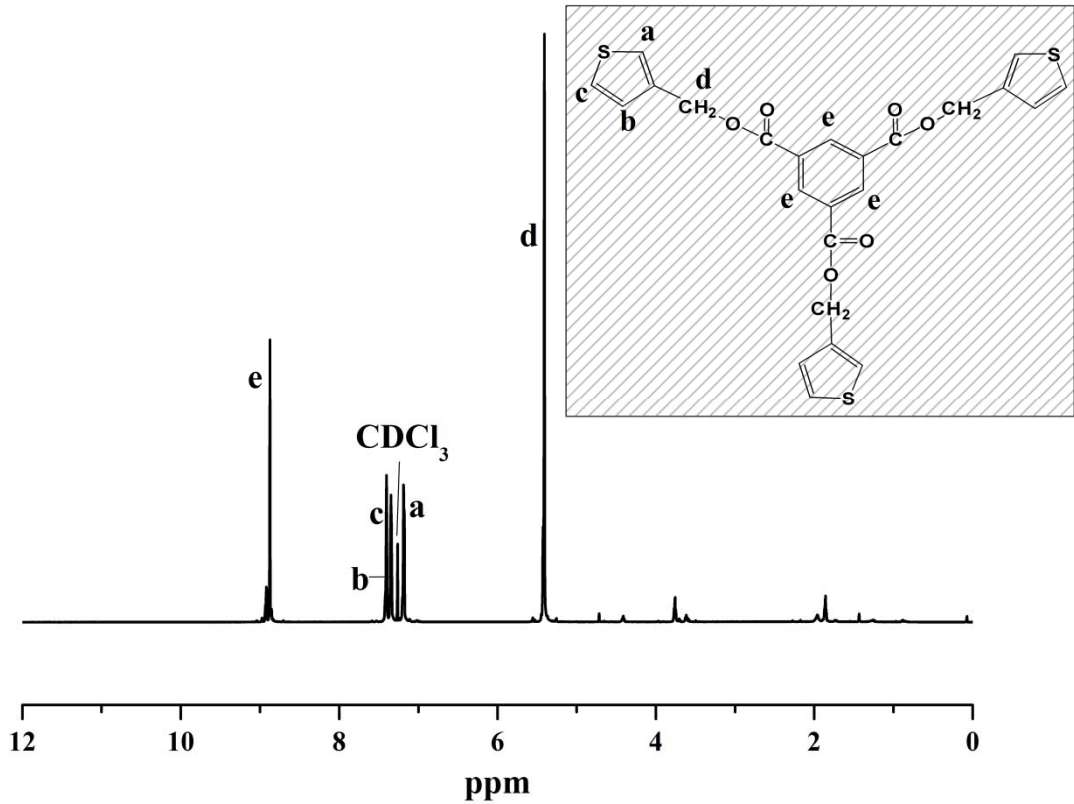
PTMB' nin baskılanmasında yaklaşım olarak da yarı-kovalent yaklaşım yöntemi kullanıldı. Sentezlenen polimere 1M NaOH ile hidroliz işlemi uygulanarak ester bağının kırılmasıyla hedef moleküllere özgü tanıma bölgeleri meydana getirildi. Bu tanıma bölgeleri, hidrojen bağı yapabilen hidroksil gruplarını içeren kavite veya boşluk olarak ifade edilebilir. Hedef molekül olarak veya baskılanacak molekül olarak fenolik türler olan fenol, p-nitrofenol ve o-klorofenol ABD Çevre Koruma Ajansı ve Avrupa Birliği'nin hazırladığı su ortamını kirleticiler listeleri göz önüne alınarak kullanıldı. Ayrıca PTMB, yapısındaki tiyofen gruplar ile fenolik türler arasında π - π etkileşimi de olacağından politiyofene göre baskılama işleminin etkisi incelendi. Sentezlenen PTMB ve PThi sudaki fenolik bileşiklerin adsorblamasında kullanıldı ve tayini 280 nm dalga boyunda UV-vis metoduyla yapıldı. Adsorbsiyon deneylerinde PTMB ve PThi için fenol, p-nitrofenol ve o-klorofenol bileşiklerinin artan konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak polimerlerle etkileşimi sonucu polimerin adsorbladığı miktara göre polimerlere ait adsorbsiyon eğrileri elde edildi ve adsorbsiyon kapasiteleri belirlendi. Sonuçlar bu bölüm içerisinde grafik halinde rapor edildi.

5.1 TMB Monomerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen TMB monomeri, FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MALDI-TOF-MS, X-ışını kırınımı, DSC spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca monomerin elektrokimyasal özellikleri de dönüşümlü voltametre ile incelenmiştir.

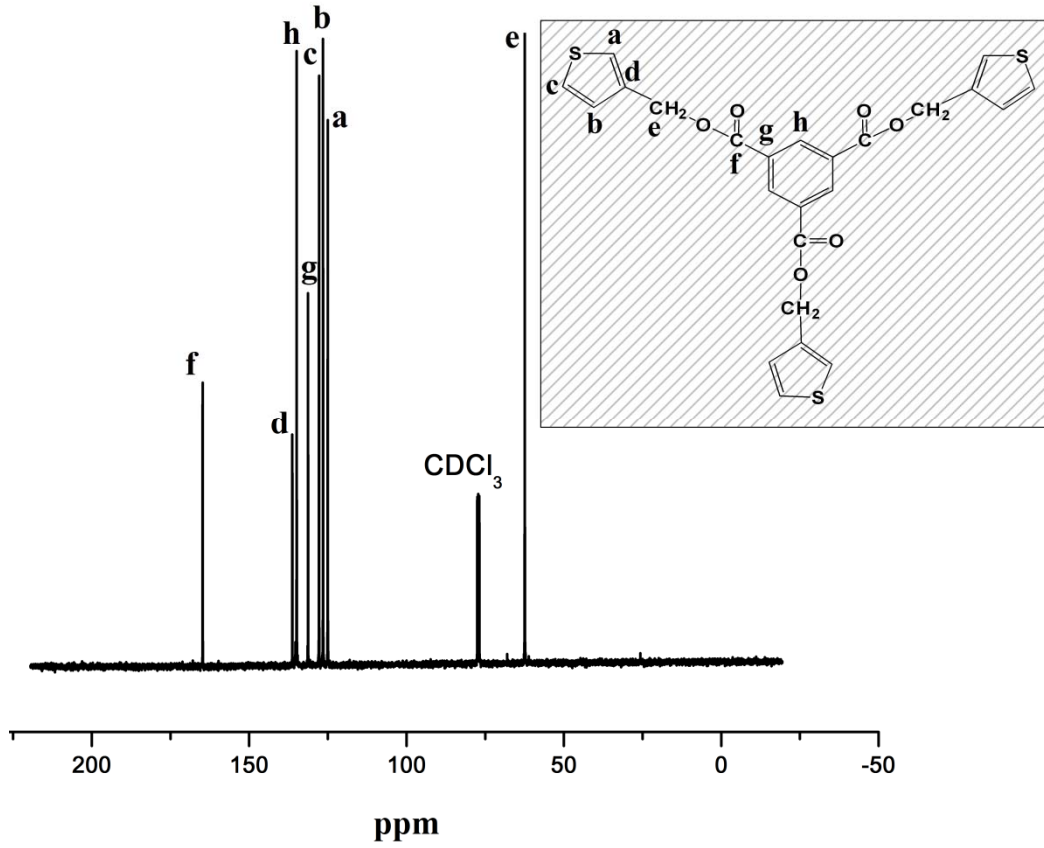
TMB' ye ait ^1H -NMR spektrumu **Şekil 5.1'** de verilmiştir. Thi halkasına bağlı metilen ($\delta_d = 5.41$ ppm) ve metin grupları ($\delta_e = 8.87$ ppm) şekilde açıkça görülmektedir. Metilen (H_d) ve metin protonlarının (H_e) ölçülen ve teorik integral değerlerinin oranları hemen hemen aynı oldukları hesaplanmıştır. (H_d/H_e ölçülen=2.10, teorik değer 2.00). Bu sonuç 3 tiyofen grubunun benzene halkasına bağlandığını

açıklamaktadır. Ayrıca aromatik Thi protonları (b,c,a), spektrum incelendiğinde $\delta=7.16-7.42$ ppm aralığında rezonans olmuşlardır.



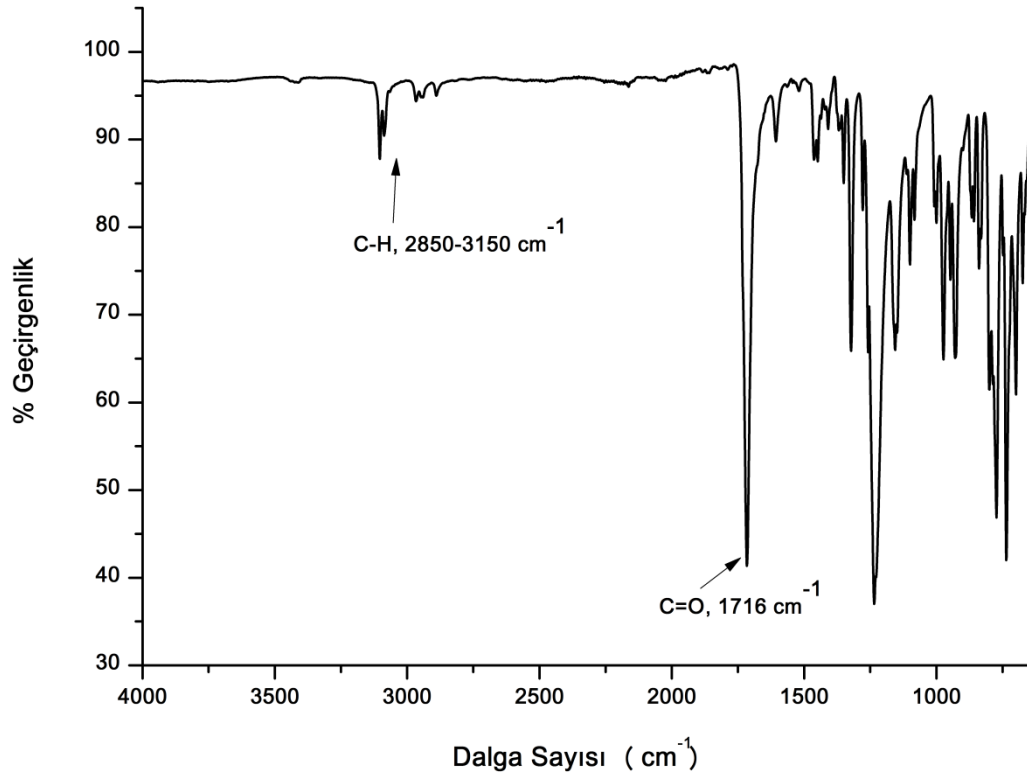
Şekil 5.1. TMB Monomerinin ^1H -NMR Spektrumu

TMB monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu yapıdaki C atomlarına ait rezonansları görmek amacıyla alınmıştır. TMB' ye ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.2' de gösterilmiştir. Aromatik tiyofen ve benzen halkasında yer alan C atomları (a, b, c, d, g, h) . $\delta=124-137$ ppm aralığında rezonans olmuşlardır. Thi halkasına komşu metilen karbonu (e) 62 ppm' de rezonansa gelmiştir. Diğer taraftan yapıdaki karbonil karbonları da 164 ppm' de rezonans olmuş ve tek pik olarak görülmüştür. Bu sonuçlar, 3 tiyofen grubunun benzene halkasına ester reaksiyonu ile bağlandığını ve ^1H -NMR' ı destekleyici bir sonucun ortaya çıktığını açıklamaktadır.



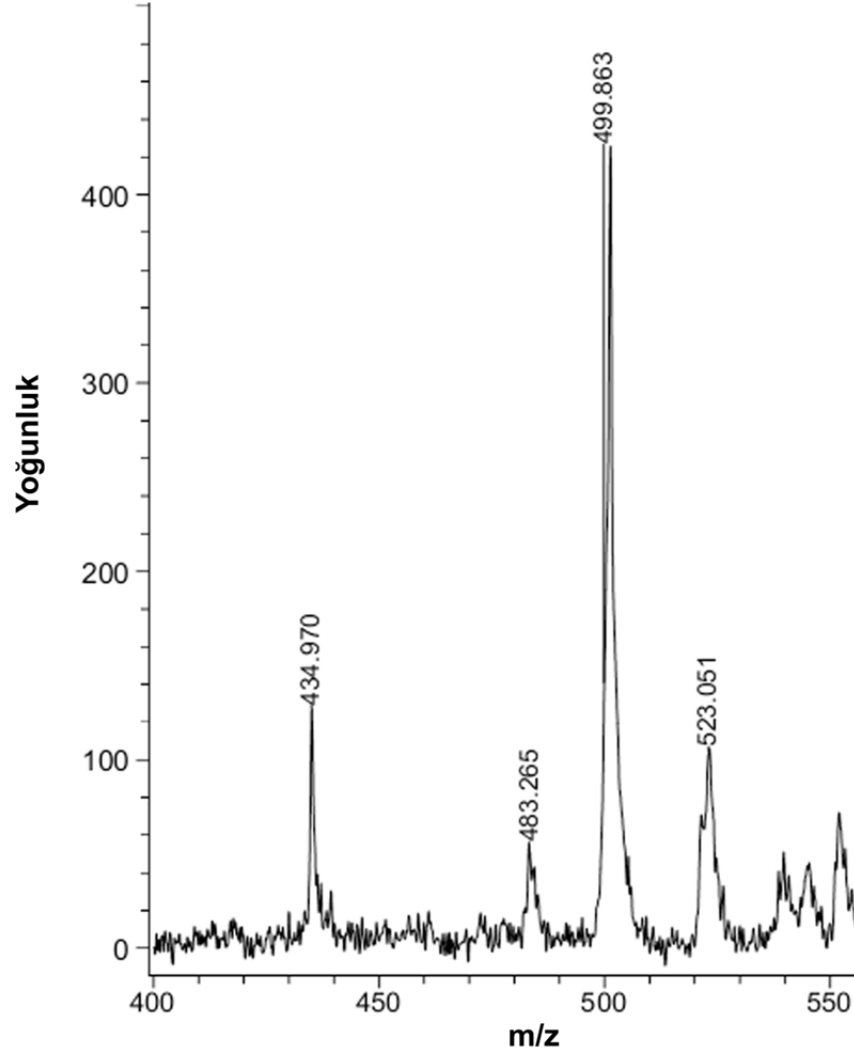
Şekil 5.2. TMB Monomerinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Monomerin FT-IR spektrumu Şekil 5.3' de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, $2850\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler aromatik ve alifatik C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Spektrumda 1716 cm^{-1} ' de görülen keskin pik yapıdaki karbonillerin ($\text{C}=\text{O}$) frekansına karşılık gelmektedir. TMB monomerine ait ester gruplarındaki CO-O simetrik ve asimetrik gerilme frekansları 1227 ve 1235 cm^{-1} ' de iki şiddetli pik halinde gözlenmektedir. Thi halkasına ait karakteristik düzlem dışı eğilme frekansları 736 ve 773 cm^{-1} ' de görülmektedir.



Şekil 5.3. TMB Monomerinin FT-IR Spektrumu

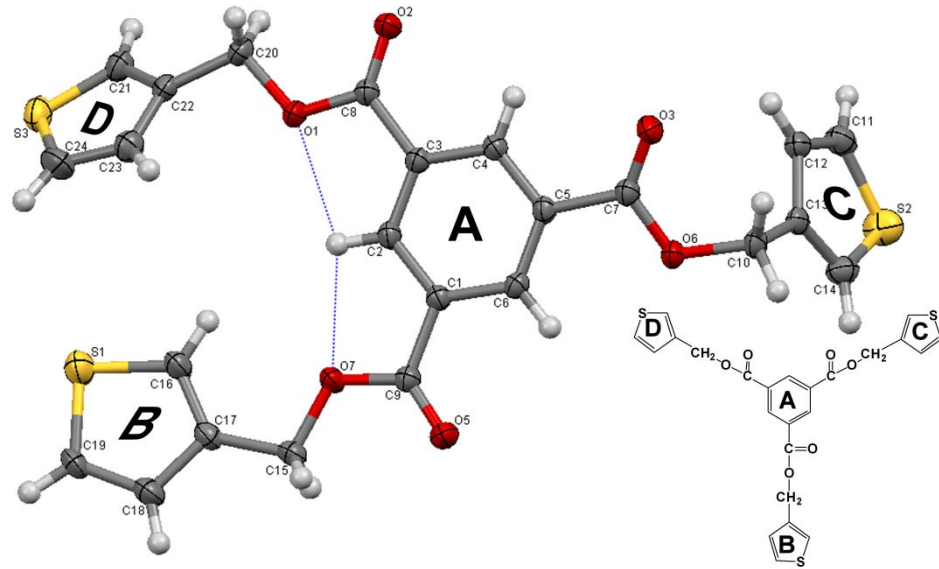
Monomere ait kütle spektrumu **Şekil 5.4'** te görülmektedir. Moleküler ağırlığı 498,59 g/mol olan bu molekülün temel iyon piki 499,86' da $(M+H, M+1)^+$ piki olarak kütle spektrumunda görülmektedir.



Şekil 5.4. TMB Monomerinin Kütle Spektrumu

Şekil 5.5' te TMB bileşiğinin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı gösterilmektedir. Benzen halkası [**A** (C1-C6)] ve 5 üyeli tiyofen halkaları [**B** (S1-C19), **C** (S2-C14) ve **D** (S3-C21)] düzlemseldir. Benzen halkasının tiyofen halkaları ile yaptığı dihedral açılar $A/B = 14,13(10)^\circ$, $A/C = 68,40(9)^\circ$ ve $A/D = 48,4(5)^\circ$. Birim hücredeki moleküllerin paketlenmesinde zayıf C-H $\cdots$ O hidrojen bağları ve aromatik halkalar arasındaki π - π etkileşimleri önemli rol oynamaktadır.

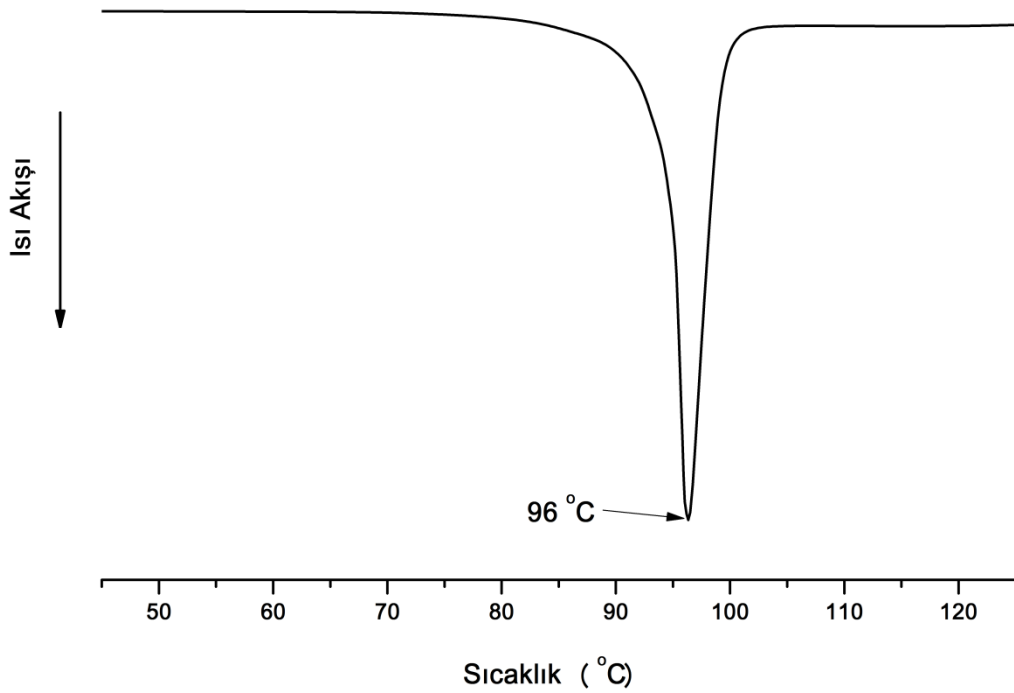
TMB monomerinin X-ışını kırınım ölçümünden elde edilen veri ve arıtım parametreleri materyal ve metod kısmında **Tablo 3.1'** de verilmiştir.



Şekil 5.5. TMB Monomerinin Kristal Yapısı

Termal titreşim elipsoidleri %50 olasılıkla verilmiştir. Molekül içi hidrojen bağları mavi noktalı çizgiler ile gösterilmiştir.

Şekil 5.6 TMB monomerine ait DSC termogramını göstermektedir. Sentezlenen TMB bileşiğinin erime noktası tayin cihazı ile yapılan ölçümünde erime noktasının 94-97 °C aralığında olduğu bulunmuştu. Elde edilen DSC sonucunda da bulunan değer bu aralıkta olup TMB' nin erime noktasının 96 °C olduğu şekilde görülmektedir.

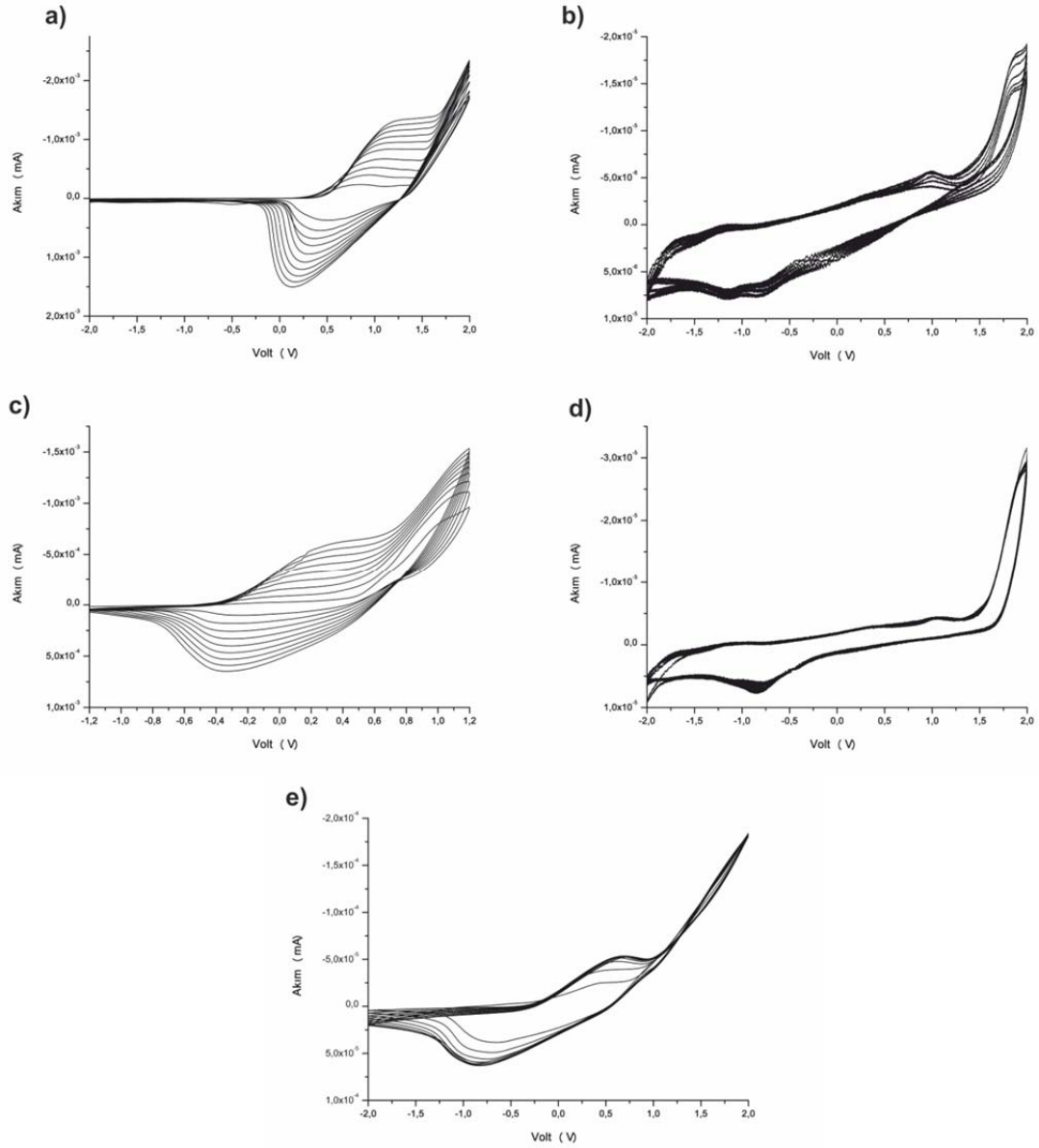


Şekil 5.6. TMB Monomerinin DSC Termogramı

5.1.1 TMB Monomerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

TMB monomerinin tiyofen grupları ile tiyofen ve pirol monomerleri arasındaki elektrokimyasal etkileşimler dönüşümlü voltametre (CV) çalışmaları ile incelendi (**Şekil 5.7**). Dönüşümlü voltametre incelemelerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri Tablo 5.2' de verilmiştir. TMB monomerinin tiyofen (Thi) ve pirol (Py) varlığında alınan CV ölçümlerinden elde edilen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin saf tiyofen ve pirolden farklı olduğu bulundu. Fakat **Şekil 5.7** incelendiğinde saf Thi ve Py' de görülen polimer oluşumu ile potansiyel değişimleri, TMB' nin hem kendisi ile hemde Thi ve Py ile gerçekleştirilen CV deneylerinde gözlemlenmedi. Bu sonuçlar, TMB monomerinin tiyofen grupları ile

pirol ve tiyofen monomerleri arasında elektrokimyasal bir etkileşimin gerçekleştiğini fakat elektrokimyasal olarak bir polimerleşmenin gerçekleşmediğini göstermektedir.



Şekil 5.7. a) Tiyofen, b) TMB, c) Pirol, d) Tiyofen Varlığında TMB ve e) Pirol varlığında TMB' nin Dönüşümlü Voltametri Grafikleri

Tablo 5.1. CV İncelemelerinden Elde Edilen Yükseltgenme ve İndirgenme Potansiyelleri

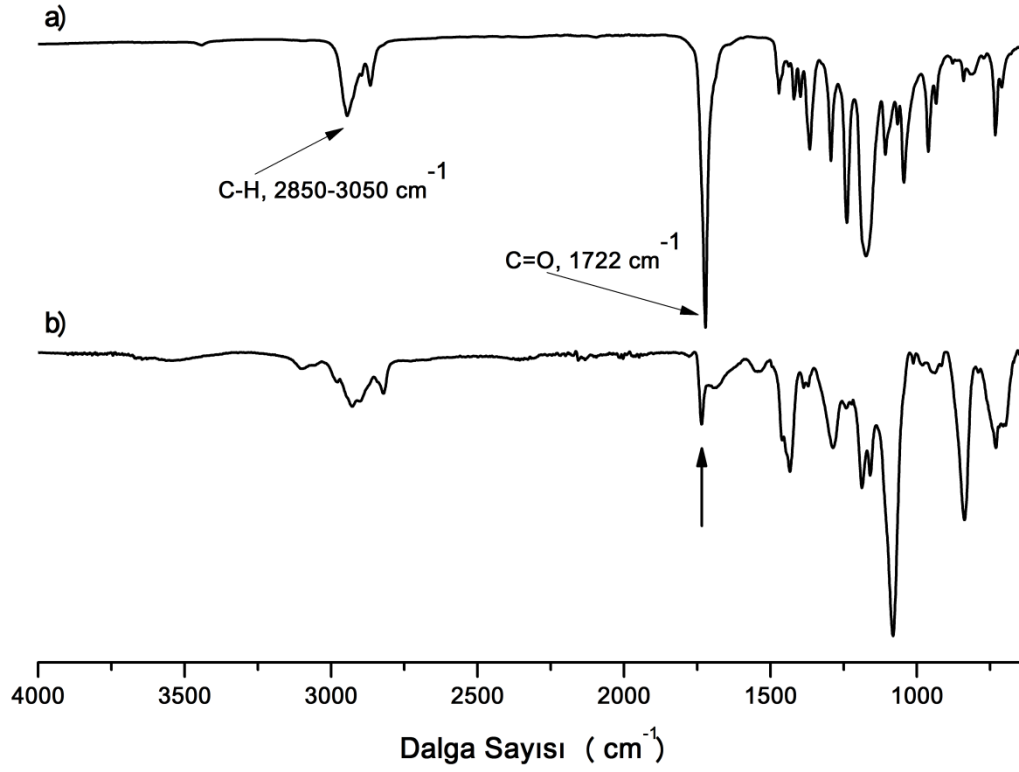
Analitler	Yükseltgenme Piki (V)	İndirgenme Piki (V)
Tiyofen	+1,00	+0,37
TMB	+0,87	-0,80
Pirol	+0,25	-0,15
TMB+Tiyofen	+1,00	-0,80
TMB+Pirol	+0,42	-0,35

$^1\text{H-NMR}$, MALDI-TOF-MS, DSC ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgilere dayanarak TMB monomerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür. Ayrıca, TMB monomerinin kristal yapısı X-ışını kırınımı ile aydınlatılmıştır. Dönüşümlü voltametre çalışmaları ile de monomerin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

5.2 PTMB Polimerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen PTMB FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerin FT-IR spektrumu **Şekil 5.8 (a)**' de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 2850-3050 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler aromatik ve alifatik C-H gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. Spektrumda 1722 cm^{-1} ' de görülen keskin pik yapıdaki karbonil (C=O) gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. PTMB' ye ait ester gruplarındaki CO-O simetrik ve asimetrik gerilme frekansları 1174 ve 1239 cm^{-1} ' de iki şiddetli pik halinde gözlenmektedir. Thi halkasına ait karakteristik düzlem dışı eğilme frekansları 710 ve 732 cm^{-1} ' de görülmektedir.

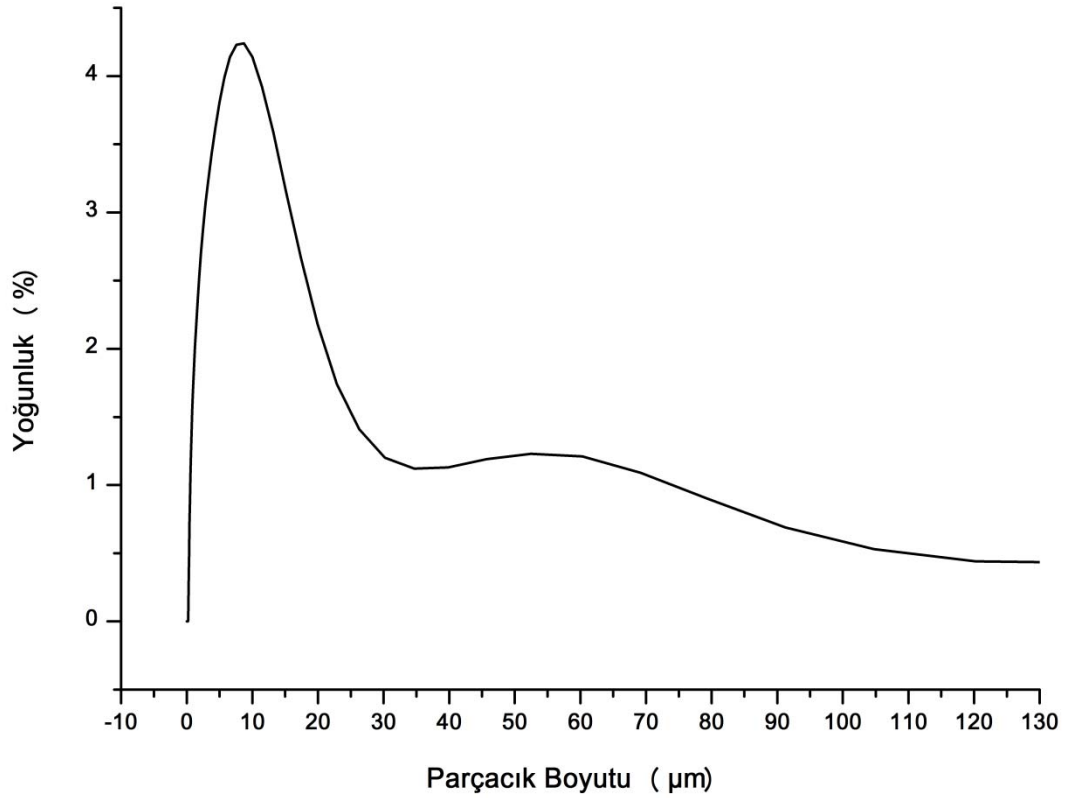
Ayrıca, PTMB polimeri sentezlendikten sonra hidroliz işlemine tabi tutularak ester bağlarının kırılmasıyla birlikte hedef moleküllere özgü tanıma bölgeleri oluşturulması sağlandı. Bu işleme ait karakterizasyon ise FT-IR spektroskopisi ile yapıldı. **Şekil 5.8 (b)**' de hidroliz işlemi uygulanmış polimerlere ait FT-IR spektrumu görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 1722 cm^{-1} ' deki keskin karbonil piki hidroliz işlemi ile birlikte zayıflamaktadır. Bunun sonuç ile PTMB polimerinde istenen tanıma bölgeleri ve kavitenin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.8. a) Sentezlenen ve b) hidroliz işlemi uygulanan PTMB polimerine ait FT-IR Spektrumları

5.2.1 Parçacık Boyut Analizi

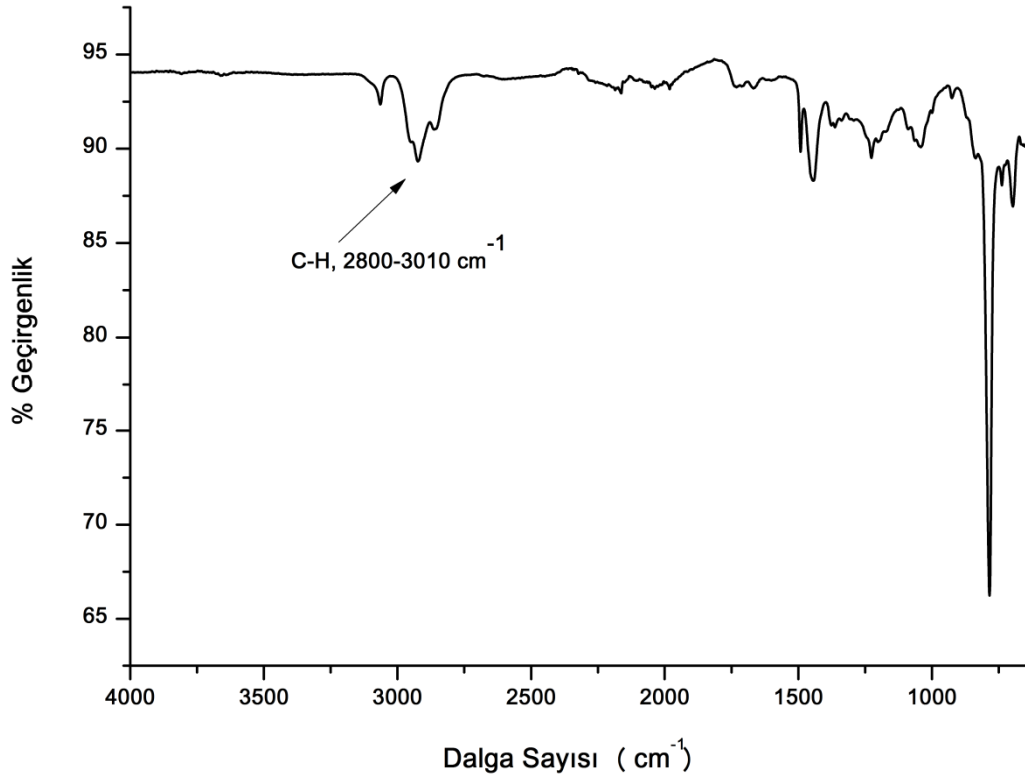
Oksidatif polimerizasyon tekniğinin en önemli avantajı, toz halinde ve eş boyutta polimer sentezlenmesidir. Bu avantajın ispatı oksidatif polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen PTMB' ye ait parçacık boyut dağılımı analizi gerçekleştirildi. **Şekil 5.9' da** PTMB' ye ait parçacık boyut dağılımı görülmektedir. Şekil incelendiğinde analiz sonucunda parçacık boyutunun ortalama 9 μm olduğu bulunmuştur ve parçacık boyut dağılımının da dar olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.9. PTMB Parçacık Boyut Dağılım Grafiği

5.3 PThi Polimerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen politiyofen FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerin FT-IR spektrumu **Şekil 5.10'** da gösterilmiştir. Spektrumda, 2800-3100 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler aromatik C-H gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. Thi halkasına ait karakteristik düzlem dışı eğilme frekansları 785 cm^{-1} , de keskin pik olarak görülmektedir.

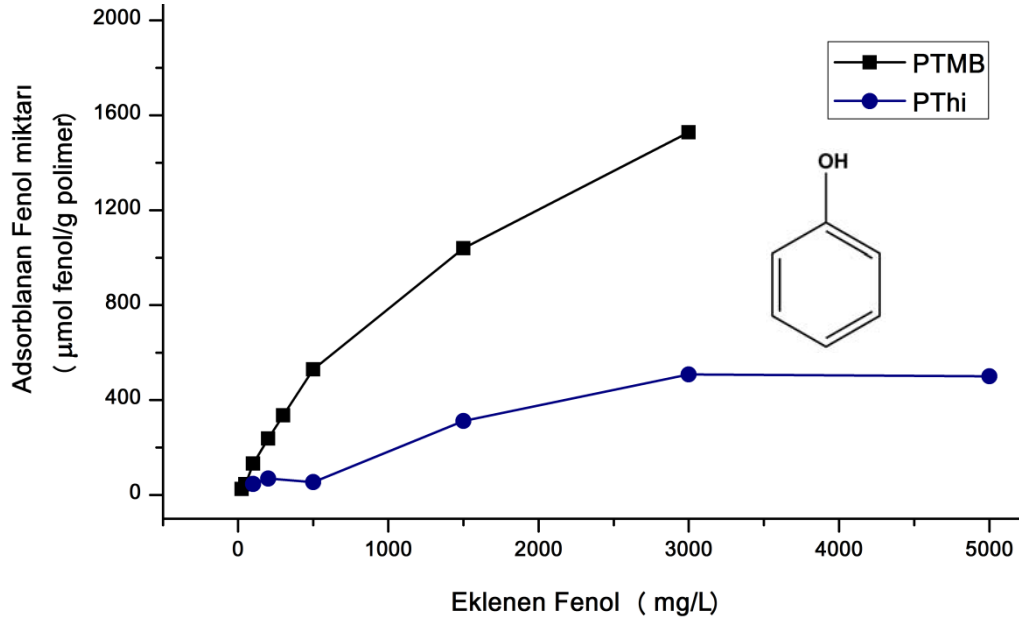


Şekil 5.10. PThi Polimerinin FT-IR Spektrumu

5.4 Adsorbsiyon Deney Sonuçları

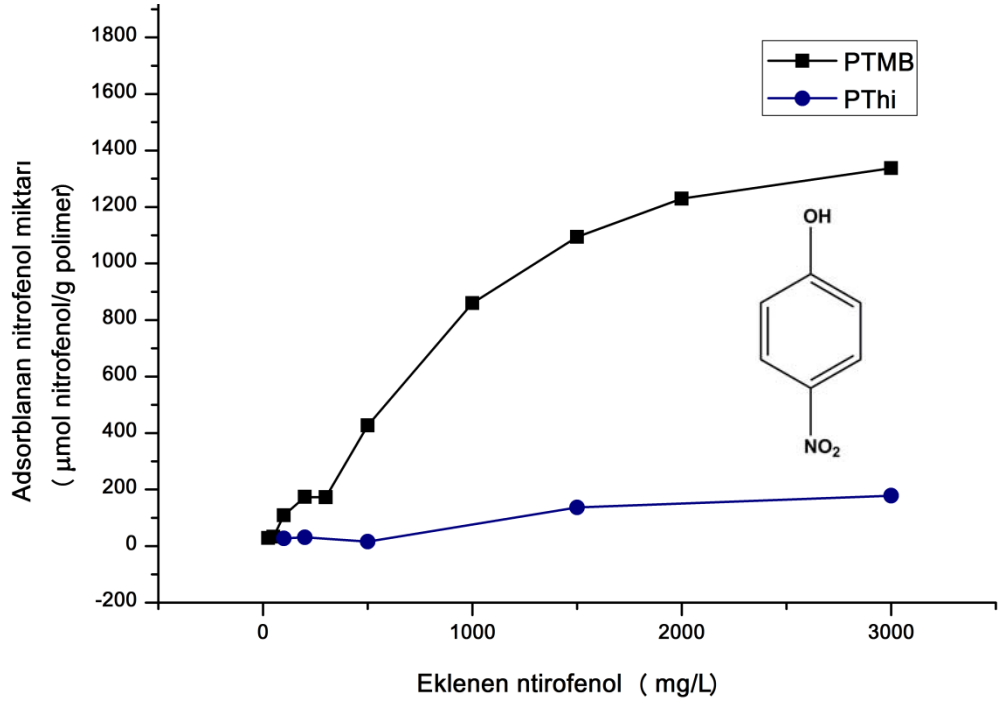
Baskılanmış polimer olarak sentezlenen TMB polimerinin ve politiyofenin sudaki adsorbladığı fenolik türler için adsorbsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Polimerlerden PTMB hem H-bağı hem de π - π etkileşmesi yapabilecek şekilde, PThi ise sadece π - π etkileşmesi yapabilecek şekilde tasarlandı. Bu deneyler yapılırken, ABD Çevre Koruma Ajansı ve Avrupa Birliği'nin hazırladığı su ortamını kirleticiler listeleri göz önüne alınarak fenol, p-nitrofenol ve o-klorofenol adsorbsiyon çalışmaları için kullanıldı. Bu bileşiklerin artan konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak polimerlerle etkileşimi sonucu polimerin adsorbladığı miktara göre polimerlere ait adsorbsiyon eğrileri elde edildi. Adsorbsiyon eğrilerinde X eksenı artan konsantrasyonda polimere eklenen fenol miktarını (mg/L), Y eksenı ise 1 g polimerin adsorbladığı fenolün miktarını göstermektedir (μ mol/g polimer). Elde

edilen eğriler, **Şekil 5.11** TMB ve tiyofen polimerinin fenol adsorbsiyonu, **Şekil 5.12** p-nitrofenol adsorbsiyonu ve **Şekil 5.13'** de o-klorofenol adsorbsiyonu şeklindedir.



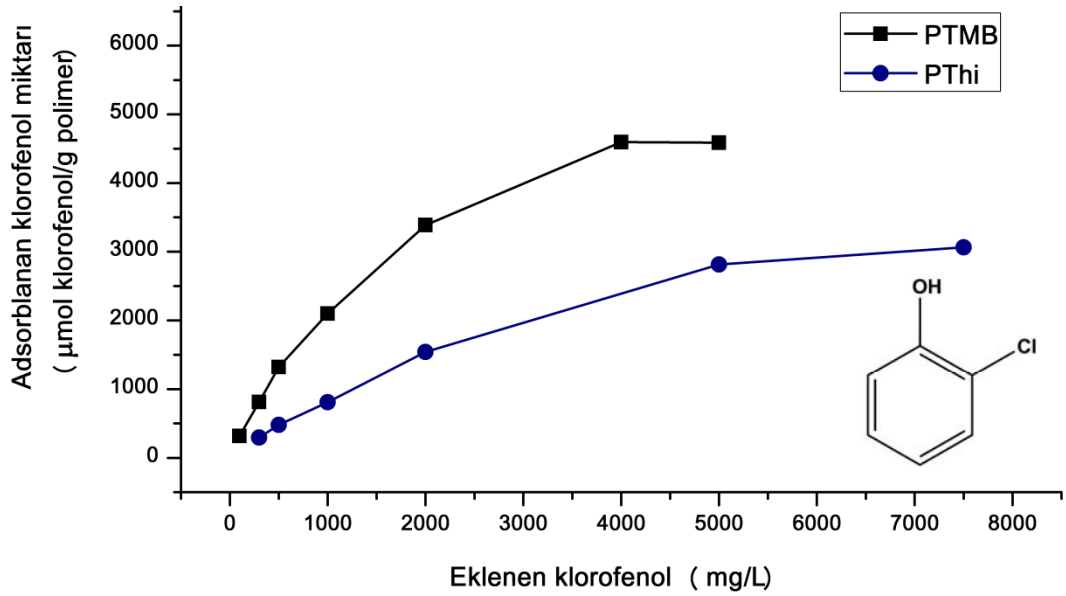
Şekil 5.11. PTMB ve PThi Polimerlerinin Fenol Adsorbsiyon Eğrileri

Şekil 5.11 incelendiğinde PTMB' nin PThi' den daha fazla fenol adsorbladığı görülmektedir. Maksimum adsorblayacağı fenol miktarlarına PTMB 1527 µmol/g' da ulaşırken, PThi 507 µmol/g' da ulaştı. Bu sonuç ile TMB baskılanmış polimerinin politiyofene göre aynı şartlarda yaklaşık 3 kat fazla fenol adsorbladığı adsorbsiyon eğrileri çizilerek elde edilmiştir.



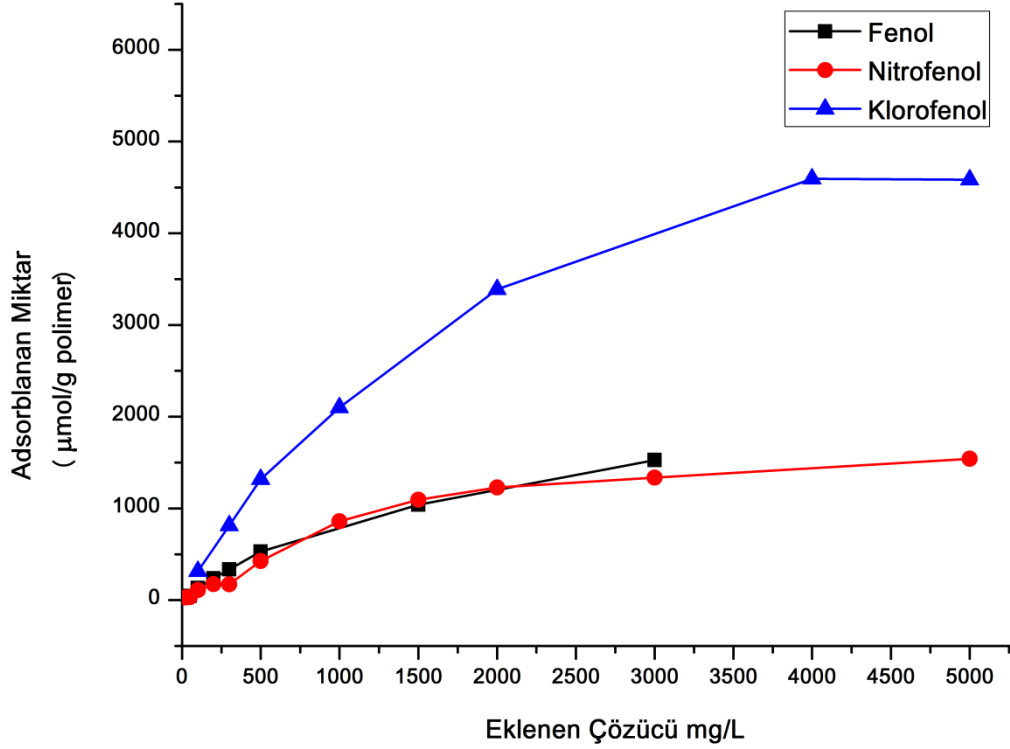
Şekil 5.12. PTMB ve PThi Polimerlerinin p-Nitrofenol Adsorbsiyon Eğrileri

Şekil 5.12’ de gösterilen p-nitrofenolün adsorbsiyon eğrisi incelendiğinde ise, PTMB’ nin maksimum adsorbladığı miktar 1337 $\mu\text{mol/g}$ iken, PThi’ nin maksimum p-nitrofenol adsorbsiyonu 178 $\mu\text{mol/g}$ ’ dır. Bu sonuca göre PTMB polimerinin adsorbladığı p-nitrofenol politiyofenden 6,5 kat fazladır.



Şekil 5.13. PTMB ve PThi Polimerlerinin o-Klorofenol Adsorbsiyon Eğrileri

2-klorofenolün adsorbsiyon eğrisini gösteren **Şekil 5.13'** e bakıldığında, PTMB polimeri 4885 $\mu\text{mol/g}$ maksimum o-klorofenol adsorbsiyonuna sahip iken, PThi 3065 $\mu\text{mol/g}$ maksimum adsorbsiyona sahiptir. PTMB' nin PThi' ye göre adsorbladığı o-klorofenol miktarı yaklaşık 1,5 kattır.



Şekil 5.14. PTMB Polimerinin Fenol, p-Nitrofenol ve o-Klorofenol Adsorbsiyon Eğrileri

Adsorbsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, uygulanan hidroliz işlemi sonucunda oluşan moleküler baskılanmış PTMB polimerinin PThi polimerine göre fenolik bileşikler daha fazla tutukladığı görülmektedir. Bu sonuç, moleküler baskılanmış PTMB polimerinin sahip olduğu boşlukların fenolik bileşiklerin tutunması için temas alanının artmasına, oluşan kavitenin fenolik bileşiklerin boyutlarına uygun olmasına ve kavitede oluşan hidroksil fonksiyonlu gruplardan dolayı fenolik bileşikler ile H-bağı yapmasına bağlandı.

Şekil 5.14 PTMB baskılanmış polimerinin fenol, p-nitrofenol ve o-klorofenol adsorbsiyon miktarlarını bir arada göstermektedir. Şekil incelendiğinde en fazla adsorblanan o-klorofenoldür (4885 $\mu\text{mol/g}$), fenol (1527 $\mu\text{mol/g}$) ve p-nitrofenolün (1337 $\mu\text{mol/g}$) adsorbsiyon miktarları birbirlerine çok yakındır. Bu durum, o-

klorofenolün, hidroliz uygulanmış PTMB' deki –OH grupları ile çalışmada kullanılan diğer fenol türlerine göre daha güçlü H-bağı yapmasına ve baskılama sırasında oluşturulan kavitedeki boşluk boyutunun o-klorofenolün tutuklanması için daha uygun boyutta olmasına bağlanabilir. Çünkü PTMB' nin sentezinden sonra uygulanan hidroliz işlemi ile çıkarılan yapı, adsorbsiyon çalışmaları yapılan fenolik bileşiklere göre daha büyük bir yapıdır. Bu büyük yapının çıkarılmasıyla H-bağını uygun biçimde yapacak boşlukların oluşturulması amaçlanmıştır. Bu amaca göre en uygun yapı adsorbsiyon analizlerinde o-klorofenol olduğu görülmektedir.

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında fenolik bileşiklerin tanınmasına yönelik moleküler baskılanmış polimer sentezi için, öncelikle literatürde olmayan Tri(3-tienilmetil) 1,3,5-Benzentrikarboksilat (TMB) monomeri sentezlendi. Bu monomer orta kısmında benzen ve benzene birbirlerine göre meta konumlarından bağlı 3 tiyofen grubundan oluşmaktadır. Hazırlanan monomer $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DSC, MALDI-TOF-MS ve FT-IR ile karakterize edildi. Ayrıca, yapı aydınlatması X-ışını kırınımı ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametre deneyleri ile incelendi.

TMB monomeri FeCl_3 varlığında, kloroform çözücüsü içerisinde oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirildi ve toz halinde PTMB polimeri elde edildi. Elde edilen polimer parçacık boyut analizi ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Polimerin parçacık boyut dağılımının 1-10 μm arasında ve ağırlıklı olarak 9 μm civarında olduğu görüldü. Sentezlenen PTMB polimeri alkali ortamda hidroliz edilerek baskılanmış PTMB polimeri hazırlandı ve fenolik bileşiklerin tanınmasında kullanıldı. Ayrıca, politiyofen (PThi) oksidatif polimerizasyon tekniği ile hazırlandı ve adsorbsiyon çalışmalarında yüzey adsorbsiyonunun moleküler baskılanmış polimerin toplam adsorbsiyonuna katkısını belirlemek amacıyla kullanıldı.

PTMB ve PThi polimerlerinin adsorbsiyon deneyleri yapıldı. Polimerin fenol, p-nitrofenol ve o-klorofenolü adsorbladığı maksimum miktarlar bulundu. PTMB ve PThi'nin ayrı ayrı yapılan adsorbsiyon deneylerinde PTMB'nin çalışmada kullanılan fenolik bileşikler için adsorbsiyon kapasitesinin PThi'den fazla olduğu saptandı ve bu sonuç moleküler baskılanmış PTMB polimerinin test edilen fenolik bileşiklerin seçici bir şekilde tanınmasında ve sulu ortamdan uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılabileceğini gösterdi. Ayrıca, PTMB nin o-klorofenolü daha fazla adsorbladığı gözlemlendi. Bu durum için, PTMB' ye uygulanan baskılama ile birlikte oluşan kavitenin ve bağlanma bölgelerinin o-klorofenolün daha etkili H-bağı yapmasına katkıda bulunduğu söylenebilir.

Günümüzde maddelerin spesifik tanınmasına imkan sağlayan baskılanmış polimerler, özellikle HPLC teknolojisiyle birleştirilerek kolon dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmadan elde edilen kazanımlar ile geliştirilen bu yöntemin avantajlarını kullanarak yeni çalışmalar yapılacak ve kolon dolgu malzemesi olarak kullanımının uygunluğu araştırılacaktır. Elde edilen sonuçlar ulusal ve uluslararası toplantı ve dergilerde tartışmaya açılacaktır.

KAYNAKLAR

1. Rodríguez, I., M.P. Llompart, ve R. Cela, *Solid-phase extraction of phenols*. Journal of Chromatography A, 2000. 885(1–2): syf. 291-304.
2. Bagheri, H., A. Mohammadi, ve A. Salemi, *On-line trace enrichment of phenolic compounds from water using a pyrrole-based polymer as the solid-phase extraction sorbent coupled with high-performance liquid chromatography*. Analytica Chimica Acta, 2004. 513(2): syf. 445-449.
3. Keith, L. ve W. Telliard, *ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view*. Environmental Science & Technology, 1979. 13(4): syf. 416-423.
4. Rodríguez, I., ve ark., *Determination of phenolic pollutants in drinking water by capillary electrophoresis in the sample stacking mode*. Journal of Chromatography A, 1997. 778(1–2): syf. 279-288.
5. Masqué, N., ve ark., *Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for Selective On-Line Solid-Phase Extraction of 4-Nitrophenol from Environmental Water*. Analytical Chemistry, 2000. 72(17): syf. 4122-4126.
6. Yano, K. ve I. Karube, *Molecularly imprinted polymers for biosensor applications*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1999. 18(3): syf. 199-204.
7. Alvarez-Lorenzo, C. ve A. Concheiro, *Molecularly imprinted polymers for drug delivery*. Journal of Chromatography B, 2004. 804(1): syf. 231-245.
8. Brüggemann, O., *Catalytically active polymers obtained by molecular imprinting and their application in chemical reaction engineering*. Biomolecular Engineering, 2001. 18(1): syf. 1-7.
9. Whitcombe, M.J., ve ark., *A New Method for the Introduction of Recognition*

Site Functionality into Polymers Prepared by Molecular Imprinting: Synthesis and Characterization of Polymeric Receptors for Cholesterol. Journal of the American Chemical Society, 1995. 117(27): syf. 7105-7111.

10. McCullough, R.D., *The Chemistry of Conducting Polythiophenes.* Advanced Materials, 1998. 10(2): syf. 93-116.

11. Okada, T., T. Ogata, ve M. Ueda, *Synthesis and Characterization of Regiocontrolled Poly(2,5-di-n-butoxy-1,4-phenylene) by Oxovanadium-Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization.* Macromolecules, 1996. 29(24): syf. 7645-7650.

12. Toshima, N. ve S. Hara, *Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers.* Progress in Polymer Science, 1995. 20(1): syf. 155-183.

13. Yılmaz, F., *Electroactive Intermediates For The Synthesis Of Conducting Block And Graft Copolymers,* Polymer Science and Technology, 2004, Istanbul Technical University.

14. Diltemiz, S.E., *DNA'yı Tanıma Bölgelerine Sahip Moleküler Baskılanmış Polimer Tekniğine Dayalı Biyosensör Geliştirilmesi,* Kimya Anabilim Dalı, 2006, Anadolu Üniversitesi.

15. Shea, K.J., D.A. Spivak, ve B. Sellergren, *Polymer complements to nucleotide bases. Selective binding of adenine derivatives to imprinted polymers.* Journal of the American Chemical Society, 1993. 115(8): syf. 3368-3369.

16. Haupt, K., *Peer Reviewed: Molecularly Imprinted Polymers: The Next Generation.* Analytical Chemistry, 2003. 75(17): syf. 376 A-383 A.

17. Wulff, G., ve ark., *Enzyme-analogue built polymers, 5. On the specificity distribution of chiral cavities prepared in synthetic polymers.* Die Makromolekulare Chemie, 1977. 178(10): syf. 2817-2825.

18. Shea, K.J. ve T.K. Dougherty, *Molecular recognition on synthetic amorphous surfaces. The influence of functional group positioning on the effectiveness of molecular recognition*. Journal of the American Chemical Society, 1986. 108(5): syf. 1091-1093.
19. Ersöz, A., ve ark., *Molecularly imprinted ligand-exchange recognition assay of glucose by quartz crystal microbalance*. Biosensors and Bioelectronics, 2005. 20(11): syf. 2197-2202.
20. Kempe, M., *Antibody-Mimicking Polymers as Chiral Stationary Phases in HPLC*. Analytical Chemistry, 1996. 68(11): syf. 1948-1953.
21. Karsten, H., A.G.C. Peter, ve M. Klaus, *Imprinted polymers as tailor-made stationary phases for affinity separation*. Biochromatography, 2002.
22. Kriz, D., O. Ramström, ve K. Mosbach, *Peer Reviewed: Molecular Imprinting: New Possibilities for Sensor Technology*. Analytical Chemistry, 1997. 69(11): syf. 345A-349A.
23. Zhong, N., H.-S. Byun, ve R. Bittman, *Hydrophilic cholesterol-binding molecular imprinted polymers*. Tetrahedron Letters, 2001. 42(10): syf. 1839-1841.
24. Sellergren, B., M. Lepistö, ve K. Mosbach, *Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions. NMR and chromatographic studies on the nature of recognition*. Journal of the American Chemical Society, 1988. 110(17): syf. 5853-5860.
25. Katz, A. ve M.E. Davis, *Investigations into the Mechanisms of Molecular Recognition with Imprinted Polymers*. Macromolecules, 1999. 32(12): syf. 4113-4121.
26. Dong, X., ve ark., *Separation of ephedrine stereoisomers by molecularly imprinted polymers-influence of synthetic conditions and mobile phase compositions*

on the chromatographic performance. Analyst, 2002. 127(11): syf. 1427-1432.

27. Yoshizako, K., ve ark., *Porogen Imprinting Effects.* Analytical Chemistry, 1998. 70(2): syf. 386-389.

28. Ikegami, T., ve ark., *Bisphenol A-recognition polymers prepared by covalent molecular imprinting.* Analytica Chimica Acta, 2004. 504(1): syf. 131-135.

29. Caro, E., ve ark., *Non-covalent and semi-covalent molecularly imprinted polymers for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from water samples.* Journal of Chromatography A, 2002. 963(1-2): syf. 169-178.

30. Sellergren, B. ve L. Andersson, *Molecular recognition in macroporous polymers prepared by a substrate analog imprinting strategy.* The Journal of Organic Chemistry, 1990. 55(10): syf. 3381-3383.

31. Sneshkoff, N., K. Crabb, ve J.J. BelBruno, *An improved molecularly imprinted polymer film for recognition of amino acids.* Journal of Applied Polymer Science, 2002. 86(14): syf. 3611-3615.

32. Joshi, V.P., ve ark., *Novel separation strategies based on molecularly imprinted adsorbents.* Chemical Engineering Science, 1998. 53(13): syf. 2271-2284.

33. Joshi, V.P., ve ark., *Effect of Solvents on Selectivity in Separation Using Molecularly Imprinted Adsorbents: Separation of Phenol and Bisphenol A.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. 38(11): syf. 4417-4423.

34. Joshi, V.P., M.G. Kulkarni, ve R.A. Mashelkar, *Enhancing adsorptive separations by molecularly imprinted polymers: Role of imprinting techniques and system parameters.* Chemical Engineering Science, 2000. 55(9): syf. 1509-1522.

35. Dmitrienko, S.G., ve ark., *Use of Molecular Imprinted Polymers for the Separation and Preconcentration of Organic Compounds.* Journal of Analytical

Chemistry, 2004. 59(9): syf. 808-817.

36. Idziak, I., A. Benrebouh, ve F. Deschamps, *Simple NMR experiments as a means to predict the performance of an anti-17 α -ethynylestradiol molecularly imprinted polymer*. Analytica Chimica Acta, 2001. 435(1): syf. 137-140.

37. Yu, C. ve K. Mosbach, *Molecular Imprinting Utilizing an Amide Functional Group for Hydrogen Bonding Leading to Highly Efficient Polymers*. The Journal of Organic Chemistry, 1997. 62(12): syf. 4057-4064.

38. Wulff, G., *Enzyme-like Catalysis by Molecularly Imprinted Polymers*. Chemical Reviews, 2001. 102(1): syf. 1-28.

39. Byrne, M.E., K. Park, ve N.A. Peppas, *Molecular imprinting within hydrogels*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002. 54(1): syf. 149-161.

40. Ersöz, A., ve ark., *Removal of phenolic compounds with nitrophenol-imprinted polymer based on π - π and hydrogen-bonding interactions*. Separation and Purification Technology, 2004. 38(2): syf. 173-179.

41. Sacak, M., *Polimer Kimyası*, 2002, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi: Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti.

42. Şengez, B., *Organik Alan Etkili Transistörlerde Kullanılan Yalıtkan ve Yarı İletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

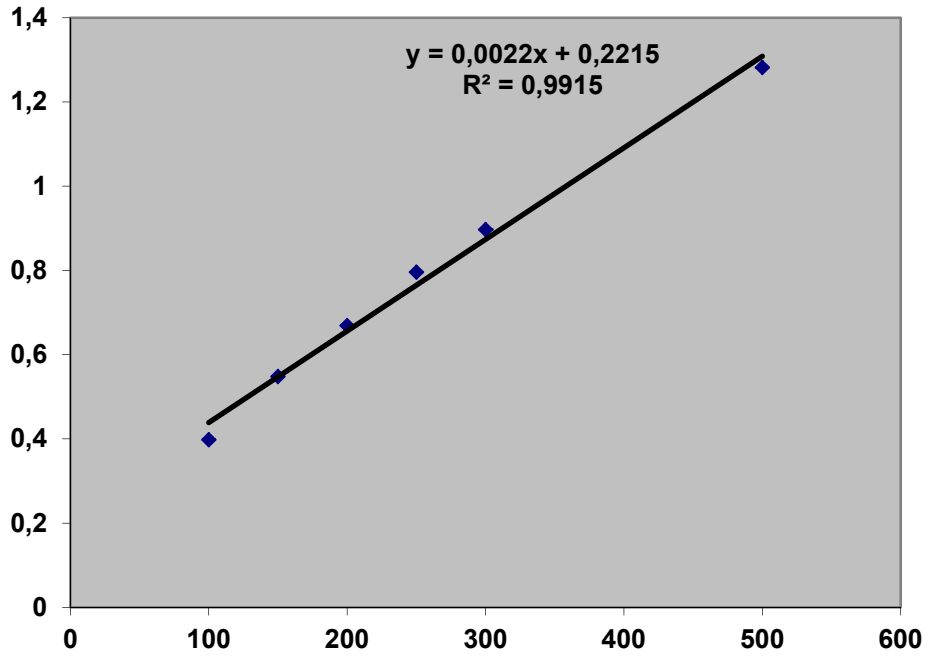
ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Zonguldak' ın Devrek ilçesinde doğan Enis TAŞCI, ilk ve orta öğrenimi Devrek' te tamamladı. 2006 yılında Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitime başladı ve 2010 yılında mezun oldu. 2010 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı.

EKLER

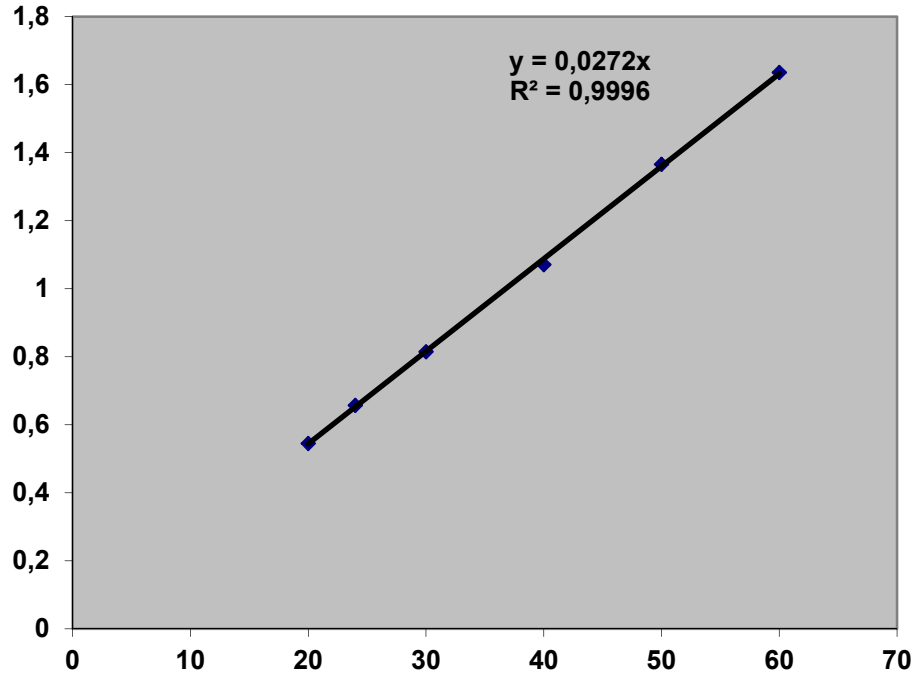
EK-1 Adsorbsiyon Deneylerinde Kullanılan Fenolik Çözeltilerin Kalibrasyon Eğrileri

Fenol Kalibrasyon Eğrisi



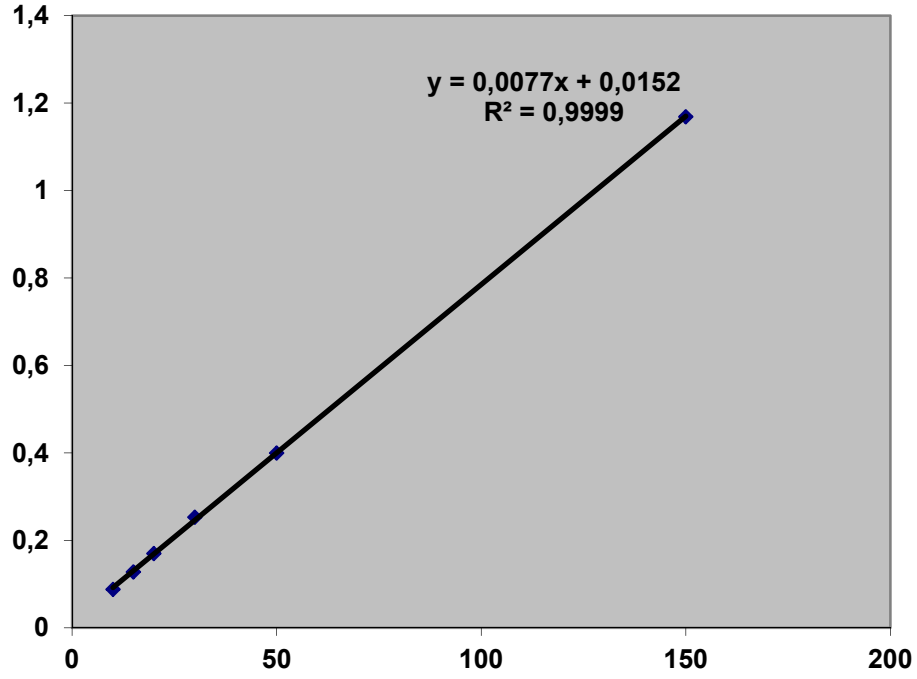
Şekil 5.15. Fenol için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi

p-nitrofenol Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 5.16. p-Nitrofenol için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi

o-klorofenol Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 5.17. o-Klorofenol için Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi