

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL HİBRİT POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE
ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Öğrencisi

Davut AKSÜT

DANIŞMAN: Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA-2012

Tezin Başlığı: Sol-Jel Hibrit Polimerlerin Hazırlanması ve Antibakteriyel Özelliklerinin
Araştırılması

Tezi Hazırlayan: Davut AKSÜT

Sınav Tarihi : 05/07/2012

Yukarıda adı geçen tez, jürümüzce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN (Jüri Başkanı)

Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK (Danışman)

Prof. Dr. Bülent ALICI (Jüri Üyesi)

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Sol-Jel Hibrit Polimerlerin Hazırlanması ve Antibakteriyel Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Davut AKSÜT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL-JEL HİBRİT POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Davut AKSÜT

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

72+XVI Sayfa

Danışman: Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK

Kontrollü polimerizasyon yöntemleri son ürünün özelliklerinin istenilen şekilde ayarlanmasına ve moleküler mimari üzerinde oynamalara imkan vermektedir. Örneğin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile istenilen moleküler mimariye sahip organik-anorganik hibrit malzemelerin sentezlenmesi mümkündür.

Bu çalışmada 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür monomeri (3-Kloropropil)trimetoksi silan bileşiği ile ATRP polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilerek sol-jel yöntemiyle silika matriksine bağlandı. Bu şekilde, anti bakteriyel etki gösteren ancak suda çözünen 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiği suda çözünmez bir yapıya kavuşturuldu. Sentezlenen bu nanokompozit malzemenin sularda bulunan *E. coli*, *S.aureaus* ve *P. aeruginosa* bakterilerine karşı etkili olduğu görüldü.

ANAHTAR KELİMELELER: Sol-jel, hibrit malzeme, polimer, antibakteriyel özellik, ATRP

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PREPARATION OF SOL-GEL HYBRID POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Davut AKSÜT

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

72+XVI Sayfa

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

Controlled polymerisation techniques allow to adjust properties of final products with desired molecular architecture. For example, it is possible to synthesize desired organic-inorganic hybrid materials using Atom Transfer Radical Polymerization technique.

In this study 1-allyl-3-(4-metylen-7,8-dihydroxycumarinyl)benzimidazolium chloride monomer was polymerized with 3-choloro propil trimethoxy silane compound using ATRP attached to the silica matrix via sol-gel method. In this way, insoluble and antibacterial 1-allyl-3-(4-metylen-7,8-dihydroxycumarinyl)benzimidazolium chloride chloride-silica nanocomposite material was synthesized. That was effective against *E. coli*, *S.aureaus* and *P. aeruginosa* bacteria.

KEYWORDS: Sol-gel, hybrid material, polymer, antibacterial properties, ATRP.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK' e çok teşekkür ederim.

Antibakteriyel testlerin yapılması konusunda her türlü katkı ve desteklerinden dolayı Biyoloji Bölümü öğretim elemanı Arş. Grv. Dr. Emre BİRHANLI'ya, 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu aşamasında her türlü yardım ve desteğini gördüğüm Prof. Dr. Bülent ALICI' ya, tüm eğitimim boyunca her türlü bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda he zaman yardımlarını benden esirgemeyen Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPEYE'ye ve laboratuvar çalışma arkadaşlarıma da ayrıca çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2011-26 no'lu projeyle destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SayfaNo

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Polimer.....	3
2.1.1. Polimer Türleri.....	6
2.1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	6
2.1.1.2. Katılma polimerizasyonu.....	6
2.1.1.2.1. Katılma Polimerizasyonu Mekanizmaları.....	7
2.1.1.2.1.1. İyonik polimerizasyon	9
2.1.1.2.1.2. Serbest radikal Polimerizasyonu.....	9
2.1.1.2.2. Kontrollü Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	10
2.1.1.2.2.1. Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (Nitroxide Mediated Polymeri zation) (NMP)	10
2.1.1.2.2.2. Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transferi (RAFT)	10

2.1.1.2.2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)	13
2.1.2. Polimerde Molekül Ağırlığı.....	20
2.1.3. Polimerlerin Termal Özellikleri.....	23
2.2. Hibrit Malzeme.....	24
2.3. Sol -Jel.....	28
2.3.1. Sol-Jel Hibrit Malzeme Sentezinde Kullanılan Anorganik Matrisler ve özellikleri.....	31
2.4. Antibakteriyel Hibrit Polimerik Malzemeler.....	32
2.5. Polimer Karakterizasyon Yöntemleri	34
2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri.....	35
2.5.1.1. Diferensiyel termal analiz (DTA)	36
2.5.1.2. Termogravimetri (TGA)	38
2.5.1.3. Diferensiyel tarama kalorimetre (DSC)	38
2.5.2. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi (FT-IR).....	39
2.5.3. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)	40
2.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	42
2.6. Tezin Amacı.....	43
2.6.1. Silika Yüzeyinin Modifikasyonu.....	44
2.6.2. Modifiye Silikanın ATRP Başlatıcısı Olarak Kullanılması	45
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve kullanım Amaçları	47

3.2. Silika Yüzeyinin Temizlenmesi.....	47
3.3. Silika Yüzeyinin Modifikasyonu.....	48
3.4. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür sentezi.....	48
3.4.1 Allil Benzimidazol Sentezi.....	48
3.4.2 4-klorometil-7,8-dihidroksi-2H-kromen-2-on (4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin) Sentezi.....	48
3.4.3 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür Sentezi.....	49
3.5. Polimerik Hibrit Malzemenin Sentezi	50
3.6. Anti-Bakteriyel Testler.....	50
3.6.1. Bakteri hücrelerinin polimer ortamlarına aktarılması.....	50
3.6.2. Canlı hücre sayısının hesaplanması.....	51
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	52
4.1.Modifiye Silikanın Karakterizasyonu.....	52
4.1.1. FT-IR Karakterizasyonu	52
4.1.2. Termal Analiz Sonuçları.....	53
4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu	55
4.2. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin Karakterizasyonu... ..	56
4.2.1. NMR Karakterizasyonu	56
4.2.2. Elemental Analiz Sonuçları.....	58
4.2.3 FT-IR ve Termal Analiz Karakterizasyonu.....	58

4.3. Hibrit Malzemenin Karakterizasyonu.....	60
4.3.1. Termal Analiz karakterizasyonu.....	60
4.3.2. SEM Görüntüleri.....	62
4.3.3. FT-IR Karakterizasyonu.....	63
4.4. Anti Bakteriyel Test Sonuçları.....	64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
6. KAYNAKLAR	67
7.ÖZGEÇMİŞ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil -2.1 Polimer zincir biçimi ve ilişkilerinin şematik gösterimi.....	4
Şekil- 2.2 Polimerlerin gruplandırılması.....	4
Şekil 2.3 Rastgele polimerin gösterimi.....	5
Şekil 2.4 Ardarda kopolimerin gösterimi.....	5
Şekil 2.5 Blok kopolimerin gösterimi.....	5
Şekil 2.6 Aşı kopolimerlerin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.7 Benzoil peroksit radikal başlatıcısı üzerinden radikal oluşumu ve vinil monomerine bağlanması.....	8
Şekil 2.8 RAFT polimerizasyonu ile sentezlenebilecek olan yapıların gösterimi.....	11
Şekil 2.9 RAFT başlatıcısının genel gösterimi.....	12
Şekil 2.10 Genel RAFT Mekanizması.....	12
Şekil 2.11 ATRP ve ATRA' nın geçiş metal komplekslerinin mekanizması.....	13
Şekil 2.12 ATRP' nin geçiş metal kompleks mekanizması.....	14
Şekil 2.13 ATRP Dengesi	17
Şekil 2.14 ATRP'de kullanılan koordinasyon ligantlarının $E_{1/2}$ değerlerine göre kıyaslamalı gösterimi.....	18
Şekil 2.15 ATRP'de kullanılan koordinasyon ligantlarının K_{ATRP} değerlerine göre kıyaslamalı gösterimi.....	18
Şekil 2.16 ATRP'de kullanılan başlatıcılara bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin kıyaslamalı gösterimi.....	19

Şekil 2.17 ATRP'de temel değişkenlere bağlı olarak Aktivasyon hız sabitlerinin kıyaslamalı gösterimi.....	20
Şekil 2.18 Bir polimerin Molekül ağırlığına bağlı olarak özelliklerindeki değişimi.....	21
Şekil 2.19 Molekül ağırlığı dağılımı.....	22
Şekil 2.20 Amorf Polimerlerde Isıl Geçişleri.....	23
Şekil 2.21 Yarı Kristalin polimerlerde ısı geçişleri.....	24
Şekil 2.22 Hibrit malzemelerde görülebilecek etkileşimler ve bu etkileşim- lerin güçleri.....	25
Şekil 2.23.a.b.c Silika temelli Sol-Jel proseslerinde Trialkoksisilan gibi organik fonsiyonellerin rolü.....	27
Şekil-2.24.a.b.c.d Hibrit Malzemelerinin genel sınıflandırılması.....	28
Şekil-2.25 Sol-Jel Prosesi.....	29
Şekil-2.26 Genel Sol-jel reaksiyonu.....	30
Şekil-2.27 Silika' nın gösterimi.....	31
Şekil-2.28 Aluminanın gösterimi.....	32
Şekil-2.29 Bir polimer için oluşturulmuş termogramı.....	37
Şekil-2.30 Bir diferensiyel termal analiz şeması.....	37
Şekil-2.31 Bileşenleri ile birlikte bir Termogravimetri cihazının şematik gösterimi.....	38
Şekil-2.32 Bir DSC cihazının şematik gösterimi.....	39
Şekil-2.33 Bir FT - IR cihazını şematik gösterimi.....	40
Şekil-2.34 Nükleer Magnetik Rezonansın şematik gösterimi.....	42
Şekil-2.35 Bir Taramalı Elektron Mikroskopisinin şematik gösterimi.....	43

Şekil-2.36 Silika yüzey modifikasyonunda yaygın kullanılan yüzey bağlama ajanları	45
Şekil-2.37 (3-kloropropil)trimethoksisilan trietilamin katalizörlüğünde silika yüzeyine modifikasyonu.....	45
Şekil-2.38 Modifiye silikaya 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür monomerinin bağlanması.....	46
Şekil-3.1 Allil Benzimidazol Sentezinin gösterimi.....	48
Şekil-3.2 4-klorometil-7,8-dihidroksi-2H-kromen-2-on (4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin) Sentezinin gösterimi.....	49
Şekil-3.3. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür Sentezinin gösterimi.....	49
Şekil 4.1. Ham silika (DA-001), organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), (3-Kloropropil)trimethoksisilan (DA-003) ve modifiye edilmiş silikanın (DA-004) FT-IR' ları.....	52
Şekil 4.2. Ham silika (DA-001), organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) TGA' ları.....	53
Şekil 4.3. Ham silika (DA-001), organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) DSC' leri.....	54
Şekil 4.4. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) SEM'leri.....	55
Şekil 4.5. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) NMR' ları.....	57

Şekil 4.6. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür	
(DA-005) a) FT-IR, b) TGA' sı c) DSC' si.....	59
Şekil 4.7. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş	
silikanın (DA-004), ve hibrit malzemenin (DA-006) a) DSC' si, (b) TGA'	
sl.....	60
Şekil 4.8. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş	
silikanın (DA-004) 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimida-	
zolyum klorür (DA-005) ve hibrit malzemenin (DA-006) SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.9. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş	
silikanın (DA-004) 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimida-	
zolyum klorür (DA-005) ve hibrit malzemenin (DA-006) FT-IR' ları.....	63
Şekil 4.10. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum	
klorür (DA-005) ve hibrit malzemenin (DA-006) bakteri tutma özellikleri.....	64

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo-2.1 Hibrit Malzemelerin Bileşenleri ve Yapıları.....	24
Tablo-2.2 Farklı kimyasal etkileşimler ve bu etkileşimlerin enerjileri.....	26
Tablo-2.3 Genel olarak Sol-Jel prosesinde kullanılan ligandlar	30
Tablo-2.4 Antimikrobiyal polimerler ile küçük molekül antiseptik ajanların karşılaştırılması.....	33
Tablo-2.5 Termal Metotlar, simgeleri ve ölçülen değerler.....	35
Tablo 3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve kullanım Amaçları.....	47
Tablo 4.1. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) Element analizi.....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TGA Termogravimetri

DTA Diferensiyel Termal Analiz

DSC Diferensiyel Tarama Kalorimetresi

NMR Nükleer Magnetik Rezonans

rf Radyofrekansı

FT - IR Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi

NMP Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon

RAFT Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transfer Polimerizasyonu

ATRP Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

KSRP Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon

ATRA Atom transfer Radikal Eklenmesi

DP_n Polimerizasyon derecesinin ortalama değeri

k_{act} Aktif radikaller aktivasyonun

k_p Hız Sabiti

M_n Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

M_w Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

M_z z- Ortalama Molekül Ağırlığı

M_v Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı

[η] Viskozite katsayısı

M molekül ağırlığı

K çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabit

a çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabit

HI Heterojenlik indeksi

H Entalpi

V spesifik hacim

T Sıcaklık

T_g Camsı Geçiş Sıcaklığı

T_m Erime Sıcaklığı

IPNs İççe Geçmiş Ağ Yapılar

TMOS Tetramethoksisilan

TEOS Tetraetoksisilan

Mt^m Geçiş Metali

Ln Kompleks Ligandı

R[•] Büyüme radikali

TEMPO 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil

PDI Monodispers dağılımın değeri

PRE Kalıcı radikal etkisi

K_{AE} halojen elektron ilgisi

K_X Heterolitik bölünme için denge sabiti

K_{BD} Alkil halid bağ ayrışma enerjisi

1. GİRİŞ

Hibrit malzemeler organik ve anorganik yapıları iki farklı maddenin nanometre ya da moleküler düzeyde birleşmesinden oluşan kompozit malzemelerdir. Bu bakımdan geleneksel kompozit malzemelerden farklı olarak homojen bir karışım oluşturdıklarından orijinal bir faz içerisinde ya yeni bir karaktere sahip bir malzeme ya da kendisini oluşturan bileşenlerinden farklı özellikte malzemeler elde edilebilmektedir. Sol-jel teknolojisi de istenilen özelliklere sahip hibrit malzeme hazırlama imkânı vermektedir [1,5].

Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Sol-jel prosesi metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması sonucunda çözelti içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu bir ağ meydana getirilmesi (jelleşme) ve bu ağın giderek büyüüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir ağ yapısı (jel) meydana getirilmesi prensibine dayanmaktadır [7].

Hibrit malzemelerin hazırlanmasında genel olarak matriksin özelliklerini iyileştirmek veya maliyeti düşürmek amacıyla anorganik bir matrikse polimerik bir malzemenin katılması tercih edilir. Her ne kadar hibrit malzemelerin hazırlanmasında polimerik malzemelerin veya anorganik matriksin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlansa da elde edilecek nihai ürünün parlaklık, opaklık, kimyasal maddelere karşı dayanıklılık, termal kararlılık, yüksek T_g ve T_m değerleri gibi özelliklerinin elde edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır.[8].

Bentonit ve kaolin gibi kil mineralleri ile silika ve kuvars gibi anorganik matriksler ve polimerik malzemeler kullanılarak; katalizör, adsorban, sensör, elektrot, antibakteriyel madde, nükleer atık depolama, pestisit taşıyıcısı gibi bir çok alanda kullanılan hibrit malzemeler hazırlanmaktadır [9].

Hibrit malzemelerin moleküler yapılarının atomik düzeyde kontrol edilmesi, onların makroskopik özelliklerinin istenildiği gibi düzenlenmesinde anahtar rolü

oynamaktadır. Bu amaçla son zamanlarda kontrollü yaşayan radikalik; “Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu” (ATRP) yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır [10, 11, 12, 13].

Silika matriksi kullanılarak, 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür-silika hibrit malzemesi sol-jel tekniği ve kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemi olan “Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu” (ATRP) ile sentezlenmesi bu çalışmada esas olan hedeftir. Yapısında azot bulunan ve bir halojenür bileşiğiyle tuz haline getirilen yapıların bakteri tutma özelliklerinin olduğu bilinmektedir[14,15,16]. Poli(vinil piridin) den hazırlanmış polimerler suda çözünmemesine rağmen polimere antibakteriyel özellik kazandırmak için tuz formuna sokulduğunda polimer suda çözünmekte ve bu da hazırlanan malzemenin sulardaki bakterileri uzaklaştırma işleminde kullanılmasını güçleştirmektedir. Bu sorunun önüne geçebilmek, polimerin geri kazanımı ve yeniden kullanımı sağlamak için çapraz bağlayıcı sistem olarak çoğunlukla Merrified Resin (polistiren-divinilbenzen matriksi) kullanılmıştır. Resinin dayanıklılığının artırımı için yapılan çalışmalara literatürde sıkça rastlamak mümkündür [17,18,19].

Bu çalışmada, 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğini içeren polimerin çözünmezliğini sağlamak amacıyla, anorganik matriks olarak silika kullanılmıştır.

Çalışmada kapsamında sentezlenen hibrit malzemelerin bileşimleri, yapısal ve termal özellikleri FT-IR-ATR, TGA, DSC, DTA, SEM ve NMR analiz yöntemleriyle araştırılmış, antibakteriyel özellikleri ise *Escherichia coli*, *pseudomonas aeruginosa* ve *staphylococcus aureus* bakterileri ile denenmiştir. Bu aşamada biyoloji bölümü laboratuvarlarının imkanlarından yararlanılmış ve biyoloji bölümü öğretim elemanlarından yardım alınmıştır.

Bu çalışmaya başlamadan önce yapılan literatür taramalarında, kuarterner amonyum bileşikler, nitrik oksit, gümüş nanopartikülleri, zeolit gibi türlerin kullanıldığı görülmüştür. Ancak benzimidazolyum grubu içeren organik türlerin ve matriks olarak silikanın birlikte kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Radikalik polimerizasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında önemli bir metottur. Çünkü bu yöntem birçok vinil monomeri için

ılıman reaksiyon koşulları sağlamaktadır. Ayrıca birçok monomer kolayca radikale dönüşüp yardımcı monomerlerle kopolimerleşebilmektedir. Geleneksel radikal polimerizasyonun dezavantajı, polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. Yaşayan polimerizasyon tekniği, aşı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşılatıcı ve makromonomerler hazırlamaya imkan sağlar. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi bir radikalik kontrollü polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemle düşük dispersiteye sahip istenilen mol kütlesi ve fiziksel özelliklere sahip polimerler sentezlenmektedir.

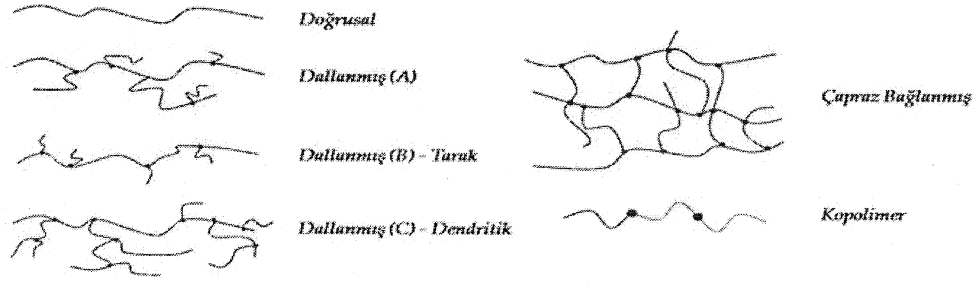
Bu çalışmada da silika-polimer hibrit malzemeleri sol-jel ve ATRP yöntemi kullanılarak in-situ olarak hazırlanmış ve fizikokimyasal ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Bu nedenle, doğal materyal olan silika matrisinden başlanarak sol-jel yöntemi yardımıyla (3-Kloropropil)trimetoksisilan bileşiği silikaya kovalent bağ ile bağlanmış ve kloropropil trimetoksi silan bileşiğindeki klor grubu ATRP başlatıcısı olarak kullanılmak suretiyle 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin polimerleştirilmesi sağlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimer

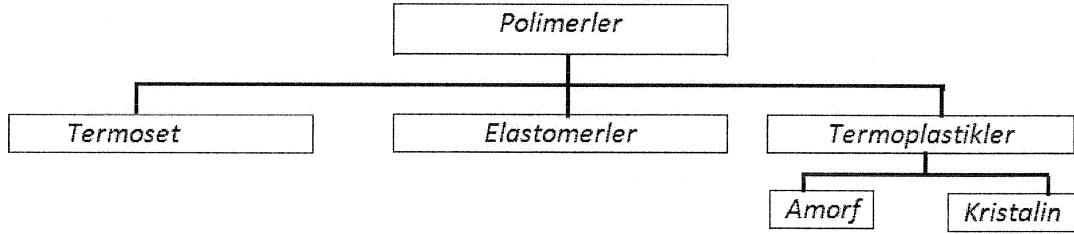
Ardarda aynı veya farklı atom yada atom gruplarının bağlanması ile oluşan makromoleküler, polidispers ve genellikle heterojen yapılara polimer adı verilir. Bu yapılar, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlar ile ya da güçlendirilmiş ikincil etkileşimler ile bağlanarak meydana getirdikleri makromoleküllerdir[20].

Molekül büyüklüklerinden dolayı polimerler diğer kimyasal maddelerden ayrılmaktadır. Yüksek molekül ağırlıkları polimerlere, mekanik ve termal dayanım gibi bazı üstün özellikler kazandırmaktadır. Polimerlerin özelliğine bağlı olarak polimer zincirleri Şekil 2.1'de gösterildiği gibi doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı olabilirken çapraz bağ oranının fazlalığına bağlı olarak ağ - yapılı polimerler elde edilir.



Şekil 2.1 Polimer zincir biçimi ve ilişkilerinin şematik gösterimi.

Polimerleri oluşturan zincirlerin doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ya da ağ - yapılı olmaları polimerlerin işlenebilirliklerini de belirlemektedir. Bundan ötürü, polimerler kendi içlerinde de zincir yapılarına bağlı olarak termoplastik, termoset ve elastomer olarak Şekil 2.2'de olduğu gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 2.2 Polimerlerin gruplandırılması

Doğrusal ve/veya dallanmış zincir içeren ısıya maruz kalınması halinde erime ve yumuşama gösteren ve yeniden şekillendirilebilen ve kolayca uygun bir çözücü içerisinde çözünebilen polimerlere termoplastik polimer denir. Termoplastik polimerler kristalin veya amorf olabilmektedir. Amorf olarak nitelendirilen polimerlerin, polimeri oluşturan zincirleri arasında belli bir düzen olmayıp, gelişi güzel olarak istiflenmiş olan polimerlerdir. Kristal polimerler ise polimeri oluşturan zincirlerin belli bir düzen içerisinde istiflenmesiyle oluşmuştur. Eğer polimeri oluşturan zincirler hem belli bir düzen hem de bir düzensizlik içerisinde bir araya gelmiş ise, bu tür polimerlere yarı kristalin polimerler denir.

Esnek ve elastik özelliğe sahip polimerlerin geneline elastomer denir. Elastomer polimerler, bir çekme kuvveti uygulanması halinde yüksek oranda uzama gösterip kuvvetin ortadan kalkması ile eski haline geri dönebilen polimer sınıfıdır. Elastomer

olarak ifade edilen polimerlerin polimer zincirleri genelde doğrusal ya da dallanmış olan polimerlerdir.

Yoğun bir şekilde çapraz bağ içeren sert bir yapıya sahip olan polimerlere termoset polimer denir. Termoset polimerler ısı ile eritilemez ya da tekrardan şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklar da ise yapıyı oluşturan bağlar parçalanarak yapıları bozunmaktadır.

Birden farklı monomer türü kullanılarak sentezlenmiş polimerlere kopolimer denir. Başka bir ifade ile polimer zincirinin tek bir kimyasal yapıdan oluşmaması durumudur. Polimer zinciri aynı tür monomerlerin birleşmesi sonucu meydana gelmiş ise homopolimer, iki farklı yapıda monomerin bir araya gelmesiyle oluşmuş ise kopolimer; üç farklı türdeki monomerin bir araya gelmesi sonucu oluşturulmuşsa terpolimer adını alır.

İki ve/veya daha fazla farklı monomer (M_1 ve M_2 gibi) ile sentezlenmiş olan polimerlerde monomerlerin ana zincir içerisindeki bağlanmalarına göre aşağıdaki isimleri verilen yapılar oluşur.

- a) Rastgele kopolimerde monomerler gelişi güzel şekilde birleşmişlerdir.



Şekil 2.3 Rastgele polimerin gösterimi

- b) Ardarda kopolimer; farklı monomer birimleri birbirlerini takip edecek şekilde birleşmişlerdir.



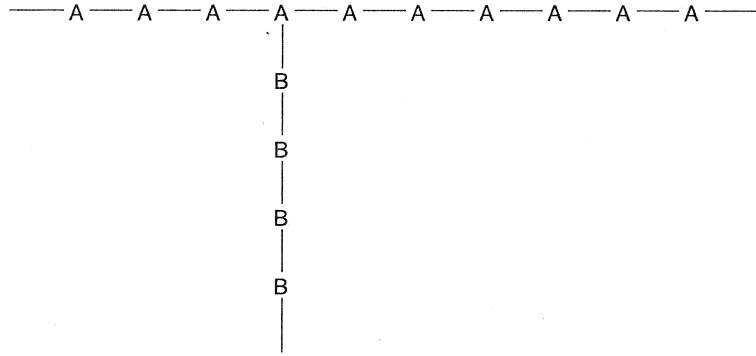
Şekil 2.4 Ardarda kopolimerin gösterimi

- c) Blok kopolimer; farklı monomerler bloklanmış bir halde ana polimer zinciri üzerindedir.



Şekil 2.5 Blok kopolimerin gösterimi

d) Aşı kopolimer; ana zinciri bir tür monomerden oluşmuş iken yan zincirler farklı bir tür monomerden oluşmuştur. Aşı kopolimerleri dallanmış polimerlerden ayıran temel farklılık dallanmış polimer zincirleri üzerindeki yan dalları oluşturan monomerlerin ana zincir ile aynı tür monomeri içermesidir.



Şekil 2.6 Aşı kopolimerlerin şematik gösterimi

2.1.1. Polimer Türleri

Farklı kimyasal reaksiyonlar kullanılarak polimerler sentezlenmektedir. Sentezleme esnasındaki işleyiş mekanizmaları olarak;

I. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

II. Katılma Polimerizasyonu

olmak üzere iki tür polimerizasyon reaksiyonları mevcuttur.

2.1.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

En genel tanımı ile, kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon; yapısında fonksiyonel grupların olduğu, iki molekülün kimyasal bir reaksiyon ile bir araya gelerek aralarında küçük bir grubun ayrılması ile sonuçlanan polimerizasyon tepkimeleridir. Reaksiyon ortamında her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girerek polimerin kütlesi artmaktadır. Basamaklı polimerizasyon süresince mol kütlesi uzun bir zaman diliminde yavaşça artmaktadır.

2.1.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri büyümekte olan polimer zincirlerine teker teker ve süratlice bağlanmaktadır. Bundan dolayı; polimerizasyon

süresinin her aşamasında reaksiyon ortamında sadece yüksek mol kütlesine sahip polimer zincirleri ile monomerler bulunmaktadır. Katılma polimerizasyonu çeşitleri aşağıdaki gibidir.

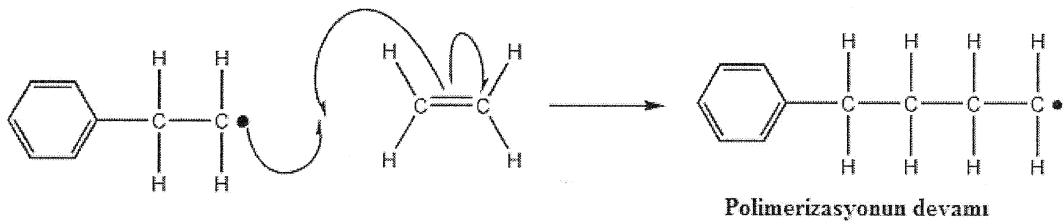
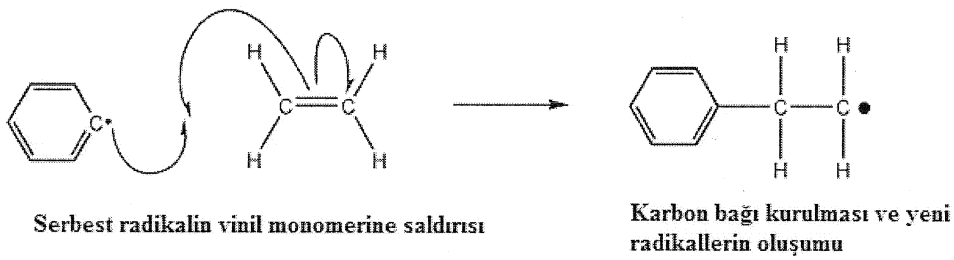
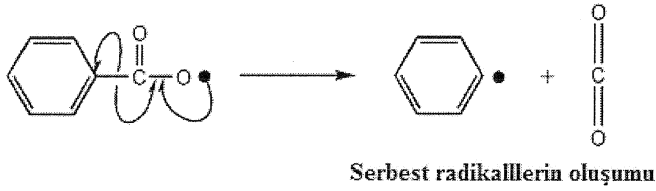
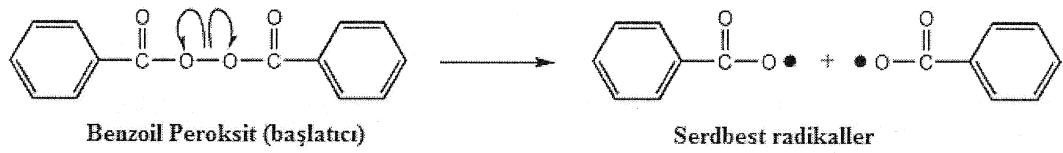
- Koordinasyon kompleks polimerizasyonu
- İyonik Katılma Polimerizasyonu
- Radikalik Katılma Polimerizasyonu

2.1.1.2.1. Katılma Polimerizasyonu Mekanizmaları

Bütün radikalik katılma polimerizasyon reaksiyonları, başlatıcılar sayesinde işlemeye başlar. Başlatıcı ismini verdiğimiz kimyasallar, ortamda bir radikal ya da iyon oluşturarak monomerlerin bu radikal ya da iyonlarla etkileşmesini sağlar.

Başlatıcıların karakteristik özellikleri, farklı dış etkenlerle (ısı artışı ya da UV ışını göndermek gibi) sisteme verilen enerji sonucu parçalanmalarıdır. Başlatıcı molekülünde eşleşmiş halde bulunan elektronlar, molekülün iki parçaya ayrışmasından sonra her bir parçada ortaklanmamışsa tek elektron olarak dururlar. Sistemde tek elektronla duran bu tür moleküllere serbest radikaller denir. Eşleşmemiş elektronlar oktetini bozduğu ve atomun elektronik yapısını kararsızlaştırdığı için, bu elektronlar etraflarındaki koparabilecekleri elektronlarla reaksiyona girip, yeniden eşlenmeyi tercih ederler. Bu sebeple serbest radikaller, vinil monomerlerindeki karbon-karbon çift bağında bulunan π elektronlarına, birbirlerinden koparılmalari kolay olduğu için, saldırabilirler. Karbon-karbon çift bağından koparılan elektronla birleşen serbest radikal bu karbon molekülüne bağlanır ve vinil monomerindeki C-C bağından arta kalan diğer tek elektron yeni bir serbest radikal oluşturur. Benzoil peroksit, azobisisobütironitril gibi moleküller başlatıcı olarak sıklıkla kullanılan kimyasallardır.

Benzoil peroksit örneği üzerinden radikallerin nasıl oluştuklarını ve vinil monomere nasıl bağlandıklarını Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Benzoil peroksit radikal başlatıcısı üzerinden radikal oluşumu ve vinil monomerine bağlanması

Radikalik katılma polimerizasyonda genellikle polimerizasyon çok hızlı ve kontrolsüz olduğu için heterojenlik indeksi oldukça yüksek polimerler elde edilir. Radikalik katılma polimerizasyonunda heterojenlik indeksi genellikle 1,8-2,5 arasında değişmektedir. Bu değerin daha aşağı çekilmesi için kontrollü polimerizasyon reaksiyonları geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan, kontrollü büyüme mekanizması aşağıda sıralanmıştır.

- Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP)
- Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

2.1.1.2.1.1. İyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden artı ya da eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyon türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere, radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. Aktif merkezler eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise katyonik katılma polimerizasyonu tanımlamaları kullanılır. Bir monomerin iyonik yöntemle polimerleşip polimerleşmeyeceği, monomer molekülü üzerinde bulunan yan grubun (R) kimyasal yapısına yakından bağlıdır. Yan grubun çift bağ elektron yoğunluğu üzerine etkisi ve oluşacak anyon yada katyonun kararlı kılma yeteneği polimerizasyonun tipini belirler. Yan grup, siyano ve karbonil gibi elektron çekici özellikte ise C=C bağındaki elektron yoğunluğunu azaltarak anyonik başlatıcıların etkisini kolaylaştırır. Monomer; alkoksi, alkil, 1,1-dialkil, alkenil ve fenil gibi elektron itici yan grup taşıdığından C=C bağındaki elektron yoğunluğunu arttırarak katyonik başlatıcıların etkisini kolaylaştırır.

2.1.1.2.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyon yönteminde çok sayıda doymamış küçük moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturur. Bu yöntemde her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır.

2.1.1.2.2. Kontrollü Serbest Radikal Polimerizasyonu

Kontrollü serbest radikal polimerizasyon terimi transfer ve sonlanma reaksiyonlarının olmadığı gerçek yaşayan sistemlerden ayırmak için kullanılmaktadır. Tam anlamıyla yaşayan radikal polimerizasyon gerçekleşmez, çünkü büyüyen zincirler arasındaki bimoleküler sonlanma reaksiyonları tamamıyla engellenemez. Ancak sonlanmanın katkısı büyük oranda azaltılabilirse, önceden tahmin edilen molekül ağırlığı ve düşük heterojenlik indeksine sahip polimer ve blok kopolimer elde edilir. Böylece kontrollü radikal polimerizasyon sağlanabilir.

Kontrollü serbest radikal polimerizasyon için üç ayrı yöntem uygulanmaktadır.

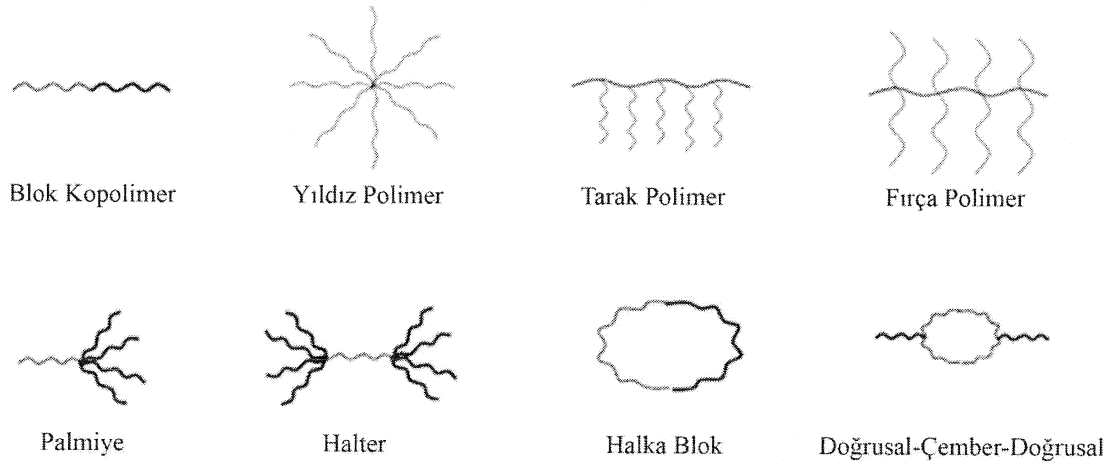
2.1.1.2.2.1. Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP)

Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (Nitroxide Mediated Polymerization - NMP) ismiyle de bilinen kararlı serbest radikal polimerizasyon (KSRP) reaksiyonu eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizmasını takip eden bir sentez yoludur. Monomerlerin serbest radikal kullanılarak polimerleşmesi kolay ve uygulanabilir bir sentez yöntemi olarak kullanılsa da, serbest radikal polimerleşmesi polidispers molekül dağılımı verdiği için moleküler ağırlık dağılımının önem kazandığı uygulamalarda kullanılamamaktadır. Anyonik ya da katyonik yaşayan polimerleşme kullanılarak sentezlenen polimerler istenen molekül ağırlığı ve dağılımında sonuçlar verseler bile sentezin başarılı olması için gereken koşulların zorluğu, bu sentez mekanizmasının kullanımına kısıtlamalar getirmektedir. NMP polimerizasyon reaksiyonu başlatıcı ismi verilen kimyasal sayesinde başlar. Fakat başlatıcısının yanında 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil yani kısaca TEMPO adlı kararlı nitroksit radikal kullanılır. KSRP mekanizmasına nitroksit aracılıklı polimerizasyon ismi verilmesinin sebebi de nitroksit radikali olan TEMPO kullanılmasıdır. Bu sentez yöntemi akrilat ve stiren türevi monomerler için elverişlidir ve bu monomerlerden diblok yada triblok kopolimerler elde edilebilir.

2.1.1.2.2.2. Tersinir katılma-ayırışma zincir transferi (RAFT)

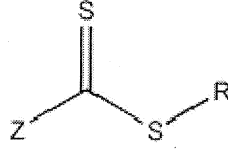
Kontrollü büyüme mekanizmaları sayesinde polimerin molekül ağırlığı, polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilebilir ve farklı

monomerler eklenerek kontrollü blok kopolimerler elde edilebilir. Kimyasal yöntemlerle elde edilen kontrol sayesinde farklı fonksiyonelliklere sahip gruplar veya monomerler birleştirilerek polimerin fiziksel özellikleri kontrol edilebilir. Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP) ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) mekanizmalarında polimer zincirinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken, Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transferi mekanizmasında tersinir zincir transfer reaksiyonu zincirin büyümesini kontrol eden faktördür. Tersinir Katılma-Ayrışma Zincir Transferi mekanizması literatürde RAFT olarak kısaltılmaktadır. RAFT ile polimerize edilen belli başlı monomerler stiren ve türevleri, akrilat, akrilamit, metakrilat, metakrilamit, bütadiyen, vinil asetat ve vinilpirolidon gibi birçok vinil monomerleridir. RAFT ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Monodispers dağılımın PDI değerinin 1 olduğu düşünülürse, RAFT ile elde edilen 1.05 ile 1.4 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi çok zengin geometrilere sahip blok kopolimerler, hiper-dallanmış zincirler, dendrimerler ve ağsı-kopolimerler elde edilebilir.



Şekil 2.8 RAFT polimerizasyonu ile sentezlenebilecek olan yapıların gösterimi

Daha önce de belirttiği gibi, yaşayan polimerizasyon mekanizması olan RAFT, blok kopolimer sentezi için kullanılabilecek ideal bir metoddur. Sadece di-blok değil, çoklu-blok kopolimerler de sentezlenebilir. Ayrıca, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, çoklu-fonksiyonel gruplara sahip bir zincir transfer ajanı kullanılarak yıldız polimerleri elde etmek de mümkündür.

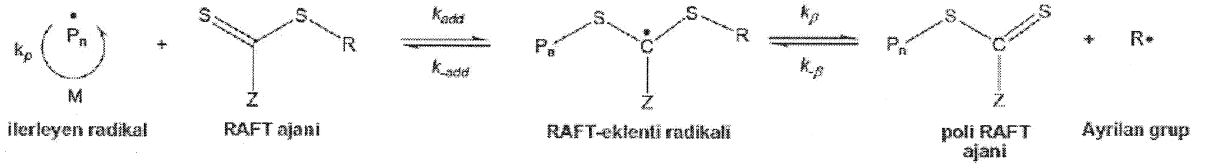


Şekil 2.9 RAFT başlatıcısının genel gösterimi

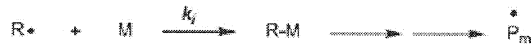
Baslama:



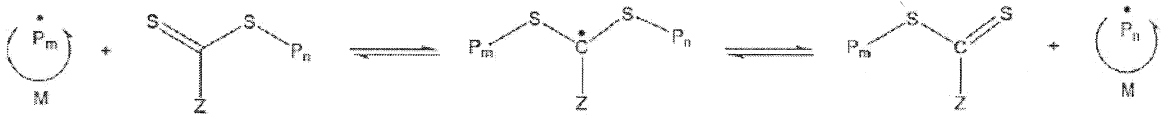
Denge öncesi:



Tekrar-baslama:



Ana denge tepkimesi:



Şekil 2.10 Genel RAFT Mekanizması

Bütün kullanım avantajının yanı sıra RAFT'ın bir takım dezavantajları da bulunmaktadır:

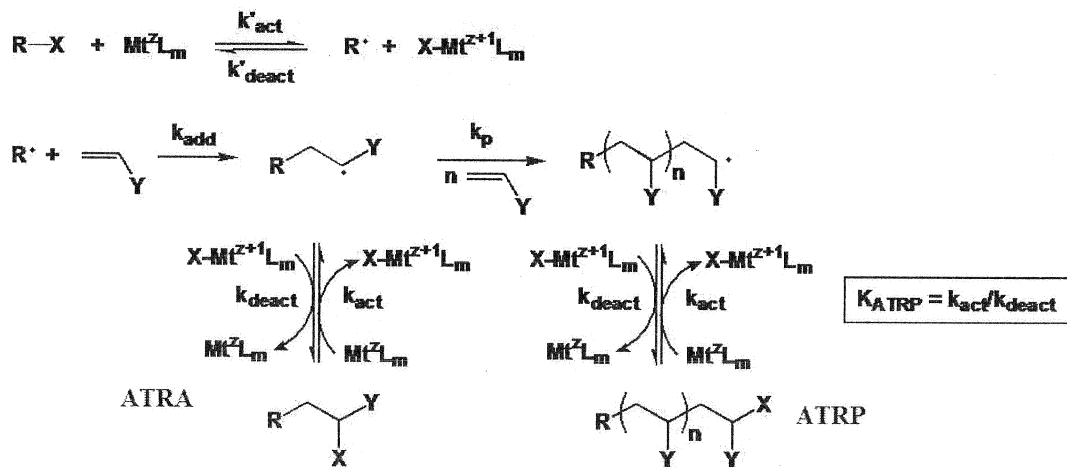
- İçinde bakır ya da diğer metallerin bulunduğu polimerlerin sentezinde kullanılamaz.
- ATRP ile elde edilen polimerlerin yeşil renge sahip olması gibi, RAFT ile sentezlenen polimerlerde de dithioester grupları bulunduğu için koku ve renk (pembemsi kırmızı, sarı) gözlemlenir. Ancak bu sorunu gidermek, basit bir reaksiyon basamağı ile mümkündür.

RAFT polimerizasyonunda dithioesterler, ditiyokarbamateler, tritiyokarbonatlar ve ksantat (xanthate) gibi tiyokarbonilthio bileşikleri kullanılarak tersinir zincir transferi

mekanizması harekete geçirilir. Farklı fonksiyonel gruplara sahip monomerlere ve çözücülere karşı toleranslıdır ve geniş bir sıcaklık aralığında reaksiyonu yürütmek mümkündür. Diğer radikal polimerizasyon mekanizmalarında olduğu gibi RAFT polimerizasyon mekanizmasında da başlatıcı, monomer, uygun sıcaklık ve çözücü'ye ilaveten zincir transfer ajanda vardır.

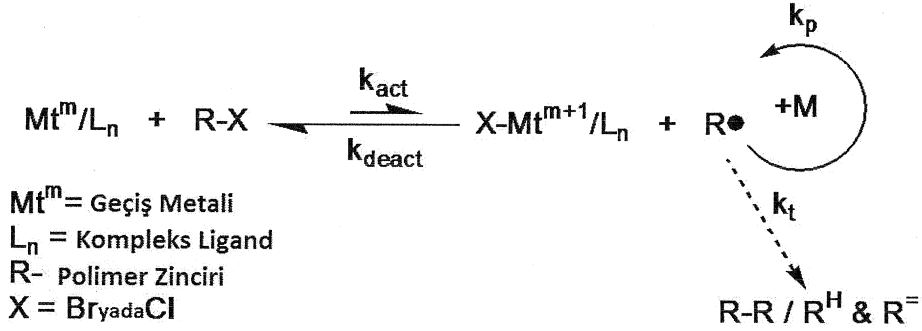
2.1.1.2.2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yaşayan polimerizasyon yada kontrollü yaşayan polimerizasyonlar dan biridir. ATRP genel mekanizması olarak Atom Transfer Radikal Eklenmesi (ATRA) ile ilgilidir[22]. ATRA'da organik halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi sonucu oluşan radikalın, bir alkene katılması ve devamında ürünü oluşturmak üzere geçiş metal kompleksinden sonuç radikale atom transferi aşamalarını içerir[23]. ATRA reaksiyonları ile kıyaslandığında, ATRP, doymamış bileşenler (monomer) ile yeniden aktifleştirebilen alkil halojenürlerin birleşmesi ve belli bir süre aralığında oluşmuş daha fazla radikalın, monomer birimleri ile büyüme reaksiyonuna girmesidir. Bu polimerizasyon proseslerinin sonlanması doğrusal olarak birinci dereceden kinetik grafiği ile tespit edilebilir. Ayrıca, polimerizasyon derecesinin ortalama değeri (DP_n), başlangıçta ortamda bulunan reaktif monomer oranı tarafından saptanmaktadır.



Şekil 2.11 ATRP ve ATRA'nın geçiş metal komplekslerinin mekanizması [24]

ATRP dengesinde normal şematığı sırasıyla; doğal aktivasyon-deaktivasyon basamaklarına ve dengenin sol tarafına yöneliktir. Böylece yüksek mol ağırlığına sahip olan zincirler oluşturulmaktadır. Bu olay şematik olarak aşağıda Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12 ATRP' nin geçiş metal kompleks mekanizması

Polimerizasyon mekanizması olarak, ATRP durgun türler arasındaki bir homolitik halojen transferini, bir başlatıcının eklenmesi yada hareketsiz büyüyen zincirin sonuna (R-X yada R-Pn-X) ve düşük oksidasyon durumundaki (Mt^m/L_n) geçiş metal kompleksine, büyüme radikallerinin ($\text{R}\bullet$) [26] oluşumları ve metal komplekslerinin yüksek oksidasyon durumu ile koordine olmuş ligandı (Örneğin; $\text{X-Mt}^{m+1}/\text{L}_n$) olabilen bir iç küre elektron transfer [25] proseslerine bağlıdır. Aktif radikallerin aktivasyonu (k_{act}) sabit ölçülebilir bir oranda meydana gelir. Sonradan, hız sabiti k_p ile tersinir deaktivasyon (k_{deact}) büyür. Fakat ATRP bir radikal temelli proses olduğundan dolayı aktif türler ayrıca, hız sabiti k_t ile sonlandırılabilir. Reaksiyon ilerledikçe radikalın sonlanmasıyla, kalıcı radikal etkisi (PRE) azalırken [27,28], dönüşüm ve viskozluğun yanı sıra zincir uzunluğu da artmaktadır[29]. Sonuç olarak, denge güçlü durgun türlere doğru kaymıştır ($k_{\text{act}} \ll k_{\text{deact}}$) [28].

ATRP' deki kalıcı radikal eşdeğeri ki yüksek oksidasyon durumundaki geçiş metali (kompleks), bir reaksiyonda reaksiyon başlamadan önce başlatıcı etkisini yükselterek ekleyebilir. Sonlanma basamağındaki azaltılmış düşük molekül ağırlığına sahip zincirler için kalıcı bir radikal etkisi (PRE) üretmek gerekmektedir[30]. Yada reaksiyon oksijensiz bir ortamda in situ olarak gerçekleştirilmelidir[31]. Kalıcı radikalın eklenmesi (ATRP durumunda Mt^{m+1}) bazı durumlarda faydalıdır. Örneğin

çok fonksiyonlu bir başlatıcı yada bir yüzeye doğrudan bağlanmada. Özellik ile homojen sulu bir ortamda protik olarak ATRP' nin gerçekleştirilmesi şiddet ile tavsiye edilmektedir [32].

ATRP, bir çok açıdan karmaşık bir tepkimedir. Çünkü, polimerizasyon süresince bir veya daha fazla monomer çeşitli karmaşık iyon ve ligandları kapsayan iki veya daha fazla oksidasyon durumundaki [33] bir geçiş metal kompleksi, bir veya daha fazla radikal transfer atom veya gruplar ve tercih edilmiş bir çözücü, çeşitli katkı maddeleri ve askıda farklı atomlar içerir.

Mevcut bileşenlerin tamamı bir reaksiyon ortamında olabilir ve sıklıkla da, ATRP dengesini oluşturan reaktifler arasındaki etkileşimleri etkiler [34,35]. Bir başlatıcı sıklıkla bir alkil (yalancı) halojenürdür ki düşük veya yüksek molar ağırlığa sahip bileşikler yada çözünmeyen bir kısmı bile olabilir. Örneğin, başlatıcılar modifiye edilmiş yüzeylere silikon tabanlı malzemelere hatta fiberlere vb. bağlanırlar.

ATRP üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda Cu'dan farklı olarak literatürde Ti [37], Mo [38,39], Re [40,41], Fe [42,43], Ru [44,45], Os [46,47], Rh [48,49], Co [50], Ni [51,52], ve Pd [53] gibi geçiş metalleride kullanılmaktadır. Ayrıca endüstriyel skalada ATRP ile ilişkili çevresel konuları da içeren çalışmalar da mevcuttur [54].

Pek çok araştırma grubun tarafından farklı reaksiyon ortamlarında ATRP için geniş bir monomer yelpazesinde bakırın katalizör olarak seçilme nedeni bakır komplekslerinin spektrumlarının uygulamalardaki başarılı olması şu ana kadar geçiş metali olarak seçilmesinin kanıtıdır. Ancak, bakır komplekslerinin endüstriyel açıdan geçerliliği olabilecek tekrardan kullanılabilmesini sağlayacak bir prosedür olmadıkça, demir çevresel nedenlerden dolayı bir geçiş metali olarak kullanılabilir. Ayrıca unutulmamalıdır ki; Ru ve Os' da protonik bir ortam için iyi bir tercih olabilir ki, sonuç olarak yüksek halojen bağlama yeteneği bazı avantajlar sağlayabilir [47]. Diğer polimerizasyon prosesleri tarafından hazırlanmış polimerler temrini ve omurgası üzerinden fonksiyonelleştirilmiş ve bir makro monomeri yada makro başlatıcı gibi bir ATRP' ye dahil edilebilir. Yada aynı anda bir makro başlatıcı ve polimerin içine makro monomerin eklenmesini iyileştirmek için bir makro monomerin hem de kullanımı [55] iyi tanımlanmış bir blok kopolimerler ve garft hazırlanmasına yol açmaktadır.

Çeşitli yönlerde zinciri büyümesine yol açan, küçük bir molekül yada bir veya birden fazla makro başlatıcı yer alabilir. Fonksiyonel bir başlatıcı farklı iki fonksiyonel son gruba sahip polimer elde etmek için bir transfer radikal atomu veya grubuna ilave olarak, ikinci bir başlatıcı özelliği göstermeyen makro başlatıcı kullanılabilir[56].

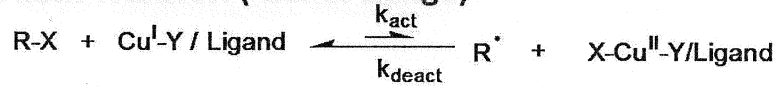
Geçiş metali kompleksi homojen ve heterojen koşullar altında çalışılabilir. Reaksiyonlar homojen veya heterojen koşullar altında en azından kısmen çözünür olmalıdır. Genel olarak, daha iyi reaksiyon kontrolü sağlayabilmek için aktivatör ve deaktivatör konsantrasyonu uygun olması gerekir[57]. Reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığı ile 150 C° arasında değişebilir. Fakat reaksiyon koşullarına bağlı olarak uygun sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Reaksiyon vakum yada basınç altında yapılabilmektedir[58]. Reaksiyon sadece nem varlığında, homojen su varlığında[59] veya heterojen (mikro-emülsiyon' dan süspansiyona) durumlarda [61,62] durumlarda gerçekleştirilmektedir.

Oksijen reaksiyon ortamından uzaklaştırılmalıdır. Fakat sınırlı miktardaki oksijen aminler, şekerler, askorbik asit veya Cu (0) gibi indirgeyici ajanlar eklenilerek tolere edilebilir [33, 62, 63]. Reaktiflerin eklenilme sırası farklı olabilir. Ama genelde reaksiyon ortamına önce başlatıcı ya da kataliz aktifleştiricisi son olarak reaktif ise önceden hazırlanmış olan monomer, katalizör, çözücü üzerine eklenilir. Önemli bir parametrede reaksiyonun başında küçük bir miktar Cu (II) türünün eklenmesidir.

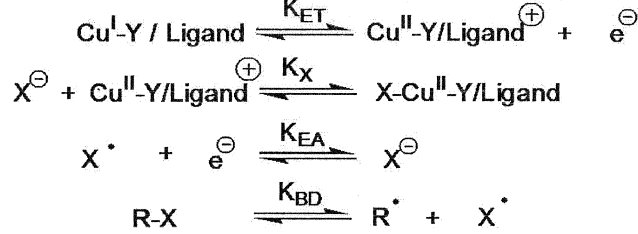
Böylelikle hem yüksek başlatıcı verimliliği sağlayarak sonlanma reaksiyonları tarafından kendiliğinden oluşumu gerektirmeden deaktivasyon prosesinin hemen gerçekleşmesini sağlar. Böylece yüksek başlatıcı verimliliği sağlanmasının yanı sıra maliyet ve reaksiyonun anlık kontrolü ise azaltılmıştır[64].

Atom transfer proseslerinin dinamiklerini anlamak ve kontrol edebilmek, başarılı bir ATRP' nin temelidir. Bu nedenle, başarılı bir ATRP' nin çok önemli bileşenlerinden bazılarını Matyjaszewski grubu yapıların her biri reaktifin reaktifiti ile, geçiş metal komplekslerinin oksidasyon durumlarına, radikallere ve durağan (hareketsiz) türler ile ilişkili olduğunu ve bunlara ek olarak çözücü etkilerine, reaksiyon sıcaklığının ve istenilen reaksiyonun gerçekleşmesi için reaksiyon kinetiğinin de temelini bilmesi gerektiğini ifade etmiştir [33, 65, 66].

Atom Transferi (Genel Denge)



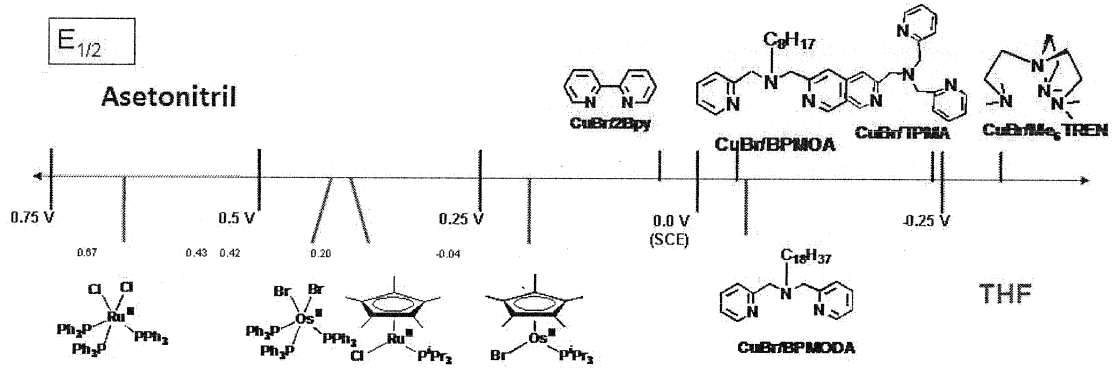
Katkıda Bulunan Reaksiyonlar



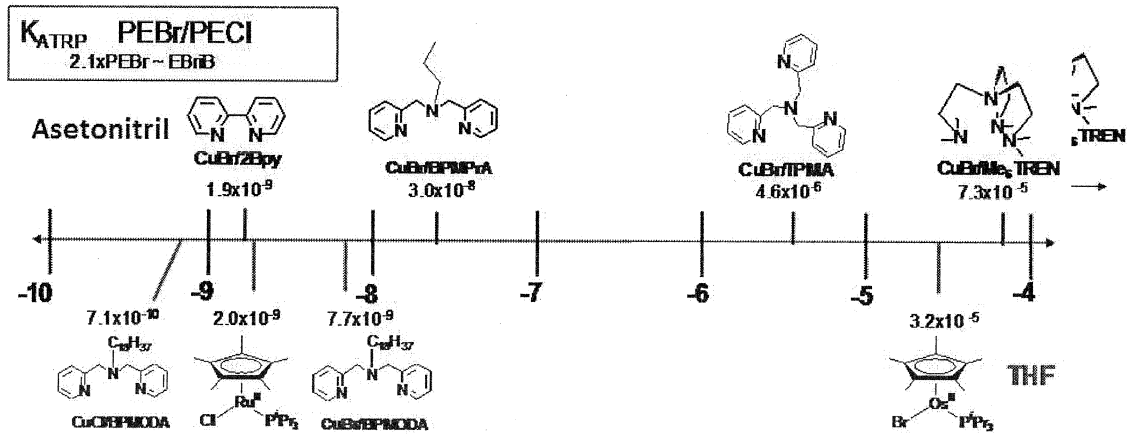
$$K_{ATRP} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = K_{ET} K_{EA} K_{BD} K_X \text{ yada } \frac{K_{ATRP}}{K_{ET} K_{EA} K_X} = K_{BD}$$

Şekil 2.13 ATRP Dengesi

ATRP dengesi (Yukarıdaki Şekil 2.13' de gösterilmiş olan K_{ATRP}) şeklen bazı tersinir reaksiyonların bir arada olarak ifade edilmiştir. Bu reaksiyonlar (R-X) alkil halojenür C-X bağının homolysis bir birleşmesine dahil olmak üzere (Diğer değiştirilebilir atom ve gruplarda ATRP' de yer alabilir [67].) İki redoks prosesi ve $Cu^{II}-X$ bağının heterolitik bölünmesi yukarıdaki örnekte gösterilmiştir. Böylelikle K_{ATRP} metal kompleksleri (K_{ET}) arasındaki elektron transferlerinin sabitleri için denge ürününü, halojen elektron ilgisi (K_{AE}), Alkil halid bağ ayrışma enerjisi (K_{BD}) ve $M_t^{n+1}-X$ bağı arasındaki heterolitik bölünme için denge sabiti (K_X) ki deaktivatörün halojen seven özelliğini ölçer olarak ifade edinilebilir. Bu belirli bir alkil halojenür için verilmişse, R-X, ATRP reaksiyonu içinde katalizin aktivitesi sadece redoks potansiyeline bağlı değildir. Ayrıca geçiş metal kompleksinin halojen sevmeye özelliğine de bağlıdır. Benzer halojen seven özelliğe sahip kompleksler için, redoks potansiyeli ATRP reaksiyonu içinde katalizör aktivitesinin bir ölçüsü olarak kullanılabilir. Azot bazlı ligandlar ile Cu^I komplekslerinin bir serisi için K_{ATRP} ve $E_{1/2}$ (Örneğin: K_{ET}) arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır [68, 69, 70].

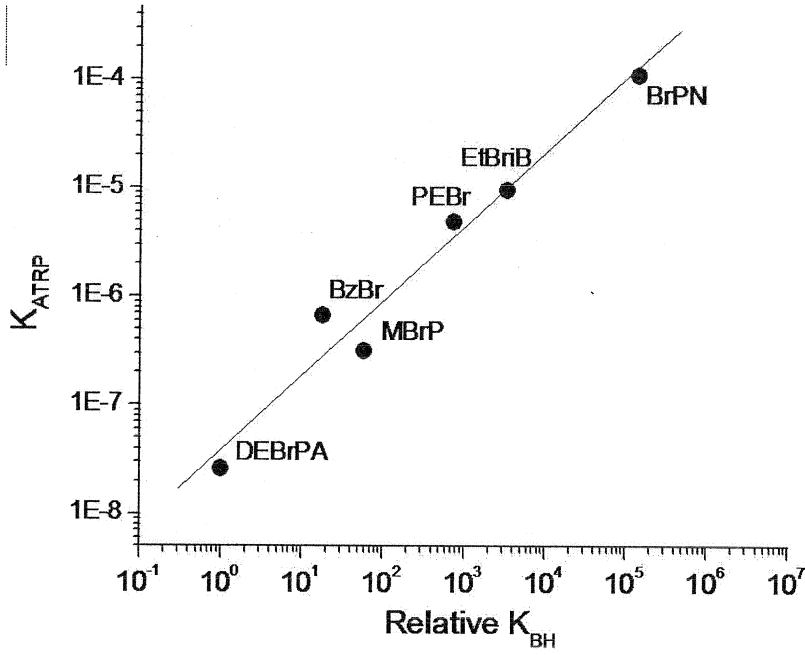


Şekil 2.14 ATRP' de kullanılan koordinasyon ligantlarının $E_{1/2}$ değerlerine göre kıyaslamalı gösterimi.



Şekil 2.15 ATRP' de kullanılan koordinasyon ligantlarının K_{ATRP} değerlerine göre kıyaslamalı gösterimi.

Ayrıca aynı çözücü içerisinde verilmiş olan kataliz sistemleri içinde K_{ET} , K_{EA} , K_X değeri gerekli ise hesaplanabilir. K_{ATRP} alkil halojenür bağlarının homolysis' i (K_{BD}) enerjisine bağlıdır. Aslında, Alkil halojenür bağ bozunma enerjileri ATRP' nin monomerleri/başlatıcıları için hesaplanıyorken, K_{ATRP} 'nin ölçüm değerlerinin hesaplanması ile bulunmuştur [71, 69].



Şekil 2.16 ATRP'de kullanılan başlatıcılara bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin kıyaslamalı gösterimi.

Bu tür hesaplamalarda reaktif monomerler az türetilen yukudaki türler için denge sabitinin tahmin etmek için kullanılmıştır. K_{BD} gibi, belirli bir monomer için büyüme oranı sabiti polimerizasyon şartları altında bilindiğinde kopolimerin farklı monomerler için aynı katalizör, K_{ET} , K_{EA} , K_X ' de hesaplamalar yapılabilir. Örneğin ATRP' de akrilonitrilin 1 saniye içerisinde % 90' nın dönüştüğü metil metakrilatın 2 saat, Stiren' nin 22 saatte ve vinil asetatın 30 yılda aynı koşullar altında dönüşmektedir [69]. Sadece bu hesaplama ile her monomer için uygun katalizör ve uygun reaksiyon koşulları seçme gerekliliğini göstermektedir.

Denge ve hız sabitlerinin belirlenmesi bir ATRP kinetiğini anlamak için çok önemlidir. Kararlı-durum kinetiği varsayarak polimerizasyon hızı verilir;

$$R_p = k_p K_{ATRP} \frac{[RX][Cu^I L_n]}{[Cu^{II} L_n X]} [M]$$

Bu denklem polimerizasyon oranını Cu^{II} için Cu^I oranı için geçerlidir.

Bu denklemin etkilerini anlamak ARGET ATRP' nin gelişiminde kritik bir rol oynamıştır[74]. Deneysel olarak K_{ATRP} değerleri polimerizasyon karışımı (ERP elektron paragnetik rezonans ,NMR, GC, GPC, FT-IR vb.) tarafından doğrudan analiziyle veya

düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin modeli çalışması ile de tespit edinilebilir. Ayrıca, diğer bazı yan reaksiyonları (monomerin termal başlaması, eliminasyon reaksiyonları, transfer reaksiyonları, katalizin bozunması gibi) ve bazı fiziksel parametreler (viskozluk, homojen olmayan reaksiyon ortamı) kinetik etkiler üzerine önemli bir etkisi olup model çalışmalar veya bilgisayar simülasyonları ile araştırılmıştır[27, 72, 73].

ATRP' deki Aktivasyon Hız Sabiti:

RX' in Aktifliğinin Bağlılığı:

1) Başlatıcı Derecesi
(Birincil < İkincil < Üçüncül)

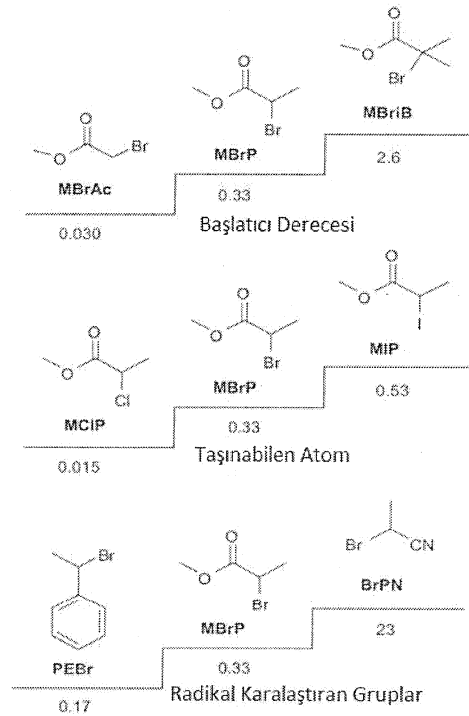
2) Ayrılan Atom/Grublar

(Cl < Br < I)

3) Radikal Kararlılaştırıcı Grublar
(-Ph ≤ -COOR << -CN)

4) Ayrıca ortam, Sıcaklık, Katalizör vb.

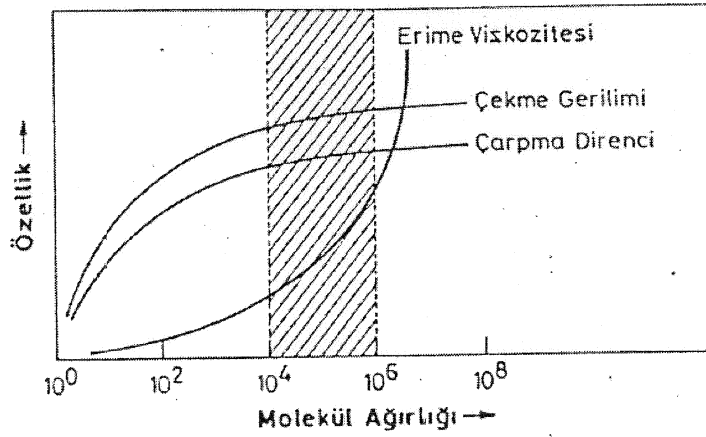
[33, 64, 65]



Şekil 2.17 ATRP' de temel değişkenlere bağlı olarak Aktivasyon hız sabitlerinin kıyaslamalı gösterimi.

2.1.2. Polimerde Molekül Ağırlığı:

Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı ve molekül ağırlığı polimer malzemenin göstereceği özellikler bakımından önemlidir. Bunun nedeni; molekül ağırlığının artması ile polimer zincirleri arasındaki ikincil etkileşimlerin artması ve bununla birlikte polimer malzemenin mekanik ve termal özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerinin de değişmesidir.



Şekil 2.18 Bir polimerin molekül ağırlığına bağlı olarak özelliklerindeki değişimi

Polimerler polidispers sistemlidir. Yani çok farklı uzunluklardaki polimer zincirlerinden oluşmuşlardır. Bundan dolayı kesin bir molekül ağırlığından değil ortalama bir molekül ağırlığından bahsedilir.

Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı (M_n):

Bu yöntemde aynı uzunluktaki polimer zincirlerinin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, bulunan sonuçların toplanması ve polimerdeki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesidir.

$$M_n = (\sum N_i M_i / \sum N_i)$$

M_n değerini uç grup analizi, kollogatif özelliklerin değişimine bağlı olan yöntemlerde kullanılır.

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (M_w):

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, her bileşenin molekül ağırlığının ağırlık kesirinin çarpılıp, bulunan sonuçların toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

$$M_w = (\sum W_i M_i / \sum W_i) = (\sum N_i M_i^2) / (\sum N_i M_i)$$

w_i ; "i" ile gösterilen değişkenin ağırlık kesri

M_w için ışık saçılması ve/veya ultrasantrifüj yöntemleri kullanılır.

z- Ortalama Molekül Ağırlığı (M_z):

Yaygın olarak kullanılmamak ile birlikte ultrasantrifüj yöntemi ile ölçülmektedir.

$$M_z = (\sum N_i M_i^3) / (\sum N_i M_i^2)$$

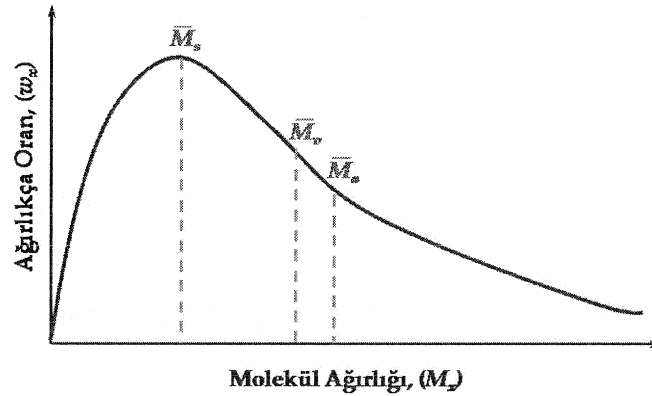
Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (M_v):

Viskozite ortalama molekül ağırlığı değeri polimerin uygun bir çözücü içerisindeki viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi ifade eden Kuhn-Mark-Sakurada eşitliğinden faydalanarak bulunulabilir.

$$[\eta] = K M^a$$

$[\eta]$ Viskozite katsayısı, M molekül ağırlığı K ve a çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabitlerdir.

$$M_v = [(\sum N_i M_i^{a+1}) / (\sum N_i M_i)]^{1/a}$$



Şekil 2.19 Molekül ağırlığı dağılımı

Polimer yapılarda molekül ağırlığı dağılımını ifade edebilmek için heterojenlik indeksi (HI) kullanılmaktadır.

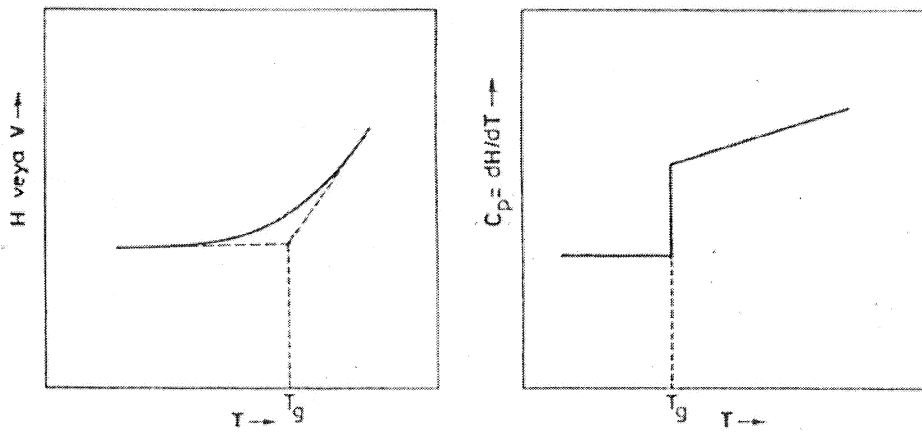
$$HI = M_w / M_n$$

Eğer heterojenlik indeksi 1 ise bu tür polimerlere monodispers denilir. Yani polimer yapıyı oluşturan tüm polimer zincirleri aynı uzunluktadır. Genelde $HI = 1$ olan

yapıları sadece biyolojik yapılarda gözlenmektedir. Sentetik polimerler de HI dar bir aralıkta HI 2-5 arasında, geniş bir molekül ağırlığına sahip ise HI 5 - 100 arasında değişmektedir. Molekül ağırlığı dağılımını bulabilmek için çöktürme, santrifüjleme, ultrafiltrasyon, çözücü buharlaştırma, büyüklükçe ayırma kromatografisi yada ekstraksiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır.

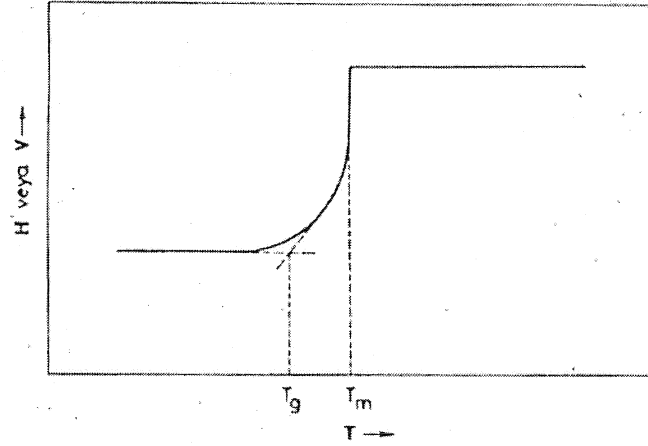
2.1.3. Polimerlerin Termal Özellikleri:

Genelde polimerlerde moleküller arası düzenlenmenin üç türü olan amorf, yarı kristalin ve kristalin yapılar gözlenmektedir. Polimeri oluşturan polimer zincirlerinin yapı içerisindeki düzensizliklerinden kaynaklanmakta olan amorf yapılı polimerler sıcaklığın etkisi ile birlikte kauçuğumsu, akıcı yada camsı hallerde bulunabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda camsı özellik göstermekte olan amorf yapılı polimerlerde ısı Brownian hareketleri sınırlıdır. Böyle bir polimer ısıtılması halinde entalpi (H) veya spesifik hacim (V)- Sıcaklık (T) grafiklerinde görülebileceği gibi önce entalpi ve/veya spesifik hacminde çok az bir yükselme olmaktadır. Belli bir sıcaklığın üzerinde eğriler dönüm noktasına erişmekte ve mevcut eğrinin eğimi yüksek oranda artar. Bu değişimin olduğu sıcaklık noktasına camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir. Molekül ağırlığı amorf yapılı polimerlerde camsı geçiş sıcaklığını belirleyebilmektedir. Başka bir ifade ile moleküler esnekliği azaltan tüm yapısal özellikler ki bunlar polarite ve diğer ikincil etkileşimler olabilir T_g değerini arttırmaktadır.



Şekil 2.20 Amorf Polimerlerde Isıl Geçişleri

Yarı kristalin polimerlerde T_g sıcaklığı ile birlikte erime sıcaklığı (T_m) olarak ifade edilen bir sıcaklık geçişi gözlenmektedir.



Şekil 2.21 Yarı Kristalin polimerlerde ısı geçişleri

Yarı kristalin yapı polimerlerde T_m değerine polimerik yapıyı oluşturmada olan polimer zincirleri arasındaki doğrusallık, yüksek simetri ve kuvvetli moleküller arası etkileşimler gibi belirlemektedir.

2.2. Hibrit Malzeme

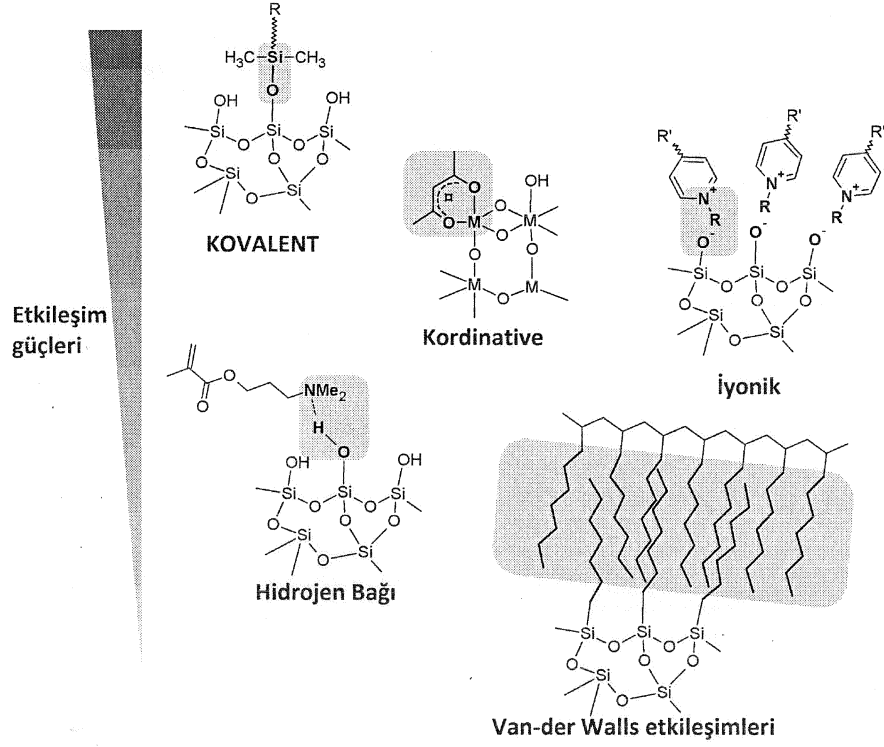
Hibrit malzeme terimi yüksek kristaliniteye sahip koordinasyon polimerlerinden amorf sol-jel bileşiklerine kadar organik ve anorganik türler arasında etkileşimin olduğu ya da olmadığı farklı sistemler için kullanılan genel bir terimdir [21].

Sentez ve malzemelerin özelliklerini ifade etmeden önce, hibrit malzemelerin bileşenleri ve yapılarını Tablo-2.1' de olduğu gibi bir kısıtlamaya gidebiliriz.

Tablo-2.1 Hibrit Malzemelerin Bileşenleri ve Yapıları

Matriks	Kristalin ↔ Amorf / Organik ↔ İnorganik
Yapıtaşları	Moleküller ↔ Makromoleküller ↔ Partiküller ↔ Fiberler
Bileşenleri Arasındaki Etkileşim	Güçlü ↔ Zayıf

Yaygın olarak; bir hibrit malzeme moleküller düzeyde iki malzemenin iç içe bulunduğu bir malzemedir. Çoğunlukla da bileşenlerden biri anorganik diğeri ise doğal organik bir bileşendir. Biraz daha detaylı bir sınıflandırmayı inorganik ve organik türler arasındaki etkileşimler ile ayırabiliriz. 1. Sınıf olarak hibrit malzemelerin arasındaki zayıf etkileşimler olarak ifade edilen Van der Walls, Hidrojen bağı yada zayıf elektrostatik çekim kuvvetleri ile oluşmuş olanlardır. 2. Sınıf hibrit malzemeler ise bileşenler arasında güçlü kimyasal etkileşimler göstermektedir. Bu kimyasal etkileşim gücündeki kademeli değişimlerden kaynaklanmakta olan bu etkileşimleri Şekil-2.22 'de güçlü ve zayıf geçiş etkileşimleri düzenler.



Şekil 2.22. Hibrit malzemelerde görülebilecek etkileşimler ve bu etkileşimlerin güçleri

Örneğin; Hidrojen bağlarının zayıf koordinatif bağlardan daha güçlü olduğu açıkça görülmektedir. Tablo-2.2' de farklı kimyasal etkileşimlerin bağ enerjileri gösterilmektedir.

Tablo-2.2 Farklı kimyasal etkileşimler ve bu etkileşimlerin enerjileri

Etkileşim	Enerji (Kj/mol)	Etkisi
Van Der Walls	50	Kısa
H Bağı	5 -65	Kısa
Koordinasyon Bağı	50-200	Kısa
İyonik	50 -250 *	Uzun
Kovalent	350	kısa

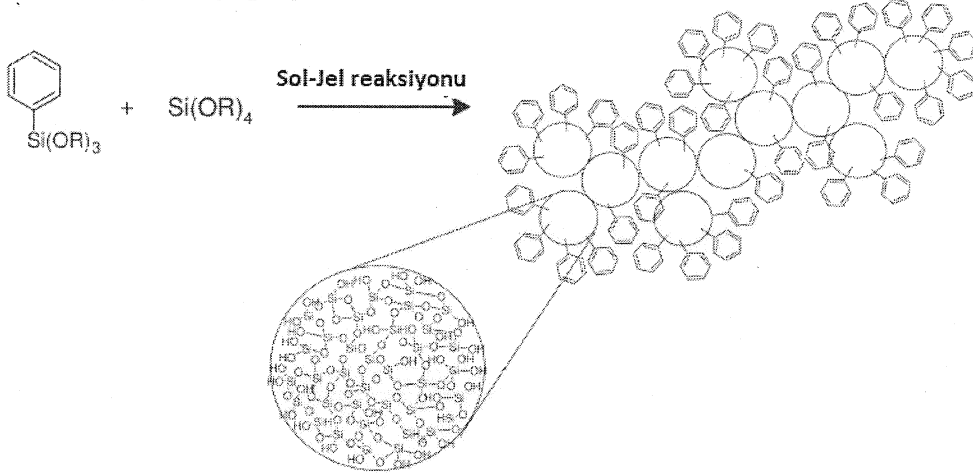
* Organik ortamlarda görünmekte olup çözücü ve çözüneneye bağlıdır.

Bunlara ek olarak; yapının bağlanma karakteristik özelliklerine bakılarak farklı hibrit malzemelerin birbirinden ayrılması yada malzemenin tanımlanmasına yardımcı olur. Bir organik bileşenin içerdiği fonksiyonel grup bir inorganik ağ yapı üzerine bağlanmaya olanak sağlar. Örneğin; trialkoksisilane grubu bir ağ modifiye bileşiği olarak davranabilir. Çünkü nihai ürün inorganik ağ yapı sadece organik grup tarafından modifiye edilmiştir. Böylesi bileşenlere feniltrialkoksisilanlar' da örnek olarak verilebilir. Feniltrialkoksisilanlar sol-gel proseslerinde silika ağ yapıyı değiştirmektedir. Reaksiyon esnasında feniltrialkoksisilan (Şekil-2.23.a) malzeme formunda herhangi bir değişiklik oluşturmada ortama herhangi bir fonksiyonel grup eklenmeden oluşturulmuştur. Eğer bir reaktif fonksiyonel grup katılmışsa, sistem fonksiyonelle bir ağ yapı olarak (Şekil-2.23.c) ifade edilir. Eğer iki veya daha fazla bağlanma noktası varsa organik bileşende bu hibrit malzemenin her bir bileşeninin birbiriyle bağlanmasını (Şekil-2.23.b) sağlamaktadır.

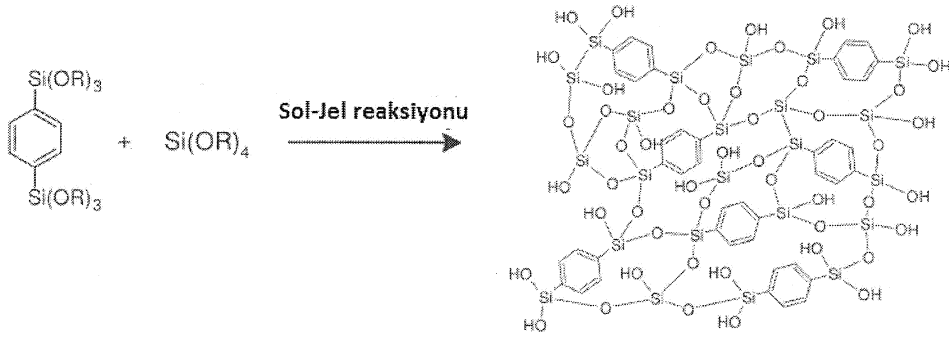
İnorganik ve organik olarak bileşen bloklar arasında güçlü kimyasal etkileşimler yoksa farklı karışımlar söz konusu olmaktadır. Şekil-23.a ' da inorganik kümeler veya partiküller ile organik polimerler arasındaki kuvvetli olmayan etkileşimlerdir. Bu durumdaki bir materyel de organik polimerin ayrı durumda bulunmakta olan inorganik bileşen ağ yapılı polimerin içerisinde polimerleşme esnasında sıkışmış olabilir veya organik polimer zincirlerindeki fonksiyonel gruplar ile zayıf ikincil etkileşimlerden kaynaklanmakta olan bir arada olma durumundadır. Eğer bir organik ve inorganik ağ

yapıya sahip yapılar birbiri içerisinde güçlü bir kimyasal etkileşim olmadan oluşmuşsa buna İççe Geçmiş Ağ Yapılar (IPNs) olarak ifade edilen (Şekil-24.b) biçimdedir ki; Eğer bir Sol-jel malzeme bu durumda ise organik polimer varlığından dolayı yada inorganik yapıdan dolayı oluşmaktadır.

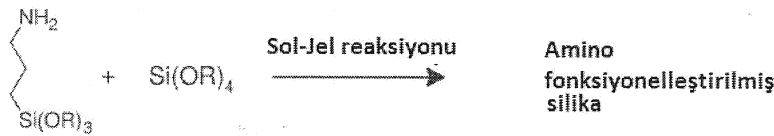
a) Modifiye yapılmış Ağ Yapı:



b) Blok Ağ Yapı:

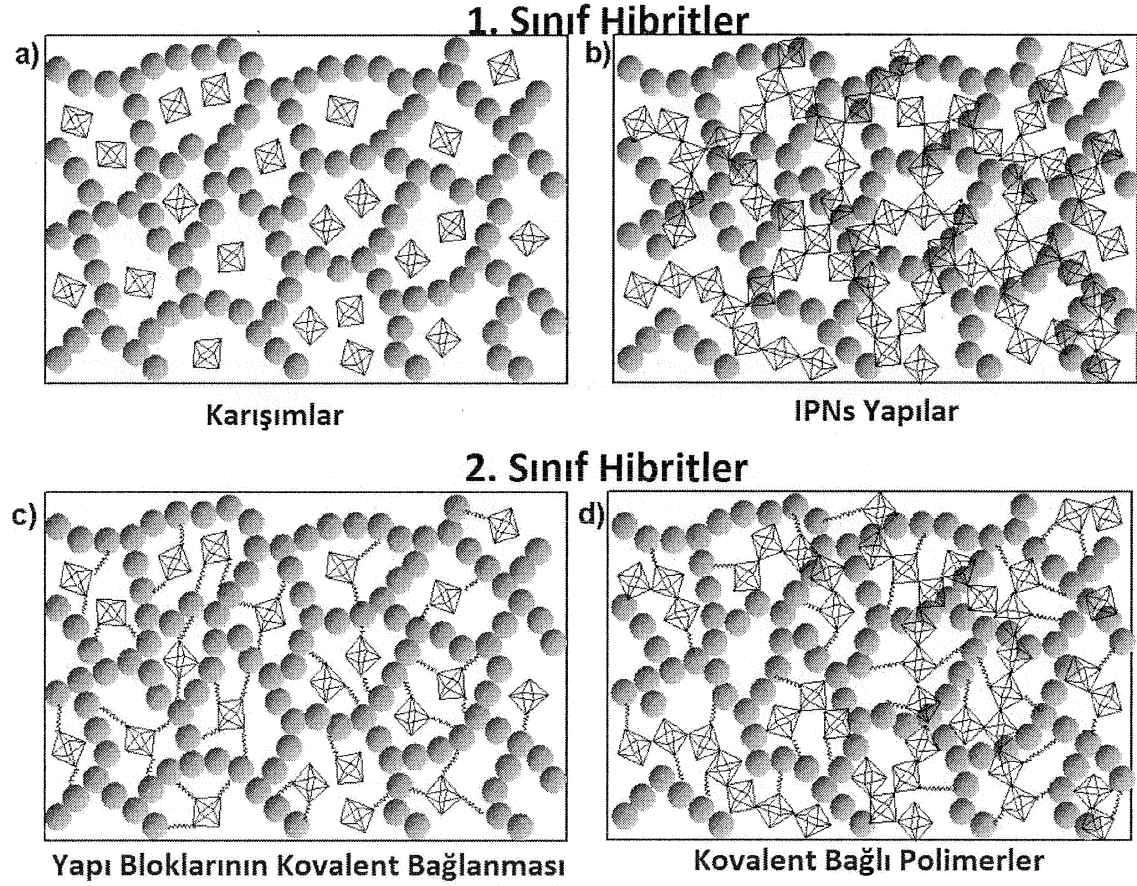


c) Fonksiyonelize Ağ Yapı:



Şekil 2.23. Silika temelli Sol-Jel proseslerinde Trialkoksisilan gibi organik fonksiyonellerin rolü

Sonuç da her iki malzemede 1. Sınıf olarak nitelendirilmiş olan hibrit malzemeler olarak belirtilir. 2. Sınıf hibritler ise farklı inorganik yapı taşları veya kümelerinin organik polimerler ile kovalent bağlar ile (Şekil-24. c) yada inorganik ve organik polimerlerin birbirine kovalent bağlanmaları ile (Şekil-24.d) oluşmaktadır.



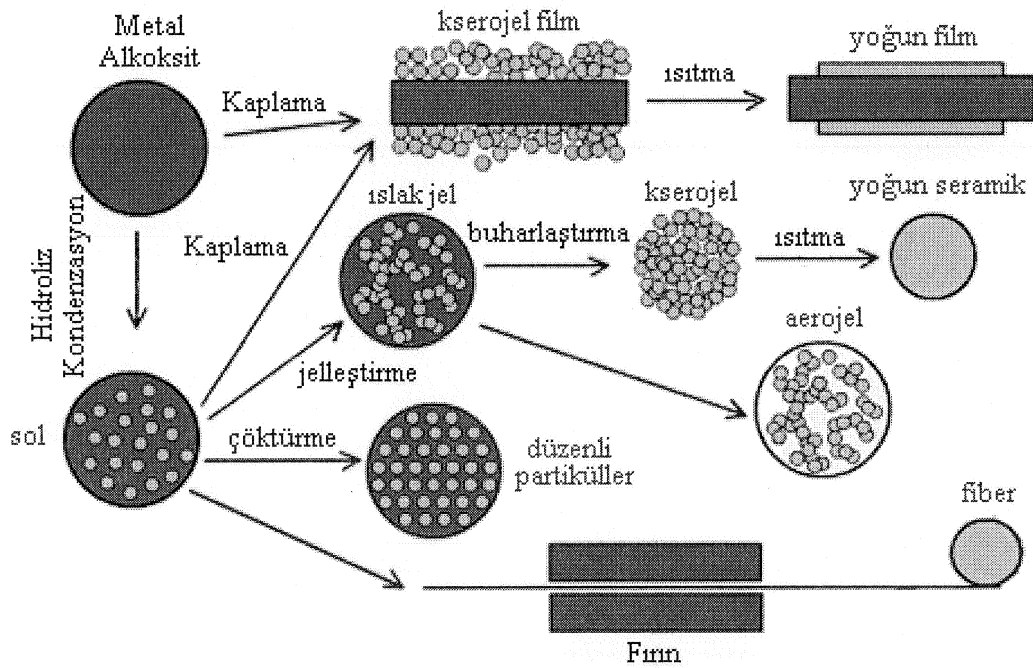
Şekil-2.24. Hibrit malzemelerin genel sınıflandırılması.

2.3. Sol -Jel

Sol-jel terimi kavramsal olarak, katı partiküllerin sıvı içerisindeki kolloidal süspansiyonu “sol”, “jel” ise moleküler seviyede reaksiyona giren sistemin ağ yapısındaki formu olarak bilinmektedir. Kolloidal süspansiyon veya emülsiyon metodu polimerler veya polimer partikülleri seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Sol-jel terimi ilke kez 1845 yılında M. Ebelmen' in tetraetilortosilikat'ın havadaki nem ile reaksiyona girerek camsı bir katının oluşması ile ortaya çıkmış olup günümüzde endüstride fiberler, camlar, inorganik-organik hibrit

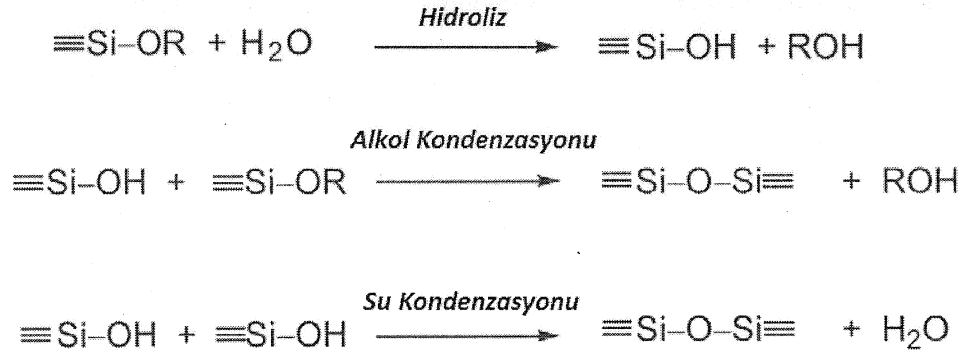
malzemeler, gözenekli yapılar ve yüzey kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır. [36-74]

Sol- Jel yöntemini geleneksel teknikler ile kıyaslandığında, sol-jel prosesi ile üretilcek olan malzemenin sertlik, optik geçirgenliği, gözenek boyutları ve termal dayanımı yüksek malzemeleri oda sıcaklıklarında üretilmesini mümkün kılmaktadır. [75-76] Kolloidal sistemlerin oluşturulması için kullanılan başlangıç maddeleri bazı reaktif ligandlara sahip metaller veya metaloid elementlerdir. En yaygın kullanılan metalalkoksitlere tetramethoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS) verilebilir.



Şekil 2.25. Sol-Jel Prosesi.

Sol-jel proseslerinde genel olarak üç farklı reaksiyon kullanılmaktadır. Bunlar; hidroliz, su kondenzasyonu, alkol kondenzasyonudur.



Şekil 2.26. Genel Sol-jel reaksiyonu

Sol- Jel proseslerinde yaygın olarak kullanılan ligandları bir tabloda vermeye çalışacak olursak;

Tablo-2.3 Genel olarak Sol-Jel prosesinde kullanılan ligandlar.

Genel Olarak Kullanılan Ligandlar			
Alkiller		Alkoksitler	
Metil	•CH ₃	Metoksi	•OCH ₃
Etil	•CH ₂ CH ₃	Etoksi	•OCH ₂ CH ₃
n-propil	•CH ₂ CH ₂ CH ₃	n-propoksi	•OCH ₂ CH ₂ CH ₃
İso-propil	H ₃ C(•C)HCH ₃	iso- propoksi	H ₃ C(•O)CHCH ₃
n-bütül	•CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	n-bütoksi	•OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
sec-bütül	H ₃ C(•C)HCH ₂ CH ₃	sec-bütoksi	H ₃ C(•O)CHCH ₂ CH ₃
iso-bütül	•CH ₂ CH(CH ₃) ₂	iso-bütoksi	•OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
tert-bütül	•C(CH ₃) ₃	tert-bütoksi	•OC(CH ₃) ₃
Diğerleri			
Asetat		•OOCCH ₃	
Aseti asetonat		H ₃ COC(O•)CH ₂ (•O)COCH ₃	

(•) Bağlanma noktası, Parantez içindeki atom ise bağlanacak olan atomu göstermektedir.

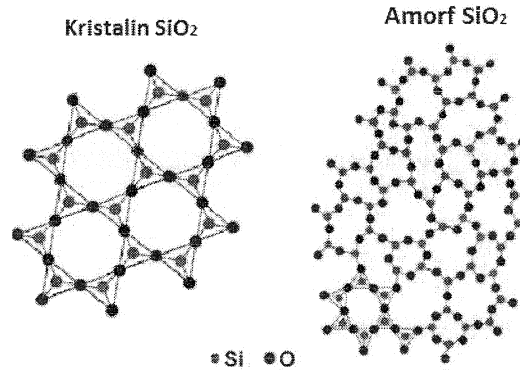
n= Normal (liner zincir), sec= İkincil, tert= Üçüncül

Bu reaksiyonları genel olarak ifade edecek olursak, hidroliz reaksiyonlarında suyun eklenmesi ile alkoksit grupları ile yer değiştirmektedir. Kondenzasyon reaksiyonlarında alkol ve su yanı sıra yan ürün olarak silanol bağları olarak ifade edilen Si-O-Si bağları oluşmaktadır. [77] Sol-jel prosesini inorganik yapının spesifik özellikleri; pH, reaksiyon süresi, sıcaklık, tepken konsantrasyonu, katalizör türü ve derişimi, H₂O/Si oranı ve kurutma gibi faktörlere bağlıdır. İstenilen özelliklere sahip anorganik yapıların elde edebilmek için bu özelliklerin kontrol edilmesi gerekmektedir. [78]

2.3.1. Sol-Jel Hibrit Malzeme Sentezinde Kullanılan Anorganik Matriksler ve özellikleri

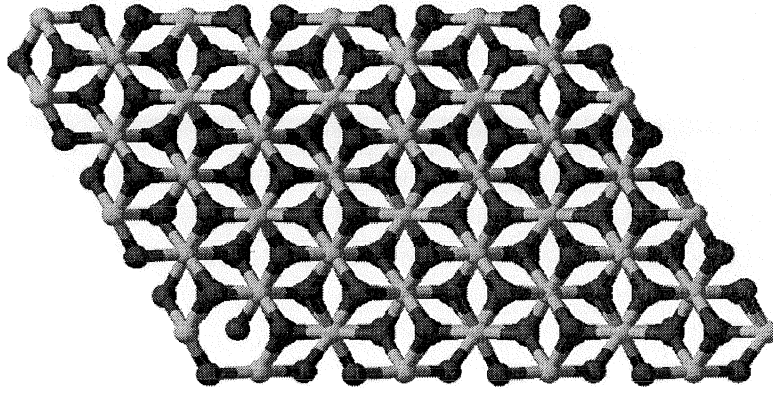
Sol-jel yönteminde hibrit malzeme sentezlenmesinde pek çok anorganik matriks kullanılmaktadır. Bunların birkaçını ifade edecek olursak;

Silika, kimyasal formül SiO₂ ile gösterilen silisyum dioksittir. Aynı zamanda silis olarak da adlandırılan silika diatom hücre duvarları gibi, kum veya kuvars gibi doğada bulunur. [79, 80] Silis erimiş kuvars, kristal, dumanlı silika , pirojenik silis dahil olmak üzere çeşitli biçimlerde üretilmektedir, [70-73].



Şekil 2.27. Silika' nın gösterimi

Alumina; Alüminyum oksit kimyasal formül Al₂O₃ sahip bir amfoterik oksittir. Genellikle doğada ve sanayide alumina (α-alümina), ya da koridon isimiyle anılmakta olup farklı pek çok isim ile de anılır. En çok kullanım amacı alüminyum metali üretimi olmasına rağmen sahip olduğu yüksek erime noktasından dolayı refraktör malzeme üretiminde de kullanılmaktadır [81]. Ayrıca kübik γ-alüminyum oksit ise önemli teknolojik uygulamaları vardır.



Şekil 2.28. Alüminanın gösterimi.

Killer; Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 0,002 mm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yanıcı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlerdir. $m \text{ Al}_2\text{O}_3$, $n \text{ SiO}_2$, $p \text{ H}_2\text{O}$ genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dur.

2.4. Antibakteriyel Hibrit Polimerik Malzemeler

Polimerik biyositler olarak da bilinen antimikrobiyal polimerler, antimikrobiyal aktiviteye sahip bir sınıf polimerlerdir. Yada bakteri, fungus, tek hücreli mikroorganizmaların çoğalmasını engelleyebilen yapılardır. Bu polimerler bakteri öldürebilmek için canlıların bağışıklık sistemi tarafından kullanılan mikrobiyal peptitleri taklit edilerek tasarlanmaktadır. Tipik olarak, Antimikrobiyal polimerler bir alkil veya asetil bağlayıcı yoluyla bir polimer omurgası üzerinde aktif bir antimikrobiyal madde takılması veya eklenilmesi ile üretilmektedir. Antimikrobiyal polimerler etkili ve seçici antimikrobiyal ajanlar kullanılarak güçlendirilebilirken, kalıcı ve kimyasal kararlılığı yüksek polimerler ile de çevreye zararlı etkileri azaltılabilir. Bu tür malzemeler enfeksiyon ile mücadelede medikal de, bakteriyolojik kirlenmeyi önleme de yiyecek sanayinde, mikroorganizmaların çoğalmasını önlemek için su tanklarında kullanılmaktadır[82].

Antimikrobiyal ajanlar bakterinin türüne bağlı olarak farklı yöntemler ile öldürmektedir. Çoğu antiseptikler ve dezenfektanlar bakteri hücrelerini yok ederek (parçalayarak), bakterinin yaşam kaynaklarını azaltarak yada bakteriyi kendine bağlayarak öldürebilir [83]. Genelde, Antimikrobiyal polimerler bakteri hücrelerini yok ederek bakteriyi ortadan kaldırır. Öncelik ile, Polimer hücre zarı duvarının üzerine absorbe edilmelidir. Çoğu bakteriyel yüzeyler eksi yüklüdür, Bundan ötürü, polimerik katyonların absorpsiyonu anyonik polimerik malzemelerinden daha etkili olduğu ispatlanmıştır. Antimikrobiyal ajanlar hücre duvarına doğru ve sitoplazma üzerinden absorplanarak dağılmaktadır. Küçük moleküllü antimikrobiyal ajanlar kendi düşük molekül ağırlıklarından dolayı antimikrobiyal polimerlere karşın daha başarılı absorbe edilmektedir. Sitoplazmik membranın dağılımı ve sonraki sitoplazmik bileşenlerindeki sızmalar hücrenin ölmesine neden olur. Küçük moleküllü antimikrobiyal polimerlerin kıyaslanması aşağıda Tablo-2.4 gösterilmiştir.

Tablo-2.4 Antimikrobiyal polimerler ile küçük moleküllü antimikrobiyal ajanların karşılaştırılması

Derece	Küçük Moleküllü Antimikrobiyal Ajanlar	Antimikrobiyal Polimerler
Başlangıç Absorpsiyonu	Zayıf	Güçlü
Hücre Duvarından Geçme	Güçlü	Zayıf
Hücre Zarına Bağlanma	Zayıf	Güçlü
Membranın Dağılması ve/veya Bozulması	Zayıf	Güçlü

Antimikrobiyal polimerlerde antimikrobiyal aktiviteyi etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Bunların bazılarını ifade edecek olursak;

Molekül Ağırlığı; Belki de polimerin molekül ağırlığı antimikrobiyal özelliği belirliyorken en önemli faktörlerden biri olarak hesaba alınmaktadır. Polimerlerin en uygun aktiviteyi molekül ağırlığı $1,4 \times 10^4$ g/mol ile $9,4 \times 10^4$ g/mol aralığında gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu aralıktan daha büyük molekül ağırlığına sahip antimikrobiyal polimerlerin aktivasyonu azalmaktadır. Molekül ağırlığına bağlılık

biyosit hareketlilik için gerekli basamakların ard arda sıralanması söylenebilir. Çok büyük molekül ağırlığına sahip polimerlerin bakteri hücre duvarı ve sitoplazma içerisinde dağılması sorun olabilmektedir. Bu dezavantaj polimerin molekül ağırlığı kontrol edilerek giderilebilir [84].

Karşıt İyon; Çoğu bakteri hücre duvarları eksi yüklüdür. Bundan dolayı, Çoğu antimikrobiyal polimerler absorpsiyon proseslerini kolaylaştırmak veya daha etkili bir hale getirmek için pozitif yüklü olması gerekmektedir. Karşıt iyonun yapısı yada polimer ile bir aradaki iyon denge de yüklü olması antimikrobiyal aktiviteyi etkiler. Polimer ile bir güçlü eş iyonlar ile oluşturulmuş karşıt anyonlar antimikrobiyal aktiviteyi geciktirmektedir. Çünkü karşıt iyon polimer ile bakteri ara yüzü yada ikincil etkileşimlerini engelleyebilir. İyonlar gevşek bir iyon çifti yada kolayca polimerden ayrılabilir olması aktiviteyi pozitif etkilediği görülmüştür. Çünkü bu durum bakteri ile polimerin karşılıklı serbestçe etkileşimine izin verir[85][86].

Ara Halka Uzunluğu/Alkil Zincir Uzunluğu; Ara halka uzunluğu yada alkil zincir uzunluğuna sahip olan polimer ana zincirindeki karbon zinciri uzunluğunu ifade eder. Bu ana zincirin uzunluğuna bağlı olarak antimikrobiyal aktiviteyi etkileyip etkilemediği incelenilmiştir. Sonuçlar genellikle daha uzun alkil zincirleri daha yüksek aktiviteye neden olduğunu göstermiştir. Bu etki için iki temel açıklama vardır. Birincisi, uzun zincirler bakteri hücre duvarı ve sitoplazmik membran ile adsorpsiyon için daha aktif alanları vardır. İkincisi, uzun zincirler tekrar adsorpsiyonu için daha iyi bir araç sağlayabilir kısa değişimi, farklı toplamalısınız. Ancak, kısa zincir uzunlukları daha kolay yayılır[85][86].

2.5. Polimer Karakterizasyon Yöntemleri

Polimer bazlı malzemelerin sentezi, moleküler özellikleri ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için farklı karakterizasyon yöntemlerini kullanmayı gerektirmektedir. Mesela, molekül ağırlığı ile reoloji arasındaki ilişki, üretilen polimerin üretim sırasındaki özelliklerini anlamak, ve hatta kontrol etmek için kullanılabilir. Polimerik malzemeyi daha iyi anlamak ve kontrol etmek için kullanılan bu karakterizasyon yöntemleri polimer biliminin temelini oluşturur. Polimer karakterizasyonu hem moleküler boyutta hem de gerçek numune boyutundaki

özellikleri incelemekte olan karakterizasyon yöntemleri mevcuttur. Belli başlı polimer karakterizasyon yöntemlerini yazacak olursak;

- Moleküler Yapı Analiz Yöntemleri
 - Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC)
 - Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, ATR)
- Kütle Spektroskopisi (MALDI-TOF, MS)
- Termal Karakterizasyon Yöntemleri
 - Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)
 - Termal Gravimetrik Analiz (TGA)
 - Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMA, DMTA)
- Monoton Gerilme ve Kırılma Testleri (Çekme, Basma, Bükme)
- Yüzey Yapısı Analiz Yöntemleri
 - Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM)
 - X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)
 - Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)
- Morfoloji Analizi Yöntemleri
 - X-Işını Kırınımı (XRD)
 - Elektron Mikroskopi (SEM ve TEM)
 - Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM)

2.5.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder.

Tablo-2.5 Termal Metotlar, simgeleri ve ölçülen değerler.

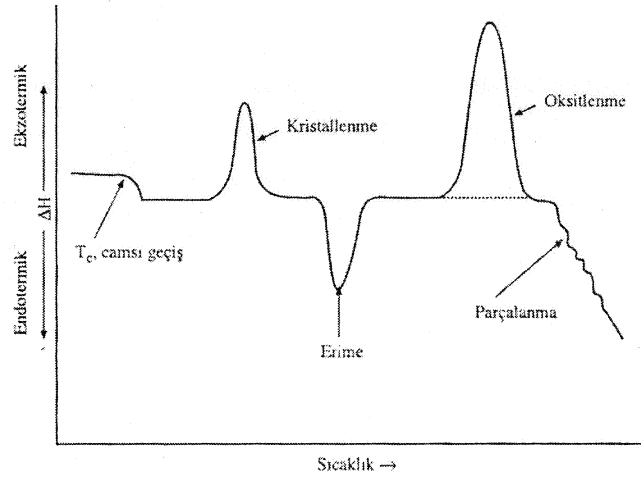
Termal Metot	Simgesi	Ölçülen Nicelik
Termogravimetri	TGA	Örneğin ağırlığındaki değişim
Diferansiyel Termal Analiz	DTA	Örnekte oluşan ısı alış veriş

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	DSC	Kalorimetrik ölçüm
Termal Mekanikal Analizör	TMA	Örneğin boyutundaki değişim
Elektro Analiz	ETA	Sıcaklık ile direnç değişiminin ölçülmesi
Isıl İletkenlik Analizi	TCA	Sıcaklık ile ısı iletkenliğinin ölçülmesi
Evolved Gaz Analizör	EGA	Örnekten uzaklaşan gazın analizi

Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilecek madde üzerine sıcaklığın (ısıtma veya soğutma şeklinde) belirli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir. Genellikle termal analiz yöntemleri polimerler, alaşım, kil, mineral kompleksleri, tuz ve tuz karışımlarının yapılarını aydınlatılmasında karşımıza çıkmaktadır[87]. Bazı termal metotları ve kullanılabilecek bu metotlar ile ölçülebilen değerlerin bazılarını yukarıdaki Tablo-2.5' de görebiliriz[88].

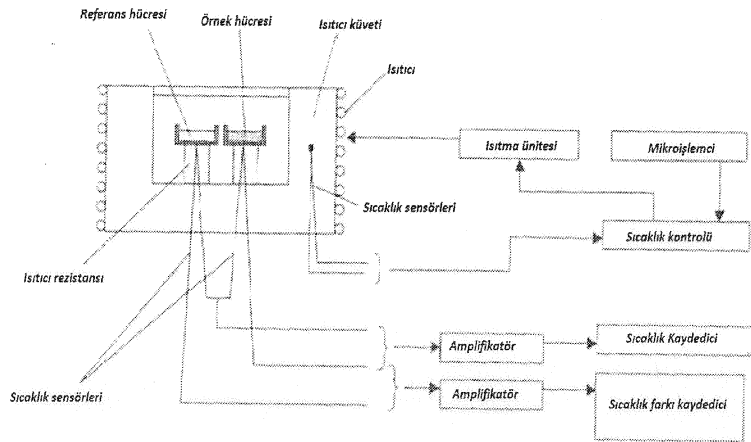
2.5.1.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde, örneğimiz ile birlikte standart istenilen bir sıcaklık programına maruz bırakılır ve örnek ile standart arasındaki fark ise sıcaklığa bağlı bir değişken olarak ölçülür. Diferansiyel termal analizde örnek ile standart bir arada ısıtılır. Uygulama esnasında aletin sıcaklığı hassasiyet ile artırılır. Sonrasında, Örneğin sıcaklığı ile standartın sıcaklığı arasındaki fark ΔT sürekli kaydedilir ve sıcaklık ile ilişkili bir grafik oluşturulur. Bu şekilde oluşturulmuş grafiğe diferansiyel termogram denilir. Şekil 2.29' da bir polimer için oluşturulmuş termogram görülmektedir.



Şekil 2.29 Bir polimer için oluşturulmuş termogram görülmektedir.

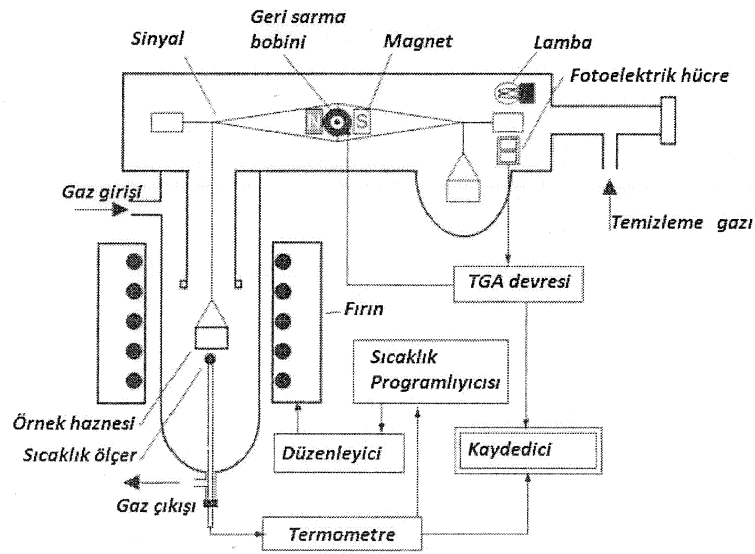
Yukarıdaki Şekil 2.29'da anlaşılabacağı gibi diferansiyel termal analiz yönteminde elde edilen pikler sıcaklığın artırılmasıyla birlikte örnekte meydana gelmekte olan fiziksel değişimler ile örneğin yaptığı kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Eğer örnek üzerinde oluşan fiziksel ve kimyasal değişimleri örneklemek istersek; Endotermik olarak oluşan fiziksel değişimler desorpsiyon, erime, buharlaşma, süblimleşmeden Endotermik olarak oluşan fiziksel değişimlerde absorpsiyon ve kristalizasyondan kaynaklanmaktadır. Kimyasal reaksiyonları da endotermik olanları; bozunma, dehidrasyon, indirgenme (inert atmosfer ortamında), ekzotermik olanları ise polimerleşme ve oksitlenmeler olarak ifade edebiliriz. Diferansiyel termal analiz yöntemi ile kütle ve entalpi tayinlerinde daha çok kullanılmaktadır[90]. Aşağıdaki Şekil-2.30' da bir diferansiyel termal analiz şematik olarak gösterilmiştir[91].



Şekil 2.30 Bir diferansiyel termal analiz şeması.

2.5.1.2. Termogravimetri (TGA)

Termogravimetri (TGA) termal analiz yöntemleri içerisindeki en popüler olan yöntemdir. Değişik fiziksel yada kimyasal bir proses ile oluşmuş bir örneğin sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişimi ölçmektedir. Termogravimetri ile örneğin termal kararlılığı, reaksiyon basamakları, reaksiyon kinetiği vb. hakkında bize bilgi verir[89]. Bir termogravimetri cihazı başlıca şu bileşenlerden oluşması gerekmektedir.



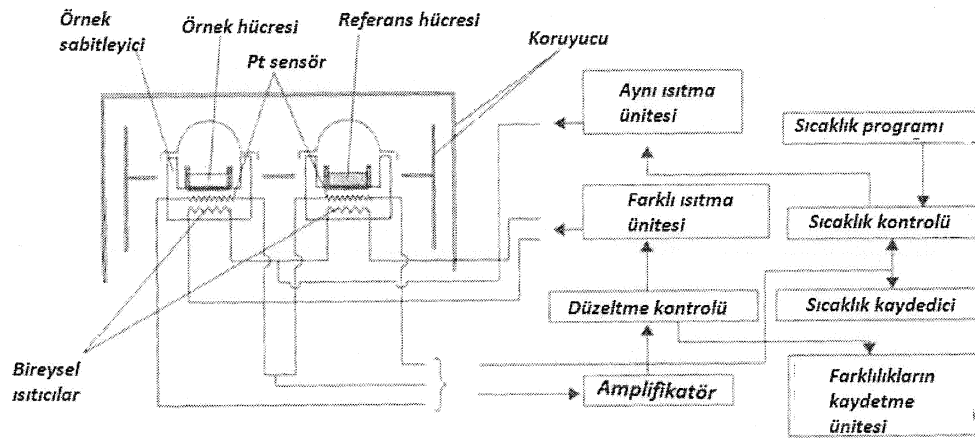
Şekil 2.31 Bileşenleri ile birlikte bir Termogravimetri cihazının şematik gösterimi.

2.5.1.3. Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) yöntemi ile diferansiyel tarama yöntemi arasında benzerlik göstermekte olabilir. Ancak iki termal analiz yöntemi arasındaki esas farkı diferansiyel termal analiz yönteminde örnek ile standart arasındaki sıcaklık farkının ölçülmesi, diferansiyel tarama kalorimetresinde ise örnek ile standart arasındaki ısı farkının ölçülmesidir[91].

Her iki yöntemde de sıcaklık uygulaması aynı olmak ile birlikte bundan önceki diferansiyel termal analiz yönteminde örnek ile standart arasındaki sıcaklık farkı grafiğe geçirilirken diferansiyel tarama kalorimetresinde ise ısı farkı grafiğe geçirilmektedir. DTA yönteminde; örnek miktarı 1-100 mg aralığındadır. Örneğin ısıtıcı ısı ölçere yakın

ancak temasının önlenilmesi için platin veya alüminyum bir küvet içine bırakılır. Ortam atmosferinden ve örnek ile standart arasındaki ısı alış verişinin önüne geçilebilmesi için üstleri kapatılarak palet haline getirilirler. DSC' de ısıtma aralığı 0,5-80 °C/dakika aralığında değişebilir. Bir DSC cihazı 1 mW/saniye'lik ısı verilmesi yada ısı absorblanmasını algılayabilecek duyarlılığa sahiptir. Aşağıdaki Şekil-32' de bir DSC cihazının şematik olarak gösterilmiştir[89].



Şekil 2.32 Bir DSC cihazının şematik gösterimi.

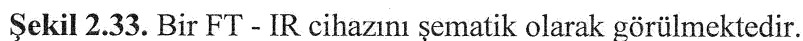
2.5.2. Kırmızı Ötesi (İnfrared) Spektroskopisi (FT-IR)

Elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunan ışımalara kırmızı ötesi ışıması denilir ve dalga sayısı $12500-20\text{ cm}^{-1}$ aralığında olan bölgeyi içermektedir. Dalga sayısı $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesine yakın kırmızı, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesine kırmızı ötesi, $400-20\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip bölgesine ise uzak kırmızı ötesi bölgesi olarak ifade edilir[92]. Uzak ve yakın kırmızı bölgeleri olarak ifade edilen bölgelerde organik yapıların analizi için elverişli değildir. Kırmızı ötesi spektrumları organik bir yapı hakkında iki türlü bilgi vermektedir. Bunlar;

- 1) Organik yapıyı üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar,
- 2) İki organik bileşiğin aynı yapıda olup olmadığı hakkında bize bilgi vermektedir.

İncelenmek istenilen organik yapı kırmızı ötesi bölgesinde titreşme ve dönme enerjileri düzeyinde uyarılarak bir soğurum yapmaktadır. Bu uyarım, organik yapıdaki

Titreşme sırasında dipol moment değişikliği mevcut ise titreşme uyarısı kırmızı ötesi bölgesinde soğuruma sebep olur ki buda kırmızı ötesi soğurumlarındaki en önemli seçim kuralıdır. Organik yapılarda fonksiyonlu grupları için belli bir gerilme ve eğilme titreşimleri mevcuttur. Aşağıdaki Şekil 2.33' de Bir FT - IR cihazını şematik olarak görülmektedir.

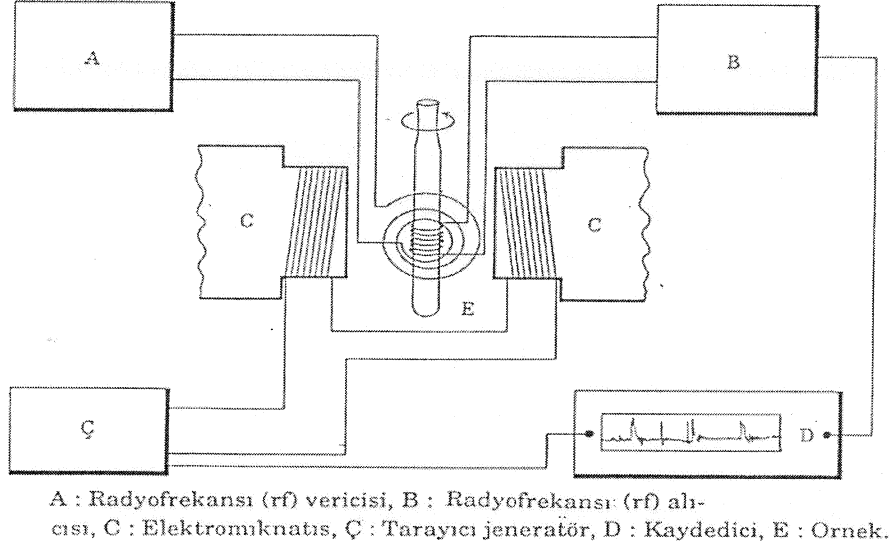


Molekülleri oluşturan atomların elektromagnetik ışıma bölgesinin bir alanındaki soğurumların incelenmesi ilkesine dayanan spektroskopik yöntemle Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi denir. Moleküllerin kırmızı ve mor ötesi ışınları soğurarak moleküllerin titreşim ve/veya elektronik düzeyde uyarılması ile ortaya çıkan kırmızı ve mor ötesi spektrumları gibi, moleküllerin bazı elektromagnetik ışınların radyo dalgaları (radyofrekansı,rf) bölgesinde bazı moleküllerin atom çekirdekleri

tarafından absorblanması sonucu açığa çıkan spektrumlarda NMR spektrumları denilir[8]. Spin kuantum sayıları sıfırdan farklı olan atom çekirdeklerinin magnetik momentleri var olup, küçük birer mıknatıs gibi davranırlar. Yani hem atom kütle numaraları hem de atom numaraları çift olanlar hariç. Belli bir magnetik alan olmadığı durumlarda küçük birer mıknatıs gibi davranan atom çekirdeklerinin her yöne doğru magnetik momentleri yönlenirler. Ne zaman ki, bu atom çekirdekleri kuvvetli bir magnetik alana maruz bırakılırsa magnetik alanla zıt veya aynı yönde yönelirler ki, bu yönelme durumları düşük ve yüksek enerji seviyelerine karşılık gelir. Yüksek enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin sayısı düşük enerji seviyesinde bulunan atom çekirdeklerinin adetinden biraz azdır.

Atom çekirdeklerinden bir kısmı ki, düşük enerji seviyesinde bulunanlar rf ışımasını absorbe etmeleri halinde yüksek enerji seviyesine çıkmaktadır. Sonrasında düşük enerji seviyesine geri dönerler. Bu olayın gerçekleşmesini; absorbe (uyarma) ve durulma (relaksasyon) olarak ifade edilir. Absorbe edilen rf, molekülü maruz bırakıldığı magnetik alanın şiddeti ile doğru orantılıdır. Sonunda dinamik bir denge oluşur ki, buna atom çekirdeğinin magnetik rezonansı olarak ifade edilir. Bu duruma karşılık gelen absorbe bandı bir pik olarak başka bir deyiş ile bir NMR piki olarak işlenir. Bir NMR piki ile dört çeşit bilgi edinilebilir.

- 1) Oluşmuş olan piklerin sayısı incelenen molekülü oluşturan değişik atom çekirdeklerini belirtir.
- 2) Piklerde meydana gelecek olan herhangi bir yarımla ve/veya bölünme durumu, hangi atom çekirdeklerinin birbiri ile etkileştiğini ifade eder.
- 3) Piklerin oluştukları konumlarına bağlı olarak molekülü oluşturan atom çekirdeğinin cinsini ve etrafındaki diğer atomlar hakkında bilgi verir.
- 4) Oluşan piklerin bağlı alanları, her cins çekirdeğin bağlı sayısını belirtmektedir.



Şekil 2.34 Nükleer Magnetik Rezonansın şematik gösterimi.

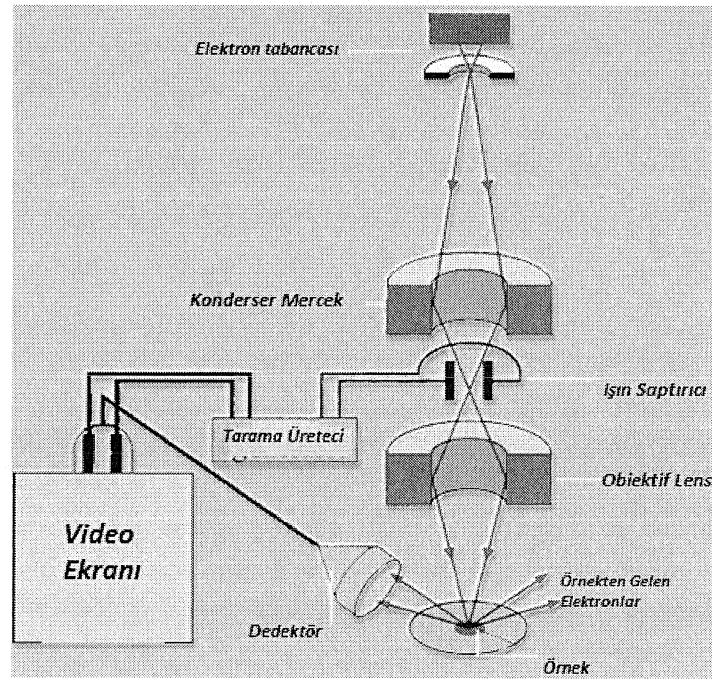
2.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı olması gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

SEM' in çalışma prensibini; Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır

(Şekil 2.35) Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil-2.35 Bir Taramalı Elektron Mikroskopisinin şematik gösterimi

2.6. Tezin Amacı:

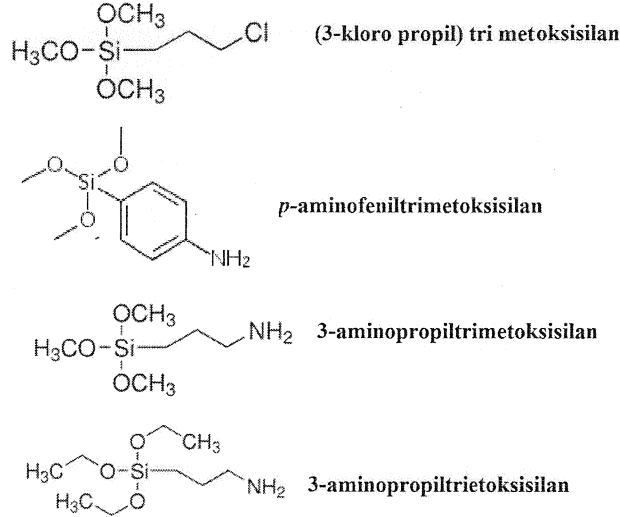
Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artması neticesinde kişi başına düşen temiz su miktarı hızla azalmakta iken atık su miktarı da hızla artmaktadır. Bu nedenlerden dolayı

son yıllarda atık suların temizlenmesi önemini daha da artırmış bulunmaktadır. Atık sulardan mikroorganizmaların uzaklaştırılması amacıyla poli(vinil piridin) tuzlarının kullanımı son yıllarda çok sayıda bilim adamı tarafından çalışılmaktadır. Bu çalışmada da sulardaki mikroorganizmaları uzaklaştırmak amacıyla bakterisit etki gösterdiği gözlenen 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) bileşiğinin hibrit polimerik malzemesi kullanılmıştır. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin bakterisit etkisi olmasına rağmen suda çözünüyor olması bu amaçla kullanımı sırasında mikroorganizmaları uzaklaştırırken toksik sorunlara yol açacağı anlaşıldı. Ve bu sorunun üstesinden gelebilmek için DA-005 bileşiği suda çözünmeyen formuna dönüştürüldü. Bu amaç için silika anorganik matriksi, 3-kloropropil trimetoksi silan bileşiği ve sol-jel ve ATRP polimerizasyon yöntemleri kullanıldı.

Sol-jel metoduyla 3-kloropropil trimetoksi silan bileşiği silika matriksine bağlanarak silika yüzeyi modifiye edildi; modifiye silika matriksi ATRP başlatıcısı olarak kullanılarak DA-005 bileşiğinin polimerizasyonu gerçekleştirildi ve böylece suda çözünmeyen bakterisit etkiye sahip silika-poli(1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-006) hibrit malzemesi sentezlenerek bakterisit özellikleri araştırıldı.

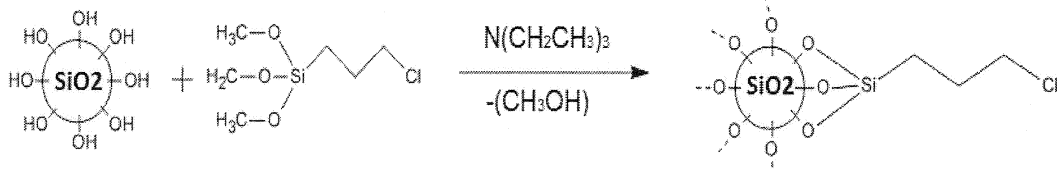
2.6.1. Silika Yüzeyinin Modifikasyonu:

Silika bağlama ajanları bir polimer yada çözücü içerisinde [95] partiküllerin uygun dağılımını ve polimer kompozit malzemelerinin mekanik özelliklerini güçlendirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır [93, 94]. Plueddemann [93]' nın silan bağlama ajanlarını kullanarak camların esneklik özelliklerini arttırdıklarından rapor ettikten sonra, Çoğu araştırmacı silan bağlama ajanlarının reaksiyon mekanizmalarını [96, 97] incelemiş ve onların kompozit materyaller [93, 94] üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sol-Jel prosesinde silika yüzeyinin modifikasyonu için en yaygın kullanılan bağlama ajanlarına 3-aminopropiltrimetoksisilan, 3-aminopropiltrimetoksisilan, *p*-aminofeniltrimetoksisilan ve (3-kloro propil) tri metoksisilan kullanılmaktadır.



Şekil-2.36 Silika yüzey modifikasyonunda yaygın kullanılan yüzey bağlama ajanları.

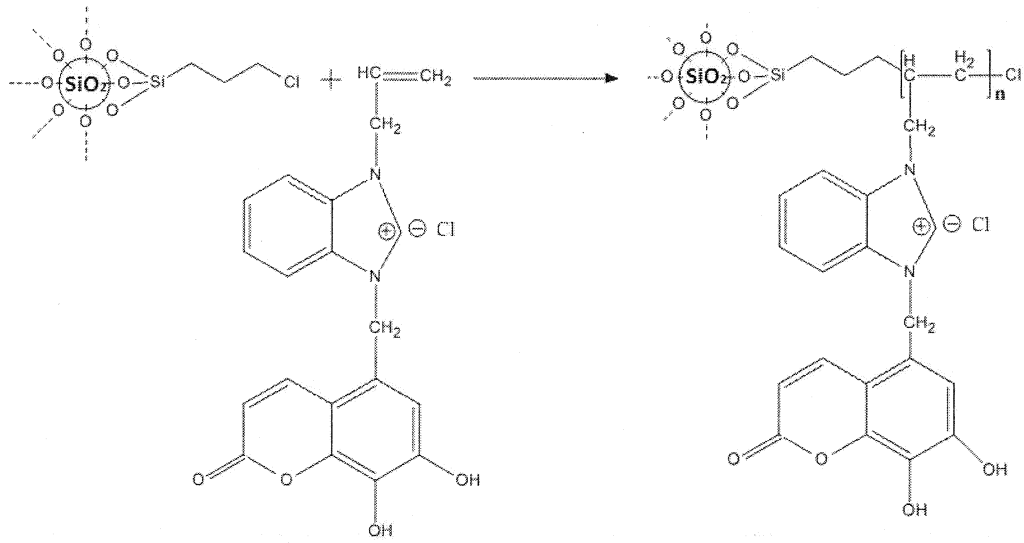
Tez kapsamında, silika yüzeyi (3-kloropropil)trimetoksi silan bileşiği ile trietilamin katalizörlüğünde modifiye edilmiştir.



Şekil-2.37. (3-kloropropil)trimetoksisilan trietilamin katalizörlüğünde silika yüzeyine modifikasyonu

2.6.2. Modifiye Silikanın ATRP Başlatıcısı Olarak Kullanılması

Radikal sonlanma reaksiyonlarının sebep olduğu istenen ürünlerin bağlanmaması ve düşük verimden dolayı, radikal reaksiyonlar organik sentezlerde kısıtlı bir kullanım alanına sahipti. Aktif radikallerin sabit konsantrasyonunu azaltılarak, sonlanma reaksiyonlarının katkısını en aza indirgeyen [98] kararlı radikallerin bulunmasından sonra radikal reaksiyonlarının kullanım alanları artmıştır [99]. Bu kapsamda geliştirilen metotların en önemli olanlarından biri de; atom transfer radikal eklenme reaksiyonudur (ATRA) [100].



Şekil 2.38. Modifiye silikaya 1-allyl-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür monomerinin bağlanması

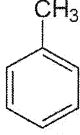
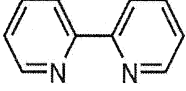
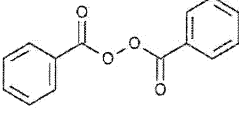
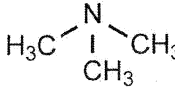
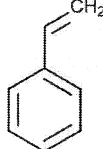
ATRA; organik halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi sonucu oluşan radikalin, bir alkene katılması ve devamında ürünü oluşturmak üzere geçiş metal kompleksinden sonuç radikale atom transferi aşamalarını içerir. Bu reaksiyon için seçilen substratlar tipiktir. Eklenme gerçekleştiğinde oluşan yeni radikal başlangıçta oluşan radikale nazaran daha az stabilize edilir. Bundan ötürü yüksek oksidasyon basamağındaki metalin kompleksiyle reaksiyona girerek inaktif alkilhalojenür ürünü oluşturur. ($K_2 \gg K_1$) Böylece ATRA' da sadece bir defa eklenme basamağı gerçekleşir. Eğer gerekli ortam koşulları sağlanarak birden fazla eklenme basamağı gerçekleştirilirse; ATRA, ATRP'ye genişletilebilir. Radikal türleri; doymamış substrata eklenmeden önce ve eklendikten sonra karşılaştırılabilir bir kararlılığa sahip olurlarsa, aktivasyon-eklenme-deaktivasyon döngüsü reaksiyon ortamındaki monomerler bitene kadar sürmektedir. Bu yöntem zincir büyüme polimerizasyonu olarak ifade edilerek ATRP' yi vermektedir.

Tez kapsamında silika yüzeyine bağlanan bağlayıcı ajanı bir alkil halojenür olarak kullanarak polimerizasyonun silika yüzeyinde gerçekleştirilmesinin sağlanması amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve kullanım Amaçları :

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal malzemeler ve kullanım amaçları

Kullanılan Kimyasal Maddelerin		
Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Toluen Merck		Çözücü
2-2' Bipyridine Merck		Katalizör
Bakır(I)Klorür Merck	Cu_2Cl_2	Katalizör
Benzoil Peroksit Merck		Başlatıcı
Tri Etil Amin Merck		Katalizör
Silika G-60 Merck	SiO_2	Anorganik matriks
Stiren Merck		Monomer

3.2. Silika Yüzeyinin Temizlenmesi:

10 g silika 30 ml saf su eklenerek ultra sonik banyo içerisinde 10 dakika boyunca temizlendi. Bu işlem 3 kere tekrarlandı. 3 birim % 30' luk H_2O_2 7 birim derişik H_2SO_4 karışımından oluşturulmuş 30 mL' lik piranha çözeltisi içerisinde önceden saf su yıkanılmış olan 10 g silika eklenerek çeker ocakta $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 45 dakika boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğuması için beklendi. Karışımın pH' ı 5,5 olana kadar saf su ile yıkandı. Silika süzülerek $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de vakum altında 2 saat bekletilerek kurutuldu. [105]

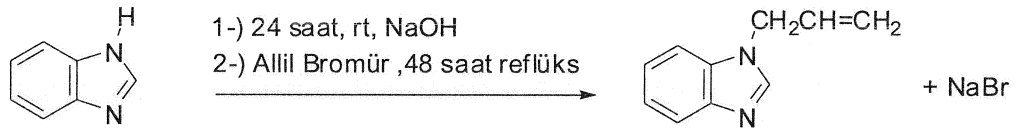
3.3. Silika Yüzeyinin Modifikasyonu (DA 004) :

5 g silika tek boyunlu balon içerisine alınarak üzerine 100 mL toluen eklendi. Bu çözelti üzerine sırasıyla 0,5 mL trietilamin ve 6.8 mL (3-kloropropil)trimetoksisilan eklenilerek 105 C°' de 24 saat boyunca 1400 rpm' de karıştırıldı. 24 saat sonunda karıştırıcı kapatılarak katı çökmesi beklendi. Üst fazdaki toluen süzülerek atıldı. Silika faz üzerine 100 mL toluen eklenilerek 15 dakika karıştırılıp katı fazda buluna silika çökene kadar beklendi. Bu işlem 3 kere tekrarlanarak safsızlıklar giderildi. Silika fazı 110 C°' de vakum altında etüvde 6 saat bekletilerek kurutuldu[101].

3.4. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA 005) Sentezi

DA 005' in sentezi 3.4.1, 3.4.2 ve 3.4.3' de ifade edilen basamaklar ile sentezlenmiştir.

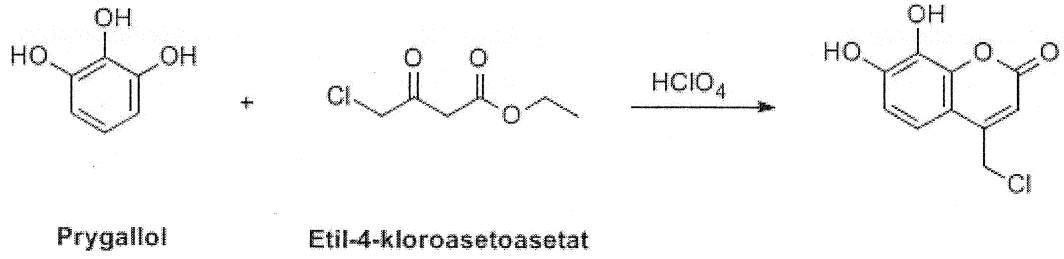
3.4.1. Allil Benzimidazol Sentezi:



Şekil-3.1 Allil Benzimidazol Sentezinin gösterimi

2 g (17 mmol) benzimidazol yaklaşık 10 ml etanolde çözöldü. Karışıma 0,68 g (17 mmol) NaOH eklendi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 24 saatin sonunda 2,08 (17 mmol) g allil bromür eklendi. Reaksiyon karışımı bu şekilde 48 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Elde edilen karışım süzölerek katı NaBr uzaklaştırıldı. Sıvı ham ürün yağ banyosunda vakumda damıtıldı. Sıvı renksiz ürün. Verim: %93.

3.4.2 4-klorometil-7,8-dihidroksi-2H-kromen-2-on (4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin) Sentezi

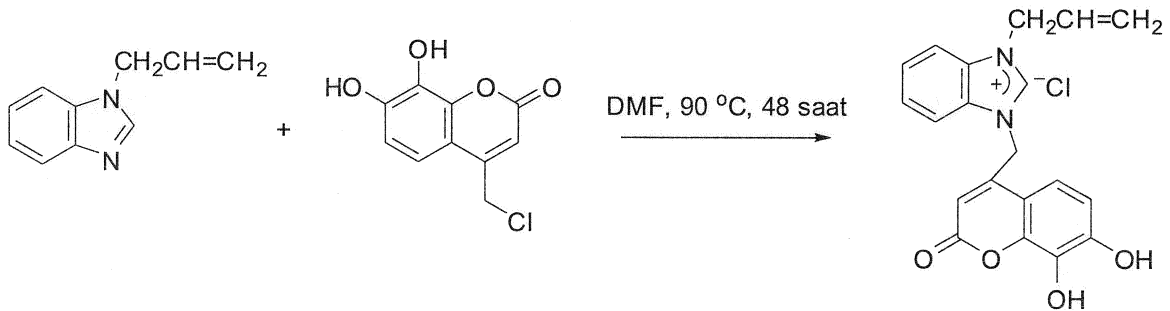


Şekil-3.2 4-klorometil-7,8-dihidroksi-2H-kromen-2-on (4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin) sentezinin gösterimi

3.83 g (30 mmol) pyrogallol, 5 g (30 mmol) etil-4-kloroasetoasetat ve HClO_4 (10 mL, %60'lık) karışımı 90 °C'de 4 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım buzlu su üzerine aktarılarak kumarin çöktürüldü. Elde edilen ürün aseton:hekzan 3-2 çözücü sisteminde silikajel kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Sarı kristal ürün. 3.3 g. Verim : %48. e.n. : 215-217 °C.

3.4.3 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür

Sentezi



Şekil-3.3. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür sentezinin gösterimi

1 (4,4 mmol) g 4-klorometil-7,8- dihidroksikumarin yaklaşık 10 ml DMF içerisinde çözüldü. Karışıma 0,7 (4,4 mmol) g 1-allilbenzimidazol elendi. Reaksiyon karışımı yağ banyosunda 90 °C' de 48 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan

sonra karışıma dietil eter eklendi. Oluşan beyaz katı ürün süzülerek alındı. Aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Beyaz katı ürün. Verim % 47. E.N. : 296-298 °C. [103, 102]

3.5. Polimerik Hibrit Malzemenin (DA 006) Sentezi

0,1 g DA-005, 0,001 g DA-004, 0,0003 g 2-2' bipyridine ve 0,0001 g Cu(I)Cl tartılarak 10 mL DMF içerisinde çözüldü ve bir shlenk tüpüne kondu. Vakum uygulandıktan sonra ortama N₂ gazı eklenerek reaksiyonun inert bir ortamda gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon 85°C' de 12 saat sürdürüldü. Methanol eklenerek çöktürüldü. Çökelek proz filtre ile ılık su ile yıkanılarak safsızlıklar giderildi.

3.6. Anti-Bakteriyel Testler:

Sentezlemiş olduğumuz DA-005 ve DA-006 bileşiklerinin antibakteriyel etki gösterip göstermediğini araştırmak için *E. coli*, *S.aureaus*, *P. aeruginosa* bakteri türleri kullanıldı. Her üç bakteri türünün de katı kültürlerinden öze ile bir miktar alınarak 10 mL steril nütrient broth sıvı besiyerlerine aseptik koşullarda ekim yapılmış ve bakteriler 37 °C' de 150 rpm' de 24 saat boyunca üretime alınmıştır. Daha sonra steril tüplere alınan bakteri süspansiyonları 6000 rpm' de 5 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası üstte kalan süpernatant kısım atılmış, altta kalan bakteri kütlesi üzerine 6.5 mL steril distile su eklenerek vortekslenmiş ve böylece çalışmada kullanılacak hücre süspansiyonları hazır hale getirilmiştir.

3.6.1 Bakteri Hücrelerinin Polimer Ortamlarına Aktarılması

100' er mg tartılan DA 005 ve DA 006 maddeleri 19 mL distile su ortamına aktarılmıştır. Kontrol olarak da bu maddeleri içermeyen 19 mL hacimli distile su hazırlanmıştır. Her bakteri türü için 100' er mL' lik erlenler içerisinde ayrı ayrı hazırlanan dört ortam da otoklavda 121 °C' de, 1.5 atm basınç altında 20 dakika boyunca steril edilmiştir. Steril edilen ortamlar oda koşullarında soğutulduktan sonra bu ortamlara aseptik koşullarda 1' er mL hazırlanan hücre süspansiyonlarından ilave edilmiştir. Daha sonra erlenler 37 °C' de 200 rpm' de 3 saat boyunca çalkalanmıştır.

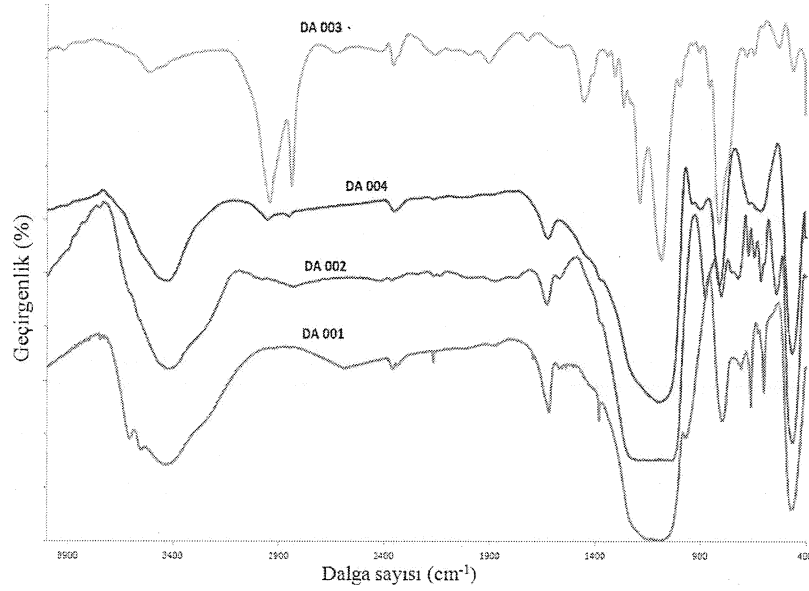
3.6.2 Canlı Hücre Sayısının Hesaplanması

Çalışmada test edilen 2 farklı maddeye anlık (0. saat) ve 3 saat boyunca maruz kalmış bakteri türlerinin canlı hücre sayısının saptanması amaçlanmıştır. Sıfırıncı saatteki canlı hücre sayısının tespit edilebilmesi için hücre süspansiyonunun ilavesinden hemen sonra ortamlar hafifçe karıştırılmış ve aseptik koşullarda 0.1' er mL hacminde örnekler alınmıştır. Daha sonra alınan örnekler % 0.9 NaCl (serum fizyolojik çözelti) çözeltileri ile 10^7 kat seri sulandırmaya tabi tutulmuş ve sulandırım dan sonra 0.1' er mL nütrient agar plaklarına ekim yapılmıştır. Çalkalamalı etüvde 200 rpm' de 3 saat boyunca çalkalanan ortamlardan da aynı şekilde aseptik koşullarda 0.1' er mL örnek alınmış ve seri sulandırım sonrası 0.1' er mL nütrient agar plaklarına ekim yapılmıştır. Nütrient agar plaklarına transfer edilen sıvılar steril L bagetler yardımıyla tüm yüzeye yayılmıştır. Yüzeye yayma plak tekniği ile hazırlanan plaklar 37 °C' de, statik koşullarda, 24 saat boyunca üretime alınmıştır. Çalışmalarda test edilen iki farklı madde ve bakteri türleri için 3' er tekrarlı nütrient agar plakları kullanılmıştır. [104]

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1.Modifiye Silikanın Karakterizasyonu:

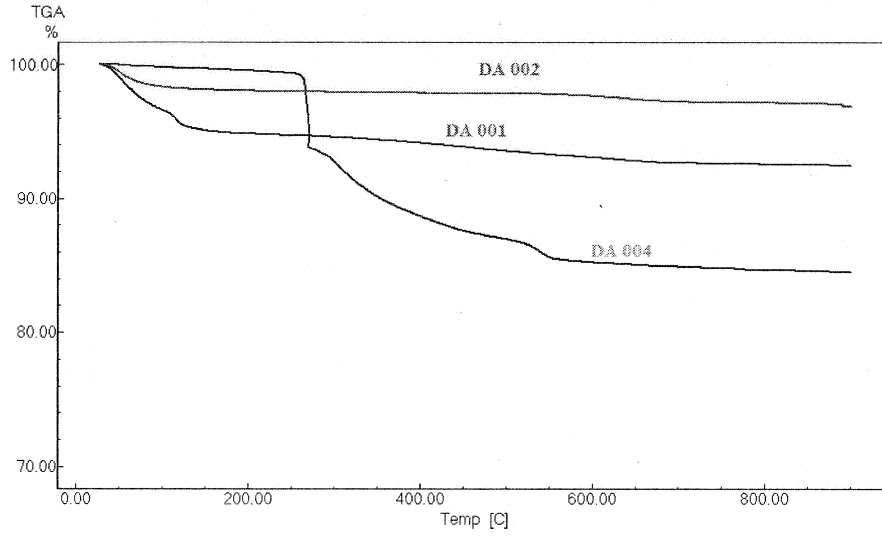
4.1.1. FT-IR Karakterizasyonu



Şekil 4.1. Ham silika (DA-001), organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), (3-Kloropropil)trimethoksisilan (DA-003) ve modifiye edilmiş silikanın (DA-004) FT-IR'ları

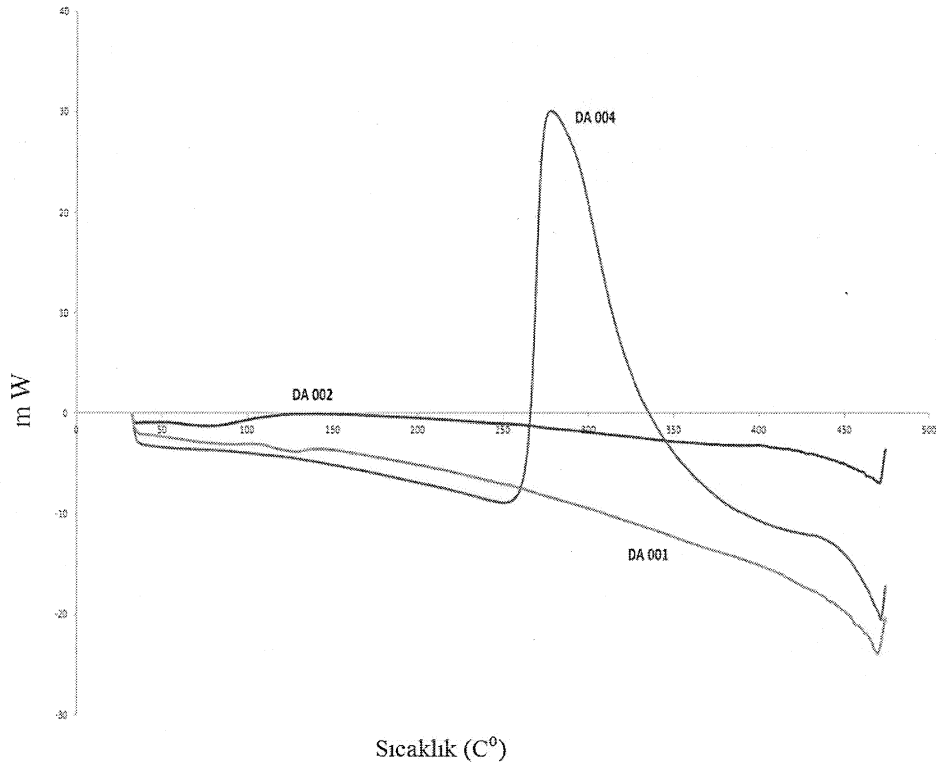
Şekil 4.1'de Silika (DA-001), yüzey aktivasyonu yapılmış silika (DA-002), modifiye silika (DA-004) ve 3-kloro propil trometoksi silan (DA-003) bileşiklerinin FT-IR spektrumları görülmektedir. DA-001'de 3600 ve 2100 cm^{-1} 'de var olan piklerin DA-002'de olmaması silikanın organik safsızlıklarından temizlendiğini ve 1100-1000 cm^{-1} aralığındaki Si-O-Si asimetric gerilme piklerinin karakterinin değişmiş olması piranha çözeltisi ile silikanın temizlendiği göstermektedir. DA-004'te ise silikaya ait 3700-3400 cm^{-1} aralığındaki -OH gerilme pikleri ve 938-916 cm^{-1} aralığındaki -OH deformasyon piklerinin absorpsiyon şiddetlerinin azalmış olması ve 1100-1000 cm^{-1} aralığındaki Si-O-Si gerilme titreşimlerinin karakterinin değişmiş olması ve ayrıca DA-003 bileşiğine ait FT-IR spektrumunda görülen 2800 cm^{-1} civarındaki C-H piklerinin DA-004 bileşiğinin FT-IR spektrurumun da görülüyor olması 3-kloropropil trimetoksi silan bileşiğinin silikaya kovalent bağla bağlandığını göstermektedir.

4.1.2. Termal Analiz Yöntemleri ile (TGA ve DSC) Karakterizasyonu



Şekil 4.2. Ham silika (DA-001), organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) TGA termogramları

Şekil4.2’de Silika (DA-001), yüzey aktivasyonu yapılmış silika (DA-002) ve modifiye silika (DA-004) bileşiklerinin termogravimetrik analiz sonuçları görülmektedir. Şekilden de net olarak görüldüğü gibi silika temizlenmeden önce bir takım safsızlıklar içermekte ve piranha çözeltisi ile temizlenmesi ve yüzey aktivasyonunun yapılması sonrasında bu safsızlıklarından arındırıldığı görülmektedir. DA-001 ve DA-002’nin termogravimetrik eğrilerinde 550-600°C arasında görülen kütle kaybı silikanın dehidroksilasyonun dan kaynaklanmaktadır. DA-004’te görülen 300°C’deki kütle kaybı silika matriksine DA-003’ün bağlandığını ve 550°C civarındaki kütle kaybı ise silikanın tüm –OH gruplarına bağlanmanın olmadığını göstermektedir. Bu durum şekil 4.1’deki FT-IR spektrumlarını da doğrulamaktadır.

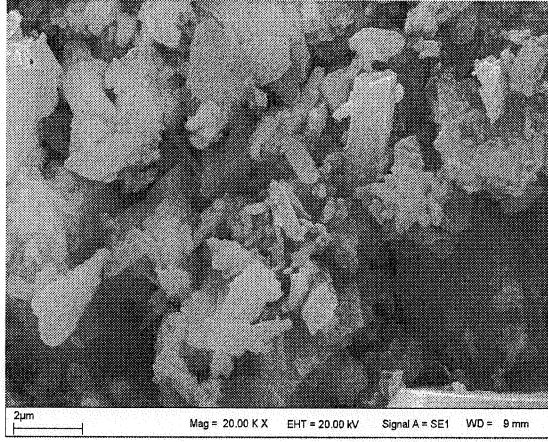


Şekil 4.3. Ham silika (DA-001), organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) DSC' leri

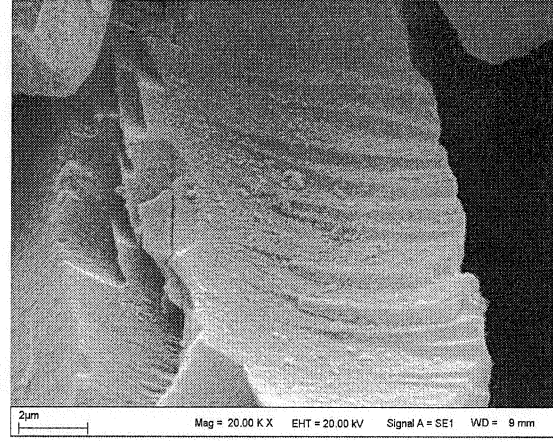
Şekil 4.3'de Silika (DA-001), yüzey aktivasyonu yapılmış silika (DA-002) ve modifiye silika (DA-004) bileşiklerinin DSC analiz sonuçları görülmektedir. Şekilden de net olarak görüldüğü gibi DA-001 silikaya ait DSC eğrisindeki 130°C civarındaki endotermik pik silikanın temizlenmeden önce bir takım safsızlıklar içerdiğini göstermekte bu durum şekil 4.2'deki DA-001'in termogravimetrik eğrisindeki kütle kaybından da teyit edilmektedir. Silikanın piranha çözeltisi ile temizlenmesi ve yüzey aktivasyonunun yapılması sonrasında bu safsızlıkların uzaklaştırıldığını sözkonusu endotermik pikin DA-002'nin DSC eğrisinde görülmemesi ispatlamakta ayrıca bu durum şekil 4.2'deki TGA termogramalarıyla da teyit edilmektedir. DA-004'e ait DSC eğrisinde 300°C'de görülen ekzotermik pik hibrit malzemenin (DA-004) yapısında organik grupların olduğunu göstermektedir. Bu durum şekil 4.2'deki termogravimetrik analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

Çalışmanın bu aşamasında, silika yüzeyinin 3-kloropropil trimetoksi silan bileşiği ile modifikasyonu işleminin gerçekleştiğini şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'deki verilerden görmekteyiz.

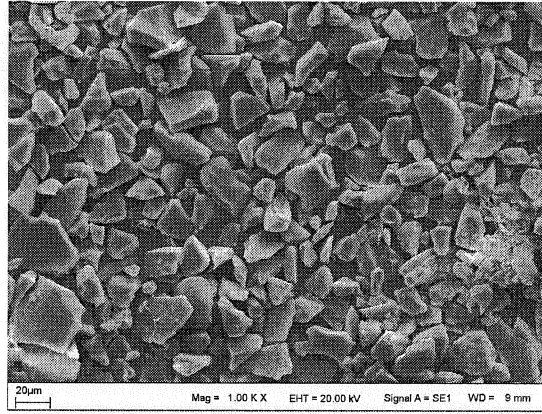
4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu



(a)



(b)



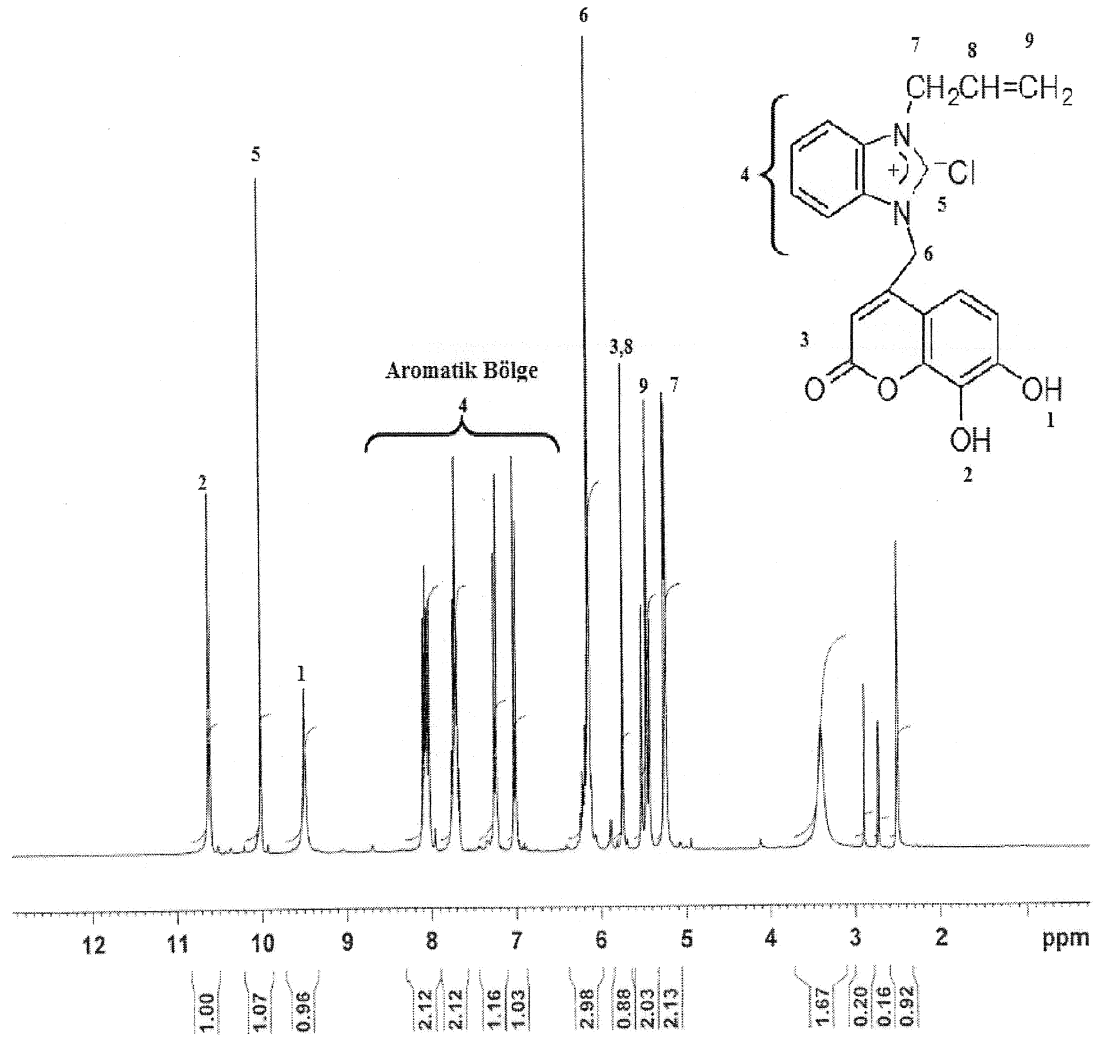
(c)

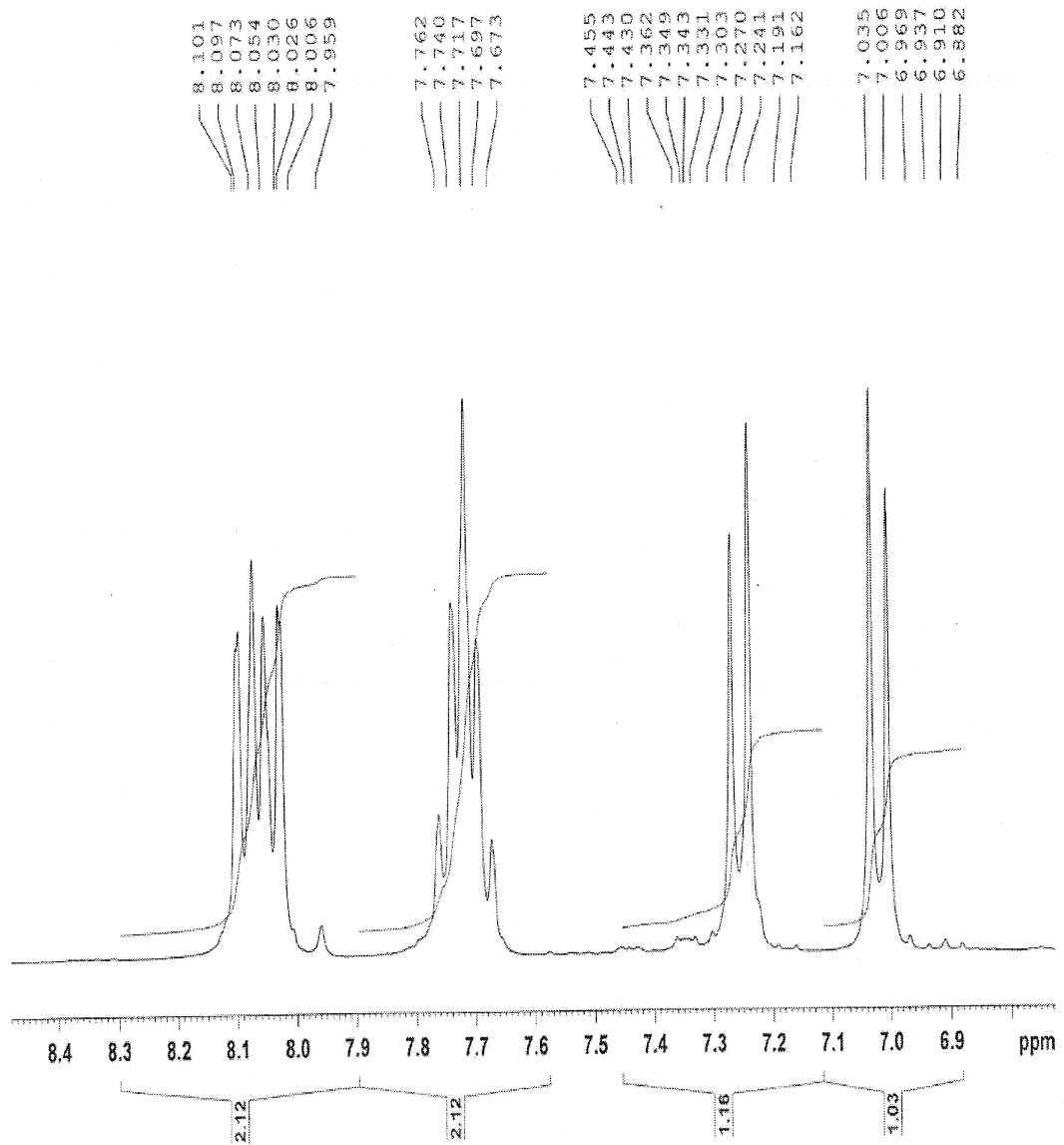
Şekil 4.4. (a) Organik safsızlıklardan arındırılmış silika (DA-002) ve (b) ve (c) modifiye edilmiş silikanın (DA-004) SEM görüntüleri

Şekil 4.4 a'da piranha çözeltisi ile temizlenmiş ve yüzey aktivasyonu yapılmış silika (DA-002), şekil 4.4 b ve c'de ise 3-kloropropil trimetoksi silan ile yüzey modifikasyonu yapılmış silika (DA-004) malzemelerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflardan da açıkça görüldüğü gibi silika yüzeyinin modifikasyonu silikaya belli bir şekil ve düzen vermiştir. 20.000X büyütmede a ve b görüntülerinde önemli bir değişiklik gözlenirken DA-004'ün 1000X büyütmesinde bile bu düzen ve farklılık açıkça görülmektedir.

4.2. 1-allyl-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür' ün karakterizasyonu

4.2.1. NMR Karakterizasyonu





Şekil 4.5. 1-allyl-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) bileşiğinin NMR spekturumu.

$^1\text{H-NMR}$ (δH , $\text{DMSO-}d_6$): 10.53 (s, 1H, -OH), 9.91 (s, 1H, NCHN), 9.51 (s, 1H, -OH), 6.96-8.06 (m, 6H, ArH), 6.18 (ddt, 1H, -CH₂-CH=CH'H'', $J_{\text{CH}_2\text{-CH}} = 5.88$ Hz, $J_{\text{H-H}'} = 10.31$ Hz, $J_{\text{H-H}''} = 17.17$ Hz), 6.12 (s, 2H, -CH₂), 5.74 (s, 1H, -C=CH), 5.52-5.43 (dd, 2H, -CH₂-CH=CH'H'', $J_{\text{H}'\text{-H}''} = 1.20$ Hz, $J_{\text{HH}''} = 15.60$ Hz), 5.23 (d, 2H, -CH₂-CH=CH'H'', $J_{\text{CH}_2\text{-CH}} = 5.91$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (δC , $\text{DMSO-}d_6$): 160.3, 150.6, 149.6, 143.9, 143.8, 133.1, 131.8, 131.7, 131.4, 127.5, 127.4, 121.3, 115.3, 114.6, 114.3, 113.1, 110.4, 108.9, 56.5, 49.7.

4.2.2. Elementel Analiz Sonuçları

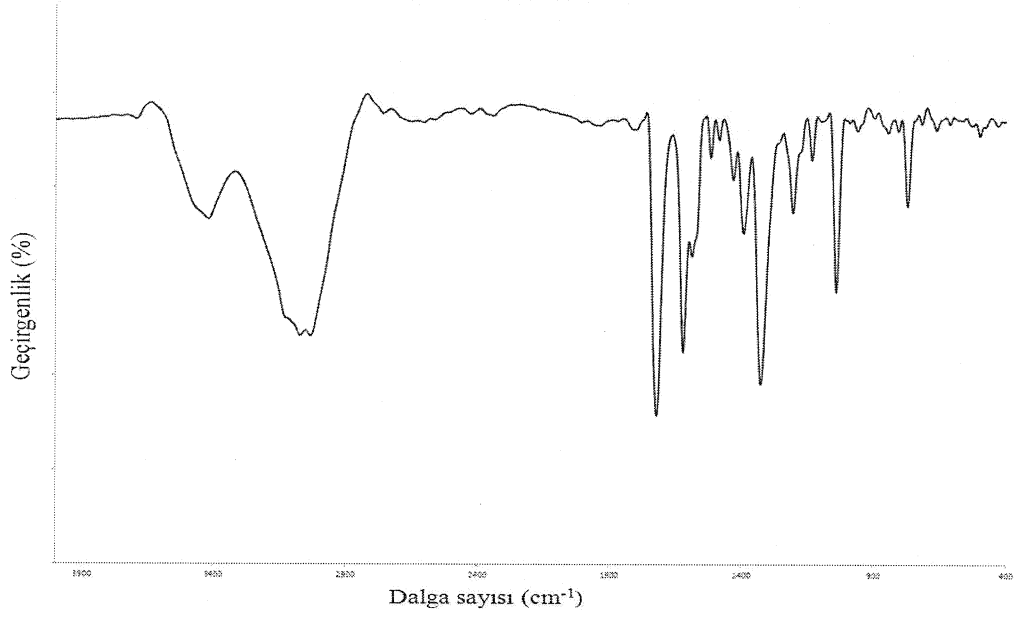
Tablo 4.1. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin (DA-005) elementel analiz sonuçları

	C	H	N
Teorik Değer	62,42	4,45	7,28
Deneysel Değer	61,54	4,52	7,24
Fark	0,88	0,07	0,04

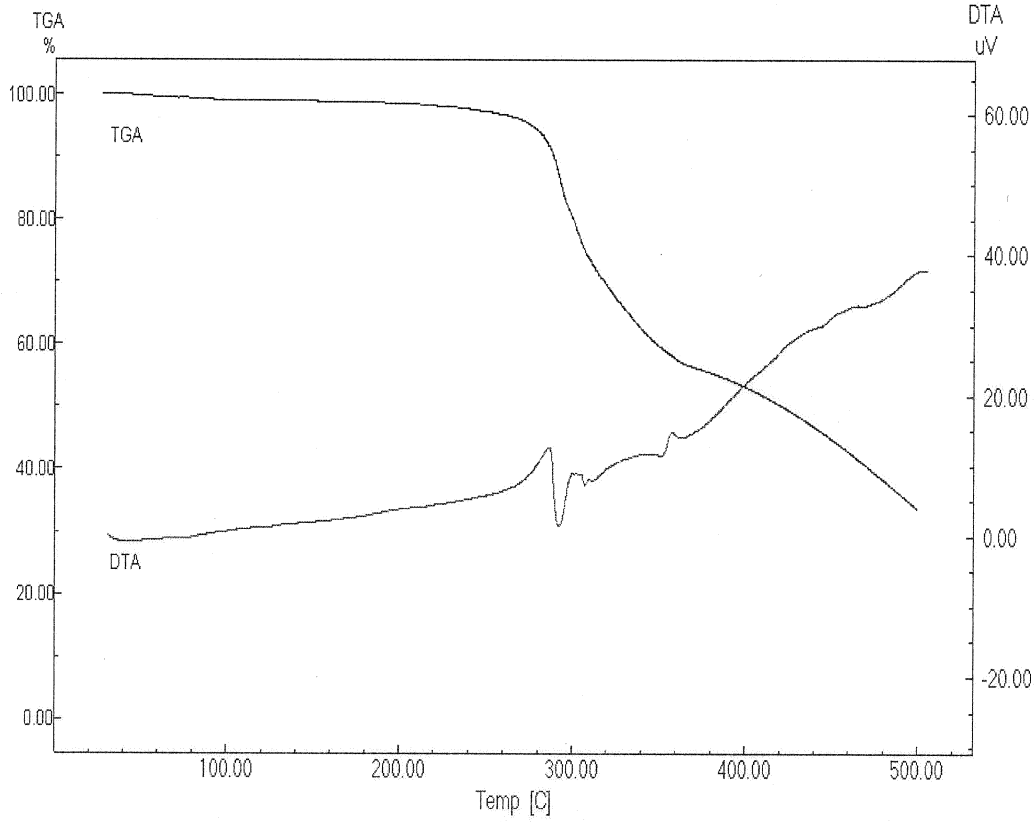
Tablo 4.1’de 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin (DA-005) element analizi sonuçları görülmektedir. Element analizi, yeni sentezlenmiş bir bileşiğin yapısının aydınlatılmasında son derece önemli yöntemlerden birisidir. Element analiz cihazıyla organik bir bileşikteki karbon, hidrojen, azot ve kükürt (CHNS) doğrudan oksijen ise kütle farkından hesaplanarak bulunur. Tez kapsamında sentezlediğimiz DA-005 bileşiğinin element analizi İnönü üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi (İBTAM) laboratuvarında CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerdeki elementler yüksek sıcaklıkta (1000-1100° C.) yakma yoluyla element yüzdeleri tayin edilmiştir.

Sentezlediğimiz DA-005 örneğinde teorik olarak hesapladığımız C,H ve N yüzdeleri ile elementel analiz sonucu bulunan değerler arasındaki farkın çok az oluşu sentezlediğimizi düşündüğümüz ve önerdiğimiz formülün doğru olduğunu göstermektedir.

4.2.3. FT-IR ve Termal Analiz Karakterizasyonu



(a)



(b)

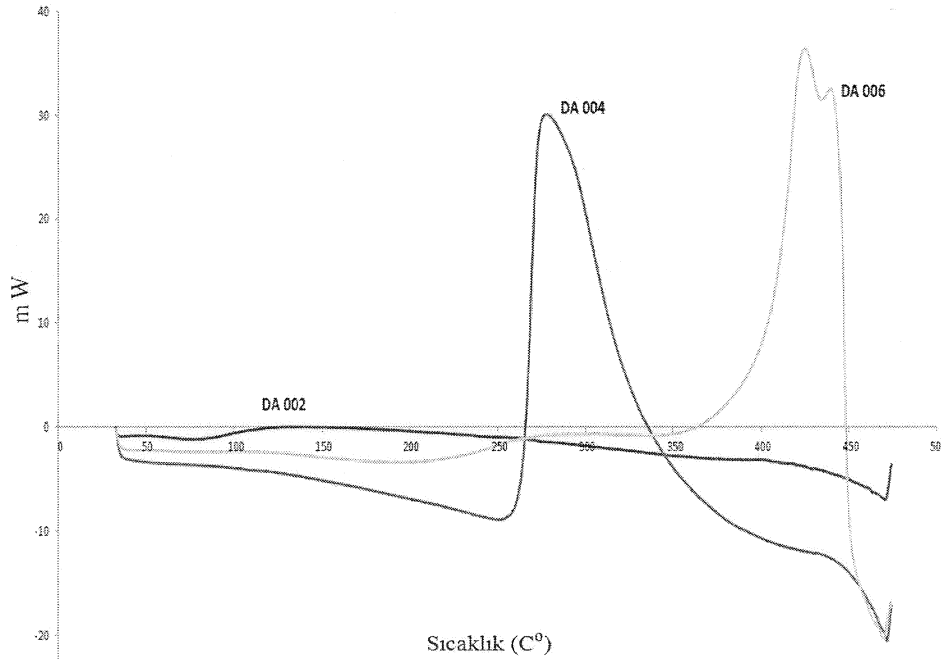
Şekil 4.6. 1-allyl-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) a) FT-IR, b) TGA' sı ve DTA' sı

Şekil 4.6.a' da 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) bileşğinin FT-IR spekturumu, b'de ise DTA ve TGA termogramları görölmektedir. FT-IR spekturumunda $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ de görölmekte olan geniş ve yayvan pikimiz yapıdaki -OH gruplarından kaynaklanmakta, $1200-1025\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler C-N arasındaki gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1725 cm^{-1} de görülen pik yapıdaki C=O' den kaynaklanmakta ve $1320-1210\text{ cm}^{-1}$ de görölmekte olan pikler ise C-O-C'dan kaynaklanmaktadır. $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ de ki ikili pik aromatik yapıdaki -C-H geriliminden kaynaklanmakta, 1661 cm^{-1} 'deki pik ise yapıdaki -C=C-' dan kaynaklanmaktadır.

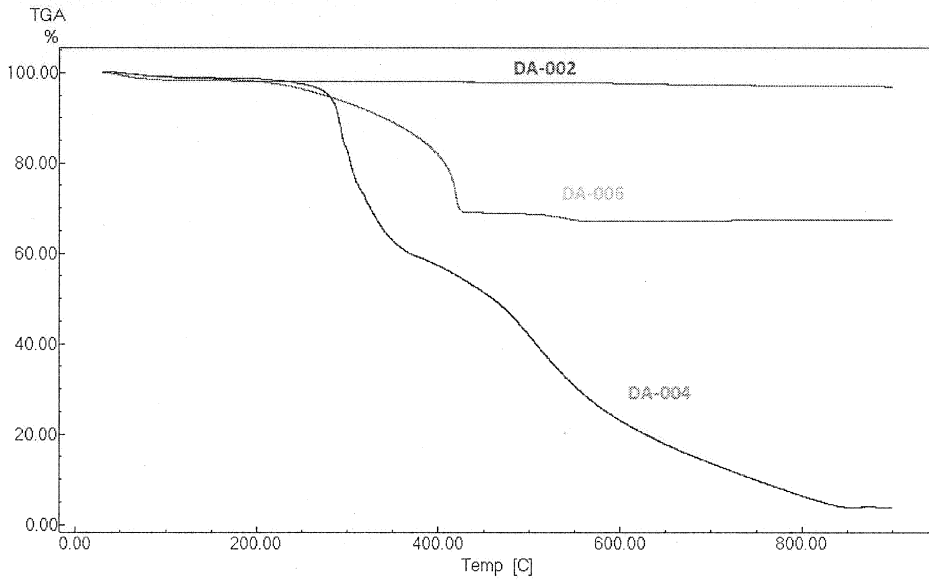
Şekil 4.6.b' de 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005)' in DTA ve TGA eğrileri görölmektedir. DA-005' in 300°C ' de bozunmaya başladığı ve $380-400^{\circ}\text{C}$ ' de ikinci bir yüzdece bağıl kütle kaybının meydana geldiği görölmektedir. DA-005'e ait DTA eğrisi de bunu doğrulamaktadır.

4.3. Hibrit Malzemenin Karakterizasyonu:

4.3.1. Termal Analiz Karakterizasyonu



(a)

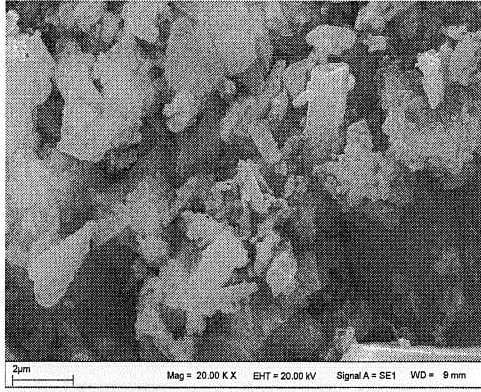


(b)

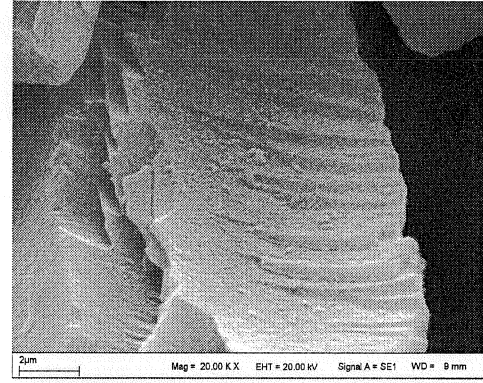
Şekil 4.7. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004), ve hibrit malzemenin (DA-006) a) DSC' si, (b) TGA' sı

Şekil 4.7. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004), ve hibrit malzemenin (DA-006) bileşiklerinin a' da DSC' leri görülmektedir. Şekil 4.7.a' da görüldüğü gibi organik kirliliklerden arındırılmış olan DA-002' de herhangi bir ekzotermik pik görülmemektedir. (3-Kloropropil)trimethoksisilan ile modifiye edilmiş olan DA-004 kodlu örneğe ait DSC eğrisinde ise 300 C^o de görülmekte olan ekzotermik pik görülmektedir. DA-004 kodlu malzemenin ATRP başlatıcısı olarak kullanılarak yüzeyine 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür' ün polimerleştirilmesi sonucu oluşan ürün DA-006 kodlu örnek eğrimizde ise 400-450 C^o de bir ekzo termik pik görülmektedir. DA-006' ya ait olan bu DSC eğrisi 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür ün yapıda olduğunun bir göstergesidir. Bu durum Şekil 4.7.b' deki TGA eğrilerinde de görülmektedir.

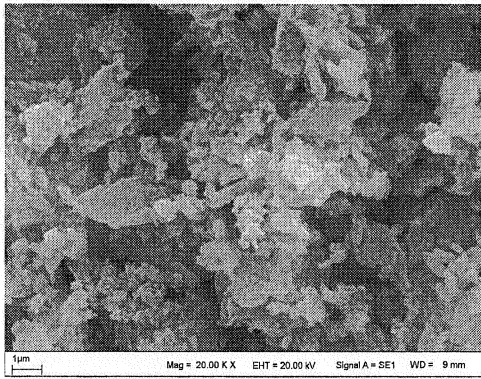
4.3.2. SEM Görüntüleri



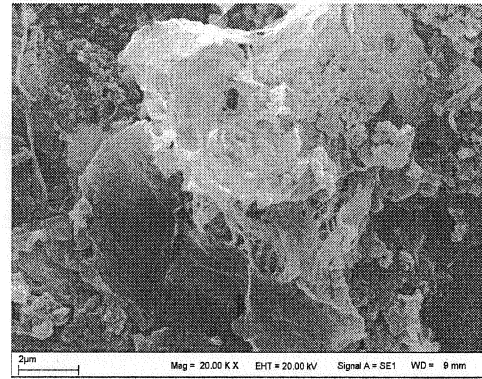
(a)



(b)



(c)

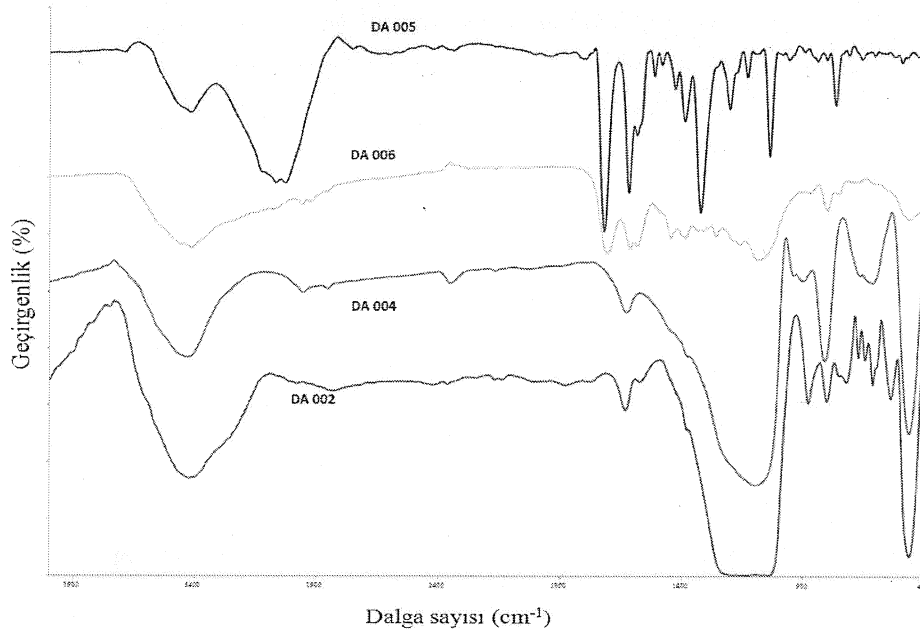


(d)

Şekil 4.8. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002) (a), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) (b), 1-allyl-3-(4-methylene-7,8-dihydroxycoumarinyl) benzimidazolium klorür (DA-005) (c), ve hibrit malzemenin (DA-006) (d) SEM görüntüleri

Şekil 4.8. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002) (a), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) (b), 1-allyl-3-(4-methylene-7,8-dihydroxycoumarinyl) benzimidazolium klorür (DA-005) (c) ve hibrit malzemenin (DA-006) (d) SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntülerinde de açıkça görüleceği üzere DA-002, DA-004 ve DA-005 kodlu malzemelerimizin üzerinde plastiğimsi bir yapı bulunmamaktadır. Ancak DA-006 ile kodlanmış olan hibrit malzeme üzerinde plastiğimsi olan yapı DA-005'in DA-004 ile modifiye olduğunun ve modifiye silikanın üzerinde polimerin oluştuğunu göstermektedir.

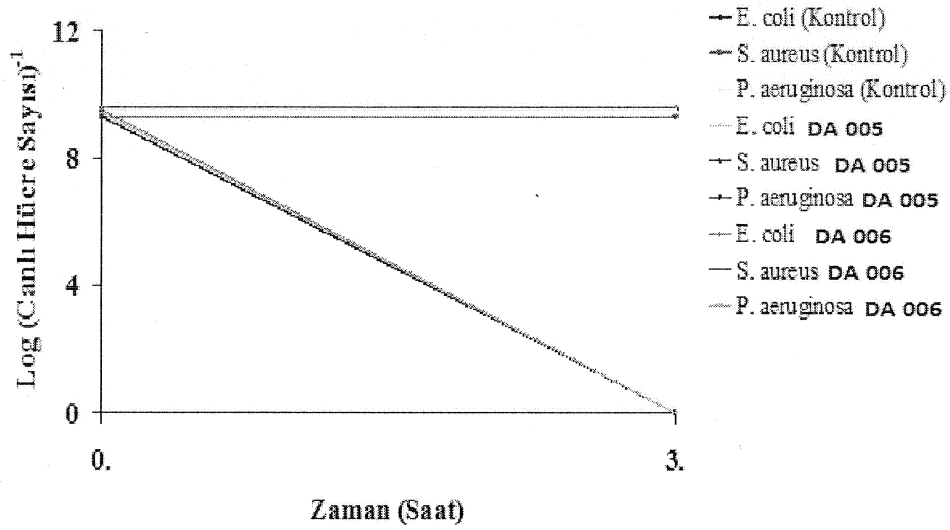
4.3.3. FT-IR Karakterizasyonu



Şekil 4.9. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002), modifiye edilmiş silikanın (DA-004) 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) ve hibrit malzemenin (DA-006) FT-IR' ları

Şekil 4.9. Organik kirliliğin arındırıldığı silika (DA-002) , modifiye edilmiş silikanın (DA-004) 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) ve hibrit malzemenin (DA-006) FT-IR spektrumları görülmektedir. DA-006' ya ait FT-IR spektrumunda DA-004' e ait 2800 cm^{-1} civarındaki C-H piklerini görmekteyiz ayrıca DA-005' e ait 1725 cm^{-1} de görülen pikimizi, $1200-1025\text{ cm}^{-1}$ de C-N arasındaki bağ geriliminden kaynaklanan pikleri, 1725 cm^{-1} de görülen C=O' den kaynaklanmakta olan pikimizi, $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ de ki ikili pikimiz aromatik yapıdaki -C-H geriliminden kaynayan pikler görülmektedir.

4.4. Bakteriyolojik Test Sonuçları



Şekil 4.10. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) ve hibrit malzemenin (DA-006) bakteri tutma özellikleri

Şekil 4.10. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür (DA-005) ve hibrit malzemenin (DA-006) bakteri tutma özelliklerine ait grafik görülmektedir. Grafik dahilinde ; Üretim sonrası katı besiyerlerinin yüzeylerinde oluşan bakteri kolonileri manuel olarak sayılmış, sonuçlar mililitredeki koloni oluşturan birim (cfu/mL) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler ışığında; aşağıda belirtilen grafik (Şekil 4.10) çizilmiştir. Sonuç olarak; DA 005 ve DA 006 maddelerine maruz bırakılmayan bakteri türlerinin canlı hücre sayısında ve dolayısıyla Log (Canlı Hücre Sayısı)⁻¹ değerinde zamana bağlı olarak herhangi bir değişim gözlenmezken, bu maddelere 3 saat boyunca maruz kalmış her üç bakteri türünün de canlı hücre sayısı ve dolayısıyla Log (Canlı Hücre Sayısı)⁻¹ değeri sıfıra inmiştir. Yani DA 005 ve DA 006 kullanılan bakteri türleri üzerine oldukça iyi birer adsorban özelliği göstermişlerdir.

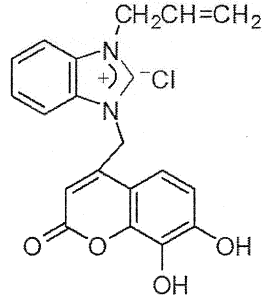
5. Sonuçlar ve Öneriler:

Hızla artan dünya nüfusunun yaşamak için kullanmak zorunda olduğu doğal kaynaklar ve kullanılabilir temiz su hızla azalmakta ve buna bağlı olarak da atık miktarı hızla artmaktadır. Gerek, kaynakların kullanılabilir hale getirilmesi ve gerekse atıkların zararsız hale dönüştürülmesi çok miktarda enerji gerektirmekte bu da ayrıca toplumlar üzerinde ekonomik bir yük oluşturmaktadır. Asıl olan insanoğlunun ihtiyacı kadar üretmesi ve tüketmesi ve de mümkün olan en az seviyede atık çıkarmasıdır. Bütün bu iyi dileklerimize rağmen gerçekler dileklerden farklılık göstermekte ve insanoğlu kaynaklarını hiç tükenmeyecekmiş gibi kullanmakta ve yaşadığı dünya hiç kirlenmeyecekmiş gibi kirletmektedir. Bütün bu gerçeklerden yola çıkılarak atık sulardaki bakteriyolojik kirlenmenin giderilmesine yönelik çalışmalara bir katkı sunmak bu yüksek lisans tezinin amacıydı.

Bu amaç doğrultusunda;

1. Silika matriksi piranha çözeltisi ile temizlenerek hidroksil gruplarının aktivasyonu sağlandı.
2. Aktive edilmiş silika matriksine 3-kloropropil trimetoksi silan bileşiği sol-jel yöntemiyle kovalent bağ ile bağlandı.
3. 3-kloropropil trimetoksi silan bileşiği ile modifiye edilmiş silika ATRP başlatıcısı olarak kullanılarak bakteriyolojik etkisi olduğu bilinen ancak suda çözünen 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin polimerizasyonu yapıldı ve aynı zamanda suda çözünmeyen hibrit-polimer formuna dönüştürüldü.
4. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür bileşiğinin antibakteriyel etkisi hibrit polimerik formuna dönüştürülmeden önceki ve sonraki durumlarda *Escherichia coli*, *pseudomonas aeruginosa* ve *staphylococcus aureus* bakterilerine karşı test edildi ve 3 saat içerisinde bütün bakterileri tuttuğu ve hibrit polimerik formuna dönüştürüldükten sonra da aktivitesinde herhangi bir azalmanın olmadığı gözlemlendi.

5. 1-allil-3-(4-metilen-7,8-dihidroksikumarinil) benzimidazolyum klorür



bileşğinin antibakteriyel etkisi hem azot grupları üzerindeki artı yüklerden hem de kumarin bileşğinden kaynaklanmaktadır. Buradaki etkinin hangi gruptan kaynaklandığının bulunması açısından daha ileri araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] Low I.M., Suherman P.M., Phillips P.N., J. Mater. Sci. Letter 16 (1997) 982-984
- [2] Pal D., Chakraborty K., Sen S., Sen S.K., J. Mater. Sci. 31 (1996) 3995-4005
- [3] Schmidt H., Phillip G., J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 283
- [4] Makita K., Nogami M., Abe Y., J. Mater. Sci. Letters 16 (1997) 550-552
- [5] Kron J., Schwab S.A. Schottner G., J. Sol-Gel Sci. Tech. 2 (1994) 189-192
- [6] Schwertfwger F., Husing N., Schubert U., J. Sol-Gel Sci. Tech.2(1994)103-108
- [7] Schwertfwger F., Glaubitt W., Schubert U., J. Non-Cryst. Solids 145 (1992) 82
- [8] Pavlidou. S; Papaspyrides. C.D; *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 1119-1198.
- [9] Seçkin. T.; Gültek. A; and et al; *J. Mater. Chem.* 7(2) (1997) 265-269.
- [10] Moad. G. ; Chong. Y.K. and et al; *Polymer* 46 (2005) 8458-8468.
- [11] Pyun. J. And Matyjaszewski. K.; *Chem Mater* 13 (2001) 3436-3448.
- [12] Samakande. A.; Sanderson. R.D. Hartmann. P.C.; *European Polymer Journal*,. 45 (2009) 649-657.
- [13] Zhang. W.; Zhuang. X. And et al *Reactive and Functional Polymers* 69 (2009) 124-129
- [14] Seçkin, T., Önal, Y., Yeşilada, Ö. ve Gültek, A., *Journal of Materials Science*, 32, (1997), 5993-5999.
- [15] Tatsuo Tashiro, *Macromol. Mater. Eng.*, 286 (2001), 63–87.
- [16] Dngfang Xua; Yanming Xua; Ningning Chenga; Xianan Zhoua; Yang Shia; Qizhuang Hea *Journal of Coordination Chemistry* Vol. 63, No. 13, 10 (July 2010), 2360–2369.
- [17] Kawabata N., Hayashi T., Matsumoto T. *Appl. Env. Mikrobiol.* 46 (1983) 203.
- [18] Kawabata N., Nakagawa K. *J. Mikrobiol. Methods.* 9 (1986) 337.
- [19] Gültek. A.; *Kil-Polimer Sol-Jel Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi (1998) İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] Saçak M. *Polimer Kimyasına Giriş* A.Ü.F.F. Döner Sermaya İşletmesi Yayınları No:50 Ankara- 1998

[21] *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. Edited by Guido Kickelbick Copyright © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[22] Minisci, F. *Accounts of Chemical Research* 1975, 8, 165-171.

[23] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614-5615. [24]

[24] Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1087-1097.

[25] Matyjaszewski, K. *Macromol. Symp.* 1998, 134, 105-118.

[26] Singleton, D. A.; Nowlan, D. T., III; Jahed, N.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2003, 36, 8609-8616.

[27] Fischer, H. *Chemical Reviews* 2001, 101, 3581-3610.

[28] Tang, W.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 1598-1604.

[29] Matyjaszewski, K.; Nanda, A. K.; Tang, W. *Macromolecules* 2005, 38, 2015-2018.

[30] Matyjaszewski, K.; Nanda, A. K.; Tang, W. *Macromolecules* 2005, 38, 2015-2018.

[31] Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Greszta, D.; Patten, T. E.; Wang, J.-S.; Xia, J. In *USPTO*; CMU: US5807937, 1998.

[32] Tsarevsky, N. V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2004, 37, 9768-9778.

[33] Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Wei, M.; Woodworth, B. E. *Macromolecules* 1998, 31, 5967-5969.

[34] Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science* 2007, 32, 93-146.

- [35] Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Journal of Organometallic Chemistry* 2007, 692, 3212-3222.
- [36] A.M.M. Santos and W.L. Vasconceles, "*Properties of Porous Silica glasses Prepared via Sol-Gel process*", *J.Non - Cryst. Solids*, 273 (2000), 145-149.
- [37] Kabachii, Y. A.; Kochev, S. Y.; Bronstein, L. M.; Blagodatskikh, I. B.; Valetsky, P. M. *Polymer Bulletin* 2003, 50, 271-278.
- [38] Brandts, J. A. M.; van de Geijn, P.; van Faassen, E. E.; Boersma, J.; Van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* 1999, 584, 246-253.
- [39] Maria, S.; Stoffelbach, F.; Mata, J.; Daran, J.-C.; Richard, P.; Poli, R. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 5946-5956.
- [40] Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *ACS Symp. Ser.* 2000, 760, 196-206.
- [41] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 2000, 33, 6746-6751.
- [42] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 6877-6880.
- [43] Ishio, M.; Katsube, M.; Ouchi, M.; Sawamoto, M.; Inoue, Y. *Macromolecules* 2009, 42, 188-193.
- [44] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* 1995, 28, 1721-1723.
- [45] Haas, M.; Solari, E.; Nguyen, Q. T.; Gautier, S.; Scopelliti, R.; Severin, K. *Advanced Synthesis & Catalysis* 2006, 348, 439-442.
- [46] Braunecker, W. A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2005, 38, 9402-9404.
- [47] Braunecker, W. A.; Brown, W. C.; Morelli, B. C.; Tang, W.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2007, 40, 8576-8585.

- [48] Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. *Macromolecules* 1996, 29, 3665-3668.
- [49] Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1998, 31, 542-544.
- [50] Wang, B.; Zhuang, Y.; Luo, X.; Xu, S.; Zhou, X. *Macromolecules* 2003, 36, 9684-9686.
- [51] Granel, C.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1996, 29, 8576-8582.
- [52] Moineau, G.; Minet, M.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Senninger, T.; Jerome, R. *Macromolecules* 1999, 32, 27-35.
- [53] Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssie, P.; Jerome, R. *Macromolecules* 1997, 30, 7631-7633.
- [54] Tsarevsky Nicolay, V.; Matyjaszewski, K. *Chem Rev* 2007, 107, 2270-2299.
- [55] Shinoda, H.; Matyjaszewski, K.; Okrasa, L.; Mierzwa, M.; Pakula, T. *Macromolecules* 2003, 36, 4772-4778.
- [56] Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* 1998, 685, 396.
- [57] Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. *Science* 1996, 272, 866-868.
- [58] Kwiatkowski, P.; Jurczak, J.; Pietrasik, J.; Jakubowski, W.; Mueller, L.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2008, 41, 1067-1069.
- [59] Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998, 36, 1417-1424.
- [60] Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 2083-2134.

- [61] Min, K.; Matyjaszewski, K. *Central European Journal of Chemistry* 2009, 7, 657-674.
- [62] Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G.; Coca, S. In *PCT Int. Appl.*; (Carnegie Mellon University, USA). WO 9840415, 1998; p 230 pp.
- [63] Dong, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2008, 41, 6868-6870.
- [64] Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* 1998, 685, 258-283.
- [65] Tsarevsky, N. V.; Tang, W.; Brooks, S. J.; Matyjaszewski, K. *ACS Symposium Series* 2006, 944, 56-70.
- [66] Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Coordination Chemistry Reviews* 2005, 249, 1155-1184.
- [67] Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* 2004, 41, 449-465.
- [68] Matyjaszewski, K.; Goebelt, B.; Paik, H.-j.; Horwitz, C. P. *Macromolecules* 2001, 34, 430-440.
- [69] Gillies, M. B.; Matyjaszewski, K.; Norrby, P.-O.; Pintauer, T.; Poli, R.; Richard, P. *Macromolecules* 2003, 36, 8551-8559.
- [70] Pintauer, T.; McKenzie, B.; Matyjaszewski, K. *ACS Symposium Series* 2003, 854, 130-147.
- [71] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2007, 40, 1858-1863.
- [72] Shipp, D. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1999, 32, 2948-2955.
- [73] Pintauer, T.; Braunecker, W.; Collange, E.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2004, 37, 2679-2682.

- [74] M. Kumar, D.P.S. Rathore and A.K.Sing, "AmberlitXAD-2 Functionalized with o-amino-phenol: Synthesis and Applications as Extractant for Cu(II), Cadmium (II), Nickel (II) and Lead (II)", *Talanta*, 51 (2000), 1187-1196
- [75] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Glasses: 1. Gelation and gel structure J. Non-Crystalline Solids*, 70 (1985) 301-322.
- [76] K.D.Keefer, in : *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J.M. Ziegler and F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American chemical Society): Washington, DC, 1990) pp. 227-240
- [77] K.D.Keefer, in : *Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*; eds. J.M. Ziegler and F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American chemical Society): Washington, DC, 1990) pp. 227-240
- [78] Ormoser nanokompozitlerin in-situ polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanması ve fizikokimyasal karakterizasyonu Mehmet Galip İçduygu İnönü Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü - Kimya Anabilim Dalı 2005
- [79] Iler, R.K. (1979). *The Chemistry of Silica*. Plenum Press
- [80] Lynn Townsend White, Jr. (1961). "Eilmer of Malmesbury, an Eleventh Century Aviator: A Case Study of Technological Innovation, Its Context and Tradition". *Technology and Culture* (Society for the History of Technology) 2 (2): 97–111.
- [81] Alumina (Aluminium Oxide) – The Different Types of Commercially Available Grades" *The A to Z of Materials*. . Retrieved 2007-10-27.
- [82] Kenaway, El-Refaie; S. D. Worley, and Roy Broughton (May 2007). "The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State of the Art Review". *Macromolecules* (American Chemical Society) 8 (5): 1359–1384.
- [83] Marshall, Jane (2000). "Types of Bacteria" (<http://www.typesofbacteria.co.uk/how-do-disinfectants-antiseptics-work.html>). Types of Bacteria. . Retrieved 9 March 2010.
- [84] Ikeda, T; Yamaguchi, H; Tazuke, S (1984). "New polymeric biocides: synthesis and antibacterial activities of polycations with pendant biguanide groups.". *Antimicrob. Agents Chemother.* 26 (2): 139–144.

[85] Nonaka, T; Hua, Li; Ogata, Tomonari; Kurihara, Seiji (2003). "Synthesis of water-soluble thermosensitive polymers having phosphonium groups from methacryloyloxyethyl trialkyl phosphonium chlorides-N-isopropylacrylamide copolymers and their functions". *J. Appl. Polym. Sci* 87 (3): 386–393.

[86] Uemura, Y; Moritake, Izumi; Kurihara, Seiji; Nonaka, Takamasa (1999). "Preparation of resins having various phosphonium groups and their adsorption and elution behavior for anionic surfactants". *J. Appl. Polym. Sci* 72 (3): 371–378.

[87] Gündüz T. İnrümentel Analiz syf :749 Gazi Kitabevi Şubat,2002

[88] Gülték A. Doktora Tezi, İnönü Üni.Fen Bilimleri Enstitüsü syf : 23 Malatya- 1998

[89] Sorio M. Comprehensive handbook of Calorimetry & Thermal Analysis John Wiley& sons Ltd 2004

[90] Gündüz T. İnrümentel Analiz syf :760-767 Gazi Kitabevi Şubat,2002

[91] Gündüz T. İnrümentel Analiz syf :767-769 Gazi Kitabevi Şubat,2002

[92] Erdik E. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler Kitabı syf: 83 Gazi Kitabevi Ekim,2007

[93] E.P. Plueddemann, J. Paint Technol. 42 (1970) 600–608.

[94] X.Q. Xie, S.V. Ranade, A.T. Dibenedetto, Polymer 40 (1999) 6297–6306.

[95] H. Shirono, Y. Amano, M. Kawaguchi, T. Kato, J. Colloid Interface Sci. 239 (2001) 555–562.

[96] H. Ishida, J.L. Koenig, J. Colloid Interface Sci. 64 (1978) 565–576.

[97] M.W. Daniels, L.F. Francis, J. Colloid Interface Sci. 205 (1998) 191–200.

- [98] Fischer, H., 1986. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3925.
- [99] a) Minisci, F., 1975. *Acc. Chem. Res.*, 8, 165. b) Bellus, D., 1985. *Pure App. Chem.*, 57, 1827. c) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K., 1994. *Chem. Rev.*, 94, 519.
- [100] Curran, D. P., 1988. *Synthesis*, 489.
- [101] Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 147–153
- [102] Gümüş, A., Karadeniz, Ş., Uğraş, H.I., Bulut, M., Çakır, Ü., Gören, A.C., “Synthesis, Complexation and Biological Activity of 4-Aminomethyl-7,8-Dihydroxy Coumarines and Their Crown Ether Derivatives”, *Journal of Heterocyclic Chem.*, 47, (2010), 1127-1133
- [103] Karataş, M.O., “Hidroksi Kumarin Kuaterner Amonyum Tuzlarının Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye, (2011)
- [104] Preparation and characterization of a clay–polyvinylpyridinium matrix for the removal of bacterial cells from water T. SECKIN*a, Y. ONAL, O.YES ILADA*, A. GULTEK* Inonu University, *Faculty of Arts and Sciences, Chemistry Dept. and Biology Dept. and Faculty of Engineering, Chemistry Dept., Malatya 44069, Turkey, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 32 (1997) 5993 - 5999
- [105] Surface Functionalization and Imaging Using Monolayers and Surface-Grafted Polymer Layers Michael D. K. Ingall, Charles H. Honeyman, Juanita V. Mercure, Patricia A. Bianconi, and Roderick R. Kunz *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (15), pp 3607–3613 Publication Date April 2, 1999

ÖZGEÇMİŞ

Davut Aksüt 06/09/1981 yılında Almanya/ Berlin' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya' da tamamladı. 2000 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kayıt yaptırdı. 2006 yılında aynı bölümden kimyager olarak mezun olmuştur.