

**YÜZEY AKTİF MADDE İŞLEVİNE SAHİP
POLİMER LATEKSLERİN SENTEZİ VE
ORGANOFOSFAT ESTER HİDROLİZİNDE
KATALİZÖR DESTEĞİ OLARAK KULLANIMI**

Rukiye Bengü KARABACAK

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Şubat 2011

Bu tez çalışmasına, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından 1001F28 nolu proje kapsamında katkı sağlanmıştır.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Rukiye Bengü Karabacak’ın “Yüzey Aktif Madde İşlevine Sahip Polimer Latekslerin Sentezi ve Organofosfat Ester Hidrolizinde Katalizör Desteği Olarak Kullanımı” başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 20.01.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Hayrettin TÜRK		
Üye	: Prof. Dr. Ayşe EREN PÜTÜN	
Üye	: Doç. Dr. Turgay TAY	
Üye	: Doç. Dr. Necmettin CANER	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Murat ERDEM	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET
Doktora Tezi

**YÜZEY AKTİF MADDE İŞLEVİNE SAHİP POLİMER LATEKSLERİN
SENTEZİ ve ORGANOFOSFAT ESTER HİDROLİZİNDE
KATALİZÖR DESTEĞİ OLARAK KULLANIMI**

Rukiye Bengü KARABACAK
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK
2011, 135 sayfa

Bu çalışmada, *o*-iyodosobenzoat iyonu (İBA) ile organofosfat esterlerin katalitik hidrolizinde reaksiyon ortamı olarak kullanılmak üzere kuaterner amonyum iyonlarında *n*-hekzadesil grubu içeren lateksler hazırlanmış ve bu latekslerin hidroliz hızına etkileri araştırılmıştır. *n*-Hekzadesil grubu ile lateks partiküllerinde, yüzey aktif madde misellerine benzer bir yüzey oluşturulmuştur. Öncelikle vinilbenzil klorürün emülsiyon polimerizasyonu ile molce % 5 çapraz-bağlı bir lateks sentezlenmiştir. Bu lateks, farklı miktarlarda *N,N*-dimetilhekzadesilamin ile muamele edilerek yinelenen birimleri molce % 8-67 arasında kuaterner amonyum içeren katyonik latekslere (kolloidal anyon değiştirme reçinelerine) dönüştürülmüştür. Hidroliz için model organofosfat ester bileşikleri *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP) ve *p*-nitrofenil dietil fosfat (PO) kullanılmıştır. PO'nun ve özellikle PNPDPP'nin hidroliz hızı, katyonik lateks ortamında oldukça artmıştır ve hız, lateksin kuaternizasyon derecesi, miktarı, pH ve tampon türüne bağlı olarak değişmiştir. Hidroliz ortamındaki lateksin kuaternizasyon derecesi arttığında PNPDPP'nin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenn}$) değerinin de arttığı görülmüş ve en iyi katalitik aktivite KL-67 lateksi varlığında sağlanmıştır. Bu substratın 25 °C'de pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da farklı ortamlarda farklı kuaternizasyon derecesine sahip farklı miktarlarda lateks ortamlarındaki hidrolizi için $k_{gözlenn}$ ve ikinci-dereceden hız sabitleri (k_{kat}) belirlenmiştir. 0,25 mg/mL KL-67 ortamında $1,0 \times 10^{-5}$ M PNPDPP'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M İBA ile katalizlenen hidroliz hızı, pH 8,0 TAPS tamponunda lateks/İBA sistemi yokken elde edilene göre 5670 kat, yalnızca İBA ortamındakine göre 1590 kat artmıştır. Benzer koşullarda PO için ise hidroliz hızı lateks/İBA sistemi yokken elde edilene göre 1008 kat artmıştır. PNPDPP ve PO'nun lateks/İBA katalitik sistemiyle hidrolizinde en yüksek $k_{gözlenn}$ değerleri sırasıyla $0,238 \text{ s}^{-1}$ ve $6,85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve en yüksek k_{kat} değerleri ise $21160 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve $6,95 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katyonik lateks, Organofosfat ester, İBA, PNPDPP, Paraokson, Hidroliz

ABSTRACT
Ph.D Dissertation

**SYNTHESIS OF LATEXES WITH MICELLE-LIKE SURFACES
AND THEIR USE AS SUPPORT FOR CATALYST IN THE
HYDROLYSIS OF ORGANOPHOSPHATE ESTERS**

Rukiye Bengü KARABACAK
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program

Supervisor: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK
2011, 135 pages

In this study, latexes comprising quaternary ammonium ions were prepared to use as the reaction medium in the catalytic hydrolysis of organophosphate esters by *o*-iodosobenzoate ion (IBA). The effects of the latex medium on the rate of the hydrolysis were investigated. Because the synthesized latexes contained *n*-hexadecyl group on their quaternary ammonium ions, their surfaces mimicked those of the micelles of surfactants. First, a 5.0 mol % crosslinked latex was synthesized by emulsion polymerization of vinylbenzyl chloride and thereafter it was quaternized with varying amounts of *N,N*-dimethylhexadecylamine. In this way a series of cationic latexes containing 8-67 mol % quaternary ammonium ions were obtained. *p*-Nitrophenyl diphenyl phosphate (PNPDPP) and paraoxon (PO) were used as the model organophosphate ester compounds. The hydrolysis rates of these substrates, especially of PNPDPP, greatly increased in the presence of the cationic latexes and strongly depended on the degree of quaternization and amount of the latex as well as pH, type of buffer. As the quaternization percentage of the latexes increased, the rates of the hydrolysis of PNPDPP increased. The k_{observed} and k_{cat} of the PNPDPP hydrolysis reactions carried out with different amounts and type of cationic latexes at pH 7.0, 8.0 and 9.0 in different buffer solutions at 25 °C were determined. 1.0×10^{-5} M IBA in 0.25 mg/mL of KL-67 latex enhanced the rate of the hydrolysis of 1.0×10^{-5} M PNPDPP about 5670 times in TAPS buffered solution at pH 8.0 compared to the one in buffered solution and about 1590 times in the presence of IBA alone in TAPS buffered solution. In the PO hydrolysis carried out under similar conditions, the rate of hydrolysis increased about 1008 times compared to one obtained in TAPS buffered solution. In the hydrolysis of PNPDPP and PO by latex/IBA catalytic system, the highest values for k_{observed} were determined as 0.238 s^{-1} for PNPDPP and $6.85 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ for PO and the highest values for k_{cat} were determined as $21160 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for PNPDPP and $6.95 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for PO.

Keywords: Cationic latex, Organophosphate ester, IBA, PNPDPP, Paraoxon, Hydrolysis

TEŞEKKÜR

“Yüzey Aktif Madde İşlevine Sahip Polimer Latekslerin Sentezi ve Organofosfat Ester Hidrolizinde Katalizör Desteği Olarak Kullanımı” adlı bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Prof.Dr. Hayrettin TÜRK danışmanlığında yapılmıştır.

Tez konusunun belirlenmesini sağlayan, çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, destekleyen, yanımda olan ve en önemlisi bana bu fırsatı sunan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Hayrettin TÜRK’e,

Tez çalışmasının her aşamasında desteğini esirgemeyen, özellikle kinetik çalışmalarında önemli katkılar sağlayan ve Tez İzleme Komitemde yer alan Sayın Yard. Doç. Dr. Murat ERDEM’e,

Tez İzleme Komitemde yer alan ve tez sürecindeki değerli yardımları ve yönlendirici fikirlerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Ayşe EREN PÜTÜN’e,

Laboratuvar çalışmaları sırasında beni yalnız bırakmayan Sayın Yard. Doç. Dr.Yasemin ÇİMEN ve Sayın Doç. Dr. Turgay TAY’a,

Doktora çalışmamın devamına imkan sağlayan ve manevi desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Lale ZOR’a,

Son olarak, bana verdikleri emek ve sevgileri ile annem ve kardeşlerime; çocukluk anılarımda kalan ve yanımda olamasa da beni gördüğüne inandığım canım babama; geleceğe ait düşleri ve tüm varlığıyla yanımda olan, en büyük desteğim eşim Volkan KARABACAK’a,

Teşekkürü bir borç bilir, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Rukiye Bengü KARABACAK

Şubat 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Kataliz	6
1.2. Kolloidal Polimerler ve Katalizör Desteği Olarak Kullanımları	7
1.3. <i>o</i> -İyodosobenzoat: Nükleofilik Katalizör	10
1.4. Çalışmanın Amacı	11
1.5. Substrat Olarak Kullanılan Organofosfat Esterleri	12
1.5.1. <i>p</i> -Nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP)	12
1.5.2. <i>p</i> -Nitrofenil dietil fosfat (Paraokson, PO)	13
2. <i>o</i>-İYODOSOBENZOAT İLE ORGANOFOSFAT ESTER HİDROLİZİ	
 ÇALIŞMALARI	15
2.1. Organofosfat Esterlerin Detoksifikasyon Çalışmaları	15
2.2. Kolloidal Sistemler Varlığında <i>o</i> -İyodosokarboksilatlar ile	
Organofosfat Esterlerin Hidrolizi	17
2.2.1 Miselli ortamda İBA ile organofosfat ester hidrolizi	18
2.2.2. Katyonik lateksler varlığında İBA ile organofosfat ester	
hidrolizi	31
2.3. İBA İçerikli Diğer Katalitik Sistemler	37
2.3.1. Mikroemülsiyon ortamında İBA ile organofosfat ester	
hidrolizi	37

2.3.2. Heterojen desteklere bağlanmış İBA ile organofosfat ester hidrolizi	40
2.4. Organofosfat Ester Hidrolizinde Diğer Katalizörler.....	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM	45
3.1. Materyal.....	45
3.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler	45
3.1.2. Aletli analizler ve karakterizasyon çalışmaları.....	46
3.2. Yöntem	46
3.2.1. Yüzey aktif madde benzeri yapılı katyonik latekslerin sentezi	46
3.2.1.1. Poli(vinilbenzil klorür) lateks sentezi (L-VBC)	46
3.2.1.2. L-VBC lateksinin klorobenzil konumlarının <i>N,N</i> -dimetilhekzadesilamin ile kuaternize edilmesi	48
3.2.2. PNPDP hidrolizinde izlenen genel yöntem.....	48
3.2.3. PO hidrolizinde izlenen genel yöntem	49
3.2.4. <i>o</i> -İyodosobenzoat ile katalizlenen organofosfat ester hidrolizinin kinetiği	49
4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	53
4.1. Yüzey Aktif Madde Benzeri Yapılı Katyonik Latekslerin Sentezi	53
4.2. Katyonik Lateksli Ortamda İBA ile Organofosfat Ester Hidrolizi	60
4.3. <i>p</i> -Nitrofenil Difenil Fosfat (PNPDPP) Hidrolizi	61
4.3.1. PNPDP'nin hidroliz hızına lateks kuaternizasyon derecesi ve miktarının etkisi	61
4.3.1.1. PNPDP hidrolizi yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine lateks kuaternizasyon derecesinin etkisi.....	61
4.3.1.2. PNPDP hidrolizi yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine lateks derişiminin (miktarının) etkisi.....	69

4.3.1.3. PNPDP hidrolizi ikinci-dereceden hız sabitlerine lateks kuaternizasyon derecesi ve miktarının etkisi.....	76
4.3.2. PNPDP hidrolizinde lateksli ortama eklenen CTAB'in hidroliz hızına etkisi	79
4.3.3. PNPDP'nin hidrolizine pH ve tampon türünün etkisi.....	82
4.3.4. PNPDP'nin hidrolizine elektrolit etkisi.....	92
4.3.5. Katalitik döngü deneyleri	94
4.3.6. PNPDP hidrolizinde elde edilen kinetik verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması	100
4.4. Paraokson (PO) Hidrolizi	102
4.4.1. PO hidrolizine lateks kuaternizasyon derecesinin etkisi	102
4.4.2. PO hidrolizine lateks miktarının etkisi	108
4.4.3. PO hidrolizine pH ve tampon türünün etkisi.....	113
4.4.4. PO hidrolizinde elde edilen kinetik verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması	116
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	118
KAYNAKLAR	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
1.1. Küresel misel yapısının şematik olarak gösterimi.....	8
1.2. a) Geleneksel lateks ve b) yüksek anyon değişim kapasiteli bir lateks yapısının şematik olarak gösterimi	9
1.3. Yüzeylerinde ve iç kısmında <i>n</i> -hekzadesil grubu bulunan kolloidal partiküllerin şematik olarak gösterimi	12
1.4. PNPDP' nin bazı şartlar altındaki hidroliz reaksiyonu	13
2.1. VX'in bazı şartlar altında hidrolizi.....	16
2.2. <i>o</i> -İyodosobenzoat ve 1-oksid-1,2-benziodoksolin-3-on tautomer yapısı	19
2.3. PNPDP' nin katalizlenmemiş hidroliz reaksiyonunun mekanizması.....	20
2.4. PNPDP' nin İBA tarafından katalizlenmiş hidroliz reaksiyonunun mekanizması	21
2.5. Parationun pH 8,0'de İBA (■) ve İNA (○) ile hidrolizi için miselik CTACl derişimine bağılı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri	24
2.6. Su içinde yağ (O/W) mikroemülsiyon sisteminin şematik olarak gösterimi	38
4.1. Yüzeylerinde ve iç kısımlarında <i>n</i> -hekzadesil grubu bulunduran çapraz-bağılı katyonik latekslerin sentez şeması.....	54
4.2. Vinilbenzil klorür (VBC)'den, yüzey aktif madde benzeri yapılı katyonik latekslerin hazırlanması	55
4.3. Katyonik latekslerin bazılarının hidrodinamik çap ölçümlerine ait pikler	58
4.4. KL-16, KL-29 ve KL-54 latekslerinin pH 6-10 aralığında zeta potansiyelleri.....	59
4.5. PNPDP' nin İBA ile katyonik lateksli ortamdaki hidrolizinde zamana göre oluşan NF'nin absorbansı (a) 0,20 mg/mL ve (b) 0,25 mg/mL lateks	63

4.6.	PNPDPP'nin İBA ile katyonik lateksli ortamdaki hidrolizine ait verilerin birinci-dereceden hız denklemine göre çizilen grafikleri (a) 0,20 mg/mL ve (b) 0,25 mg/mL lateks	64
4.7.	PNPDPP'nin İBA ile hidrolizinde $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin katyonik lateksin kuaternizasyon derecesine bağlılığı	68
4.8.	PNPDPP'nin İBA ile farklı katyonik lateks derişimlerindeki hidrolizinde zamana göre oluşan NF'nin absorbansı (a) KL-8 ve (b) KL-67.....	71
4.9.	PNPDPP'nin İBA ile farklı katyonik lateks derişimlerindeki hidrolizine ait verilerin birinci-dereceden hız denklemine göre çizilen grafikleri (a) KL-8 ve (b) KL-67.....	72
4.10.	Katyonik lateks miktarı ve kuaternizasyon derecesinin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) üzerine etkisinin grafiksel olarak gösterilmesi	73
4.11.	PNPDPP'nin a) sadece İBA, b) sadece KL-67 ve c) KL-67/İBA ortamlarında gerçekleşen hidrolizinde farklı t anlarında çekilen fotoğraflar.....	76
4.12.	PNPDPP'nin 0,25 mg/mL KL-67 katyonik lateksi varlığında $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağlılığı	78
4.13.	PNPDPP'nin hidrolizinde KL-67 ve farklı CTAB derişimi içeren ortamlarda (a) zamana göre oluşan NF absorbansı, (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denklemine göre çizilen grafikler.....	81
4.14.	PNPDPP'nin İBA ile hidrolizinde katyonik lateksli ortamda farklı tamponlarda, pH'ın yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi: a) TAPS, b) AMPSO, c) MOPS	86
4.15.	PNPDPP'nin İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 ortamında farklı tamponlarda pH'a bağlı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri	88
4.16.	PNPDPP'nin pH 7,0 ve 9,0'da KL-67 katyonik lateksli (0,25 mg/mL) ortamda $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağlılığı	89

4.17. PNPDP'nin pH 8,0'de KL-54 lateksli (0,20 mg/mL) ortamda TAPS ve MOPS tampon çözeltilerinde $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağılılığı.....	91
4.18. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin ($k_{gözlenen}$) NaCl derişimine bağılılığı	94
4.19. PNPDP'nin hidrolizinde, 0,25 mg/mL KL-67 lateks ortamında farklı PNPDP derişimlerinde (a) zamana göre oluşan NF absorbansları ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler.....	96
4.20. pH 8,0'de KL-67 lateksi (0,25 mg/mL) ortamında PNPDP derişimine karşı çizilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ve reaksiyon hızlarına ilişkin grafikler	99
4.21. pH 8,0'de KL-54 lateksi (0,20 mg/mL) ortamında PNPDP derişimine karşı çizilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ve reaksiyon hızlarına ilişkin grafikler	99
4.22. PO'nun İBA ile hidrolizinde, 0,25 mg/mL katyonik lateks içeren ortamlarda (a) zamana göre oluşan NF derişimleri ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler.....	105
4.23. PO'nun İBA ile hidrolizinde $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin lateksin kuaternizasyon derecesine bağılılığı.....	106
4.24. PO'nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 katyonik lateksli ortamda $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağılılığı	108
4.25. PO'nun İBA ile hidrolizinde farklı KL-67 derişimlerinde (a) zamana göre oluşan NF derişimleri ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler.....	111
4.26. PO'nun İBA ile hidrolizinde KL-67 ve KL-29 katyonik lateksli ortamda $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin lateks derişimine bağılılığı	112
4.27. PO'nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 lateksli ortamda farklı pH ve tampon ortamlarında İBA ile hidrolizinde (a) zamana göre oluşan NF derişimleri ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler.....	114

4.28. pH 8,0’de PO’nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 lateksli ortamda $k_{\text{gözlener}}$ hız sabitlerinin pH ve tampon bileşğinin türüne bağılığının grafiksel olarak gösterilmesi	116
---	-----

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
1.1. Bazı sinir ajanları ve genel isimleri	5
2.1. PNPDP'nin İBA ve İBA türevleri ile miselik (CTACl) ortamdaki hidrolizine ait kinetik veriler	28
2.2. PO'nun İBA ve türevi ile miselik (CTACl) ortamdaki hidrolizine ait kinetik veriler	30
2.3. PNPDP'nin İBA ve türevi ile çeşitli polimerik sistemleri içeren ortamlardaki hidrolizine ait kinetik veriler.....	36
4.1. Sentezlenen latekslerin bazı nicel özellikleri	56
4.2. PNPDP'nin hidrolizinde, katyonik lateksin kuaternizasyon derecesinin ve miktarının yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenn}$) üzerine etkisi.....	65
4.3. PNPDP'nin İBA ile farklı kuaternizasyon derecesine sahip 0,25 mg/mL katyonik lateksli, latekssiz ve İBA'sız ortamlarda hidrolizine ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri	66
4.4. PNPDP'nin 0,25 mg/mL KL-67 lateksi varlığında İBA ile hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri	77
4.5. CTAB ve lateks ortamlarında PNPDP'nin İBA ile hidrolizinin yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri	82
4.6. PNPDP'nin hidrolizinde 0,20 mg/mL lateks derişiminde tampon türünün ve pH'ın yalancı-birinci-dereceden hız sabiti $k_{gözlenn}$ üzerine etkisi.....	84
4.7. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde KL-67 (0,25 mg/mL) ortamında tamponun ve pH'ın yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi	86
4.8. PNPDP'nin KL-67 lateksli ortamda farklı İBA derişimlerinde hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri.....	89
4.9. PNPDP'nin farklı tampon çözelti ve farklı İBA derişimlerinde KL-54 lateksi varlığında İBA ile hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri	90

4.10. PNPDP' nin İBA ile hidrolizinde KL-67 ve KL-54 lateksleri ortamında, farklı lateks derişimleri, farklı tampon ve pH' larda belirlenen k_{kat} değerleri.....	91
4.11. PNPDP' nin İBA ile hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin ($k_{gözlenn}$) NaCl derişimine bağıllığı	93
4.12. PNPDP' nin hidrolizinde, 0,25 mg/mL KL-67 ortamında PNPDP' nin derişimine bağılı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden ($k_{gözlenn}$) hız sabitleri ve hidroliz hızları.....	97
4.13. PNPDP' nin hidrolizinde, 0,20 mg/mL KL-54 ortamında PNPDP' nin derişimine bağılı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden ($k_{gözlenn}$) hız sabitleri ve hidroliz hızları.....	97
4.14. PNPDP' nin İBA ile hidrolizinde katyonik lateks ortamında elde edilen kinetik verilerin, literatürde İBA ve türevleriyle elde edilen bazı kinetik verilerle karşılaştırılması	101
4.15. PO' nun İBA ile hidrolizinde lateksin kuaternizasyon derecesinin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenn}$) üzerine etkisi	106
4.16. PO' nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 katyonik lateksli ortamda $k_{gözlenn}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağıllığı	107
4.17. PO' nun İBA ile hidrolizinde KL-67 ve KL-29 katyonik lateksli ortamda $k_{gözlenn}$ hız sabitlerinin lateks derişimine bağıllığı	112
4.18. PO' nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 lateksli ortamda $k_{gözlenn}$ hız sabitlerinin pH ve tampon bileşiminin türüne bağıllığı.....	115
4.19. PO' nun İBA ile hidrolizinde katyonik lateks ortamında elde edilen verilerin, literatürdeki farklı katalitik sistemler ile elde edilen bazı kinetik verilerle karşılaştırılması	117

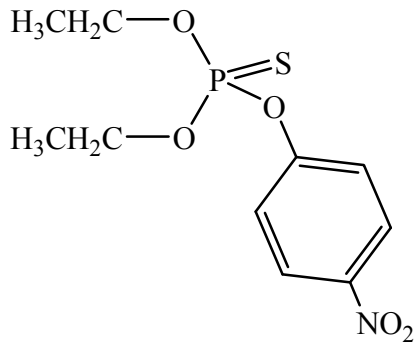
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AChE	: Asetilkolin esteraz enzimi
AMPSO	: <i>N</i> -(1,1-Dimetil-2-hidroksietil)-3-amino-2-hidroksipropansülfonik asit
CTAB	: Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
CTACl	: Hekzadesiltrimetilamonyum klorür
CWC	: Kimyasal Silahlar Antlaşması (Chemical Weapon Convention)
DVB	: Divinilbenzen
EVB	: Etilvinilbenzen
GA	: Tabun, etil- <i>N,N</i> -dimetilfosforamidosiyanidat
GB	Sarin, izopropilmetilfosfonoflorüdat
GD	: Soman, pinakoilmetilfosfonoflorüdat
GF	: <i>o</i> -Sikloheksil metilfosfonofloridat
İBA	: <i>o</i> -İyodosobenzoat anyonu
İBX	<i>o</i> -İyodoksibenzoat anyonu
İNA	: İyodosonaftat
İPA	: İyodosofenantroat
$k_{\text{gözlenen}}$	: Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti
k_{kat}	: İkinci-dereceden hız sabiti
MOPS	: 3-(<i>N</i> -morfolino)propansülfonik asit
NF	: <i>p</i> -Nitrofenolat
OPAA	: Organofosfor asit anhidrolaz enzimi
PNPA	: <i>p</i> -Nitrofenil asetat
PNPDPP	: <i>p</i> -Nitrofenil difenil fosfat
PO	: Paraokson
PTE	: Fosfotriesteraz enzimi
Rusya VX'i	: <i>O</i> -izobütil- <i>S</i> -[2-(dietilaminoetil)metil]fosfotiyolat
TAPS	: <i>N</i> -Tris(hidroksimetil)metil-3-aminopropansülfonik asit

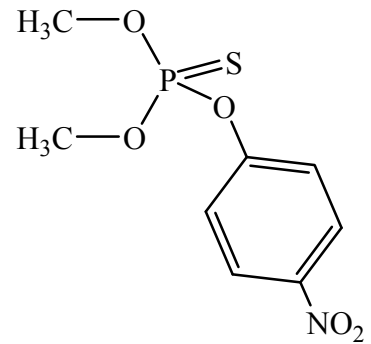
TBAQ	: (Stirilmetil)tribütilamonyum klorür
THF	: Tetrahidrofuran
TMAQ	: (Stirilmetil)trimetilamonyum klorür
VBC	: Vinilbenzil klorür
VX	: <i>O</i> -etil- <i>S</i> -[2-(diizopropilamino)etil]metilfosfonotiyoat

1. GİRİŞ

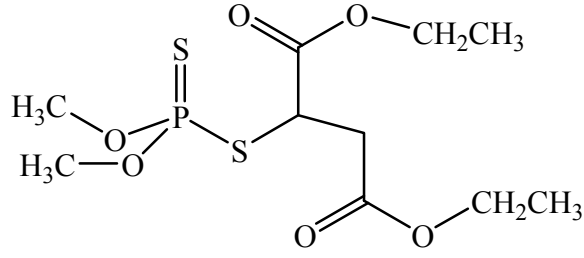
Organofosfat ester bileşikleri, canlılar üzerinde toksik etki yapmaları nedeniyle hayvanların ve tarımsal alanların zararlılardan korunmasında biyosit olarak kullanılmak üzere endüstriyel olarak üretilmekte ve dünya çapında yaygın biçimde kullanılmaktadır (Toy ve Walsh 1987; Ghanem ve Raushel 2005). Amerika Birleşik Devletleri'nde farklı tipte, yılda ortalama 40.000 ton organofosfat ester bileşiğinin tarımsal alana uygulandığı bilinmektedir (Bromberg ve Hatton 2007). Bu organofosfat ester bazlı pestisitlere (böcek öldürücü) paration (1), metil paration (2), malation (3), diazinon (dianon, 4) ve paraokson (5) örnek olarak verilebilir (Krieger 2001; Barr ve ark. 2005). Bunlardan paration (1), geniş bir alanda uygulanan ilk organofosfat ester pestisitleri arasında yer almaktadır. Aynı zamanda bu türdeki pestisitler arasında en toksik etkiye sahip olduğu bilinen paration, sebep olduğu pek çok zehirlenme vakasına rağmen, yakın bir geçmişte tarımsal alanlarda en çok kullanılan pestisitler arasındadır (FAO/WHO 1984). Buna ilaveten yine günümüzde malation (3), özellikle Amerika'da en sık kullanılan pestisit olarak bilinmektedir (Bonner ve ark. 2007). Paraokson (PO, 5) ise yine oldukça toksik bir bileşik olmakla birlikte, günümüzde daha nadir bir kullanıma sahiptir.



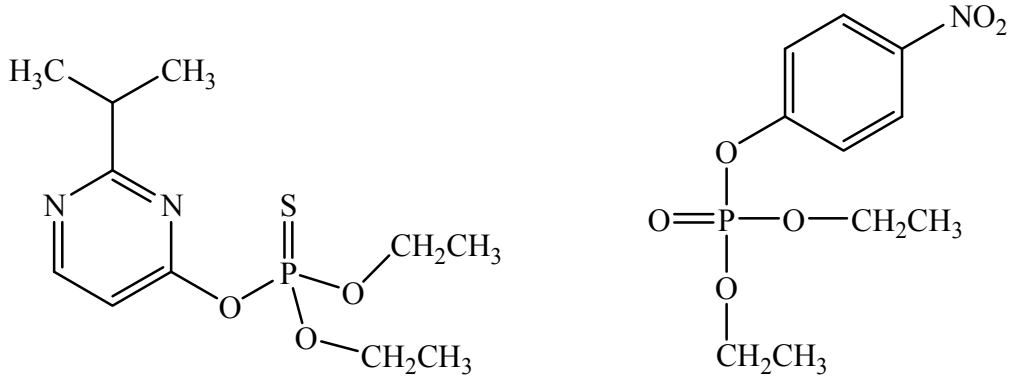
1



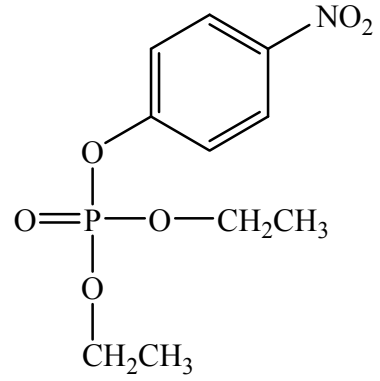
2



3



4



5

İlk olarak II. Dünya Savaşı öncesinde Almanya’da sentezlenen organofosfat esterlerine dayalı pestisitler, tarımsal alanda kullanılan diğer pestisitler arasında omurgalı canlılar üzerinde en toksik etkiye sahip maddeler olarak bilinmektedir. Bu bileşikler tarımsal ürünleri zararlılardan korurken zamanla doğada birikmekte, dolayısıyla hem çevreyi kirletmekte hem de insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır (Keifer ve Firestone 2007). Organofosfat ester bazlı pestisitlerin de neden olduğu pestisit kaynaklı zehirlenme vakaları, gelişmekte olan ülkeler için özellikle kırsal bölgelerdeki tarımsal alanlarda karşılaşılan ciddi problemler arasında yer almaktadır. Bu tür pestisitlerin geniş alanlara uygulanması ve bu tipteki kimyasalların gümrük kontrolünün oldukça dikkatsiz yapılması gibi durumlar, bu problemin temel sebepleri arasında görülmektedir. Günümüzde şimdiye kadar dünya çapında çoğunluğu bu maddelerden kaynaklı yaklaşık

300.000 civarında ağır pestisit zehirlenme vakası olduğu tahmin edilmektedir (London ve ark. 2005; Lukaszewicz-Hussain 2010).

Organofosfat ester bazlı pestisit maddeler nefes darlığı, cilt sorunları, mide ve bağırsak problemlerinden birine yol açabildiği gibi, akciğer ve böbrek gibi organların yanı sıra, kas ve bağışıklık sistemi üzerinde de olumsuz etkilere sebep olabilmektedir (Abdollahi ve ark. 2004; Possamai ve ark. 2007; Watson ve ark. 2009; Lukaszewicz-Hussain 2010). Tüm bu olumsuzluklara rağmen günümüzde, tarım ilacı kullanılmadan üretim yapılması durumunda, ürün miktarında yaklaşık % 65 oranında azalma olmaktadır. Ayrıca gübreleme, sulama, toprak işlenmesi gibi verimi arttırıcı geleneksel yöntemlerin, bazı bitkilerde hastalıkların ve bitki zararlılarının daha da artmasına yol açması gibi sebepler, daha alternatif ve çevreci yöntemlerin keşfine kadar, pestisit kullanımını zorunlu hale getirmektedir (Öztürk 1997).

Pestisit ve insektisitlere benzer bir kimyasal yapıya sahip bazı organofosfat ester bileşiklerinin, I. Dünya Savaşı'ndan itibaren kitle imha silahı (kimyasal savaş ajanı) olarak da kullanılmak üzere üretildikleri ve sınırlı da olsa kullanıldıkları bilinmektedir. Toksik (zehirleyici) etkisi yüksek olan bu kimyasal savaş ajanları, gösterdikleri fizyolojik etkiler ile canlıları kitlesel olarak çok kısa bir sürede öldürme veya yaralama kapasitesine sahip, çevresel etkenlere ve çoğunlukla bozunmaya dayanıklı kimyasal zehirlerdir. Bu özellikleriyle hedef ülkede/toplumda hem sivil hem de askerleri safdışı bırakmak, hareket yeteneklerini azaltmak, bitkisel ve hayvansal besinleri zehirleyerek kullanılamaz hale getirmek amacıyla bulundurulmaktadır.

Toksik kimyasalların kimyasal silah olarak kullanımı ve bunların üretimini önleme çabaları geçmişten günümüze süregelen bir durumdur. Kimyasal savaş ajanları, Hague Anlaşması (1899-1907) ve sonrasında imzalanan Cenevre Protokolü'ne (1925) rağmen, I. ve II. Dünya Savaşları ve sonrasında pekçok çatışma durumunda kullanılmış ve yakın geçmişteki I. ve II. Körfez Savaşları sırasında da siviller ve askerler için tehdit unsuru oluşturmaya devam etmiştir (Szinicz ve Baskin 1999). Bu savaşlar sonrasında 1993 yılında 160 ülke tarafından imzalanan Kimyasal Silahlar Anlaşması'nın (Chemical Weapons Convention, CWC), 1997 yılında uygulamaya konulmasıyla kimyasal silahların üretimi,

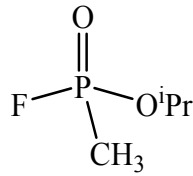
stoklanması, kullanımı ve yaygınlaştırılması yasaklanmıştır (Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, 1997). Bu çabalara rağmen bazı ülkelerin bu anlaşmayı imzalamaması ve mevcut stokların imha edilmesi için daha çok çaba ve zamana ihtiyaç duyulması sorun olarak devam etmektedir. Dahası, 1994 ve 1995 yıllarında Japonya’da gerçekleştirilen terörist saldırılarında da sarin gazının kullanılması, terörist örgütlerin de zehirlenmelere yol açabilecek toksik kimyasalları üretebilecekleri ihtimalini göstermiştir (Szinicz ve Baskin 1999).

Kimyasal savaş ajanları insanlar üzerindeki etkilerine göre pek çok kategoride sınıflandırılmaktadır. Bunlar sinir ajanları, deriyi tahriş eden ve kabartan ajanlar, boğucu ajanlar, kan ajanları, göz yaşartıcı ve kişilerde güç kaybına yol açan ajanlardır (D’Agostino 2008). Bunlardan en ölümcül olanları sinir ajanları olarak bilinmektedir. Bu gruptaki kimyasallar, omurgalı canlıların sinir sistemi üzerine doğrudan etki ettikleri için bu şekilde isimlendirilmiştir (Hooijschuur ve ark. 2002). Sinir ajanları, doku sıvısındaki asetilkolin esteraz (AChE) enzimiyle tersinmez olarak reaksiyona girerek bu enzimi inhibe etmektedirler (Lukaszewicz-Hussain 2010). Bu enzim, omurgalı canlıların sinir sisteminde önemli bir sinir ileticisi (nörotransmitter) olan asetilkolinin hidrolizini gerçekleştirmekte ve bu sayede kas ve sinir sisteminin doğru olarak çalışmasında büyük rol oynamaktadır (Raushel 2002).

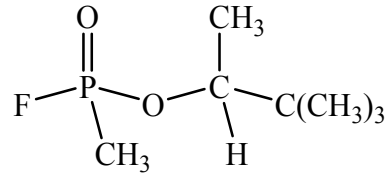
G-tipi ve V-tipi olmak üzere temelde iki tür sinir ajanı mevcuttur. Çizelge 1.1’de bu maddelerin bazıları ve bunların genel isimleri verilmiştir. G-tipi sinir ajanlarından olan GB (sarin, 6), GD (soman, 7) ve GA (tabun, 8) oda sıcaklığında bir miktar uçuculuğa sahiptir. Bu G-ajanlarından GB’nin, oda sıcaklığında en yüksek uçuculuğa sahip olması (25 °C’deki uçuculuğu 22.000 mg/m³) ve açığa çıkan buharın toksisite oranının oldukça yüksek seviyede olmasından dolayı, terör amaçlı kullanılan en yaygın kimyasal silah olarak göze çarpmaktadır (Mongan ve Winkley 2006). Bununla birlikte yine uçucu özellikteki sinir ajanlarını kıyasladığımızda yağimsı bir yapıya sahip olan VX (9) ve Rusya-VX (10) insan yapımı olan en toksik maddeler arasında yer almaktadır.

Çizelge 1.1. Bazı sinir ajanları ve genel isimleri

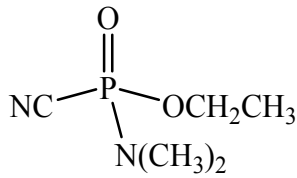
Açık adı	Adı	Türü
<i>O</i> -İzopropil metilfosfonofloridat	Sarin	GB
<i>O</i> -Pinakolil metilfosfonofloridat	Soman	GD
<i>O</i> -Sikloheksil metilfosfonofloridat	--	GF
<i>O</i> -Etil- <i>N,N</i> -dimetilfosforamidosiyanidat	Tabun	GA
<i>O</i> -Etil- <i>S</i> -2-diizopropilaminoetil metilfosfonotiyolat	--	VX
<i>O</i> -İzobütil- <i>S</i> -2-dietilaminoetil metil fosfotiyoat	--	Rusya-VX



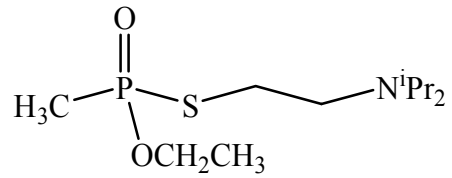
6, GB



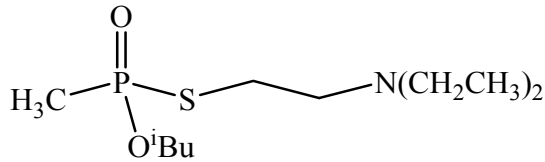
7, GD



8, GA



9, VX



10, Rusya VX'i

Sonuç olarak insan sağlığı ve evre üzerindeki pek çok olumsuz etkisine rağmen organofosfat esterler, günümüzde hala tarımsal alanlardan evlerin bahçelerine kadar geniş bir alanda pestisit olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bu tür maddelerin kimyasal savaş ajanı olma özellikleri ve biyolojik bozunmaya karşı dirençli olmaları da göz önünde bulundurulması gereken bir durumdur. Dolayısıyla, bu maddelerin zararlı etkilerinin yok edilmesine yönelik çalışmalar hem insanlık geleceğinin hem de çevrenin korunmasında, oldukça büyük bir önem taşımaktadır (Bromberg ve Hatton 2007).

1.1. Kataliz

Kataliz olgusu canlı organizmalardaki enzimatik süreçlerden, ticari kimyasalların endüstriyel olarak üretimine kadar pek çok kimyasal reaksiyon için büyük bir öneme sahiptir. Endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörler genellikle homojen ya da heterojendir. Bunlar, asit ya da baz gibi basit kimyasal yapıya sahip olabildikleri gibi, geçiş metalleri, bileşikleri ve kompleksleri gibi daha karmaşık bir yapıya da sahip olabilmektedir (Jones ve ark. 1984; Connolly ve ark. 1994). Diğer taraftan, canlı organizmalardaki enzimler de doğal birer katalizördür. Bir katalizör için yüksek katalitik aktivite göstermesi ve kimyasal seçiciliğe sahip olması en başta istenen özellikler arasında yer almaktadır. Ayrıca, yine kullanım kolaylığı ve fiyatı bakımından da avantaj sağlaması gibi özellikler araştırmacıları hem ekonomik hem de daha iyi katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin araştırılmasına yöneltmektedir. Tüm bunların yanı sıra, heterojen reaksiyon kimyasının daha iyi anlaşılması ve homojen ve heterojen reaksiyon kimyası arasında bir ilişki kurmaya yönelik yapılan çalışmalarda, homojen sistemlere benzeyen fakat ayrı, dinamik bir faz içeren miseller, mikroemülsiyonlar ve çift tabakalı vesiküller gibi çeşitli kolloidal sistemlerin katalizör ya da katalizör desteği olarak kullanımı, geçmişten günümüze güncelliğini koruyan bir araştırma konusu olmuştur (Fendler ve Fendler 1975; Fendler 1982; Gratzel ve Kalyanasundaram 1991).

1.2. Kolloidal Polimerler ve Katalizör Desteği Olarak Kullanımları

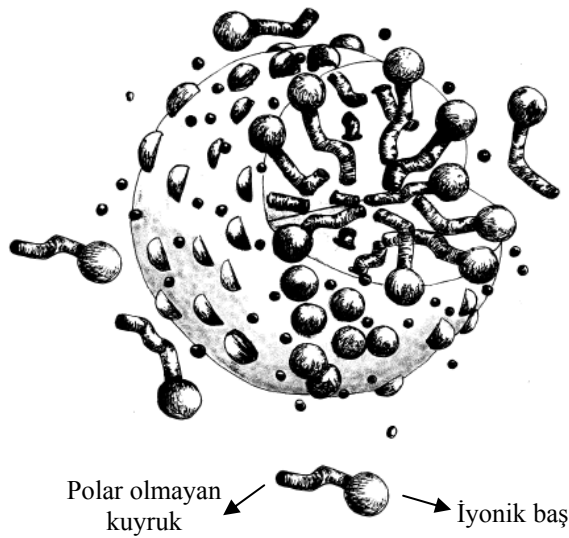
Kolloidal sistemlerin katalizör ya da katalizör desteği olarak kullanımına yönelik çalışmalarda ilk olarak canlı organizmalardaki reaksiyonların heterojen bir çevrede gerçekleştiği göz önünde bulundurulmuş, böylece miseller ve çift tabakalı vesiküller gibi sistemler enzimlere benzer yapılar olarak tasarlanmıştır (Jencks 1970; Fendler ve Fendler 1975; Fendler 1982). Buradaki kataliz reaksiyonlarında, substratların enzimlere ve sentetik kolloidlere bağlanması temelde hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerle olmaktadır. Yine endüstriyel olarak gerçekleştirilen pek çok kimyasal reaksiyon, heterojen koşullarda yürümektedir. Bu süreçlerde organik çözücüler yerine sulu kolloidlerin kullanımının, çözücü için gereken geri kazanım ve imha etme gibi işlemlerini en aza indireceği ve pek çok süreçte tasarruf sağlayacağı düşünülmüştür.

Sulu ortamlarda gerçekleştirilen organofosfat ester hidrolizini içeren heterojen katalitik reaksiyonlarda kolloidal sistemlerden önce faz-transfer katalizörlerinde olduğu gibi daha büyük boyutlu (0,02-0,5 mm) polimer partikülleri kullanılmaktaydı (Ford ve Tomoi 1984; Ford 1986). Bu sistemlerin kullanıldığı reaksiyonlarda, reaktiflerin katalitik bölgelere difüzyonun zor olduğu ve bu durumun tüm reaksiyon hızlarını azaltıcı yönde etki ettiği görülmüştür. Bunun üzerine daha küçük boyutlardaki parçacıkların kullanılmasına yönelinmiş ve nano boyuttaki parçacıklar üzerine yoğunlaşmıştır. Nano boyuttaki kolloidal polimerlerin katalizör desteği olarak kullanılmasıyla, bunların geniş bir yüzey alanı sağlamaları, reaksiyon hızları üzerine herhangi bir difüzyonel sınırlamaya yol açmamaları ve reaktiflerin parçacık içerisindeki aktif bölgelere daha kolay difüzlenebilmesi gibi avantajlarıyla, yüksek katalitik aktivite sağlandığı görülmüştür (Tomoi ve Ford 1981; Ford ve Yu 1993).

Nano boyut dağılımına sahip miseller, mikroemülsiyonlar, çift tabakalı vesiküller ve çözünür veya çözünür olmayan polimerler genellikle sulu çözeltiler içerisinde kimyasal reaksiyon hızını büyük ölçüde arttırmaktadır. Pratikte sağladıkları hız artırımının yanı sıra, kolloidler ve polimerler, heterojen sulu ortam içerisindeki kimyasal reaktivitenin daha iyi anlaşılması için imkan da sağlamaktadır. Kolloidal katalizörler reaksiyon ortamından geri kazanım ve

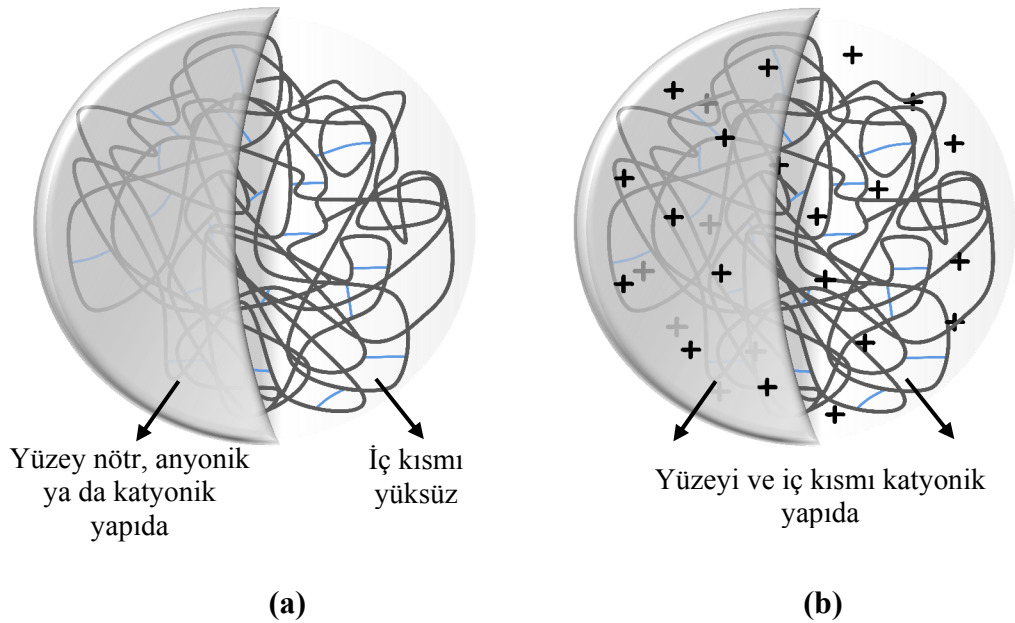
yeniden kullanılabilirlik gibi özellikleriyle, genellikle etkinliği fazla, küçük mol kütleli homojen katalizörlerin heterojen analogları olarak düşünülmektedir (Lee ve Ford 1994; Miller ve ark. 2000).

Lateks olarak da adlandırılan, çapları tipik olarak 50-500 nm arasında değişen ve sulu çözeltiler içerisinde kararlı bir dağılım gösteren kolloidal polimerler, emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenirler (Baysal 1994). Fonksiyonel monomerlerin kullanımıyla, bu latekslere çeşitli katalizörler için bağlayıcı bölgeler kazandırılabilir. Lateksler, yüksek yüzey alanına sahip olmaları, sentezlerinin kolay olması, hidrofilik-lipofilik özelliklerinin kolayca ayarlanabilmesi gibi avantajlarından dolayı sulu ortamdaki temel heterojen reaksiyonlarda kullanılabilir. Lateks partikülleri, yüzey aktif madde miselleri (Şekil 1.1) ve vesiküllerden hem boyut olarak çok büyük hem de yapı olarak farklı olmakla birlikte genel olarak, yüzeyinde yük stabilizasyonunu sağlayan iyonik gruplara sahip, yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerdir (Şekil 1.2). Bu özellikleriyle iyonik bir yüzeye ve organik yapıda bir çekirdeğe sahip miseller ya da vesiküllere benzeseler de, polimer lateksleri, bunlara kıyasla bazı üstün özellikler taşımaktadır. Örneğin, hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruğa sahip yüzey aktif madde miselleri (Şekil 1.1) sulu fazda yalnızca kritik misel derişimi ve üstündeki derişimlerde var olabilirken, lateks partikülleri oldukça düşük derişimlerde dahi, bu özgün yapılarını yitirmemektedir.



Şekil 1.1. Küresel misel yapısının şematik olarak gösterimi (Otto 1998)

Lateks çekirdeği, polar olmayan organik yapıda olabildiği gibi, bu çekirdek yapı yüksek yüzdede iyonik gruplar da içerebilmekte ve tıpkı iyon değişim reçinelerinde olduğu gibi oldukça hidrate bir jel yapıda olabilmektedir (Ford ve Yu 1993). Kolloidal polimer destekli katalizörler alanına önemli katkılar sağlayan Ford grubu (Ford ve ark. 1988; Ford 1997; Ford 2001), yüzeyinde ve çekirdeğinde yüksek yük yoğunluğuna sahip latekslerin en aktif katalizör desteği olduklarını gözlemlemişlerdir. Bunlar, ticari iyon-değişim reçinelerinin 1000’de 1 çapına sahip anyon değişim lateksleridir (Şekil 1.2b). İyon değişim kısımlarına sahip nano boyuttaki bu kolloidal polimerler (lateksler) yapısal olarak, geleneksel iyon değişim reçinelerinin yanı sıra misellere de benzerlik gösterir. Ayrıca, iyon değişim lateksleri de kolloidal yapıda olduklarından, diğer kolloidal sistemlerde olduğu gibi su içerisinde Coulombic itme kuvvetleriyle dispers olurlar. Lateks partikülleri aynı zamanda çapraz bağlı makromoleküller oldukları için, surfaktant molekülleri ya da miselik yapılarda gözlenen, moleküllerin dinamik bir denge içinde yapıdan ayrılıp tekrar bir araya gelme özelliği göstermemeleri yönüyle, bu sistemlerden farklıdır.

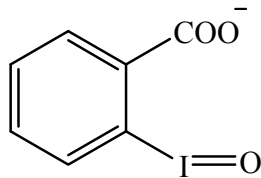


Şekil 1.2. a) Geleneksel lateks ve b) yüksek anyon değişim kapasiteli bir lateks yapısının şematik olarak gösterimi

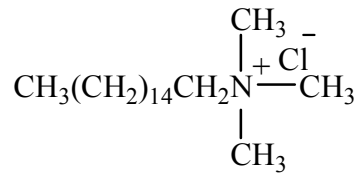
Bu kolloidal sistemler ile oluşturulan katalitik sistemler, herhangi bir organik çözücüye ihtiyaç duymaksızın organik moleküllerin sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlarını katalizleyebilmektedir (Ford 1997; Ford 2001). Bu tür katalitik sistemlerin kullanıldığı uygulamalardan bir çeşidi, pestisit olarak yaygın biçimde kullanılan ve kimyasal savaş ajanı olarak da stoklanabilen toksik organofosfat esterlerinin, fosfonatların ve florofosfonatların hidrolizidir (Miller ve ark. 2000). Bu sistemler Bölüm 2’de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

1.3. *o*-İyodosobenzoat: Nükleofilik Katalizör

1980’li yıllarda Moss ve ark. (1983 ve 1984) ilk kez, *o*-iyodosobenzoat (İBA, **11**)’ın, organofosfat ester bileşiklerinin hidrolizi (detoksifikasyonu) için etkili bir nükleofil ve turnover katalizörü olduğunu ve İBA’nın etkinliğinin sulu ortamda katyonik misel yapısındaki hegzadesiltrimetilamonyum klorür (CTACl, **12**) varlığında büyük ölçüde arttığını ortaya koymuşlardır. Daha sonraki yıllarda da İBA ve İBA türevleri, çeşitli organofosfat esterlerinin bazık ortamda hidrolizi için katyonik misel ve kolloidal anyon değişim reçineleri (katyonik lateks) varlığında ayrıntılı olarak çalışılmıştır (Moss ve ark. 1983; Moss ve ark. 1984; Moss ve ark. 1986a; Moss ve ark. 1986b; Mackay ve ark. 1987; Burnside ve ark. 1988b; Katritzky ve ark. 1988; Knier ve ark. 1988; Hammond ve ark. 1989; Garlick ve ark. 1990; Ford ve Yu 1991; Ford ve Yu 1993; Moss ve ark. 1993a; Lee ve Ford 1994; Moss ve ark. 1996; Ford 1997; Moss ve ark. 1997; Menger ve Rourk 1999; Moss ve ark. 1999; Moss ve Morales-Rojas 2000; Ford 1997; Ford 2001; Moss ve ark. 2001; Erdem ve Türk 2008). Bu sistemler ile organofosfat ester hidrolizi Bölüm 2’de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.



11, İBA

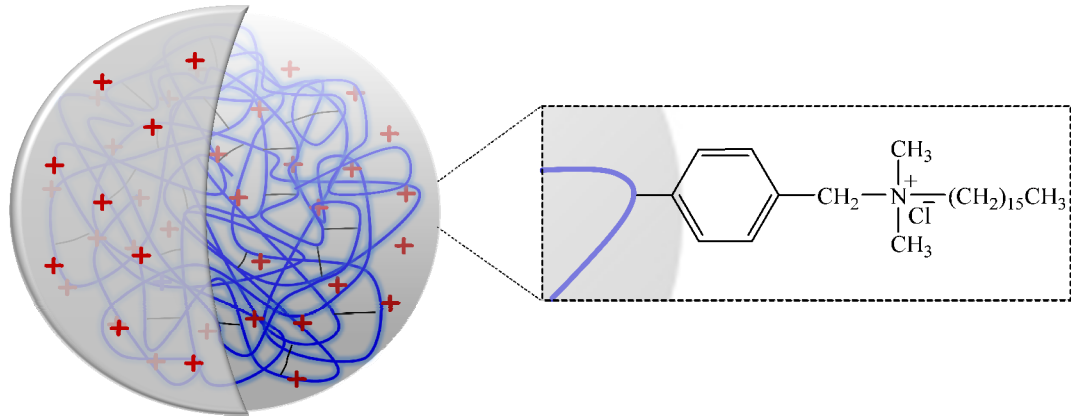


12, CTACl

1.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, kuaterner amonyum iyonlarında *n*-hekzadesil grubu bulunduran polimer kolloidlerin bulunduğu ortamda *o*-iyodosobenzoat (İBA) ile organofosfat ester hidrolizi için etkili bir katalitik sistem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda vinilbenzil klorür ve divinilbenzenin emülsiyon kopolimerizasyonu ile % 5 çapraz-bağlı bir lateks (L-VBC) sentezlenmiştir. Bu lateksin bir katalizör desteği olarak kullanılması ve negatif yüklü İBA'nın bağlanabilmesini sağlamak amacıyla, *N,N*-dimetilhekzadesilamin ile kuaternizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçta L-VBC'nin bu tersiyer aminin farklı miktarlarıyla muamelesiyle, farklı kuaternizasyon derecesine (anyon değiştirme kapasitesine) ve partikül boyutuna sahip kolloidal partiküller elde edilmiştir. Böylece yüzeyleri, organofosfat ester hidrolizi için yoğun olarak kullanılan CTAB ya da CTACl benzeri katyonik yüzey aktif madde gibi olan kolloidal partiküller (Şekil 1.3) elde edilmiştir.

Sahip oldukları kuaterner amonyum iyonları sayesinde anyon değişim lateksi olarak davranacak bu kolloidal partiküllerin, yüzeylerinde ve iç kısımlarında bulunan *n*-hekzadesil grubu sayesinde, su içerisinde reaksiyon ortamı olarak kullanıldıklarında organik substratlar için oldukça hidrofobik bir ortam sağlayacakları düşünülmüştür. Bununla birlikte bu tez çalışmasında, yüzeyleri CTACl benzeri bu kolloidal partiküllerin, bu yüzey aktif maddenin sulu ortamda oluşturduğu miselik sistemlerden farklı olarak, yüzeylerinin yanı sıra iç kısımlarında da *n*-hekzadesil grubuna sahip olmalarından dolayı daha yüksek hız artışı sağlayabileceği düşünülmüştür. Dahası, bu latekslerin içerdiği *n*-hekzadesil miktarına bağlı olarak hem sahip olduğu hidrofobiklik dereceleri, hem de İBA katalizörü için bağlayıcı bölge sayıları değiştirilebilmektedir. Bu amaçla çalışmada farklı yüzdelerde *N,N*-dimetilhekzadesilamin içeren çapraz-bağlı kuaternize latekslerin kullanılması hedeflenmiştir.



Şekil 1.3. Yüzeylerinde ve iç kısmında *n*-hekzadesil grubu bulunan koloidal partiküllerin şematik olarak gösterimi

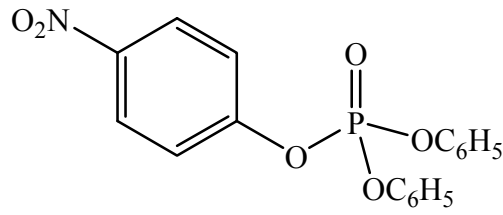
1.5. Substrat Olarak Kullanılan Organofosfat Esterleri

Bu tez çalışmasında katyonik lateks ortamında organofosfat ester hidrolizi için literatürde yaygın olarak kullanılan *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP, **13**) ve *p*-nitrofenil dietil fosfat (PO, **5**) substrat olarak seçilmiştir. Aşağıda bu bileşiklere genel olarak değinilmiş ve substrat olarak niçin tercih edildikleri kısaca açıklanmıştır.

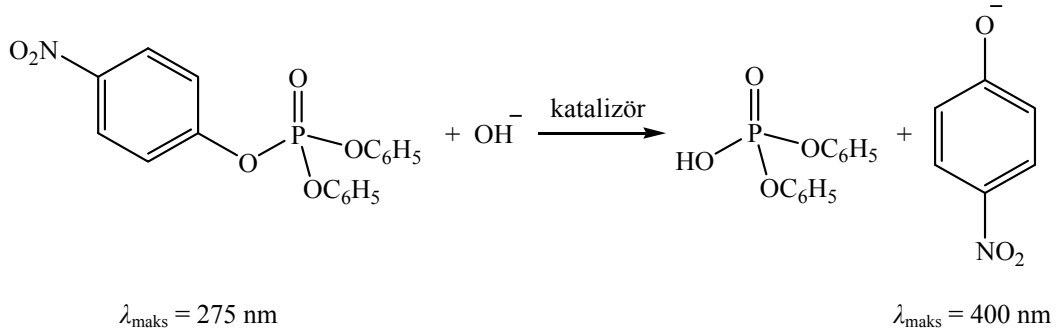
1.5.1. *p*-Nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP)

Bir fosfat triesteri olan *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP, **13**), literatürde G-tipi sinir ajanlarının yapısal bir analogu olarak kabul edilmektedir. Buna ilaveten PNPDPP'nin G-tipi sinir ajanlarına göre daha az toksik ve laboratuvar çalışma koşulları açısından daha güvenli olması gibi sebepler göz önünde bulundurularak, bu tez çalışmasında birincil substrat olarak seçilmiştir (Menger ve ark. 1987). Ayrıca PNPDPP'nin reaktivitesinin G-tipi ajanlara göre daha düşük olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla PNPDPP'yi hidrolizleyebilen katalizörlerin aynı zamanda G-tipi sinir ajanlarının dekontaminasyonu için de umut vaat edici olabilecekleri düşünülmektedir. PNPDPP'nin seçilmesinin bir diğer sebebi de, hidroliz ürünü olan *p*-nitrofenolat iyonu ya da *p*-nitrofenolün görünür bölgede

absorbansının olması nedeniyle reaksiyon kinetiğinin spektrofotometrik yöntem ile kolayca takip edilebilmesidir (Şekil 1.4). Literatürde bugün artık PNPDP, organofosfat ester hidrolizinde standart model bileşik olarak kabul edilmiştir (Moss ve ark. 1998). PNPDP'nin model bileşik olarak yaygın kullanımı oldukça çeşitli reaksiyon koşullarında farklı türde katalizörlerle elde edilmiş hidrolizine ilişkin kinetik verilerin karşılaştırılmasına da imkan sağlamaktadır.



13, PNPDP



Şekil 1.4. PNPDP'nin bazı şartlar altındaki hidroliz reaksiyonu

1.5.2. *p*-Nitrofenil dietil fosfat (Paraokson, PO)

Lateksli ortamda İBA ile katalizlenen organofosfat ester hidrolizinin araştırıldığı bu tez çalışmasında, ikinci substrat olarak *p*-nitrofenil dietil fosfat (paraokson, PO) kullanılmıştır. PO, organofosfat ester bazlı pestisitler arasında en toksik özelliğe sahip olan parationa yapısal olarak çok benzemektedir. Paration

(1), canlı organizmalarda oksijenli ortamda yapısındaki sülfürün uzaklaşmasıyla paraoksona (5) dönüşür (Garcia-Repetto ve ark. 1997).

Günümüzde sinir ajanı olarak kullanılan organofosfat ester bileşiklerinin katalitik dekontaminasyonu yalnızca sınırlı sayıda laboratuvarı kontrolle ve güvenli olarak gerçekleştirilebilmektedir. Dolayısıyla pek çok araştırmacı deneysel çalışmalarda bu toksik maddelerin olası risklerinden kaçınmak için daha düşük toksisitedeki bazı bileşikleri model olarak kullanmaktadır. PO da PNPDP gibi yine bu amaç için kullanılan bir diğeri model organofosfat ester bileşimidir (Moss ve Morales-Rojas 2000; Morales-Rojas ve Moss 2002). PO hidrolizinde de oluşan ürün *p*-nitrofenolat iyonu ya da *p*-nitrofenolün görünür bölgede absorpsiyonunun olması ve reaksiyon kinetiğinin spektrofotometrik yöntem ile takip edilebilmesi de yine deneysel olarak kolaylık sağlamaktadır.

2. *o*-İYODOSOBENZOAT İLE ORGANOFOSFAT ESTER HİDROLİZİ ÇALIŞMALARI

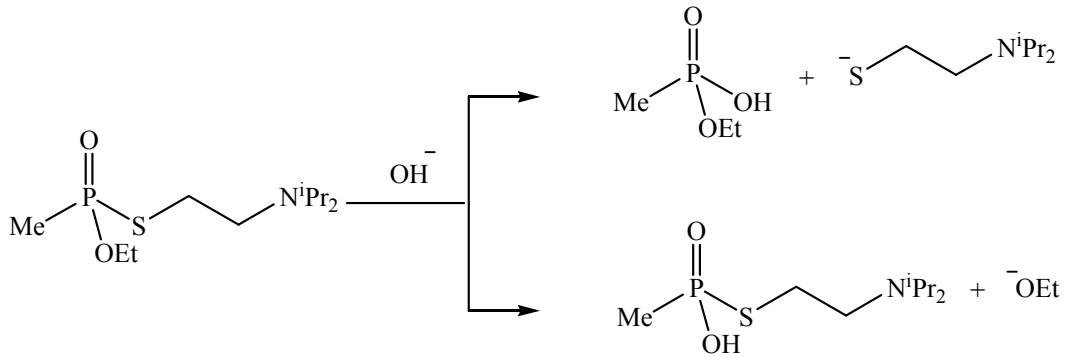
2.1. Organofosfat Esterlerin Detoksifikasyon Çalışmaları

Organofosfat esterlerinin detoksifikasyonunu (zehirleyici etkilerinin ortadan kaldırılmasını) amaçlayan pekçok yöntem zaman içinde geliştirilmiş olup, daha etkin ve alternatif temizleyici (dekontamine edici) sistemler geliştirilmesine yönelik çalışmalar halen devam etmektedir. Hidroksit ve hipoklorit içerikli ağartıcıların ve çeşitli peroksit çözeltilerinin aşırısı ile, diğer bazı nükleofil ve oksidantların kullanımı bu yöntemler arasında yer almaktadır (Yang ve ark. 1992; Yang 1999; Morales-Rojas ve Moss 2002).

Ağartıcı (bleaching) tozlar ve potasyum permanganat organofosfat esterlerinin dekontaminasyonu için kullanılan ilk dekontaminantlardır. Kimyasal ajanların aşırı miktardaki ağartıcı tozlarla girdiği reaksiyon oldukça şiddetli olmakta ve böylece toksik etkinliği yüksek olan ajanlar birkaç dakika içinde sıvı-sıvı (ağartıcı çözelti) ya da sıvı-katı (ağartıcı toz) ara yüzeyinde daha az toksik ürünlere dönüşmektedir (Yang ve ark. 1992). Bu yöntemleri takiben II. Dünya Savaşı'nda süperklorlanmış ağartıcılar en genel amaçlı kullanılan dekontaminantlar haline gelmiştir. Bu tür tozlar organofosfat ester hidrolizini etkili bir şekilde gerçekleştirmekle birlikte, bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir: *a*) Dekontaminant olarak kullanılan tozların, stoklandıklarında bileşimlerindeki aktif klorun etkinliğini zamanla kaybetmesi ve bu nedenle her uygulamadan önce yeniden çözelti hazırlama gerekliliği doğurması, *b*) hidroliz işlemi için oldukça fazla miktarda toza ihtiyaç duyulması ve en önemlisi *c*) bu ağartıcı maddelerin pek çok yüzey için korozif özellik göstermesidir (Yang ve ark. 1992). Bununla birlikte ağartıcı madde içerikli çözeltilerin fazla miktarda kullanımı sonucu elde edilen atıklar da ayrıca bazı çevresel problemlere yol açmaktadır.

Bu gelişmelere ilaveten daha sonraları G-tipi ajanlara karşı hızlı dekontaminasyon sağlayan yöntemler geliştirilmiş ve bu amaç için alkali tuzlarının (Na_2CO_3 , NaOH ya da KOH) çözeltileri kullanılmaya başlanmıştır

(Yang ve ark. 1992). Ayrıca bu tür maddeler V ajanları için de dekontaminat olarak kullanılmakla birlikte, bazı durumlarda etkili bir dekontaminasyon sağlayamamışlardır. Örneğin VX sulu sodyum hidroksit kullanılarak hidroliz edilebilmektedir (Şekil 2.1). Burada hidroliz reaksiyonu reaksiyon koşullarına bağlı olarak ya (i) P-S bağının yıkımı ya da (ii) P-O bağının yıkımı olmak üzere iki farklı yolla gerçekleşebilmektedir.



Şekil 2.1. VX'in bazik şartlar altında hidrolizi (Klinkel 2007)

Bu yöntemlere ilaveten literatürde organofosfat esterlerin detoksifikasyonunu sağlayan daha çevreci ve alternatif başka yöntemler de verilmiştir. Günümüzde bu amaç için temelde üç tip katalizör sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemler şöyle sıralanabilir:

(1) Enzimler (metal-içeren ve metal-içermeyen) (Knowles 1980; Lewis ve ark. 1988; Wilcox 1996; Watkins ve ark. 1997; Hill ve ark. 2003; Bonomi ve ark. 2009)

(2) Koordinasyon kompleks bileşikler (Gustafson ve Martell 1962; Jones ve ark. 1984; Menger ve ark. 1987; Connolly ve ark. 1994; Sadler ve ark. 1995; Tsao ve ark. 1995; Scrimin ve ark. 1996; Klinkel 2007; Bonomi ve ark. 2008; Bonomi ve ark. 2010)

(3) İyodosobenzoik asit ve türevlerine dayalı nükleofilik katalizörler (Moss ve ark. 1983; Moss ve ark. 1984; Moss ve ark. 1986a; Moss ve ark. 1986b; Mackay ve ark. 1987; Burnside ve ark. 1988b; Katritzky ve ark. 1988; Knier ve

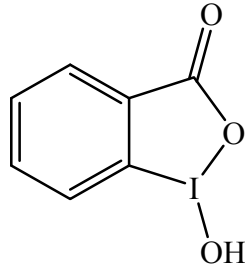
ark. 1988; Hammond ve ark. 1989; Garlick ve ark. 1990; Moss ve Chung 1990a; Moss ve Chung 1990b; Ford ve Yu 1991; Ford ve Yu 1993; Moss ve ark. 1993a; Lee ve Ford 1994; Moss ve ark. 1996; Ford 1997; Moss ve ark. 1997; Menger ve ark. 1999; Moss ve ark. 1999; Moss ve Morales-Rojas 2000; Ford 2001; Moss ve ark. 2001; Erdem ve Türk 2008).

Bu sistemlerden nükleofilik katalizörler, organofosfat ester hidrolizinde kuvvetli asit ya da kuvvetli baza ihtiyaç duyulmaksızın, etkili bir hidroliz sağlamaktadır.

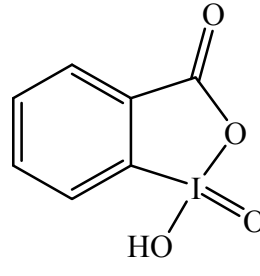
Bu tez çalışmasında PNPDP ve PO hidrolizi için nükleofilik *o*-iyodosobenzoat (İBA) iyonu içeren heterojen katalizör sistemlerinin hazırlanması ve geliştirilmesi amaçlandığından, bu konuya ilişkin literatür çalışmaları bir sonraki bölümde detaylı olarak verilmiştir. Ayrıca organofosfat ester hidroliziyle ilgili yukarıda bahsedilen diğer katalitik sistemlere de kısaca değinilmiştir.

2.2. Kolloidal Sistemler Varlığında *o*-İyodosokarboksilatlar ile Organofosfat Esterlerin Hidrolizi

o-İyodosilkarboksilat ve *o*-iyodoksikarboksilat heterosiklik iyot bileşikleri olup hipervalent iyot içermektedirler. İlk hipervalent iyodür bileşiğinin sentezi yaklaşık yüz yıldan daha eski olmasına rağmen, bu bileşikler ve kimyasal reaktiviteleri üzerine yapılan araştırmalar güncelliğini korumaktadır (Wirth 2005; Richardson ve Wirth 2006; Shah ve ark. 2009; Schäfer ve Wirth 2010). Bu tür bileşikler birçok organik reaksiyonda oksidant olarak kullanılmıştır ve iyodosokarboksilat veya benziyodoksol olarak da nitelendirilmektedirler (Wirth 2001). *o*-İyodosilkarboksilat ve *o*-iyodoksikarboksilata sırasıyla *o*-iyodosobenzoik asit (**14**) ve *o*-iyodoksibenzoik asit (**15**) örnek olarak verilebilir.



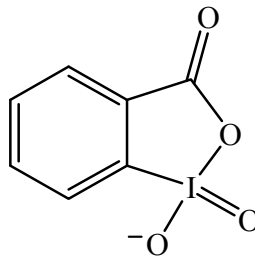
14



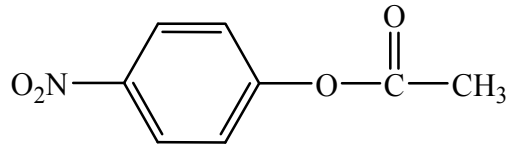
15

2.2.1. Miselli ortamda İBA ile organofosfat ester hidrolizi

1980'li yıllara kadar iyodosokarboksilatların oksidant özelliği iyi bilinirken, bu bileşiklerin aynı zamanda nükleofilik özelliğe de sahip oldukları daha sonraki araştırmalarda keşfedilmiştir. Moss ve arkadaşları, **14** ve **15** yapılarının konjuge bazları olan İBA (**11**) ve İBX (**16**) anyonlarının, sulu hafif bazik çözeltide miselik ortam varlığında, *p*-nitrofenil asetat (PNPA, **17**) gibi ester ve *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP, **13**) gibi organofosfat ester bileşiklerinin hidrolizi için oldukça etkili nükleofiller olduğunu ortaya koymuşlardır (Moss ve ark. 1983; Moss ve ark. 1984; Moss ve ark. 1986a; Moss ve ark. 1986b). Bu çalışmalarda misel oluşturucu yüzey aktif madde olarak hekzadesiltrimetilamonyum klorür (CTACl) kullanılmıştır.

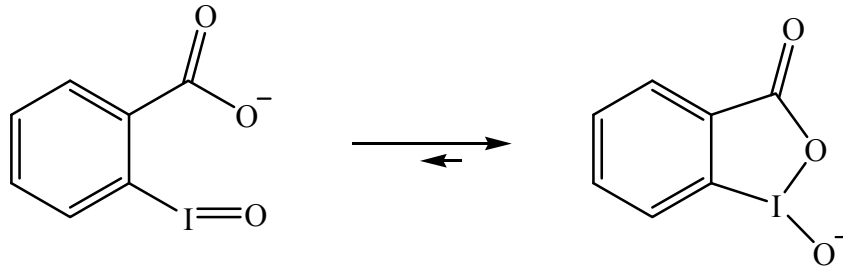


16, İBX



17, PNPA

Moss grubu, İBA ile organofosfat esterlerinin hidrolizinde kuvvetli bir nükleofil ve gerçek bir katalizör olarak davranan yapının, *o*-iyodosobenzoatın valans tautomerik yapısı olan 1-oksido-1,2-benziodoksolin-3-on formu olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 2.2). Bu tautomerik form (halkalı yapı), İBA'nın bulunmayı tercih ettiği form olarak bilinmektedir. İBA'nın yapısındaki bu alışılmamış durum şüphesiz ki katalitik aktivitesi üzerinde büyük role sahiptir (Moss ve ark. 1983).

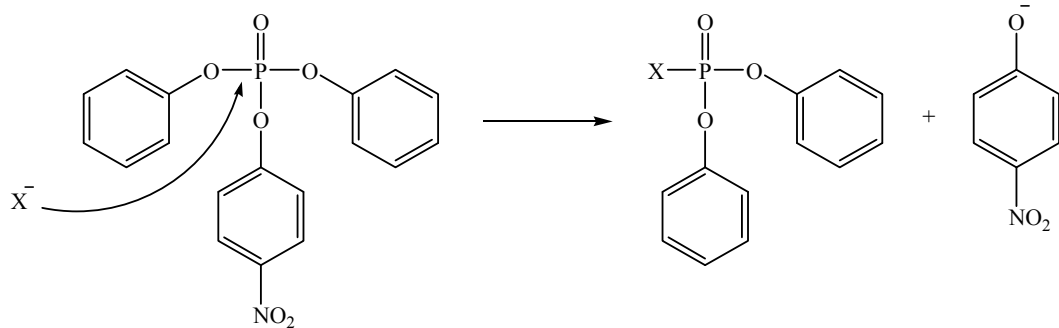


Şekil 2.2. *o*-İyodosobenzoat ve 1-oksido-1,2-benziodoksolin-3-on tautomer yapısı

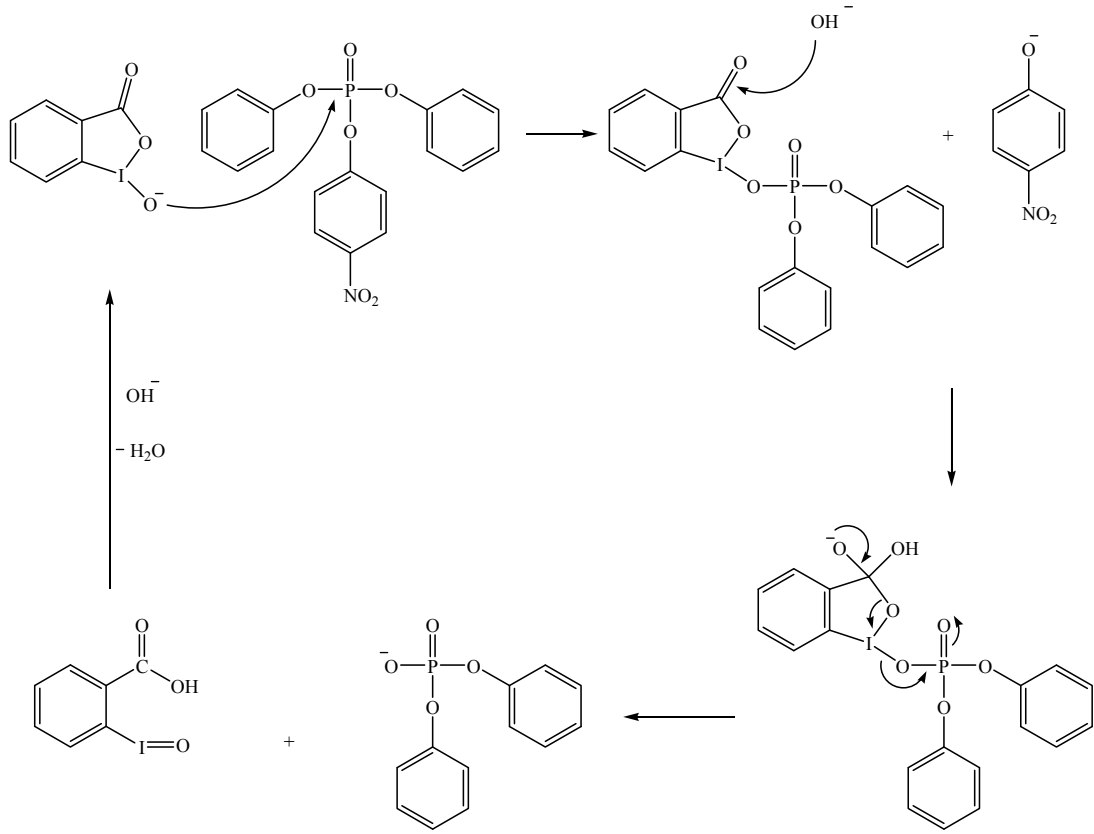
İBA'nın organofosfat ester hidrolizinde nükleofilik aktifliği keşfedildikten sonra aktivitesi, CTACl gibi yüzey aktif maddelerin oluşturduğu katyonik yapıdaki miseller içeren sulu çözeltilerin kullanımıyla daha da artırılmıştır. Bu İBA/CTACl katalitik sistemi, aktif ester ve fosfat substratları için etkili bir katalizör görevi görmekle birlikte turnover özelliği de göstermiştir (Tagaki ve ark. 1972; Kunitake ve ark. 1976; Tonellato 1976; Moss ve ark. 1977; Brown ve ark. 1980; Moss ve ark. 1984). Moss ve grubu tarafından bu katalizör sistemiyle yapılan organofosfat ester hidrolizi çalışmaları tipik olarak pH 8,0'de CTACl'nin sulu miselik çözeltisi ortamında, 0,02 M fosfat tamponu ve 0,08 M NaCl

varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu hidroliz koşulları, İBA ve çeşitli türevlerinin, paraokson (5), paration (1) ve PNPDP (13) gibi organofosfat esterlerin hidrolizinde fosforilitik aktivitelerinin araştırılmasında “standart” koşullar halini almıştır. Bu çalışmalardan Moss ve ark. (1983), PNPA ve PNPDP’nin İBA/CTACl katalitik sistemi ile bu koşullardaki hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabitlerini ($k_{gözlenen}$) katalizlenmemiş ortamlardakilere kıyasla sırasıyla 1200 ve 820 kat daha yüksek bulmuşlardır.

PNPDPP’nin misel sistemlerinde İBA (veya İBA türevleri) ile hidrolizine ilişkin literatürde 1983’ten bu yana pek çok çalışma yayınlanmıştır (Moss ve ark. 1983; Moss ve ark. 1984; Moss ve ark. 1986a; Moss ve ark. 1986b; Bunton ve ark. 1989; Hammond ve ark. 1989; Moss ve Chung 1990a; Moss ve Chung 1990b; Moss ve ark. 1996; Scrimin ve ark. 1996; Moss ve ark. 1998; Moss ve Morales-Rojas 2000). PNPDP’nin katalizlenmemiş ve İBA ile katalizlenmiş hidrolizi için önerilen reaksiyon mekanizmaları sırasıyla Şekil 2.3 ve 2.4’te verilmiştir (Mackay ve Hermansky 1981; Bunton ve ark. 1983; Mackay ve ark. 1987). Şekil 2.3’teki şemaya göre PNPDP’nin katalizlenmemiş hidroliz reaksiyonunda X^- , PNPDP’ye nükleofilik olarak saldırmakta ve hidroliz sonucunda *p*-nitrofenolat iyonu açığa çıkmaktadır. Bununla birlikte, İBA katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonda ise (Şekil 2.4), İBA’nın PNPDP yapısındaki fosfor saldırmaları ile hidroliz gerçekleşmekte ve *p*-nitrofenolat salımı olmaktadır. Oluşan İBA-fosfat ara ürününe, reaksiyon ortamından nükleofilik saldırıyla da katalizör yeniden oluşmaktadır.



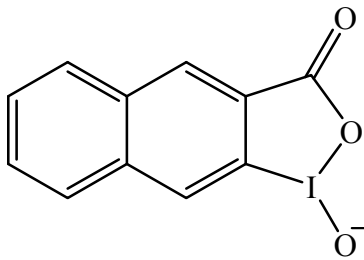
Şekil 2.3. PNPDP’nin katalizlenmemiş hidroliz reaksiyonunun mekanizması



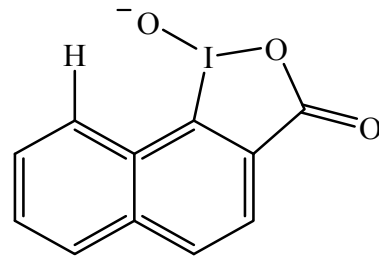
Şekil 2.4. PNPDP'nin İBA tarafından katalizlenmiş hidroliz reaksiyonunun mekanizması

Miselik ortamda İBA'nın organofosfat ester bileşiklerinin (özellikle PNPDP'nin) hidrolizinde etkinliği görüldükten sonra, miselik faza daha iyi bağlanacak ve daha iyi katalitik aktiviteye sahip iyodosokarboksilat bileşiklerinin sentezi ve bu maddelerin organofosfatların hidrolizindeki etkinlikleri üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır (Moss ve ark. 1984; Moss ve ark. 1986). Bu amaçla iyodosilnaftoatlar (**18**, **19**, **20**) (Moss ve ark. 1993b) ve iyodosilfenantroat (**21**) (Moss ve ark. 1995) gibi çeşitli İBA türevlerinin yanında iyodosilkarboksilat türevi **22** (siklik bir fosfonat) ve benziiodoksatiyol **23** (siklik bir sülfonat) sentezi gerçekleştirmiş ve halka boyutu, sübstitüent etkisi, heteroatom ve farklı konumlardaki karbonil grupları gibi, katalizör yapısındaki değişikliklerin çeşitli organofosfat esterlerinin hidrolizi üzerine etkileri incelenmiştir (Moss ve ark. 1986b; Katritzky ve ark. 1988; Moss ve ark. 1989; Moss ve Zhang 1992; Moss ve

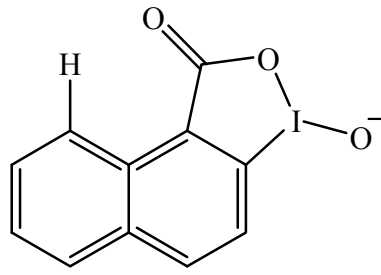
Zhang 1993; Moss ve ark. 1993b). Sentezlenen bu İBA türevlerinin PNPDP'nin miselik ortam hidrolizindeki aktiviteleri hem kendi aralarında hem de İBA'ya göre kıyaslanmıştır. Buna göre iyodosilnaftoat bileşikler olan **19** ve **20**'nin PNPDP hidrolizinde İBA'ya göre 5-6 kat daha aktif olduğu görülmüştür. Aynı yapılar İNA (**18**) ile kıyaslandığında ise, herhangi bir sterik etkileşimin olmadığı İNA ya göre sadece ~% 25 kadar daha iyi bir aktiveye sahip oldukları tespit edilmiştir. **18** ve **19** 'un İBA'ya göre oldukça yüksek katalitik aktivite göstermelerinin sebebi ise, bu yapılarda fazladan bulunan aromatik halkanın, yapıları daha da hidrofobikleştirmesi ve böylece bu yapıların reaksiyonun gerçekleştiği ortam olan katyonik miselle daha iyi bağlanabilmesi olarak verilmektedir. Buna ilaveten İPA (**21**) ise daha karmaşık bir sterik yapı ve daha yüksek bir hidrofobikliğe sahip olmasına rağmen, şaşırtıcı olarak iyodosilnaftoat **19** ve **20** ile hemen hemen aynı katalitik etkinliğe sahiptir. Burada İPA'nın nükleofilik kısmındaki (I—O⁻) sterik karmaşıklık bir dezavantaj yaratmakta ve İPA'nın PNPDP gibi bir substrata etkili olarak saldırmasını engellemektedir (Moss ve ark. 1995). Ayrıca diğer iyodosilkarboksilat türevleri olan **22** ve **23** ise benzer koşullarda İBA'dan daha düşük reaktivite göstermiş olup bu katalizörlerin aktiviteleri İBA > **22** > **23** olarak verilmiştir (Moss ve ark. 1997). Miselik ortamda PNPDP'nin hidrolizinde İBA ve türevleri ile elde edilen kinetik aktiviteler Çizelge 2.1'de karşılaştırılmıştır.



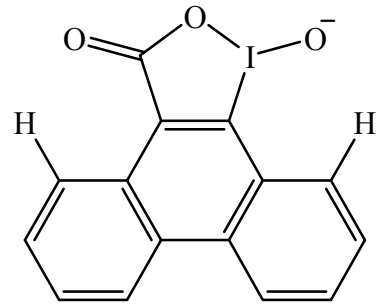
18, İNA



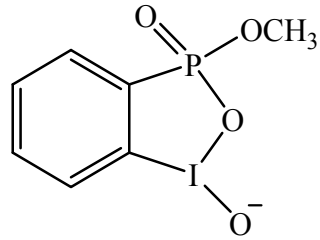
19



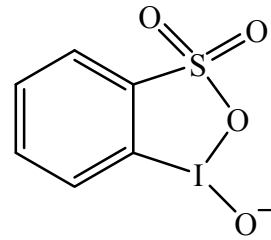
20



21, İPA

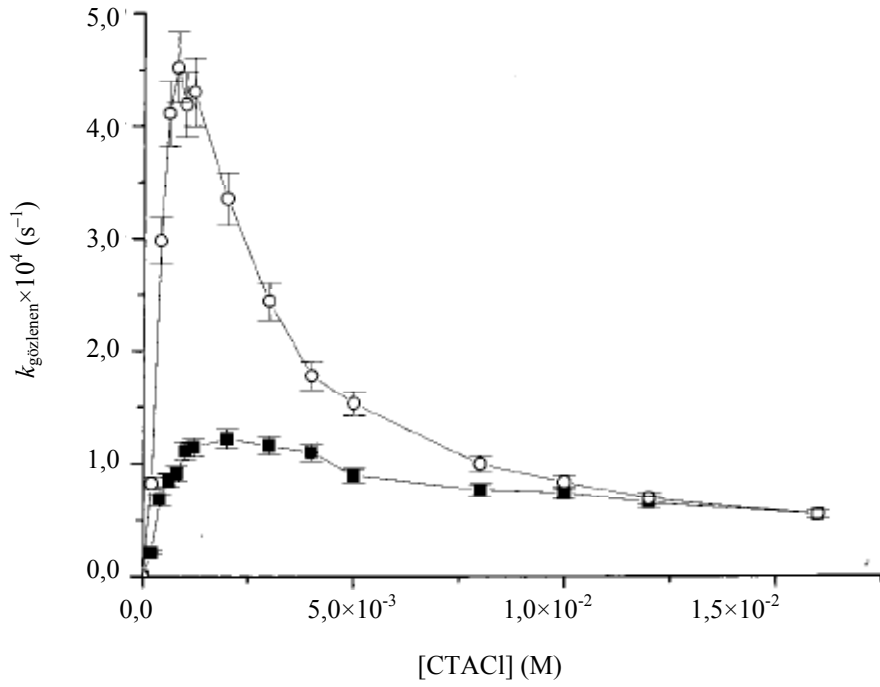


22



23

Miselik ortamdaki organofosfat ester hidrolizinde, ortamdaki nükleofilik katalizörün miselik yapıya bağlanabilme derecesinin, gözlenen katalitik aktivite üzerine etki eden önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Şekil 2.5’de parationun (1) İBA ve İNA (18) ile hidrolizi için CTACl derişimine bağlı olarak elde edilen deneysel hız sabitleri görölmektedir (Moss ve Morales-Rojas 2000). Buna göre İBA ve İNA miselik yapıya tamamen bağlandığında bu iki katalizörün hidroforbik karakterlerindeki farklılığın, gözlenen hız sabitleri üzerine çok fazla etki etmediği görölmüşür.



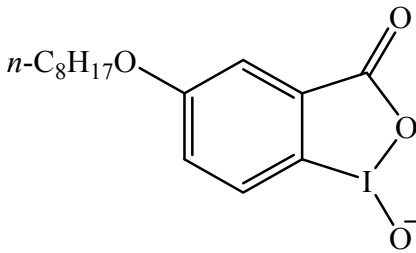
Şekil 2.5. Parationun pH 8,0'de İBA (■) ve İNA (o) ile hidrolizi için miselik CTACl derişimine bağılı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri (Moss ve Morales Rojas 2000)

Miselik faza daha iyi bağlanabilecek yapıdaki katalizör sistemlerinin geliştirilmesi amacıyla yukarıda bahsedilen çalışmalara ilaveten, birçok yeni türde iyodosil ve iyodil türevi sentezlenmiş (**24-32**) ve bu çalışmalardan elde edilen organofosfat ester hidroliz sonuçları literatürde verilmiştir. Bu yapılardan İBA'nın *p*-oktilli türevi (**24**) (Moss ve ark. 1984) ve fonksiyonelleştirilmiş yüzey aktif madde (**25**) türevi (Moss ve ark. 1986a) gibi yüksek hidrofobikliğe sahip iyodosilkarboksilatlar, PNPDP'nin CTACl ortamındaki hidrolizinde oldukça iyi katalitik aktivite göstermişlerdir (Çizelge 2.1). Bu sistemlerden **24**/CTACl miselik katalizör sistemiyle PNPDP'nin hidroliz hızının yalnız CTACl varlığındakine göre yaklaşık 1800 kat arttığı görülmüştür. Buna ilaveten diğer bir İBA türevi olan **26** ile de aynı reaksiyon için kayda değer bir aktivite elde edilmiştir. Bu durum da yine **26**'nın İBA'ya göre daha yüksek karakterde hidrofobikliğe sahip olmasıyla açıklanmıştır. Farklı elektronik ve yapısal özelliklere (halka boyutu, süstituent, heteroatom ve karbonil biriminin farklı konumlanması açısından) sahip diğer türev bileşikler olan **27-32** bileşikler de yine benzer koşullardaki

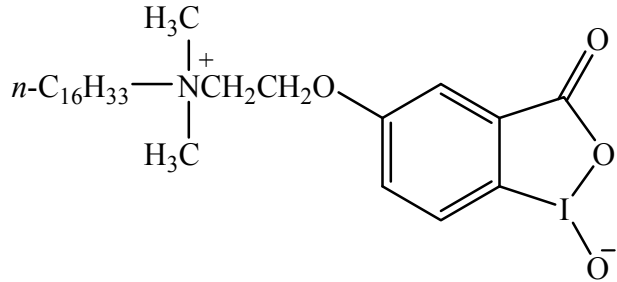
PNPDPP hidrolizi için araştırılmıştır (Moss ve ark. 1986b; Moss ve ark. 1989b). Sonuçta PNPDP'nin miselik ortam hidrolizinde bu İBA türevlerinin (27-32), aynı koşullarda İBA katalizörlüğünde elde edilen katalitik aktifliğe göre daha düşük katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür (Çizelge 2.1).

İBA ve türevlerinin organofosfat ester hidrolizinde katalitik aktifliklerinin araştırıldığı pek çok çalışma, zayıf bazik ortamdaki miselik çözelti içerisinde, çoğunlukla deprotone olmuş yapıdaki kayda değer miktarda İBA ve türevlerinin bulunduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. *o*-İyodosobenzoik asidin pK_a 'sı yaklaşık 7,20'dir. Bununla birlikte uygun yapısal modifikasyonlar ile daha düşük pK_a değerine sahip iyodosilpiridinyum türevleri (33a-c) (33c için $pK_a \sim 4,85$) sentezlenmiş ve bu reaktiflerin uygun asidik şartlar altında PNPDP'nin hidrolizi için etkili fosforilitik reaktivite sağladıkları görülmüştür (Moss ve Zhang 1993). Yine fonksiyonel yüzey aktif madde (34) ve diheksadesiltrimetilamonyum bromür ile fonksiyonelleştirilmiş İBA türevleri de aynı amaç için kullanılmıştır (Moss ve Ganguli 1989) (Çizelge 2.1).

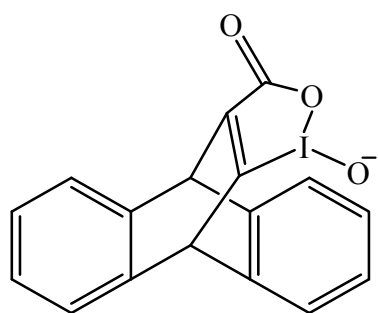
Bu çalışmaların yanı sıra Katrizky ve ark. (1988) İBA türevleri üzerine yaptıkları çalışmada, İBA'nın 5-konumuna lipofilik süstitüent ilavesinin, organofosfat ester hidrolizinde katalitik etkinliği büyük ölçüde arttırdığını ortaya koymuştur.



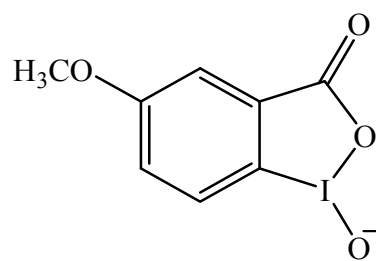
24



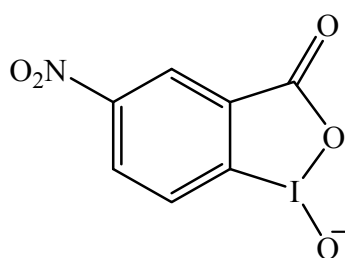
25



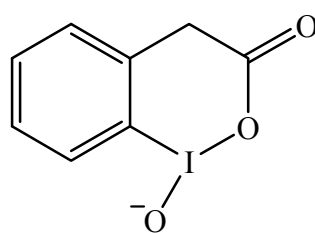
26



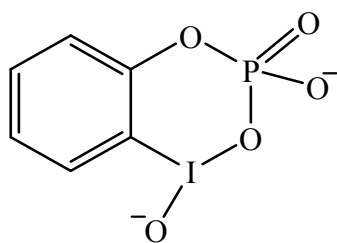
27



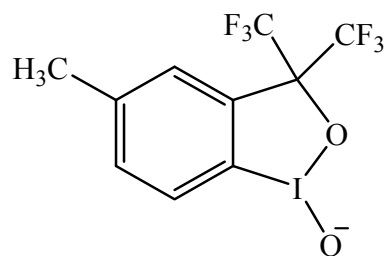
28



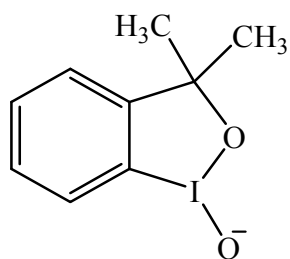
29



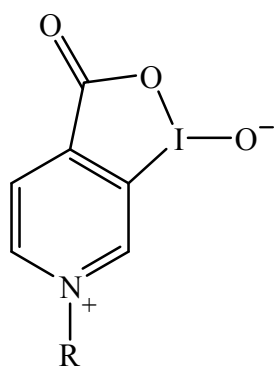
30



31



32



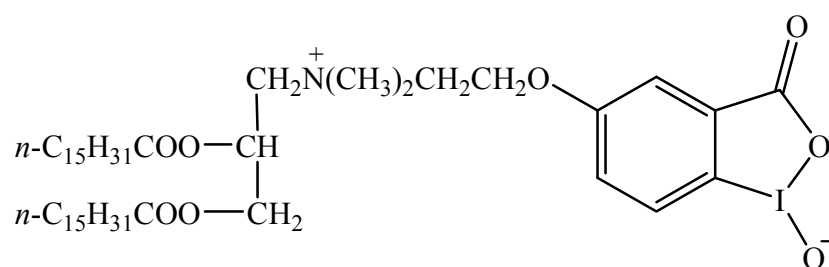
33

R

a $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$

b $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$

c $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$



34

Çizelge 2.1. PNPDP'nin İBA ve İBA türevleri ile miselik (CTACl) ortamdaki hidrolizine ait kinetik veriler ^a

Katalizör	pK _a	$k_{\text{gözlennenen}}^{\text{maks}} (\text{s}^{-1})^b$	[CTACl]×10 ³ (M) ^c	k_{kat}^d (M ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{\text{turn}}^e (\text{s}^{-1})$	Kaynak ^j
11, İBA	7,25	0,064	1,0	759	0,024	[1]
24	7,20	1,04	0,2	14400	0,90	[2]
25	6,45	1,14	0,2	28500	0,17	[3]
26	7,35	0,34	0,5	4150	0,13	[4]
18, İNA	7,10	0,26	0,5	2950	0,16	[5]
19	7,20	0,36	0,5	4190	0,23	[5]
20	7,70	0,31	0,5	4660	0,10	[5]
21, İPA	7,40	0,38	0,35	4750	0,091	[6]
22	6,80	0,0016	10,0	17		[7]
23	6,50	0,0013	1,0	13		[7]
27	7,20	0,055	1,0	635	0,038	[8]
28	6,73	0,062	0,5	648	0,035	[8]
29	7,44	0,0096	1,0	123	0,0058	[8]
30	7,40	0,0073	1,5	91	0,0042	[8]
31	7,75	0,0028	1,0	44	0,0020	[9]
32	>11	0,001 ^h	1,0			[9]
33^f	4,85	0,18 ⁱ	0,1	1770	0,05	[10]
34^g	7,20	0,014		75	0,0012	[11]

^a Standart koşullar: pH 8,0'de 0,02 M fosfat tamponu, $\mu=0,08$ (NaCl), 25 °C, [PNPDPP]=0,01 mM, [Katalizör]=0,1 mM. ^b Hesaplanan en yüksek yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{\text{gözlennenen}}^{\text{maks}}$) değeri. ^c $k_{\text{gözlennenen}}^{\text{maks}}$ değerinin elde edildiği CTACl derişimi. ^d $k_{\text{kat}} = k_{\text{gözlennenen}}^{\text{maks}} / [\text{katalizör}]$. ^e 1,0 mM CTACl varlığında 2 kat PNPDP aşırısının hidrolizine ait *turnover* hız sabiti. ^f R = *n*-C₁₆H₃₃. ^g Kinetik çalışmalar pH 8,0'de TRİS tamponunda, **34**'deki yüzey aktif madde (*n*-C₁₆H₃₃)₂N⁺Me₂, Br⁻ ile 1:2 oranında karıştırılarak yapılmıştır. ^h pH 10 fosfat tamponunda. ⁱ pH 8,0 Tris tamponunda. ^j Kaynaklar: [1] Moss ve ark. (1983), [2] Moss ve ark. (1984), [3] Moss ve ark. (1986a), [4] Moss ve Zhang (1992), [5] Moss ve ark. (1993b), [6] Moss ve ark. (1995), [9] Moss ve ark. (1989b), [7] Moss ve ark. (1997), [8]. Moss ve ark. (1986b), [10] Moss ve Zhang (1993), [11] Moss ve Ganguli (1989).

Yine bir diğer *o*-iyodosobenzoik asit türevi olan iyodoksibenzoat (İBX) ise, CTACl miselik ortamında gerçekleştirilen PNPDP hidrolizinde *o*-iyodosobenzoatlara göre çok daha düşük katalitik etkinlik göstermiştir. İBX yapısındaki iyot atomu, İBA'ya göre daha fazla oksitlenmiştir. Bu değişimle

yapının elektronegatifliği artarken nükleofilik özelliği azalmıştır. Bununla birlikte *o*-iyodoksibenzoik asit (pK_a 7,4), pH 8,0 iken miselik ortamda *o*-iyodosobenzoik aside (pK_a 7,2) göre daha az iyonlaşmaktadır. Dolayısıyla bu durum *o*-iyodoksibenzoik asidin, PNPDP 'nin miselik ortamdaki hidrolizinde daha düşük katalitik aktivite göstermesine yol açmaktadır.

Literatürde model organofosfat ester bileşiklerinden biri olarak kabul edilen paraoksonun (PO), farklı misel ortamlarında İBA (veya İBA türevi) ile hidrolizine ilişkin ise sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Moss ve ark. 1986a; Hammond ve ark. 1989; Moss ve Morales-Rojas 2000; Moss ve ark. 2001). Hammond ve ark. (1989) ve Moss ve ark. (2001), hafif bazık koşullarda hegzadesiltrimetilamonyum klorür (CTACl) misellerini içeren sulu ortamda aşırı miktarda (10 katı kadar) İBA ile paraokson hidrolizini gerçekleştirmişlerdir. Buradaki yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ($k_{gözlenen}$) tampon tipi, CTACl, İBA ve PO derişimine bağlı olarak $5,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ile $3,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ arasında elde edilmiştir. Yine miselik ortamda PO hidrolizi için, hegzadesiltrimetilamonyum iyodosobezoat (CTAİBA) (Moss ve ark. 2001) ve 5-(*N*-(*n*-hegzadesil)-*N,N*-dimetil-*N*-( -etiloksi)amonyum)-2-iyodosobenzoat (Moss ve ark. 1986a) miselik sistemleri kullanılmış ve bunların oldukça iyi katalitik etkinlik gösterdiği rapor edilmiştir. Bu hidroliz reaksiyonu için elde edilen $k_{gözlenen}$ değerleri ise sırasıyla $1,40 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ve $3,46 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak belirtilmiştir. PO'nun İBA ve türevi **25** ile miselik (CTACl) ortamdaki hidrolizine ait bazı kinetik veriler  izelge 2.2'de verilmiştir.

Literatürde sıklıkla çalışılan PNPDP  ve PO gibi organofosfat esterlerinin yanı sıra PNPA gibi bazı esterlerin hidrolizi için de, farklı ortamlardaki miselik/İBA sistemleri kullanılmıştır (Tagaki ve ark. 1972; Kunitake ve ark. 1976; Tonellato 1976; Brown ve ark. 1980).

Çizelge 2.2. PO'nun İBA ve türevi ile miselik (CTACl) ortamdaki hidrolizine ait kinetik veriler

Katalitik sistem	[Katalizör] $\times 10^4$ M	[PO] $\times 10^5$ M	[CTACl] $\times 10^2$ M	pH	Tampon	Elektrolit	$k_{\text{gözlener}} (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{bağl}} (k_{\text{gözlener}}/k_0)$	Kaynak ^b
CTACl	—	1,0	0,5	8,0	0,01 M Tris	—	$7,94 \times 10^{-8} (k_0)^a$	1,0	[1]
İBA/CTACl	1,0	6,5	1,0	7,5	0,1 M fosfat	—	$5,9 \times 10^{-5}$	740	[2]
25 /CTACl		6,5	1,0	7,5	0,1 M fosfat	—	$5,0 \times 10^{-5}$	630	[2]
İBA/CTACl	1,0	1,0	0,5	8,0	0,01 M fosfat	0,01 M KCl	$1,7 \times 10^{-4}$	2100	[3]
İBA/CTACl	1,0	1,0	0,5	8,0	0,02 M fosfat	0,01 M KCl	$1,35 \times 10^{-4}$	1700	[4]
25 /CTACl		1,0	0,2	8,0	0,01 M Tris	0,01 M KCl	$3,46 \times 10^{-3}$	44000	[1]
İBA/CTACl	500	500	5,0	8,0	0,1 M Tris	—	$3,8 \times 10^{-3}$	48000	[3]
CTACl	—	6,5	1,0	7,5	0,1 M fosfat		$4,53 \times 10^{-3}$	5,7	[2]

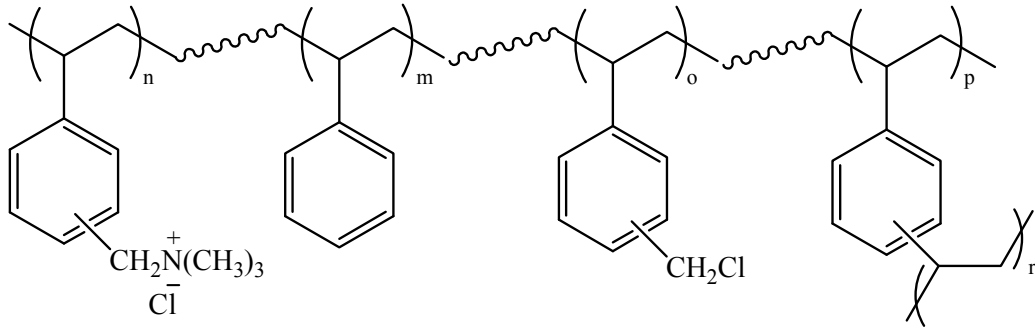
^a $5,0 \times 10^{-3}$ M CTACl ve katalizörsüz ortamda yalancı-birinci-derece hız sabiti ($k_{\text{gözlener}}$)

^b Kaynaklar: [1] Moss ve ark. (1986a), [2] Hammond ve ark. (1989), [3] Moss ve Morales-Rojas (2000), [4] Moss ve ark. (1996)

2.2.2. Katyonik lateksler varlığında İBA ile organofosfat ester hidrolizi

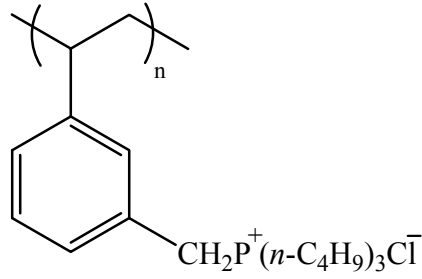
Lateks yapısındaki polimerlere bağlanmış İBA'nın organofosfat hidrolizinde katalitik etkinlikleri Ford ve çalışma grubu tarafından detaylı bir şekilde araştırılmıştır (Ford ve Yu 1991; Ford ve Yu 1993; Lee ve Ford 1994; Ford ve ark. 1995; Ford 1997; Ford 2001). Bu çalışmalarda reaksiyon hızları üzerine lateks varlığının etkisini araştırmak üzere birçok türde lateks sentezi gerçekleştirilmiş ve bu lateksler farklı yapıdaki substratların hidrolizi çalışmalarında kullanılmıştır. Aşağıda bu alanda yapılan çalışmalara kısaca değinilmiştir.

Ford ve arkadaşları öncelikle yapılarında (stirilmetil)trimetilamonyum klorür yinelenen birimlerine sahip, çapraz bağlı polistiren (PS) latekslerinin sentezi ve bunların İBA desteği olarak kullanılması üzerine yoğunlaşmışlardır. Bu amaçla mol yüzdesi olarak % 1 ile 60 arasında iyonik gruplara sahip bir seri katyonik lateks (35) hazırlanmıştır (Ford ve Yu 1991). Elde edilen bu anyon değişim lateksleri PNPDP hidrolizinde İBA desteği olarak kullanıldıklarında İBA'nın miselli (CTACl) ortamda gözlenen aktivitesiyle kıyaslanabilir aktiviteler elde edilmiştir. Örneğin, 0,32 mg/mL CTACl içeren ortamda PNPDP'nin İBA ile katalizlenmiş hidrolizinde ikinci-dereceden hız sabiti k_{kat} için en yüksek değer $645 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenirken (Moss ve ark. 1984), benzer koşullarda mililitresinde 0,20 mg % 16,9 ve 34,1 kuaterner amonyum grubu içeren latekslerin bulunduğu ortamlarda bu değer sırayla 1510 ve $1350 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Ford ve Yu 1991). Ayrıca burada elde edilen k_{kat} değeri, lateksin % mol olarak içerdiği kuaterner amonyum yüzdesi ile ters orantılı olarak değişmiş ve bu çalışmada en yüksek katalitik aktivite, mol olarak % 16,9 kuaterner amonyum grubu içeren lateks ile elde edilmiştir. Lateksiz ortamda ise PNPDP'nin İBA ile hidrolizi çok yavaş gerçekleşmiş ve k_{kat} değeri $7,16 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Lateks partikülleri ile PNPDP'nin hidrolizinde elde edilen bu hız artışı, sulu ortamda gerçekleştirilen bu reaksiyonda hem PNPDP'nin hem de İBA'nın hidrofobikliklerinden dolayı sulu faz yerine hidrofobik karakterdeki partikülleri tercih etmeleri ve burada yüksek derişimde bulunmalarıyla ilişkilendirilmiştir (Ford ve Yu 1991).



35

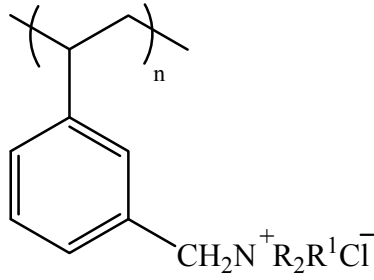
Ford ve Yu (1993), sentezledikleri başka katyonik PS lateksleri ve polielektrolitleri de *p*-nitrofenil difenil fosfatın hidrolizinde İBA desteği olarak kullanmışlardır. Buradaki PS lateksleri, bir önceki çalışmada sentezlenen latekslere benzer yapıda olup, % 1 oranında çapraz bağ ve kuaterner amonyum kısımlarında farklı oranlarda trimetilamin içermektedir. Polielektrolitler ise, kuaterner amonyum kısımlarında ya latekslere benzer olarak (stirilmetil)trimetilamonyum klorür ya da farklı olarak (stirilmetil)tri-*n*-bütilfosfonyum (**36**) klorür birimlerine sahiptir. Bu katyonik lateksler ve polielektrolitler varlığında, PNPDP'nin hidroliz kinetiği üzerine tampon çözelti türü, elektrolit etkisi ve lateks miktarı etkisi gibi birçok reaksiyon parametresi incelenmiştir. PNPDP'nin hidroliz hızı bu sistemler varlığında büyük ölçüde artarak, polimer ve İBA olmaksızın gerçekleştirilen ortamdakine kıyasla $3,6 \times 10^4$ kat daha büyük olmuştur. Ayrıca çalışılan bu sistemler içerisinde en yüksek k_{kat} değeri, en lipofilik karaktere sahip polielektrolit yapıdaki poli[(stirilmetil)tri-*n*-bütilfosfonyum] ile elde edilmiştir. Ortama elektrolit (NaCl) ilavesi gerek lateks gerekse polielektrolit ortamında gerçekleştirilen reaksiyon hızlarını önemli derecede azaltmıştır. Buna ilaveten, lateksli ortamdaki reaksiyon hızları, kolloidal partiküllerdeki iyon değişim kısımlarının sayısal olarak artmasıyla artmaktadır.



36

Yine bu alanda organofosfat ester hidrolizi için Lee ve Ford (1994) tarafından, monodispers yapıda poli(vinilbenzilklorür) lateksleri sentezlenmiş ve bu latekslerin klorobenzil kısımlarının çeşitli trialkilaminlerle kuaternize edilmesi sonucu bir seri anyon değişim lateksi hazırlanmıştır (**37a-g**).

Bu katyonik latekslerin de, PNPDP gibi organofosfat esterlerin İBA ile hidroliz hızını büyük ölçüde arttırdığı görülmüştür. Bu çalışmada yinelenen birimi % 24 mol oranında (stirilmetil)tribütillamonyum klorür içeren 0,10 mg/mL lateks partikülleri (TBAQ24) varlığında PNPDP'nin hidrolizinin yarılanma ömrü, İBA derişimi $4,0 \times 10^{-5}$ M iken, pH 9,1 ve 25 °C'de 3 s olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, ikinci-dereceden hız sabitinin (k_{kat}), lateks olmayan ortamdaki değere göre 6300 kat arttığı ve kuaterner amonyum iyonunun içerdiği alkil grubun büyüklüğü yani hidrofobikliği arttıkça (trimetil < trietil < tripropil < tribütül) arttığı görülmüştür. Buna karşılık, kuaterner amonyum kısımlarında metil grubu bulunan (stirilmetil)trimetilamonyum klorür (TMAQ) latekslerinin kuaternizasyon mol %'sinin artmasıyla k_{kat} değeri azalmıştır. Örneğin pH 9,0'da miliresinde 0,2 mg lateks bulunan reaksiyon ortamında TMAQ14, TMAQ39 ve TMAQ60 için bulunan k_{kat} değerleri sırayla 1410, 1200 ve 370 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak verilmiştir. Lateks kodlarında verilen 14, 39 ve 60 bu latekslerin kuaternizasyon derecesini belirtmektedir.



37

R

- | | |
|----------|--|
| a | TMAQ60 , R=R ¹ = CH ₃ |
| b | TMAQ39 , R=R ¹ = CH ₃ |
| c | TMAQ14 , R=R ¹ = CH ₃ |
| d | TEAQ32 , R=R ¹ = CH ₂ CH ₃ |
| e | TPAQ13 , R=R ¹ = CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| f | TBAQ24 , R=R ¹ = CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| g | HEDMAQ25 , R= CH ₃ , R ¹ = CH ₂ CH ₂ OH |

Ford (1997) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, o güne kadar bu alanda yapılmış çalışmalar kısaca derlenmiş ve yüzeyleri % 60'a kadar (stirilmetil)trimetil amonyum iyonları içeren bir seri lateksin organofosfat ester hidrolizindeki etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Sonuçta, nükleofilik *o*-iyodosobenzoat (İBA) ile katalizlenmiş bir organofosfat esterin hidrolizinde çekirdeğinde daha fazla lipofilik iyon değişim kısımlarına sahip olan latekslerin, yalnızca yüzeyinde bir yüke sahip latekslere kıyasla daha etkin oldukları görülmüştür. Bu çalışmayı takiben yine Ford (2001) tarafından, sulu ortamda kolloidal polimerler varlığında kataliz üzerine diğer bir derleme çalışması da yine literatüre kazandırılmıştır.

Erdem ve Türk (2008) ise, kuaterner amonyum iyonlarında farklı alkil (metil, *n*-oktil ve *n*-hekzadesil) gruplarına sahip poli[(stirilmetil)alkildimetilamonyum klorür] latekslerini sentezlemiş ve bu lateksleri PNPDP hidrolizinde İBA desteği olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada katyonik lateksin cinsi, miktarı, pH ve İBA derişimi gibi birçok parametrenin PNPDP hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabiti $k_{gözlenen}$ üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçta lateksin kuaterner amonyum iyonlarında bulunan alkil zincirinin uzunluğu arttıkça, katalitik aktivitenin de arttığı görülmüştür. Bu sistemde en aktif İBA/lateks katalizörü ile pH 9,0'da PNPDP'nin hidrolizi için elde edilen $k_{gözlenen}$ ve k_{kat} değerleri sırasıyla $3,28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ve $652 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak verilmiştir. Literatürde PNPDP hidrolizinde polimerik sistemlerle elde edilen çeşitli kinetik veriler Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Kolloidal polimerlere dayalı bu katalitik sistemlerin yanı sıra literatürde dendrimerik yapıdaki polimerler de yine İBA desteği olarak kullanılmış ve bu katalitik sistemle de PNPDP'nin hidroliz kinetiği incelenmiştir (Lee ve ark. 1994). Dendrimerler, merkezde bir noktadan başlayan ve her monomerde dallanma yapan yüksek derecede dallanmaya sahip üç boyutlu makromoleküller yapılarıdır. Çok iyi kontrol edilmiş küresel mimarideki bu makromoleküler yapının dallarının uç kısmında ya bir fonksiyonel grup ya da uzun bir zincir yer almaktadır (Hawker ve Frechet 1992). Lee ve arkadaşları (1994)'nin çalışmasında, yüzeyinde 36 adet kuaterner amonyum grubuna sahip dendrimerik bir yapı katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Ancak bu dendrimer/İBA katalitik sistemiyle, PNPDP'nin hidroliz hızı kayda değer biçimde artmamış ve k_{kat} $0,60 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

İBA içerikli bu kolloidal sistemlere ilaveten Seabolt ve Ford (2003), İBA içermeyen lateks ortamlarında da organofosfat ester hidrolizi gerçekleştirmiştir. Bu amaçla paraokson hidrolizinde reaksiyon ortamı olarak stirilmetil(trimetil)amonyum klorür birimlerine sahip çapraz-bağlı poli(2-etilhekzil metakrilat) lateks dispersiyonlarını kullanmışlardır. İBA ya da başka herhangi bir nükleofilin bulunmadığı bu reaksiyon 0,1 M NaOH ortamında gerçekleştirilmiştir. Sonuçta paraokson hidrolizi için lateks varlığında elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) değerinin, lateks yokken elde edilen değere göre altı kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu sistem ile elde edilen en yüksek k_{kat} değeri ise $4,20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.3. PNPDP'nin İBA ve türevi ile çeşitli polimerik sistemleri içeren ortamlardaki hidrolizine ait kinetik veriler

Polimerik sistem	[N ⁺] veya [P ⁺], mM	[İBA]×10 ⁴ M	[PNPDPP]×10 ⁵ M	Ortam	<i>t</i> _{1/2} (s)	<i>k</i> _{kat} ^{maks} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Kaynak ^a
Lateks: Q25 (0,40 mg/mL)	0,548	0,40	1,0	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	9,5	1722	[1]
Lateks: Q50 (0,20 mg/mL)	0,484	0,50	1,0	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	10,7	1350	[1]
Lateks: Q50 (0,20 mg/mL)	0,484	0,40	1,0	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0, 0,10 M NaCl	519	—	[1]
Lateks: TBAQ24 (0,10 mg/mL)	0,160	0,40	1,99	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	3,0	4300	[2]
Lateks: TEAQ32 (0,10 mg/mL)	0,213	—	1,99	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	—	2120	[2]
Lateks: HEDMAQ25 (0,10 mg/mL)	0,166	—	1,99	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	—	1480	[2]
Polielektrolit: PE44P (0,40 mg/mL)	0,824	0,40	1,0	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	8,4	2050	[1]
Polielektrolit: PE50N (0,40 mg/mL)	1,076	—	1,0	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	—	848	[1]
Polielektrolit: PE75N (0,40 mg/mL)	1,384	—	1,0	5,0×10 ⁻³ M TAPS, pH 8,0	—	185	[1]
İyon değişim reçinesi+surfaktant (3,33 mg İRA-35 + 0,43 mg/mL CTACl)	—	30,7 ^b	3,3	2,0×10 ⁻² M TAPS, pH 8,0, μ=0,08 M (KCl)	9,7	23	[3]

^a Kaynaklar: [1] Ford ve Yu (1993), [2] Lee ve Ford (1994), [3] Moss ve Chung (1990a)

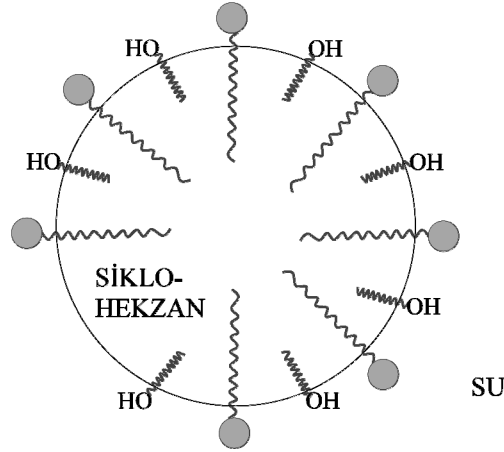
^b Anyon değişim reçinesine kovalent bağlı İBA türevi

2.3. İBA İçerikli Diğer Katalitik Sistemler

2.3.1. Mikroemülsiyon ortamında İBA ile organofosfat ester hidrolizi

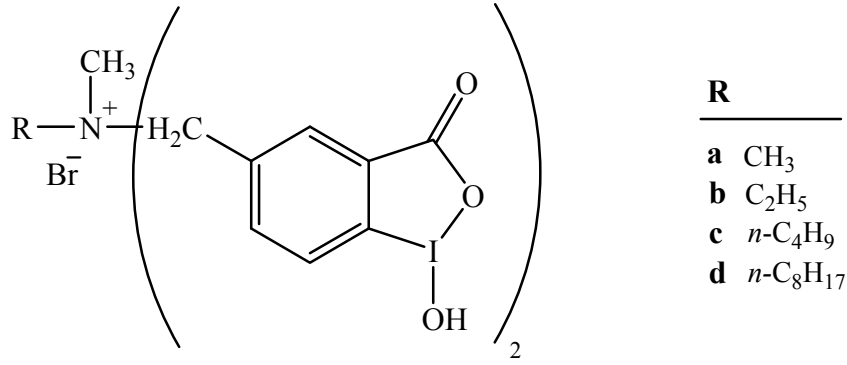
Organofosfat ester bileşikleri için hidroliz ortamı olarak mikroemülsiyon sistemleri de araştırılmıştır. Bu ortamlarda organofosfat esterlerin çözünürlükleri ile birlikte hidroliz hızları da artmaktadır.

Mikroemülsiyonlar, su ve polar olmayan çözücülerin amfifilik moleküller tarafından stabilize edilmiş kararlı kolloidal dispersiyonlarıdır. Bunlar genellikle izotropik ve optik olarak saydam olan, su içinde yağ (oil in water, O/W) veya yağ içinde su (water in oil, W/O) içeren sistemlerdir (Kahlweit ve ark. 1990). Buradaki “yağ” bir hidrokarbon bileşiğini temsil etmektedir. Su içinde yağ mikroemülsiyon (O/W) sistemi, bir hidrokarbon bileşiği, bir yüzey aktif madde (surfaktant) ve genellikle düşük moleküler ağırlıklı bir alkolün (kosurfaktant olarak) spesifik oranlarda karıştırılmasıyla sulu ortamda kendiliğinden oluşmaktadır. Bu mikroemülsiyonlarda yağ damlacıkları, dış kısımları yüzey aktif madde iyonları ve kosurfaktant tarafından oluşturulan 20-30 Å kalınlığındaki bir tabaka ile kaplanmış 60-600 Å çapındaki kararlı damlacıklardır (Şekil 2.6). Lipofilik özellikli substratlar, su içinde yağ (O/W) mikroemülsiyon sistemindeki yağ damlacıkları içerisinde çözünmekte ve bu substratların polar ya da iyonik substratlarla reaksiyonu yağ damlacıklarının arayüzünde gerçekleşmektedir. Mikroemülsiyon sistemindeki katalitik aktivite birçok yönden misel içeren sistemlerdekine benzerlik göstermektedir (Tanford 1980). Organik substrat moleküllerinin mikroemülsiyonlar içindeki çözünürlüğü, yalnız miselli ortamdaki çözünürlüğe göre daha fazla olmasına karşın mikroemülsiyonlu sistemler ile benzer yapıdaki misellere göre daha düşük reaksiyon hızları elde edilmektedir. Çünkü O/W mikroemülsiyon sistemlerinde, hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği yer olan iki faz arasındaki arayüz hacmi (tabakası), miselli ortamdaki arayüz hacminden daha küçüktür.



Şekil 2.6. Su içinde yağ (O/W) mikroemülsiyon sisteminin şematik olarak gösterimi. (Yağ/su ara yüzeyinde, surfaktant maddenin hidrofilik baş grupları ile kosurfaktant yapısındaki hidroksil grupları suya doğru yönelmiştir) (Menger ve Elrington 1990)

Moss ve ark. (1993a) PNPDP'nin hidrolizinde, R grupları farklı alkil gruplarıyla süstitüe edilmiş *N*-alkil-*N*-metil-*N,N*-bis(3-karboksi-4-iyodoso)benzilamonyum bromür (**38a-d**) İBA türevlerini hem miselik hem de mikroemülsiyon ortamlarda kullanmışlar ve elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Miselik ortam olarak, pH 8,0 ve 25 °C'de CTACl kullanılmış ve bu ortamda PNPDP hidrolizi için ikinci-dereceden hız sabitleri 31 ile 531 M⁻¹s⁻¹ arasında değişmiştir. Buna karşılık CTAB, *N*-metilpirolidon, toluen ve pH'ı 9,3-9,4 civarındaki sulu borat tampon çözeltisinin belli oranda karıştırılmasıyla hazırlanan mikroemülsiyon sistemiyle ise PNPDP hidrolizi için elde edilen en yüksek ikinci-dereceden hız sabiti değeri 21 M⁻¹s⁻¹ olarak belirlenmiştir.

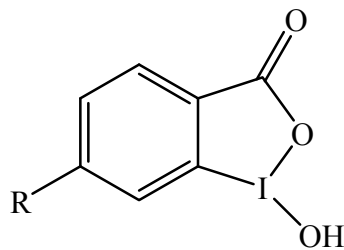


38

Mackay ve ark. (1987), CTAB ve 1-bütanol ile stabilize edilmiş su içinde yağ mikroemülsiyon sistemi varlığında İBA ile PNPDP' nin hidrolizini araştırmıştır. Bu İBA/CTAB/mikroemülsiyon sistemi PNPDP hidroliz hızında belli bir artış sağlamıştır. Bununla birlikte CTAB mikroemülsiyonları varlığında katalizlenmiş reaksiyon, yalnızca suda gerçekleşene göre iki kat hızlanmıştır. Yine bu mikroemülsiyon sisteminde İBA gerçek bir katalizör olarak davranmış ve katalitik davranışında herhangi bir aktivite kaybı olmaksızın ortalama 25 kez katalitik döngü (*turnover*) gerçekleştirmiştir.

Burnside ve ark. (1988a) ise PNPDP' nin, İBA ve 4 türevi ile hidrolizi için 3 farklı CTACl/ko-surfaktant (1-bütanol, *N,N*-dibütilformamid ve Adojen 464) mikroemülsiyon sistemlerini incelemiştir. Sonuç olarak elde edilen k_{kat} değerlerinin çoğu $1-10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ arasında değiştiği görülmüştür.

Bu çalışmalara ilaveten Panetta ve ark. (1990) tarafından da, farklı alkil sübstitüentlere sahip 4-alkil-2-iyodosobenzoik asitler (**39a-f**) sentezlenmiş ve bu İBA türevlerinin, mikroemülsiyon ortamındaki PNPDP hidrolizindeki katalitik etkinliklerine bakılmıştır. Sonuçta, daha küçük alkil gruplarıyla sübstitüe edilmiş İBA türevlerinin (**39b** ve **c**), hem sübstitüe edilmemiş (alkillenmemiş) (**39a**) hem de daha büyük alkillerle sübstitüe edilmiş İBA'lara göre daha iyi katalitik etkinlik sağladıkları görülmüştür.



R

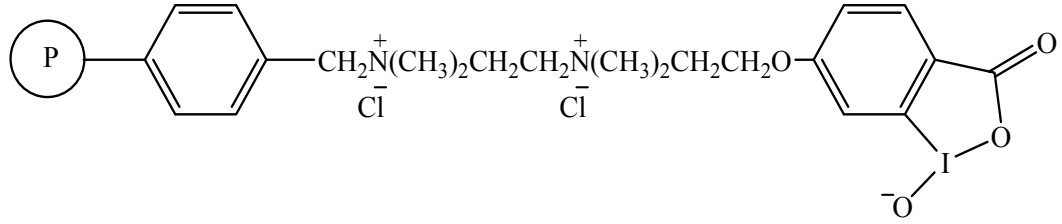
- | | |
|----------|--|
| a | H |
| b | CH ₃ |
| c | C ₂ H ₅ |
| d | <i>n</i> -C ₃ H ₇ |
| e | <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ |
| f | <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ |

39

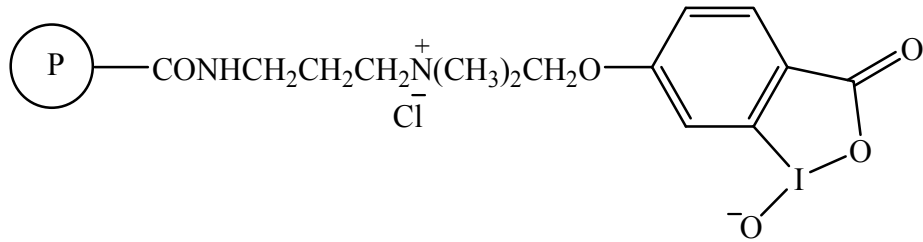
Sonuç olarak suda düşük çözünürlüğe sahip organofosfat esterleri çoğunlukla mikroemülsiyon sisteminde hidrokarbondan oluşan damlacıkların içinde yer alırken, İBA gibi anyonik karakteri de olan nükleofiller, büyük oranda sulu faz ile katyonik yüzey aktif maddenin polar baş grupları arasındaki arayüzde yer alırlar. İBA ve PNPDP'nin mikroemülsiyon ortamında çözünürlüklerinin farklı olmasından dolayı karşılaşma olasılıkları azaldığından, hidroliz hız sabitleri de genelde düşüktür.

2.3.2. Heterojen desteklere bağlanmış İBA ile organofosfat ester hidrolizi

Sinir ajanları ve insektisitler gibi toksik fosfatlara karşı etkili heterojen dekontaminasyon ajanları sağlamak amacıyla, Moss ve arkadaşları iyodosobenzoat ve çeşitli türev bileşiklerini, farklı yapılarda katı desteklere bağlayarak veya immobilize ederek sıvı dekontaminasyon sistemlere alternatif sistemler oluşturmaya çalışmışlardır (Moss ve ark. 1988; Moss ve ark. 1989a). Katı dekontaminasyon sistemlerinin kolay hazırlanabilmesi, hızlı ve etkili olması ve özellikle sulu ortamda gerçekleştirilen süreçlerde geri kazanılabilir olması gibi avantajları olabilmektedir. Bu amaçla öncelikle polistiren (**40**) ve poliakrilat (**41**) gibi polimerik yapılarla fonksiyonelleştirilmiş İBA katalizörleri hazırlanmıştır.



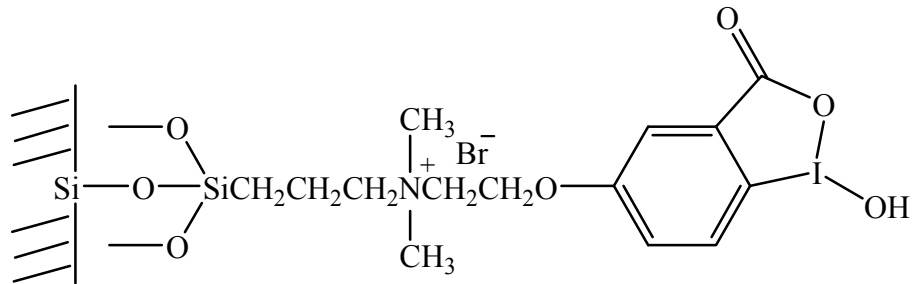
40



41

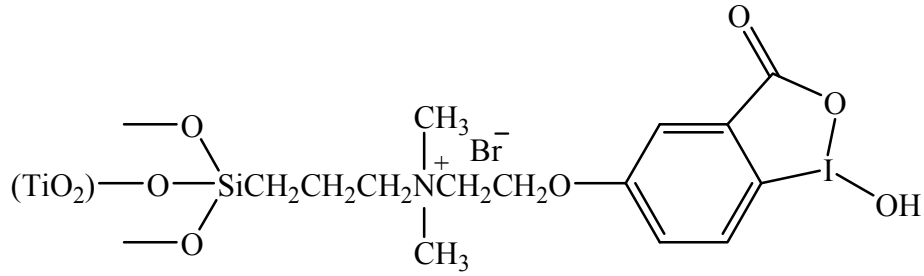
Bu polimerik katalizörler, model organofosfat ester bileşiği PNPDP ve bir sinir ajanı olan soman (Moss ve ark. 1988) hidrolizi için denenmiş ve belirli bir katalitik etkinlik gözlenmiştir. Fakat bu polimerik katalizörler, hazırlanmalarının pratik olmaması ve fosfat ester dekontaminasyonu için gereken sulu ortam ile yeteri kadar uyum sağlamaması gibi bazı dezavantajlar göstermiştir.

Aynı çalışma grubu bunun üzerine, polar yapıda ve ıslanabilir özelliğe sahip silika yüzeylerinin, immobilize edilmiş iyodosobenzoat için daha iyi katalitik aktivite sağlayacağı düşüncesiyle, silika-bağlı iyodosobenzoat türevlerini (42) hazırlamıştır (Moss ve ark. 1989a).

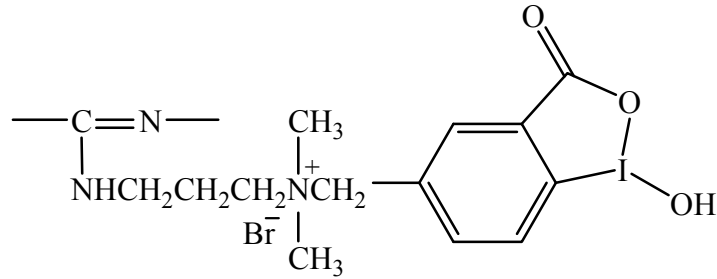


42

Bunların yanı sıra, İBA ve türevleri için diğer katı destekler olarak, birçok boya için önemli bir bileşen olan titanyum dioksit ve sentetik kumaşlar için temel bir madde olan naylon kullanılmıştır. Titanyum dioksit (**43**) ve naylon (**44**) ile desteklenmiş iyodosobenzoat bileşikleri, miselik ortamda PNPDP hidrolizi için denenmiş ve bunların silika-bağlı türevler kadar iyi katalitik aktifliğe sahip oldukları görülmüştür. Titanyum ya da naylona immobilize edilmiş bu tür bileşiklerin, birçok toksik fosfat ve fosfonatlara karşı, kendi kendini dekontamine eden koruyucu sistemler olarak da kullanılabilecekleri düşünülmüştür.



43



44

Bu çalışmalara ilaveten Bromberg ve ark. (2008), yüzeylerinde hidroksil ve amino grubu bulunan polimerleri *o*-iyodoksibenzoik asit (İBX) ile modifiye ederek yeni tipte katalizörler elde etmiştir. İBX ile modifiye edilmiş poli(vinil

alkol) ve mikro kristal yapıdaki selüloz, sinir ajanı olarak bilinen sarin ve somana benzer yapıdaki diizopropil florofosfat (DFP) hidrolizi için kullanılmıştır. pH 7,4'te gerçekleştirilen deneylerde ikinci-dereceden hız sabitleri sırayla $4,6 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $2,7 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bu çalışmaların yanı sıra Ramaseshan ve ark. (2006), paraokson hidrolizi için İBA ve β -siklodekstrin kullanarak sentezledikleri katalizörü, bir nanofiber membran yapısına yerleştirmişlerdir. İBA ile fonksiyonelleştirilmiş bu nanofiber katalizör sistemiyle paraoksonun hidroliz hızı, koruyucu giysilerde kullanılan geleneksel aktif karbon sistemine göre 11,5 kat artmıştır.

2.4. Organofosfat Ester Hidrolizinde Diğer Katalizörler

Organofosfat esterlerin toksik özelliklerini yok etmeye yönelik, özellikle miselik, mikroemülsiyon ve iyon değişim latekslerini içeren ortamlarda İBA'nın katalizör olarak kullanıldığı pek çok çalışma Kısım 2.2 ve 2.3'de anlatılmıştır. Bunlara ek olarak literatürde, yine benzer sistemleri içeren ortamlarda İBA yerine Fe_3O_4 gibi bileşikler, bazı metal kompleksleri ve hidroksamat iyonu gibi farklı yapıdaki katalizörlerin kullanıldığı çalışmalara da rastlamak mümkündür (Tafesse 1997; Bromberg ve Hatton 2007; Shrivastava ve Ghosh 2008; Bromberg ve ark. 2009; Tafesse ve Eguzozie 2009). Bu çalışmaların yanı sıra, bahsedilen bu kolloidal sistemleri içermeyen ortamlarda oksianyon gibi bazı nükleofilik katalizörler de organofosfat ester hidrolizi için kullanılmıştır (Asaad ve Kirby 2002).

Organofosfat ester hidrolizinde, iyodosobenzoik asite dayalı etkili katalizörlerin yanı sıra geçiş-metal bileşikleri ve metallomiseller de yine alternatif katalizör sistemleri olarak kullanılmaktadır (Jones ve ark. 1984; Connolly ve ark. 1994; Sadler ve ark. 1995; Young ve Chin 1995; Takasaki ve Chin 1995; Koioke ve Kimura 1991; Morrow ve Trogler 1989; Hay ve Govan 1990; Kady ve ark. 1995). Bu amaçla çalışılan kompleks bileşikleri arasında, sulu ortamda miselik agregat oluşturan ve özellikle lipofilik triesterlerin sulu ortam hidrolizinde etkili hidroliz sağlayan amfifilik (metalloamfifiller) karaktere sahip metallomisel sistemleri yoğun olarak çalışılmıştır (Gellman ve ark. 1986; Weijnen ve ark. 1991;

Scrimin ve ark. 1996; Jiang ve ark. 2004; Jiang ve ark. 2005; Jiang ve ark. 2006; Griffiths ve ark. 2008). Ayrıca Menger ve ark. (1987) tarafından geliştirilmiş *N-n*-tetradesil-*N,N',N'*-trimetiletilendiaminin (TMED C14) bakır (II) kompleksini içeren yapı, etkili metallomisel sistemleri arasında yer almaktadır.

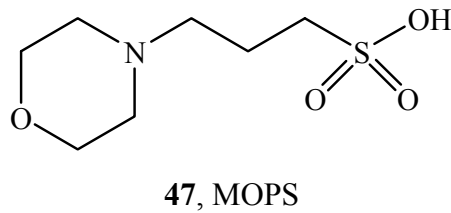
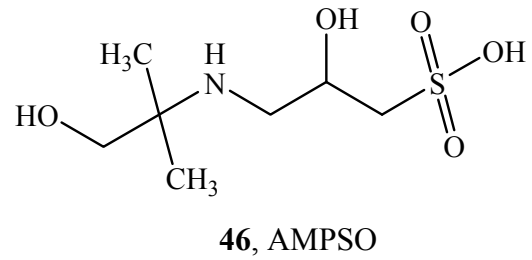
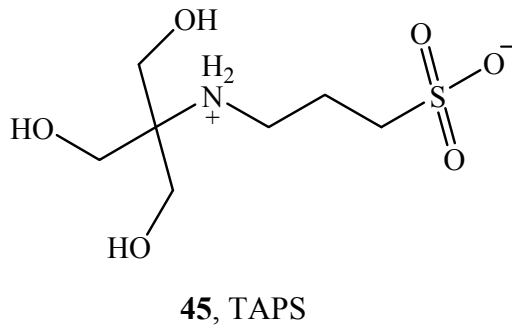
Yukarıda bahsedilen sentetik katalizör sistemlerine ilaveten, enzimler gibi biyolojik katalizörler de toksik organofosfat ester bileşiklerinin detoksifikasyonu amacıyla uzun bir süredir araştırılmakta ve bu alanda etkin ve alternatif bir yol sunmaktadırlar (Knowles 1980; Lewis ve ark. 1988; Wilcox 1996; Watkins ve ark. 1997; Hill ve ark. 2003; Bonomi ve ark. 2009). Organofosfatların zararlı etkilerini yok etmek amacıyla pek çok enzim sistemi karakterize edilmiştir. Literatürde ilk kez bir toprak bakterisi olan *Pseudomonas diminuta*'dan izole edilen fosfotriesteraz (PTE) enzimi, bunların arasından en iyi karakterize edilen enzim olarak bilinmektedir (Ghanem ve Raushel 2005). Ayrıca *Alteromonas* türlerinden olan organofosfor asit anhidrolaz (OPAA) da yine iyi karakterize edilen ve bu alanda kullanılan bakteri enzimleri arasında yer almaktadır (Raushel 2002).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler

Vinilbenzil klorür (3- ve 4-izomerleri karışımı, 97%, VBC, Aldrich), divinilbenzen (%80 divinilbenzen-%20 etilvinilbenzen, DVB, Fluka), *o*-iyodosobenzoik asit (Lancaster), paraokson (PO, Aldrich), hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB, Aldrich), *p*-nitrofenol (Aldrich), *N*-[tris(hidroksimetil)metil]-3-aminopropansülfonik asit (**45**, TAPS, Aldrich), *N*-(1,1-Dimetil-2-hidroksietil)-3-amino-2-hidroksipropansülfonik asit (**46**, AMPSO, Aldrich), 3-(*N*-morfolino)propansülfonik asit (**47**, MOPS, Lancaster), sodyum klorür (Aldrich), aseton (LabKim), tetrahidrofuran (THF, Fluka), sodyum bisülfat (Aldrich), potasyum persülfat (Aldrich), sodyum hidroksit (Aldrich), *N,N*-dimetilhegzadesilamin (Fluka) satın alınarak deneylerde kullanılmıştır. Model organofosfat ester bileşiği olan *p*-nitrofenil difenil fosfat (**13**, PNPDPP), daha önceki bir çalışmada sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Erdem 2007). Deneylerde kullanılan sulu çözeltiler saf su veya deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.



3.1.2. Aletli analizler ve karakterizasyon çalışmaları

Organofosfat ester hidrolizi için kinetik veriler, ürün *p*-nitrofenolat iyonunun $\lambda_{\text{maksimum}}=400$ nm'deki absorbans şiddeti, sıcaklık kontrollü hücre tutuculu bir Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometresi ile ölçülerek elde edilmiştir. Elementel analizler için Vario EL III Elementel Analiz cihazı kullanılmıştır. Lateks partiküllerinin hidrodinamik çapları ve zeta potansiyelleri Malvern Zetasizer Nano Series cihazı ile ölçülmüştür. pH ölçümleri Ohaus Explorer Pro model pH-iyonmetre ile yapılmıştır. Sentez reaksiyonlarında ve kinetik deneylerde Ikamag RCT model manyetik ısıtıcı-karıştırıcı kullanılmıştır. Ayrıca latekslerin sentezinde Heidolph RZR 2020 model mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Hazırlanan kuaternize latekslerin, reaksiyona girmeyen reaktiflerden arındırılması için Beckman Coulter Avanti J-25I santrifüj kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Yüzey aktif madde benzeri yapıli katyonik latekslerin sentezi

3.2.1.1. Poli(vinilbenzil klorür) lateks sentezi (L-VBC)

Poli(vinilbenzil klorür) lateksi (L-VBC) ve bu lateksin kuaternizasyonu ile elde edilen türevlerinin sentez ve karakterizasyonu, literatürde belirtilen prosedüre uygun olarak yapılmıştır (Campbell ve Upson 1990; Erdem ve Türk 2008). L-VBC lateksi, emülsiyon polimerizasyonu prosesi ile azot atmosferi altında, mekanik karıştırıcı kullanılarak 500 mL'lik polimerizasyon reaktörü içerisinde sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle monomer ve reaktör karışımı olmak üzere iki ayrı karışım hazırlanmış ve sonrasında monomer karışımı reaktör karışımına damla damla ilave edilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu karışımların içerikleri şöyledir:

(i) *Monomer karışımı*: 120 mL saf su, VBC (26,3 g, 172,5 mmol), çapraz bağlayıcı ajan divinilbenzen (DVB, % 80) (1,5 g, 9,23 mmol DVB, 2,27 mmol

EVb) ve hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB, 1,23 g, 3,37 mmol) bir erlen içinde karıştırılmış ve süt beyaz yapıda bir emülsiyon elde edilmiştir. Manyetik olarak karıştırılan bu monomer karışımına son olarak sodyum bisülfid (50 mg, 0,48 mmol) ilave edilmiştir.

(ii) *Reaktör karışımı*: 180 mL saf suya CTAB (0,44 g, 1,21 mmol) ilave edilerek hazırlanan karışım azot atmosferi altında 60°C'ye ısıtılmış ve 650 rpm'de karıştırılmıştır.

Deneyisel prosedür olarak, monomer içerikli karışımın reaktör karışımına ilavesinden hemen önce, polimerizasyon reaktörüne başlatıcı redoks çifti potasyum persülfat (0,22 g, 0,81 mmol) ve sodyum bisülfid (10 mg, 0,10 mmol) eklenmiştir. Başlatıcı redoks çifti ilavesi ardından monomer karışımı da reaktöre, dakikada 1,0 mL olacak şekilde damla damla ilave edilmiştir. Monomerin reaktöre ilavesi tamamlanınca, ortama bir miktar daha sodyum bisülfid (6 mg, 0,06 mmol) ve potasyum persülfat (22 mg, 0,08 mmol) eklenmiş ve polimerizasyona 65 °C'de 2 saat daha karıştırılarak devam edilmiştir. Polimerizasyon sonunda süt beyaz yapıda poli(vinilbenzil) klorür lateksi (L-VBC) elde edilmiştir. Bu lateks dispersiyonu, içine pamuk yerleştirilmiş huniden süzülerek, topaklanan veya agregat oluşturan partiküllerden arındırılmıştır. VBC polimerizasyon süresince kısmi olarak hidroliz olduğundan asidik olan ortam, 0,5 M NaOH ile nötrleştirilerek pH 7,0'ye getirilmiştir. Son olarak CTAB ve reaksiyona girmemiş monomerlerin ortamdan uzaklaştırılması için bu lateks, ultrafiltrasyon düzeneğinde 0,1 µm gözenekli selüloz asetat/nitrat membran kullanılarak süzölmüş ve bu düzenek yardımıyla 10 kez 10 mL su ile yıkanmıştır. Sonuçta kolloidal olarak kararlı ve hidrodinamik çapları ortalaması 110 nm olan partiküller elde edilmiştir.

Elde edilen lateksin belli bir hacmindeki katı (polimer) kütlesini belirlemek için bu lateksten 1,0 mL alınmış ve vakumda kurutma yapılarak geriye kalan katı (polimer) miktarı belirlenmiştir. Sonuçta 1 mL L-VBC lateksindeki polimerik partiküllerin kütlesi 67 mg olarak bulunmuştur.

3.2.1.2. L-VBC lateksinin klorobenzil konumlarının *N,N*-dimetilhekzadesilamin ile kuaternize edilmesi

N,N-Dimetilhekzadesilaminin suda çözünür olmamasından dolayı, L-VBC'nin klorobenzil konumlarının bu reaktif ile kuaternizasyon reaksiyonu THF'de gerçekleştirilmiştir. Tipik bir kuaternizasyon reaksiyonu için şu prosedür izlenmiştir: Öncelikle 15 mL (1,0 gr katı partikül içeren) L-VBC lateksinin üzerine hacimce 5 katı aseton eklenmiş ve lateks partikülleri santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Bu partiküller daha sonra 3 kez 10'ar mL aseton ile yıkanıp, yaklaşık 25 mL THF içerisinde dispers edilmiştir. Ardından kuaternizasyon reaksiyonu için bu ortama, amaçlanan kuaternizasyon derecesine göre *N,N*-dimetilhekzadesilamin (0,42–16,7 mmol) eklenmiş ve reaksiyon 40 saat süreyle refluks altında yürütülmüştür. Kuaternizasyon reaksiyonu sonrasında elde edilen partiküllerin ayrılması ve reaksiyona girmemiş safsızlıklardan arındırılması için bu partiküller, 3'er kez 10'ar mL aseton ve THF ile sırayla yıkanmış ve son olarak asetonlu ortamdan santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Temizlenen lateks partikülleri oda sıcaklığında 30 dakika süreyle vakum altında kurutulduktan sonra saf su içinde dispers edilmiştir. Bu yöntemle L-VBC lateksinden, kuaternizasyon yüzdeleri % mol olarak 8-67 arasında değişen 10 adet kuaternize lateks elde edilmiştir. Bu latekslere ait katı partikül içerikleri, azot elementel analiz ile belirlenen % N miktarları, anyon değişim kapasiteleri ve saf su (pH~7,0) içindeki ortalama hidrodinamik çapları Kısım 4.1'deki Çizelge 4.1'de verilmiştir.

3.2.2. PNPDP hidrolizinde izlenen genel yöntem

PNPDPP'nin tipik bir hidroliz reaksiyonunda 2,84 mL pH 8'deki TAPS tampon çözeltisi (5×10^{-3} M), 0,75 mg partikül içeren 44 μ L KL-67 lateksi ve 60 μ L İBA çözeltisi (5×10^{-4} M) 1-cm ışık yollu spektrofotometre küveti içerisine sırayla ilave edilmiş, ardından küvet 25 °C'de tutulan bir su banyosu içine yerleştirilmiş ve içeriği yaklaşık 5 dakika manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışıma PNPDP'nin asetonitrilde hazırlanan çözeltisinden (5×10^{-4} M) 60 μ L

eklenmiş ve küvet spektrofotometreye yerleştirilmiştir. Absorbans ölçümleri esnasında, reaksiyon ortamındaki lateks partiküllerinden kaynaklanan ışık saçılmasından doğabilecek hatanın önüne geçebilmek için referans çözelti olarak, reaksiyon ortamı ile aynı miktar lateks içeren tampon çözelti kullanılmıştır. Reaksiyon kinetiği hidroliz sonucu oluşan, *p*-nitrofenolat iyonunun 400 nm'deki absorbansının izlenmesiyle takip edilmiştir. Tüm deneyler 25 °C'de ve açık hava koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TAPS tampon çözelti ortamında yalnızca İBA varlığında (ortamda kuaternize lateks yokken) ve yalnızca kuaternize lateks varlığında (ortamda İBA yokken) reaksiyonlar da yürütülmüştür.

3.2.3. PO hidrolizinde izlenen genel yöntem

PO'nun tipik bir hidroliz reaksiyonu, Kısım 3.2.2'de verilen PNPDP'nin hidrolizine benzer şekilde yürütülmüştür. PO için tipik bir hidroliz reaksiyonunda, 2,84 mL pH 8'deki TAPS tampon çözeltisi (5×10^{-3} M), 0,75 mg partikül içeren 44 µL KL-67 lateksi ve 60 µL İBA çözeltisi (5×10^{-4} M) 1-cm ışık yollu spektrofotometre küveti içerisine sırayla ilave edilmiş, ardından küvet 25 °C'de tutulan bir su banyosu içine yerleştirilmiş ve içeriği yaklaşık 5 dakika manyetik olarak karıştırılmıştır. Bu karışıma PO'nun asetonitrilde hazırlanan çözeltisinden (5×10^{-4} M) 60 µL eklenmiş ve küvet spektrofotometreye yerleştirilmiştir. PO'nun hidroliz kinetiği, oluşan ürün *p*-nitrofenolat iyonunun 400 nm'deki absorbansının spektrofotometrik olarak ölçülmesiyle takip edilmiştir.

3.2.4. o-İyodosobenzoat ile katalizlenen organofosfat ester hidrolizinin kinetiği

Bazık ortamda İBA ile katalizlenmiş bir organofosfat esterin (OPE) hidrolizi için hız ifadesi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$H_{12} = -\frac{d[\text{OPE}]}{dt} = k_{\text{kat}}[\text{İBA}][\text{OPE}] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{OPE}]$$

Burada; $k_{\text{kat}}[\text{İBA}][\text{OPE}]$ terimi, hidroliz ortamında İBA ile katalizlenmiş reaksiyonun toplam reaksiyon hızına katkısını ve $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-][\text{OPE}]$ terimi ise, İBA ile katalizlenmeyen yani su fazındaki OH^- iyonu ile OPE arasında gerçekleşen ikinci-dereceden reaksiyonun hidroliz hızına katkısını ifade etmektedir. İBA derişimi ve pH'ın sabit tutulduğu sabit sıcaklık deneylerinde, ilk terimdeki $k_{\text{kat}}[\text{İBA}]$ ve ikinci terimdeki $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$ değerleri sabit olacağından bu bağıntı,

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

$$\text{Hız} = -\frac{d[\text{OPE}]}{dt} = k_{\text{gözlenen}} [\text{OPE}]$$

şeklinde birinci-dereceden bir hız denkleminde dönüşür. Burada $k_{\text{gözlenen}}$, yalancı-birinci-dereceden hız sabitidir ve aslında $k_{\text{kat}}[\text{İBA}]$ ve $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$ olarak verilen ifadeden gelen değerlerin toplamıdır. Yukarıdaki son denklemin integrali alındığında,

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

ifadesi elde edilir. Sonuç olarak $k_{\text{gözlenen}}$, OPE'nin hem İBA nükleofili hem de OH^- iyonu ile bunların sabit derişimlerinde gerçekleşen hidroliz reaksiyonları için toplam hız sabiti olup, hem İBA derişiminin hem de pH'ın fonksiyonudur. Bu tez çalışmasında kullanılan substratların (PNPDPP ve PO) hidrolizi, açığa çıkan ürün *p*-nitrofenolat iyonunun (NF) 400 nm'deki absorbansının spektrofotometrik olarak ölçülmesiyle takip edilmiştir. Fosfotriester yapısındaki bu substratların hidroliz reaksiyonunda, hidroliz olan substrat ile oluşan ürün NF'nin mol sayıları arasında arasında 1'e 1 bir ilişki söz konusudur (Şekil 2.4). Yani hidroliz olan her bir OPE molekülü için bir tane NF oluşmakta ve spektrofotometrede okunan absorbans değeri (A_t) oluşan bu ürünün derişimine bağılı olarak değişmektedir. OPE'nin tamamının hidroliz olduğu andan itibaren NF'nin absorbans değeri (A_∞) ise zamanla değişmemektedir. Dolayısıyla elde edilen bu absorbans değerleri NF

derişimi ile orantılı olduğundan kinetik hesaplamalarda derişim yerine kullanılabilir. Buna göre son eşitlik aşağıdaki gibi yazıldığında,

$$\ln \frac{[\text{OPE}]_t}{[\text{OPE}]_0} = \ln \frac{[\text{NF}]_\infty - [\text{NF}]_t}{[\text{NF}]_\infty} = -k_{\text{gözlenen}} t$$

ifadesi elde edilir. Burada $[\text{NF}]_\infty - [\text{NF}]_t$ yerine $A_\infty - A_t$ ve $[\text{NF}]_\infty$ yerine de A_∞ yazılıp bağıntı yeniden düzenlenirse sonuçta,

$$\ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty} = -k_{\text{gözlenen}} t$$

eşitliği elde edilir ve deneysel olarak ölçülen NF absorbansları kullanılarak bu eşitlik yardımıyla hidrolizin $k_{\text{gözlenen}}$ değeri hesaplanır. PNPDP hidrolizi için $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri NF absorbansı ölçülerek elde edilmiştir. PO hidrolizinde de reaksiyon kinetiğinin PNPDP hidrolizinde olduğu gibi, hidroliz sonucu oluşan *p*-nitrofenolat iyonunun (NF) 400 nm'deki absorbansının spektrofotometreyle ölçülmesiyle takip edildiği yukarıda ifade edilmişti. Ancak PO'nun 400 nm dalgaboyunu da kapsayan bir absorbans piki bulunduğundan, oluşan ürün NF'nin $\lambda_{\text{maksimum}}$ 400 nm'de olan absorbans piki bir omuz şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle PO hidrolizinde oluşan NF'nin absorbans değerleri kullanılarak hız sabitleri hesaplanmamış, bunun yerine öncelikle spektrumlardan NF absorbansına karşılık gelen NF derişimleri bir kalibrasyon grafiği kullanılarak belirlenmiş, ardından NF derişiminden ortamda hidroliz olmamış PO derişimi hesaplanmıştır. Bu nedenle PO hidroliz çalışmasında yalancı-birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler için PO derişim değerleri kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği, toplam derişimi PO başlangıç derişimine eşit olacak şekilde hazırlanmış farklı NF ve PO derişimlerini içeren çözeltilerin spektrumlarından elde edilen değerler kullanılarak elde edilmiştir.

pH'nin sabit tutulduğu, İBA derişiminin değiştiği bir durumda $k_{\text{gözlenen}} = k_{\text{kat}} [\text{İBA}] + k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]$ fonksiyonu birinci-dereceden bir denkleme yani bir doğru denkleminde dönüşür. pH'nin sabit tutulduğu deneyler için İBA derişimlerine karşı o derişimlere karşılık elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri bir grafikte

işaretlenip grafikteki noktalar birleştirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden, İBA ile OPE hidrolizi için ikinci-dereceden hız sabiti k_{kat} elde edilir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

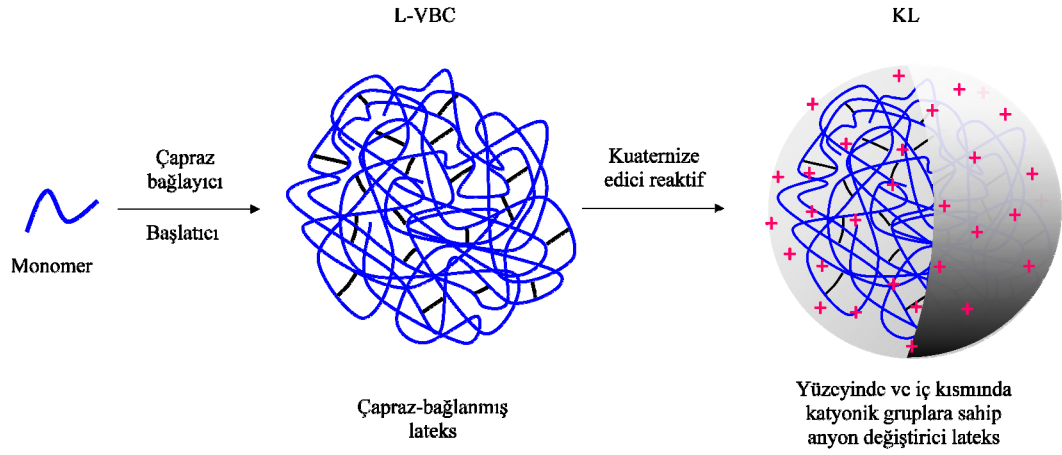
Bu çalışmada öncelikle *o*-iyodosobenzoatın (İBA) bağlanabileceği yüzey aktif madde benzeri yapılı katyonik latekslerin sentezi gerçekleştirilmiş, ardından farklı pH'larda, farklı kuaternizasyon derecesine sahip bu katyonik latekslere bağlanmış İBA'nın farklı derişimlerinde *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP) ve paraokson (PO) hidrolizi için $k_{gözlenn}$ değerleri bulunmuş ve $[İBA]-k_{gözlenn}$ grafiklerinden k_{kat} değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla birçok farklı reaksiyon parametresinin İBA ile PNPDPP ve PO'un hidrolizi üzerine etkilerine bakılmış ve elde edilen sonuçlar literatür verileri ile kıyaslanmıştır.

4.1. Yüzey Aktif Madde Benzeri Yapılı Katyonik Latekslerin Sentezi

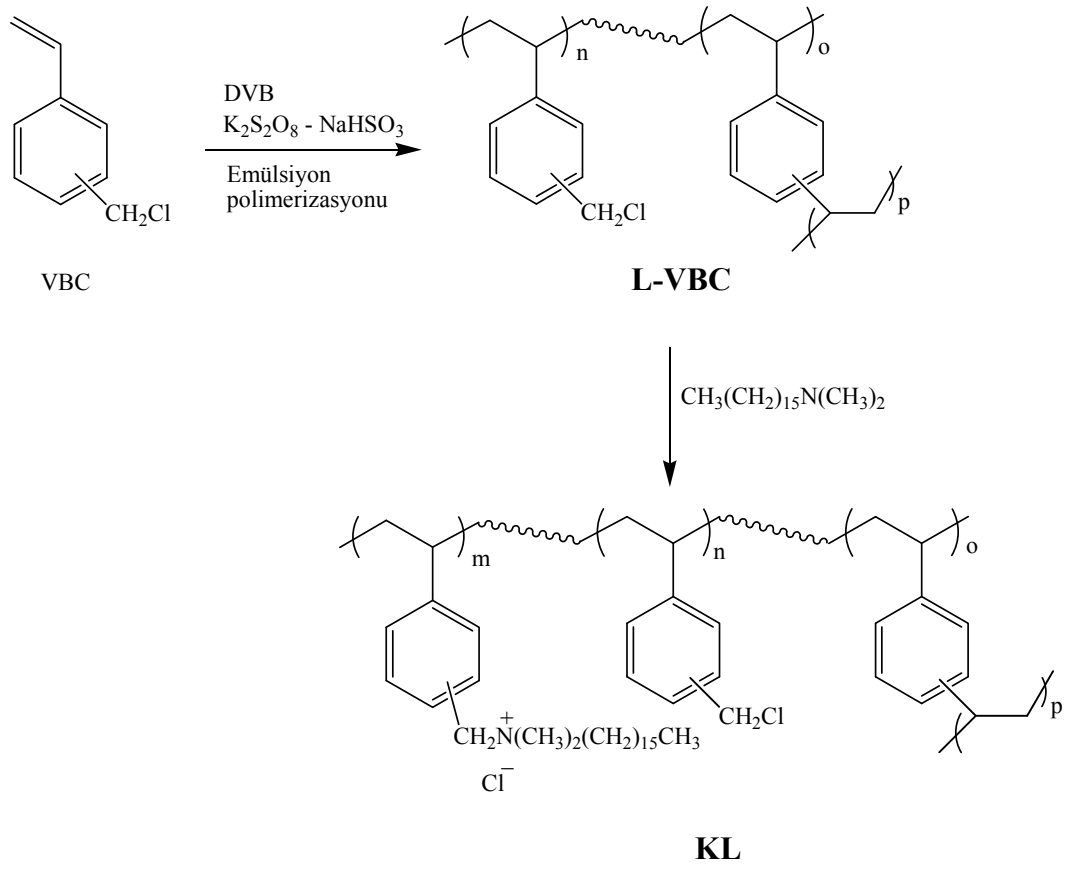
o-İyodosobenzoat anyonunun (İBA) elektrostatik olarak bağlanabileceği yüzey aktif madde benzeri yapılı ve kuaterner amonyum grup fonksiyonelliğine sahip 10 adet katyonik lateks (kolloidal anyon değıştirme reçinesi) iki aşamalı bir süreçle hazırlanmıştır (Şekil 4.1). İlk aşamada vinilbenzil klorür (VBC) ile divinilbenzen (DVB) monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile % 5 çapraz bağlı bir lateks (L-VBC) elde edilmiştir (Şekil 4.2). Nanoboyuttaki polimer partiküllerinin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bu polimerizasyonda $K_2S_2O_8-NaHSO_3$ çifti redoks başlatıcı olarak kullanılmıştır. DVB ise, elde edilen lateksin (L-VBC) sulu ortamda çözünmesini engellemek için reaksiyon ortamına molce % 5 olacak şekilde çapraz bağlayıcı olarak ilave edilmiştir. Buradaki çapraz bağlanma derecesinin (% 5) organofosfat ester hidrolizinde katalizör ve substratın partikül içerisine kütle transferi ve difüzyonunda herhangi bir probleme yol açmayacak miktarda olduğu düşünülmüştür. İkinci aşamada ise L-VBC lateksi farklı miktarlarda *N,N*-dimetilhekzadesilamin ile reaksiyona sokularak lateks yapısındaki klorometil grupları kısmen (stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür iyonlarına dönüştürülmüştür (Şekil 4.2). Bu sayede lateks yapısına katyonik özellik kazandırılarak İBA'nın elektrostatik olarak bağlanacağı katyonlar oluşturulmuştur. Sonuç olarak bu yolla yinelenen birimlerinde molce % 8-67 arasında kuaterner amonyum iyonları içeren oldukça monodispers yapıda 10 adet

katyonik lateks (kolloidal anyon değişim reğinesı) elde edilmiştir. Bu lateksler iğerdiği yzde kuaternizasyon derecesini belirtir şekilde KL-8, KL-12, KL-16, KL-23, KL-29, KL-34, KL-42, KL-50, KL-54 ve KL-67 olarak kodlanmıştır (Çizelge 4.1).

Elde edilen katyonik latekslerin iyon değişim kapasiteleri azot elementel analiziyle, hidrodinamik ęapları ve zeta potansiyelleri ise Malvern Zetasizer Nano ZS ile belirlenmiştir. Bu latekslere ait iyon değişim kapasiteleri, katı bileşimleri, ortalama paręacık boyutları ve kolloidal sistemlerde kararlılığın bir ۆlęüsü olan zeta potansiyel değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.



şekil 4.1. Yzeylerinde ve iç kısımlarında *n*-hekzadesil grubu bulunduran ęapraz-bağlı katyonik latekslerin sentez şeması



Şekil 4.2. Vinilbenzil klorür (VBC)'den, yüzey aktif madde benzeri yapılı katyonik latekslerin hazırlanması

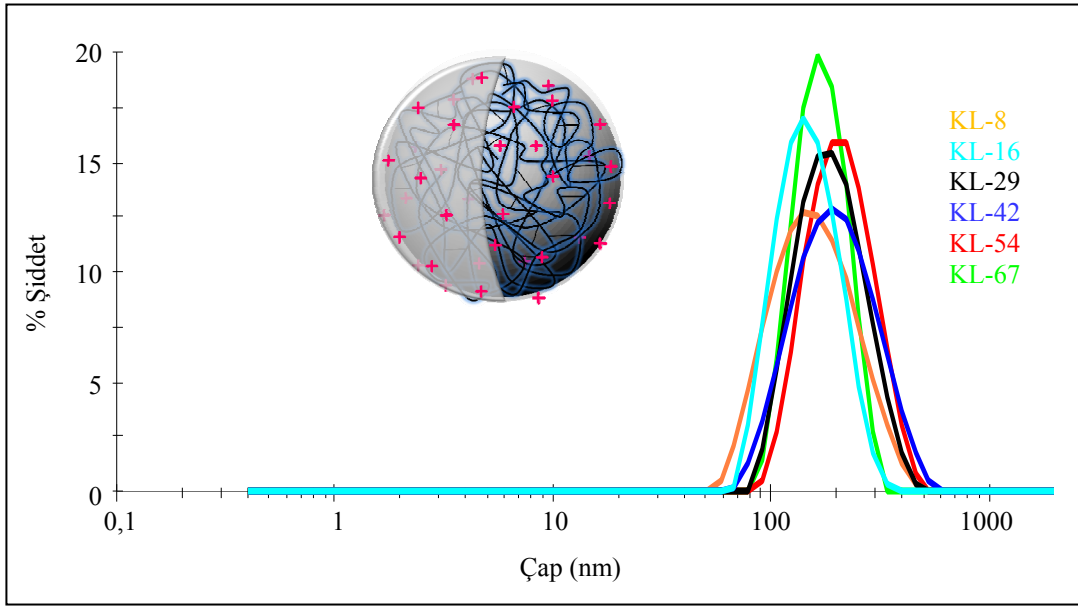
Çizelge 4.1. Sentezlenen latekslerin bazı nicel özellikleri

Lateks	Katı içerik (mg/mL lateks)	N ⁺ R ₄ (mmol/g polimer)	N ⁺ R ₄ (% mol)	Hidrodinamik çap (nm)	Zeta potansiyel (mV) ^a
L-VBC	67,0	—	—	110	—
KL-8	15,1	0,52	8	144	+ 48,1
KL-12	8,4	0,78	12	128	+ 45,6
KL-16	11,0	1,09	16	143	+ 44,2
KL-23	22,0	1,50	23	152	+ 38,1
KL-29	9,5	1,91	29	179	+ 42,0
KL-34	13,3	2,26	34	182	+ 38,3
KL-42	15,0	2,75	42	187	+ 42,0
KL-50	12,5	3,34	50	199	+ 40,8
KL-54	15,5	3,55	54	195	+ 40,0
KL-67	17,1	4,41	67	163	+ 60,2

^a Saf H₂O içerisinde nötr pH’ta ölçülen zeta potansiyel değerleri

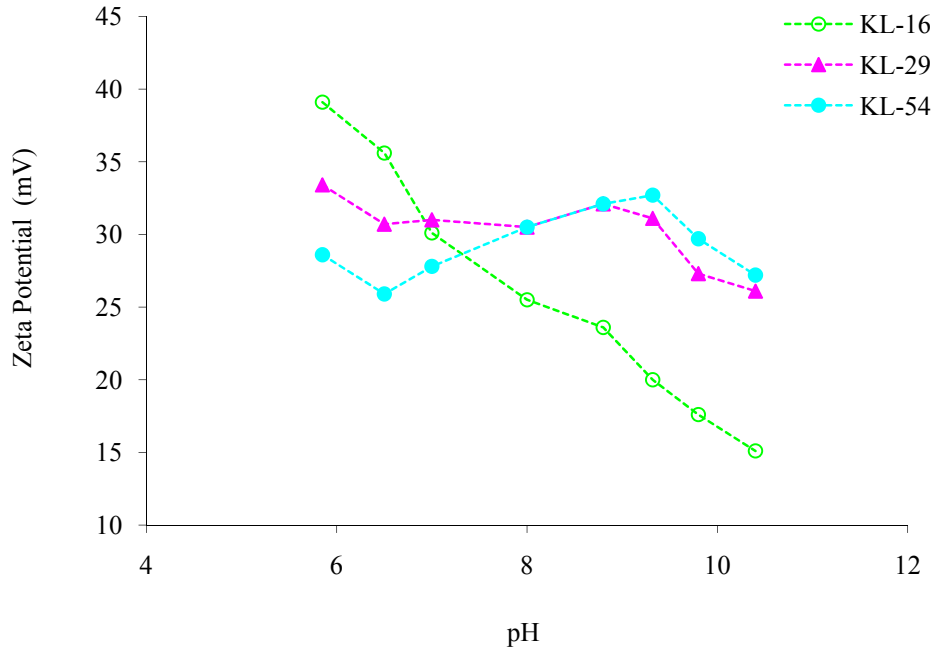
Katyonik latekslerde en yüksek kuaternizasyon derecesi, molce % 67 oranında elde edilebilmiştir (KL-67). L-VBC'nin yinelenen birimlerindeki molce % 67 kuaternizasyonun (klorometil gruplarının molce yaklaşık % 71,5'ine karşılık gelmektedir), bu çalışma koşullarında bir üst sınır değeri olduğu düşünülmektedir ve klorometil gruplarının tamamı ya da tamamına yakını (% 90 gibi) denenmesine rağmen kuaternize edilememiştir. Bu durumun, reaksiyon esnasında partikül yapısına girmiş olan *n*-hekzadesil gruplarının sterik engel oluşturarak, *N,N*-dimetilhekzadesilamin ile henüz reaksiyona girmemiş klorometil gruplarının kuaternizasyonunu gittikçe zorlaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen katyonik latekslerin ortalama partikül boyutları dinamik ışık saçılmasıyla (Dynamic Light Scattering, DLS) ile ölçülmüş ve bu latekslerden bazılarının boyut dağılımını gösteren pikler Şekil 4.3'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi latekslerdeki partiküllerin ortalama çapları yaklaşık olarak 200 nm'den küçük olmakla birlikte kuaternizasyon derecesine göre değişmektedir. Çizelge 4.1 incelendiğinde kuaternizasyon derecesi KL-8'den KL-50'ye arttıkça lateks boyutunun genelde arttığı, daha yüksek kuaternizasyonlarda ise kuaternizasyon derecesiyle ters orantılı olarak azaldığı (KL-54 için 195 nm ve KL-67 için 163 nm) görülmüştür. Tüm katyonik lateksler aynı poli(vinilbenzil klorür) lateksinden (110 nm) hazırlandığı için partikül boyutlarında ilk başta görülen artış, kuaternizasyon derecesinin artmasına bağlı olarak suda lateks partiküllerinin daha çok şişmesinden kaynaklanmaktadır. Kuaternizasyon derecesi % 50'yi aştığında ise bu partiküller, yapılarında yüksek oranda bulunan *n*-hekzadesil grupları nedeniyle oldukça hidrofobikleşmekte ve suyu iterek dehidratize olmaktadır. Lateksin kuaternizasyon derecesinin artmasıyla partikül boyutunun arttığına ilişkin sonuçlar bazı literatür çalışmalarında da verilmiştir (Ford ve Yu 1993; Lee ve Ford 1994).



Şekil 4.3. Katyonik latekslerin bazılarının hidrodinamik çap ölçümlerine ait pikler

Katalizör desteği olarak kullanılmak üzere hazırlanan lateks partiküllerinin hidroliz reaksiyonu koşullarındaki farklı pH'larda elektriksel olarak kararlılıklarını belirlemek amacıyla, pH 6-10 aralığındaki zeta potansiyelleri ölçülmüş (Çizelge 4.1) ve bu latekslerden üçünün pH-zeta potansiyel grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir. Çalışılacak pH aralığında elde edilen zeta potansiyel değerlerinden, katyonik latekslerin sahip oldukları (stirilmetil)dimetilhekzadesilamonyum grupları nedeniyle bazik pH'larda bile pozitif zeta potansiyel değerine sahip oldukları görülmüştür. Dolayısıyla hidroliz reaksiyonu koşullarında bu partiküllerin elektriksel olarak kararlı olacakları ve pozitif yüzey yük yoğunluklarının pH değişiminden çok fazla etkilenmediği anlaşılmıştır. Buradan katyonik lateks partiküllerinin, hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği deneysel ortamda hem kolloidal olarak kararlı oldukları hem de negatif yüklü İBA'yı elektrostatik olarak bağlayabilecekleri anlaşılmıştır.



Şekil 4.4. KL-16, KL-29 ve KL-54 latekslerinin pH 6-10 aralığında zeta potansiyelleri

Sonuç olarak L-VBC lateksinin klorobenzil konumlarının farklı miktarlarda *n*-hekzadesil grubu ile muamelesi sonucu partiküllerinin yüzeyleri, organofosfat ester hidrolizi için yaygın olarak kullanılan yüzey aktif madde miselleri CTAB ya da CTACl benzeri olan lateksler elde edilmiştir. Bu lateksler ortalama olarak 200 nm'den daha küçük partikül boyutuna sahip olup, içerdikleri çapraz bağ sayesinde sulu ortamda hem çözünmeden kalabilecek hem de şişme davranışı göstererek hidroliz reaksiyonu için iyi bir difüzyon ortamı sağlayabilecek yapıdadırlar. Buna ilaveten sahip oldukları kuaterner amonyum iyonları sayesinde anyon değişim kolloidal reçinesi olarak davranan bu latekslerin, yapılarındaki *n*-hekzadesil grubu sayesinde su içerisinde gerçekleşen organofosfat ester hidroliz reaksiyonlarında organik substrat için oldukça hidrofobik bir ortam sağlamaları beklenir. Yüzeyleri CTACl benzeri yapıda olan bu lateksler, bu yüzey aktif maddenin sulu ortamda oluşturduğu miselik sistemden farklı olarak yüzeylerinin yanı sıra iç kısımlarında da *n*-hekzadesil grubuna sahiptir. Dolayısıyla bu katyonik latekslerin, bu özellikleriyle organofosfat ester hidrolizini hızlandıracağı düşünülmektedir. Bu latekslerin ayrıca farklı kuaternizasyon derecelerine sahip olmaları nedeniyle

içerdikleri *n*-hekzadesil miktarına bağlı olarak, hem hidrofobiklik dereceleri hem de birim kütlelerinde İBA iyonunu bağlayabilecek katyonik grup sayısı farklıdır. Böylece organofosfat ester hidrolizi için bu türdeki lateks yapısının etkisi daha ayrıntılı olarak araştırılabilecektir. Hem miselik yapıyı hem de lateks yapısını bir arada bulunduran bu katyonik lateksler (kolloidal anyon değişim reçinesi), bu özellikleriyle “misel taklidi (benzeri) partiküller” veya “yüzey aktif madde yapılı partiküller” olarak adlandırılabilirler. Bu tez kapsamında sentezlenmiş toplam 10 adet katyonik lateksten genelini temsil ettiği düşünülen altı tanesi (KL-8, KL-16, KL-29, KL-42, KL-54 ve KL-67) hem *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP) hem de *p*-nitrofenil dietil fosfat (PO) hidrolizinde katalizör desteği olarak ayrıntılı biçimde araştırılmıştır. KL-12, KL-23, KL-34 ve KL-50 olarak kodlanmış diğer dört katyonik lateks ise spesifik olarak çalışılmayıp, sadece organofosfat ester hidrolizindeki katalitik etkinliklerine bakılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Kısım 4.2–4’de verilmiştir.

4.2. Katyonik Lateksli Ortamda İBA ile Organofosfat Ester Hidrolizi

Bilindiği gibi İBA, organofosfat ester bazlı kimyasal savaş ajanları (tiyofosfatlar, fosforidatlar, fosfotriesterler vb.) ve pestisitlerin (paration, paraokson vb.) hafif bazik kolloidal ortamdaki hidrolizinde iyi bir nükleofil ve gerçek bir katalizör olarak davranmaktadır. Bu çalışmada *N,N*-dimetilhekzadesilamin ile farklı oranlarda kuaternize edilerek hazırlanan poli(vinilbenzil klorür) lateksleri, model organofosfat ester bileşikler olarak seçilen *p*-nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP) ve *p*-nitrofenil dietil fosfat (PO)’ın hidrolizi için İBA desteği olarak kullanılmıştır. Bu substratların hidrolizi, farklı pH ve tampon çözelti ortamlarında birçok reaksiyon parametresi değiştirilerek araştırılmıştır. Organofosfat esterlerin, miselik, tipik katyonik lateksli ve mikroemülsiyon içeren ortamlarda İBA ile katalizlenen hidroliz reaksiyonu, sulu ortamdaki hidroliz reaksiyonuna göre çok daha yüksek hızlarda gerçekleşmektedir. Bu kolloidal yapılar (miseller, partiküller ve yağ damlacıkları), İBA’yı ve organofosfat ester yapısındaki substratı kendilerine bağlayarak veya çözerek İBA ve substratın derişimini lokal olarak arttırmakta ve böylece hidroliz

hızını da arttırmaktadırlar. Bu süreçte kolloidal yapının hidrofobikliği hidroliz hızı üzerine etki etmektedir. Bu çalışmanın temel amacı, hem partikül yapısına sahip, hem de yüzeyinde ve iç kısmında misellerde gözlenen yapıya benzer bir yapı bulunduran kolloidal partiküllerin, İBA ile organofosfat ester hidrolizini ne şekilde etkilediğinin nicel olarak belirlenmesidir.

4.3. *p*-Nitrofenil Difenil Fosfat (PNPDPP) Hidrolizi

p-Nitrofenil difenil fosfat (PNPDPP)'nin, sentezlenmiş yüzey aktif madde yapılı katyonik latekslere bağlanmış İBA ile hidrolizinde, hidroliz hızının lateksin kuaternizasyon derecesine, miktarına, tampon türüne, pH'a ve tuz derişimine bağlılığı araştırılmış ve koşullara bağlı olarak hidrolizin yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ($k_{gözlenen}$) hesaplanmıştır. Hidroliz hızına etki eden bu parametrelerden lateksin kuaternizasyon derecesinin etkisinin araştırılmasında sentezlenmiş 10 adet katyonik lateksin hepsi kullanılmıştır. Diğer deneylerde ise, Kısım 4.1'de bahsedildiği gibi sadece 6 adet lateks (KL-8, KL-16, KL-29, KL-42, KL-54 ve KL-67) ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Daha sonra bazı koşullardaki hidrolizin ikinci-dereceden hız sabitleri (k_{kat}) hesaplanmıştır. Reaksiyon kinetiği, hidroliz sonucu oluşan *p*-nitrofenolat iyonunun (NF) 400 nm'deki absorbansının spektrofotometreyle ölçülmesiyle takip edilmiştir. Her bir parametreye ilişkin deneysel sonuçlar ve değerlendirmeler aşağıda verilmiştir.

4.3.1. PNPDPP'nin hidroliz hızına lateks kuaternizasyon derecesi ve miktarının etkisi

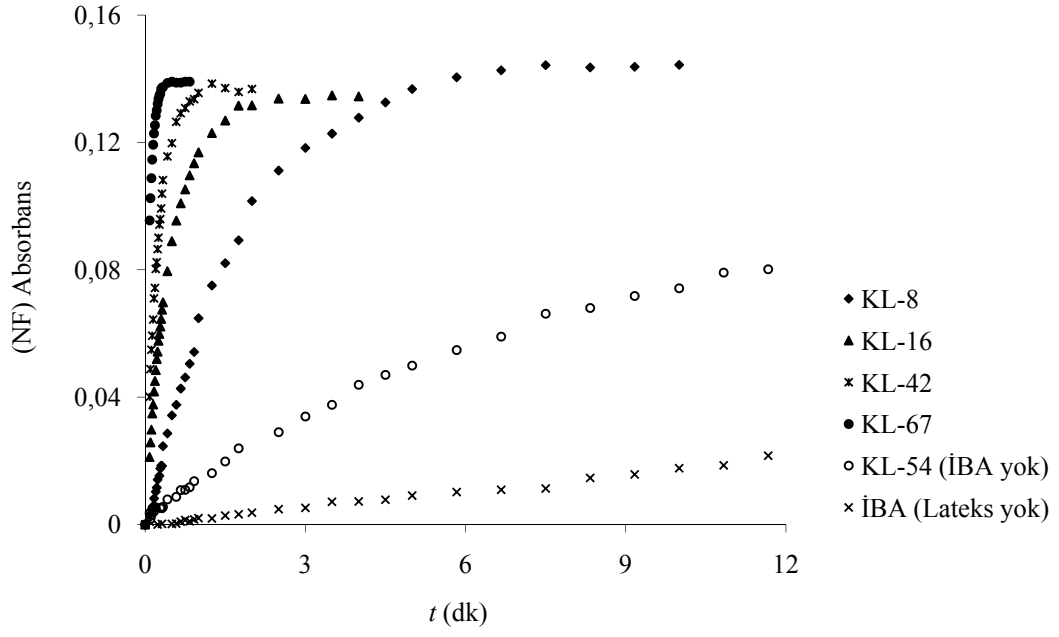
4.3.1.1. PNPDPP hidrolizi yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine lateks kuaternizasyon derecesinin etkisi

Katyonik latekslerin PNPDPP hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) üzerine etkilerini incelemek üzere yapılan çalışmalarda öncelikle lateksin kuaternizasyon derecesinin etkisi araştırılmıştır. Yapılan tüm deneyler pH 8,0'de 5 mM TAPS tampon çözeltisinde ve İBA/PNPDPP oranı 1/1 alınarak

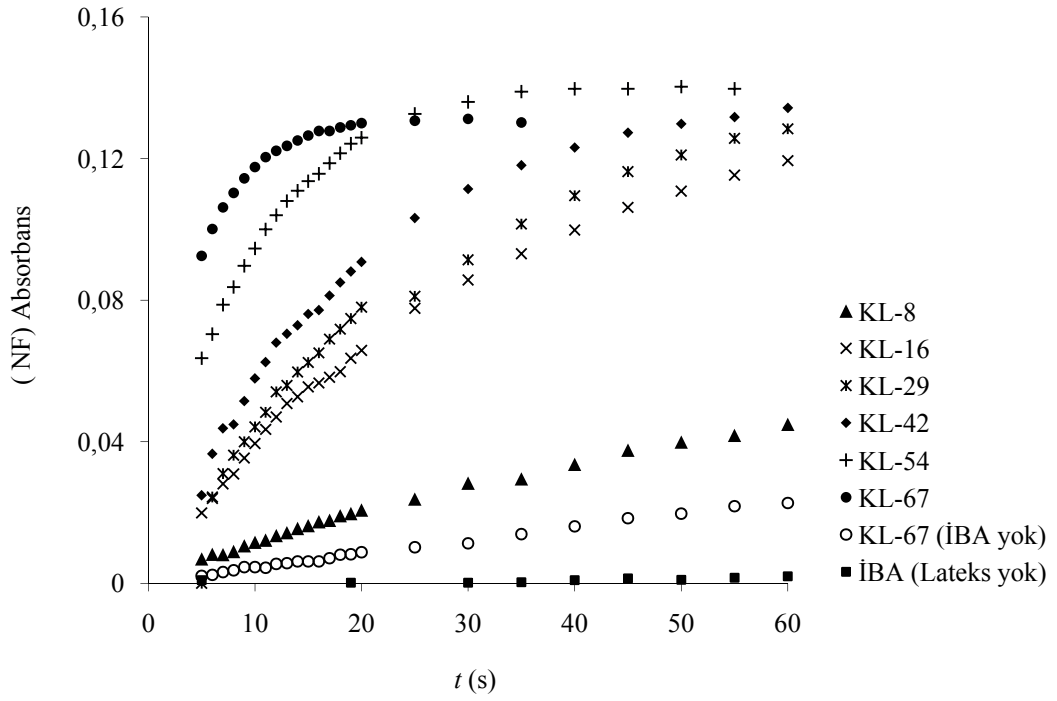
([PNPDPP]=[İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı kuaternizasyon derecelerine sahip latekslerin (KL-8, KL-12, KL-16, KL-23, KL-29, KL-34, KL-42, KL-50, KL-54 ve KL-67) farklı miktarları ile (0,10 mg/mL, 0,20 mg/mL, 0,25 mg/mL, 0,30 mg/mL, 0,40 mg/mL ve 0,60 mg/mL) hidroliz reaksiyonları yürütülmüş ve elde edilen kinetik veriler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ayrıca PNPDPP’nin İBA ile hidroliz reaksiyonunda katyonik lateksin hidroliz hızını ne kadar arttırdığını tespit etmek için benzer reaksiyon koşullarında İBA ve lateksin bulunmadığı, sadece İBA’nın ve sadece lateksin bulunduğu koşullar için de reaksiyonlar yürütülmüştür. Buradan elde edilen $k_{gözlenen}$ değerleri de Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Reaksiyon kinetiğinin spektrofotometrik olarak takip edildiği hidroliz reaksiyonunda, farklı kuaternizasyon derecesine sahip katyonik latekslerin (bazılarının) 0,20 mg/mL ve 0,25 mg/mL derişimde bulundukları ortamlarda $1,0 \times 10^{-5}$ M PNPDPP’nin $1,0 \times 10^{-5}$ M İBA ile hidrolizi sonucu oluşan ürün *p*-nitrofenolat iyon (NF) absorbansının zamana göre değişimi Şekil 4.5a ve b’de verilmiştir. Diğer lateks derişimlerinde de benzer grafikler elde edilmiş ancak bunlar teze konulmamıştır. Bu grafiklerden görüldüğü gibi KL/İBA katalitik sistemiyle belli bir sürede oluşan NF’nin absorbansı ve dolayısıyla miktarı, İBA bulunmayan ancak lateks bulunan ve lateks bulunan ancak İBA bulunmayan ortamlara göre belirgin bir biçimde artmaktadır.

Literatür çalışmalarından bilindiği gibi miselli veya lateksli ortamda PNPDPP’nin İBA ile hidroliz reaksiyonu birinci-dereceden hız denkleminde uygunluk göstermektedir (Ford ve Yu 1993; Ford 1997). Dolayısıyla farklı kuaternizasyon derecelerine sahip lateksli ortamlarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonları için, Şekil 4.5a ve b grafiklerinden elde edilen veriler kullanılarak çizilen zamana karşı $\ln(A_{\infty}-A_t)$ grafikleri birer doğru verir (Şekil 4.6a ve b). Bu grafiklerdeki doğruların eğiminden, PNPDPP hidrolizi için katalitik aktifliğin ölçüsünün belirlenmesinde önemli parametrelerden biri olan yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ($k_{gözlenen}$) hesaplanmıştır (Çizelge 4.2 ve 4.3). Aynı şekilde diğer lateks derişimlerine ait $\ln(A_{\infty}-A_t)$ -*t* grafikleri elde edilmiş ancak bu grafikler de tezde verilmemiştir.

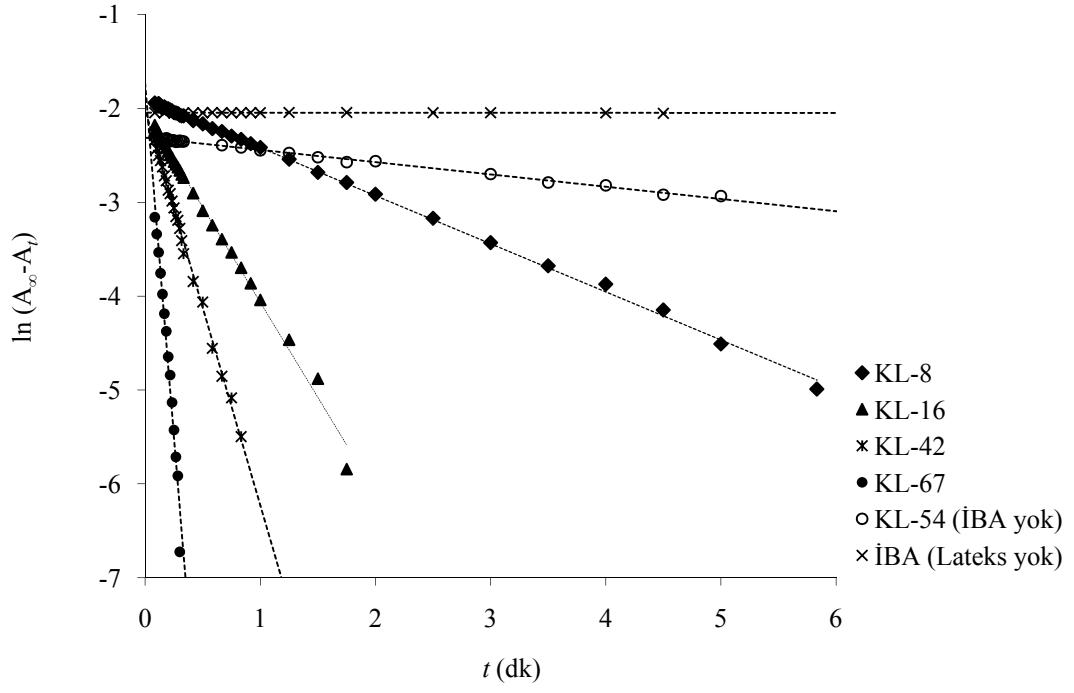


(a)

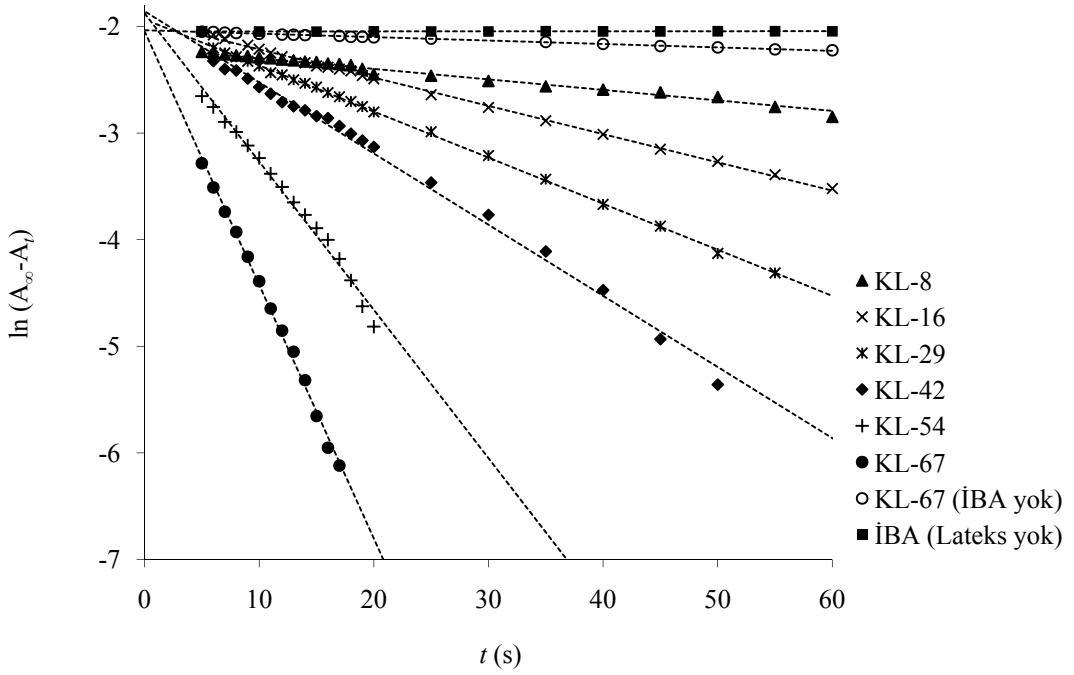


(b)

Şekil 4.5. PNPDP'nin İBA ile katyonik lateksli ortamdaki hidrolizinde zamana göre oluşan NF'nin absorbansı (a) 0,20 mg/mL ve (b) 0,25 mg/mL lateks. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL



(a)



(b)

Şekil 4.6. PNPDP'nin İBA ile katyonik lateksli ortamdaki hidrolizine ait verilerin birinci-dereceden hız denkleminde çizilen grafikleri (a) 0,20 mg/mL ve (b) 0,25 mg/mL lateks. Reaksiyon koşulları: $[PNPDPP]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[İBA]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[TAPS]=5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.2. PNPDP'nin hidrolizinde, katyonik lateksin kuaternizasyon derecesinin ve miktarının yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenn}$) üzerine etkisi ^a

	0,00 mg/mL	0,10 mg/mL	0,20 mg/mL	0,25 mg/mL	0,30 mg/mL	0,40 mg/mL	0,60 mg/mL
Lateks	$k_{gözlenn} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenn} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenn} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenn} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenn} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenn} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenn} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
KL-8		4,8 ± 0,2	9,1 ± 0,2	9,6 ± 0,2	7,9 ± 0,3	8,5 ± 0,7	9,6 ± 1,1
KL-12		—	19,2 ± 0,3	—	—	—	—
KL-16		24,1 ± 0,4	37,3 ± 0,4	30,6 ± 0,9	—	26,2 ± 0,7	23,0 ± 1,2
KL-23		—	41,3 ± 0,6	—	—	—	—
KL-29		39,2 ± 0,8	48,1 ± 0,5	41,9 ± 0,5	41,9 ± 0,4	38,7 ± 1,3	36,8 ± 1,9
KL-34		—	54,8 ± 0,5	—	—	—	—
KL-42		57,2 ± 1,3	71,5 ± 0,8	56,4 ± 1,3	58,4 ± 0,9	61,5 ± 1,4	—
KL-50		—	100,9 ± 1,8	—	—	—	—
KL-54		106,2 ± 2,2	114,6 ± 3,9	125,1 ± 1,3	119,8 ± 2,2	106,3 ± 1,7	84,2 ± 3,8
KL-67		151,4 ± 3,3	223,8 ± 4,6	238,0 ± 4,0	234,3 ± 5,3	188,7 ± 4,0	151,9 ± 4,2
— ^b	0,0420±0,0003						
— ^c	0,150±0,005						
KL-54 ^d			2,7 ± 0,1				
KL-67 ^e				3,47 ± 0,09			

^a [PNPDPP]=1,0×10⁻⁵ M, [İBA]=1,0×10⁻⁵ M, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

^b Ortamda lateks ve İBA yokken yalnızca TAPS tamponunda

^c Lateks yokken, sadece İBA ortamında

^d İBA yokken, sadece KL-54 ortamında

^e İBA yokken, sadece KL-67 ortamında

Çizelge 4.3. PNPDP'nin İBA ile farklı kuaternizasyon derecesine sahip 0,25 mg/mL katyonik lateksli, lateksiz ve İBA'sız ortamlarda hidrolizine ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ^a

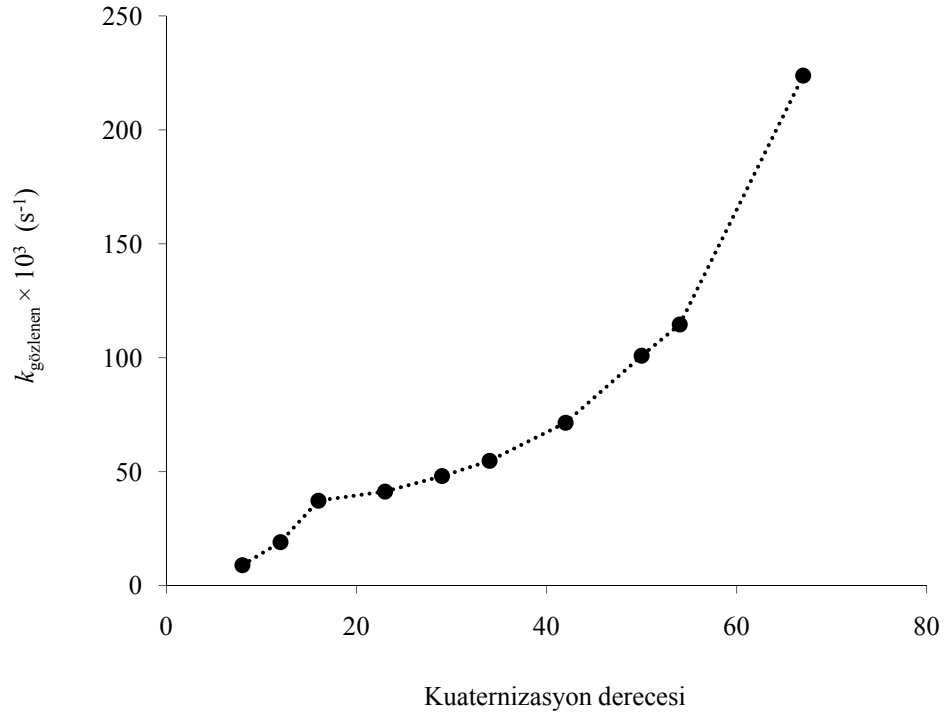
Lateks	[İBA]×10 ⁵ (M)	N ⁺ R ₄ (mM)	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{gözlenen}}/k_0$
KL-8	1,0	0,130	9,6 ± 0,2	229
KL-16	1,0	0,273	30,6 ± 0,9	798
KL-29	1,0	0,478	41,9 ± 0,5	1000
KL-42	1,0	0,688	56,4 ± 1,3	1340
KL-54	1,0	0,888	125,1 ± 1,3	2980
KL-67	1,0	1,103	238,0 ± 4,0	5670
—	—	—	0,0420 ± 0,0003 (k_0)	1
—	1,0	—	0,150 ± 0,005	4
KL-67	—	1,103	3,47 ± 0,09	83

^a[PNPDPP]=1,0×10⁻⁵ M, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Lateksin kuaternizasyon derecesinin PNPDP'nin hidroliz hızına etkisinin incelenmesinde öncelikle 0,20 mg/mL lateks içeren ortamlarda on farklı kuaternizasyon derecesine sahip lateks ile çalışılmış ve elde edilen bu $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri Şekil 4.7'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti $k_{\text{gözlenen}}$, katyonik lateksin kuaternizasyon derecesine bağlı olarak değişmekte ve kuaternizasyon derecesi arttıkça artmaktadır.

Lateks miktarı sabitken en iyi katalitik aktivite, en yüksek kuaternizasyon derecesine sahip olan KL-67 lateksi ile elde edilmiştir (Çizelge 4.2 ve 4.3). 0,20 mg/mL katyonik lateks içeren ortamlarda, pH 8,0 ve 25 °C'de TAPS tamponunda PNPDP/İBA oranı 1/1 alınarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri KL-42 ve KL-54 için sırasıyla 71,5×10⁻³ s⁻¹ ve 114,6×10⁻³ s⁻¹ olarak belirlenirken, KL-67 için 223,8×10⁻³ s⁻¹ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Buna ilaveten KL-67 lateksinin sulu ortamda ölçülen ortalama partikül çapının (163

nm), en yüksek kuaternizasyon derecesine sahip bu iki latekse (KL-42; 187 nm ve KL-54; 195 nm) göre daha düşük (Çizelge 4.1) olmasının da bu hız artışına katkı sağladığı düşünülmektedir. Çünkü partikül boyutuna bağlı olarak lateksin birim alanına düşen kuaterner amonyum miktarı da değişmektedir. Dolayısıyla KL-67'nin, yüksek oranda kuaterner amonyum iyonlarına sahip olmasının yanı sıra çapının küçük olması birim alanındaki aktif merkez sayısını arttırmaktadır. Böylece KL-67 varlığında, PNPDP ve İBA'nın sulu ortamdaki lateks fazda biraya gelme olasılığı daha da arttığından reaksiyon hız sabiti artmaktadır. Buna ilaveten KL-8, KL-16, KL-29 gibi düşük kuaternizasyon derecesine sahip lateksler ile nispeten düşük $k_{gözlenen}$ değerleri elde edilse de, bunlar da literatür ile karşılaştırılabilir değerlerdir (Çizelge 4.2). Katyonik lateksli ortamın PNPDP'nin hidroliz hızına etkisini görmek amacıyla, latekssiz İBA içeren ve içermeyen deneyler yürütülmüştür. Buradan elde edilen sonuçlar ile 0,25 mg/mL katyonik lateks içeren ortamda elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.3). Her bir katyonik lateks için genelde 0,25 mg/mL derişimde en yüksek PNPDP hidroliz hızı elde edildiğinden, karşılaştırma bu lateks derişimindeki yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ile yapılmıştır. Bu sonuçlara göre sadece İBA'nın bulunduğu ortamdaki $k_{gözlenen}$ İBA'nın bulunmadığı ortama göre 4 kat artarken, hem İBA hem de 0,25 mg/mL latekslerin bulunduğu ortamlardaki $k_{gözlenen}$ değerleri, İBA'nın ve lateksin bulunmadığı ortama göre 229-5670 kat artmaktadır. Bu sonuçlar, tez çalışması için hazırlanmış katyonik latekslerin İBA'nın katalitik etkinliğine yaptıkları muazzam denebilecek katkıyı (sinerjiyi) göstermektedir ve bu çalışma için kullanımı hedeflenen yüzey aktif madde yapıları latekslerin seçiminin doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca hazırlanan lateksler yüzey aktif madde özelliğine sahip olduğundan faz transfer katalizörü davranışı da göstermektedirler. İBA'nın bulunmadığı ancak 0,25 mg/mL KL-67 lateksinin bulunduğu ortamda PNPDP hidrolizi için elde edilen $k_{gözlenen}$ değeri lateks ve İBA içermeyen ortamda elde edilen $k_{gözlenen}$ değerinin 83 katıdır (Çizelge 4.3). Burada ortamda nükleofilik katalizör İBA olmamasına rağmen lateks OH⁻ iyonu için bir faz transfer katalizörü olarak davranmaktadır.



Şekil 4.7. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde $k_{\text{gözlener}}$ hız sabitlerinin katyonik lateksin kuaternizasyon derecesine bağlılığı. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, Lateks=0,20 mg/mL, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Katyonik lateksli ortamda lateksiz ortama göre yüksek $k_{\text{gözlener}}$ değerleri elde edilmesi şu şekilde açıklanabilir: Katyonik lateksler varlığında gerçekleştirilen PNPDP hidroliz reaksiyonlarındaki hızın, organofosfat esterleri ile ve İBA'nın kolloidal partikül içerisinde bulunan derişimiyle yakından ilgili olduğu ve PNPDP'nin ortamdaki partiküllere tamamiyle bağlandığı literatürden bilinmektedir (Ford ve Yu 1993). Böylece PNPDP, lateks partiküllerinin bu küçük hacmi içerisinde konsantre edilmektedir. Buna ilaveten lateksin miktarı sabitken kuaternizasyon derecesinin artması hidroliz hızında şu iki duruma yol açmaktadır: Bunlardan ilki kuaternizasyon derecesinin artmasıyla İBA'nın lateks yapısında bağlanabileceği konum sayısının artmasıdır. İkincisi ise, daha yüksek kuaternizasyonla daha lipofilik hale gelen latekslere İBA'nın daha kuvvetli olarak bağlanmasıdır. Bunun nedeni İBA anyonunun, hidroliz ortamında kendisiyle yarışan Cl^- ve OH^- iyonlarına ve hatta tampon çözeltiden gelen iyonlara göre

daha hidrofobik bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Lateksin artan kuaternizasyon derecesi, dolayısıyla artan lipofilik özelliği sayesinde partikül içerisinde bulunan İBA miktarı da artmaktadır. Böylece kuaternizasyon yüzdesinin artması lateks partikülü içerisinde bulunan PNPDP ve İBA derişimlerini ve dolayısıyla hidroliz hızını arttırmaktadır. Lee ve Ford (1994) tarafından, poli[(stirilmetil)trialkilamonyum korür] latekslerindeki alkil gruplarının metil, etil, *n*-propil ve *n*-bütil olarak değıştirilmesiyle hazırlanan farklı lipofilik özellikteki latekslerle de alkil grubu büyüdükçe hidroliz hızının arttığı gözlenmiştir. Yine Erdem ve Türk (2008), katyonik lateks yapısındaki kuaterner amonyum iyonlarında bulunan alkil gruplarının metil, *n*-oktil ve *n*-hekzadesil olarak değıştirilmesiyle benzer şekilde hidroliz hızının arttığını rapor etmişlerdir.

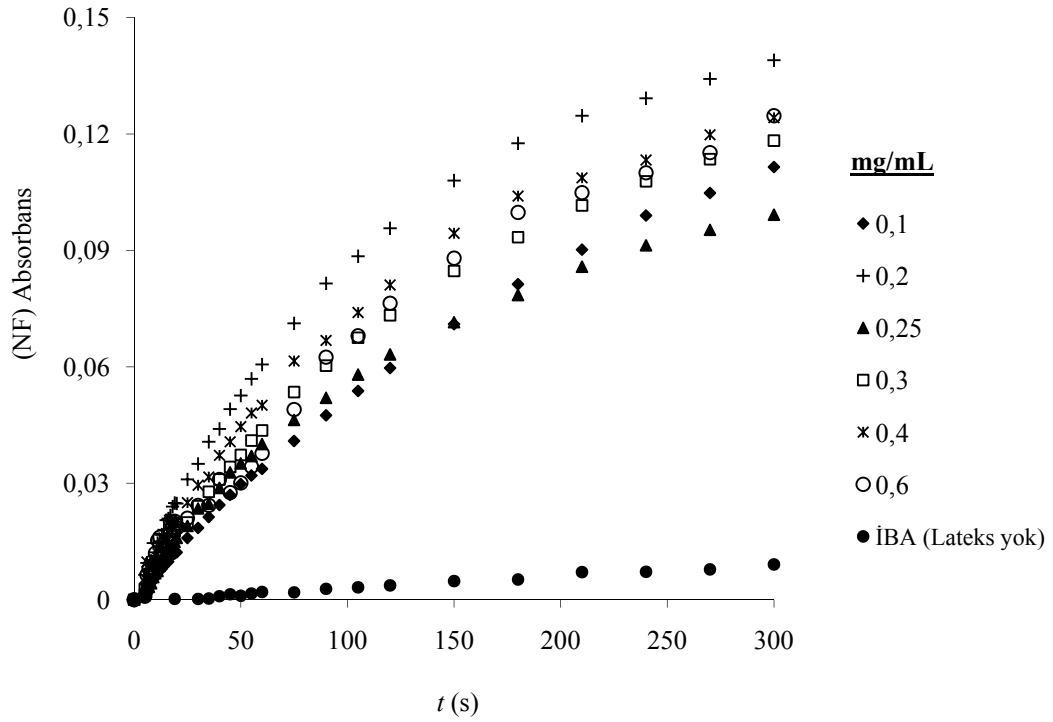
4.3.1.2. PNPDP hidrolizi yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine lateks derişiminin (miktarının) etkisi

PNPDP hidrolizinde kuaternizasyon derecesinin yanı sıra lateks miktarının etkisini incelemek için 0,10-0,60 mg/mL derişimlerinde farklı kuaternizasyon derecesine sahip altı adet lateks ile deneyler yapılmıştır (Çizelge 4.2). Bu çalışmalarda öncelikle her bir lateks için 0,10 mg/mL, 0,20 mg/mL, 0,30 mg/mL, 0,40 mg/mL ve 0,60 mg/mL olmak üzere beş farklı derişim değeri denenmiştir. 0,20 mg/mL ve 0,30 mg/mL lateks derişimlerinde elde edilen yüksek $k_{gözlenen}$ değerleri göz önünde bulundurularak, daha sonra her bir lateks için 0,25 mg/mL derişim ile de reaksiyonlar yürütölmüş ve özellikle KL-54 ve KL-67 için en yüksek $k_{gözlenen}$ değerleri bu derişimde elde edilmiştir (Çizelge 4.2). Çizelge 4.2'deki kinetik veriler incelendiğinde farklı lateks derişimlerinde elde edilen $k_{gözlenen}$ değerlerinin, lateks derişimi 0,10 mg/mL'den 0,25 veya 0,30 mg/mL'ye doğru değıştikçe arttığı görölmüştür. Ortamdaki lateks derişimi daha da arttırıldığında ise (0,40 mg/mL ve 0,60 mg/mL) $k_{gözlenen}$ azalmaktadır. Şekil 4.8a ve b'de KL-8 ve KL-67 için verilen absorbans (A)-zaman (*t*) grafikleri, farklı lateks derişimlerinde elde edilen A-*t* grafiklerine örnek olarak verilmiş, diğeri lateksler için elde edilen benzer grafikler ise teze konmamıştır. Ayrıca Şekil 4.9a

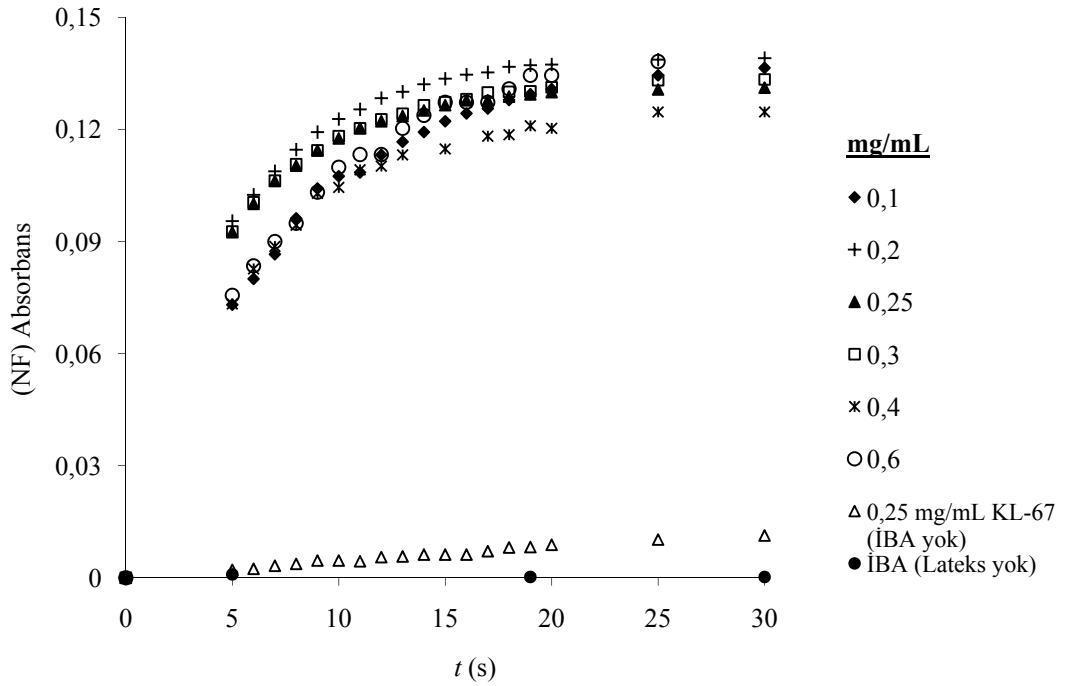
ve b, Şekil 4.8a ve b'deki verilerin birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafiklerini vermektedir.

İBA ile katalizlenen PNPDP hidrolizinde, $k_{gözlenn}$ değerin belirli bir lateks derişimine kadar artmasının nedeni olarak lateks derişimi arttıkça İBA ve PNPDP için bağlanabilecek kuaterner amonyum sayısının ve lateks hacminin artması verilebilir. Lateks derişiminin belli bir optimum değerin üzerinde artmaya devam etmesi ise $k_{gözlenn}$ değerinde düşüşe neden olmaktadır. Bu durum lateks fazı içerisindeki PNPDP ve İBA derişiminin gittikçe seyrelmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu reaktiflerin bir araya gelerek reaksiyona girme olasılıkları ve buna bağlı olarak da reaksiyon hızları azalmaktadır. Literatürde, lateks (Ford ve Yu 1993), polielektrolit (Ford ve Yu 1993) ve CTACI (Moss ve Morales-Rojas 2000) varlığında İBA ile katalizlenen organofosfat ester hidrolizi çalışmaları da buna benzer durumla karşılaşmıştır.

Çizelge 4.2'de toplanan $k_{gözlenn}$ değerleri, hem lateks miktarı hem de kuaternizasyon derecesine bağlı olarak grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.10'da verilen üç boyutlu grafik elde edilmiştir. Bu grafikte $k_{gözlenn}$ değerinin, her bir derişimde lateks kuaternizasyon derecesi ile arttığı; kuaternizasyon derecesi sabit tutulduğunda ise belli bir lateks derişimine kadar arttığı, bu derişimden yüksek derişimlerde azaldığı açıkça görülmektedir. Gerek Çizelge 4.2 ve gerek Şekil 4.10 incelendiğinde en iyi $k_{gözlenn}$ değerleri, kuaternizasyon derecesi molce % 50'nin üzerinde olan latekslerin 0,25 mg/mL derişimde bulunduğu ortamlarda elde edilmiştir. Bu latekslerden KL-67 ile elde edilen $k_{gözlenn}$ değeri $0,238 \text{ s}^{-1}$ ve yarılanma ömrü 2,9 s ve KL-54 ile elde edilen $k_{gözlenn}$ değeri $0,125 \text{ s}^{-1}$ ve yarılanma ömrü ise 5,5 s olarak bulunmuştur. Bu $k_{gözlenn}$ değerleri literatürdeki misel ve lateks ortamlarında elde edilenlere göre 2-4 kat daha yüksektir (Moss ve ark. 1984; Ford ve Yu 1993).

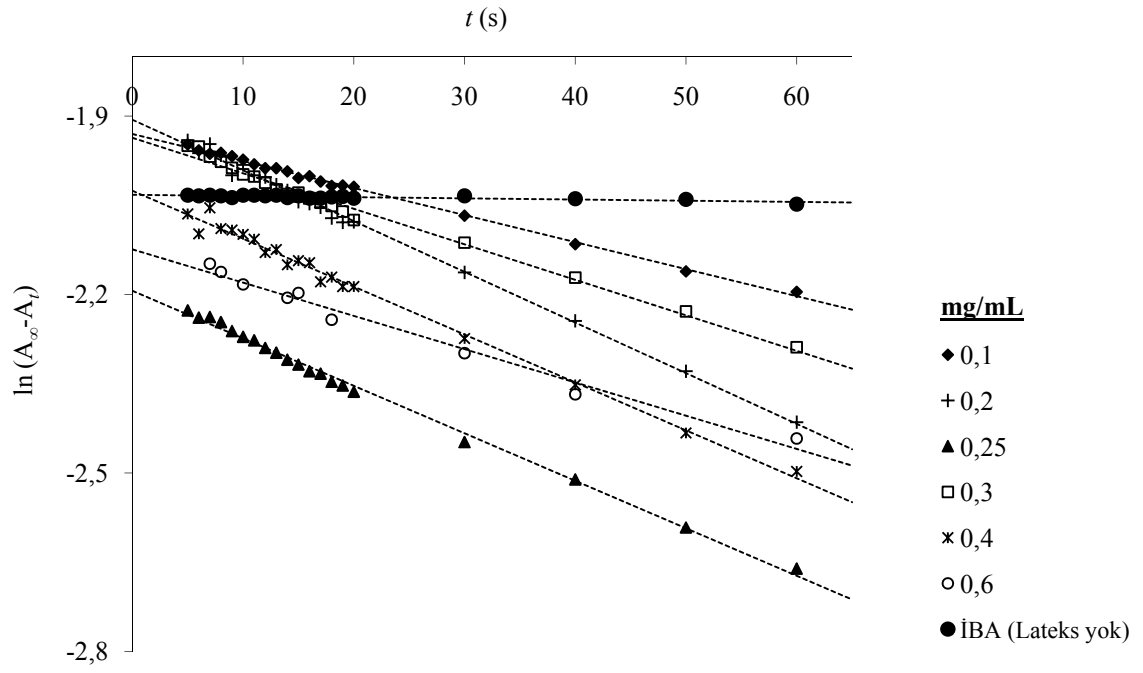


(a)

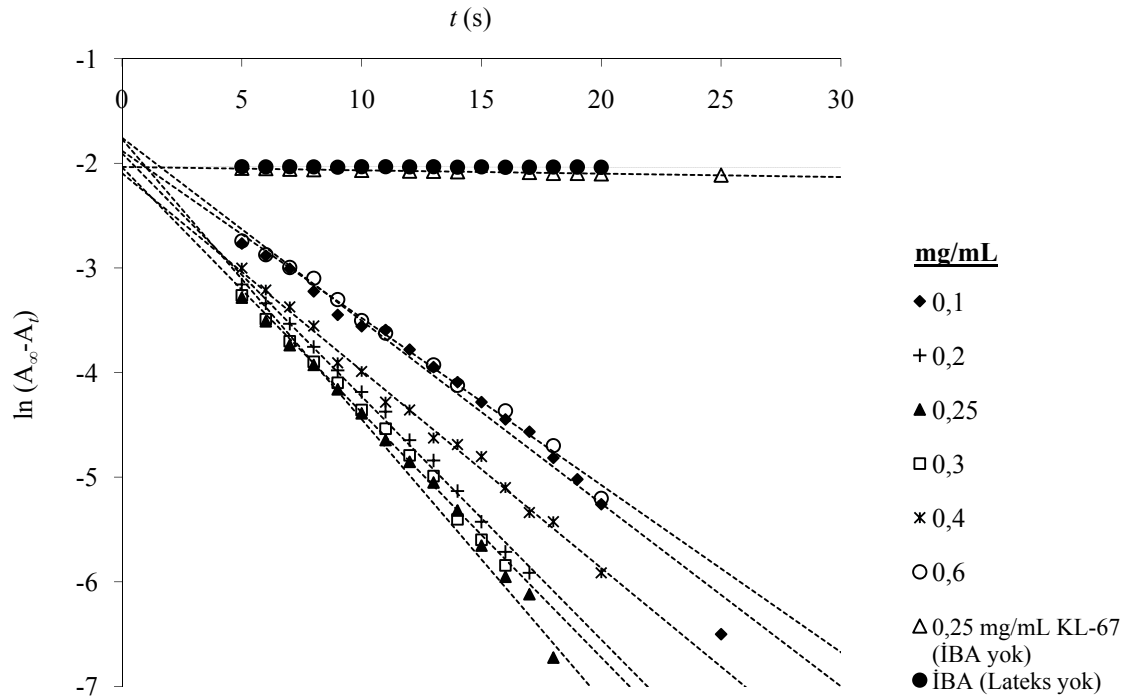


(b)

Şekil 4.8. PNPDP'nin İBA ile farklı katyonik lateks derişimlerindeki hidrolizinde zamana göre oluşan NF'nin absorbansı. (a) KL-8 ve (b) KL-67. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

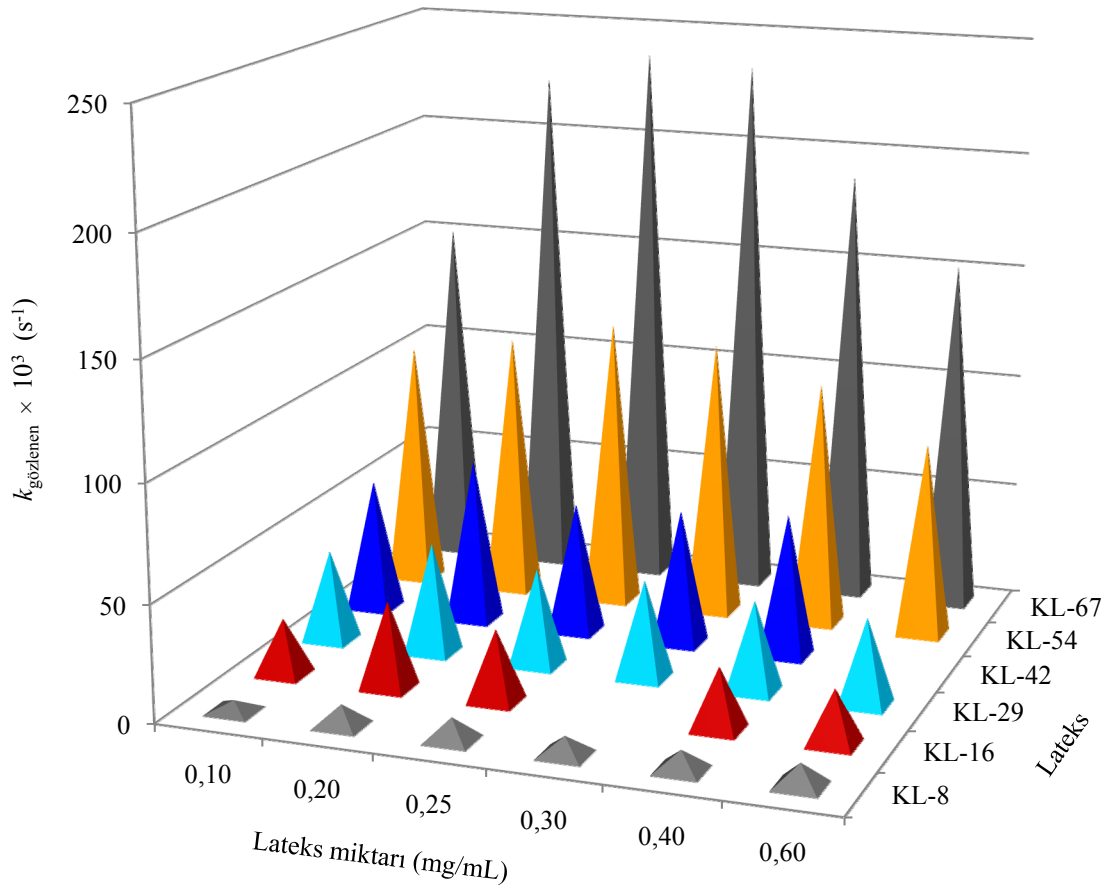


(a)



(b)

Şekil 4.9. PNPDP'nin İBA ile farklı katyonik lateks derişimlerdeki hidrolizine ait verilerin birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikleri (a) KL-8 ve (b) KL-67. Reaksiyon koşulları: [PNPDP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL



Şekil 4.10. Katyonik lateks miktarı ve kuaternizasyon derecesinin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{\text{gözlener}}$) üzerine etkisinin grafiksel olarak gösterilmesi. Reaksiyon koşulları: $[\text{PNPDPP}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{İBA}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{TAPS}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.2 ve 4.3'te verilen, spektrofotometrik ölçümler sonucu elde edilmiş kinetik verilerin yanı sıra PNPDP'nin İBA ile hidrolizinin lateksli ortamdaki hızı nitel olarak, oluşan ürün *p*-nitrofenolatın (NF) derişimine bağlı olarak reaksiyon ortamında ortaya çıkan sarılıktan da görsel olarak takip edilebilmektedir. Şekil 4.11, pH 8,0'de TAPS tamponunda $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ PNPDP'nin sırasıyla (a) ortamda yalnız İBA ($1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) varken (lateks yok), (b) ortamda yalnız KL-67 (0,25 mg/mL) lateksi varken (İBA yok) ve (c) ortamda hem KL-67 (0,25 mg/mL) hem de İBA ($1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) birlikte varken gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarının farklı *t* anlarında çekilmiş fotoğraflarını vermektedir.

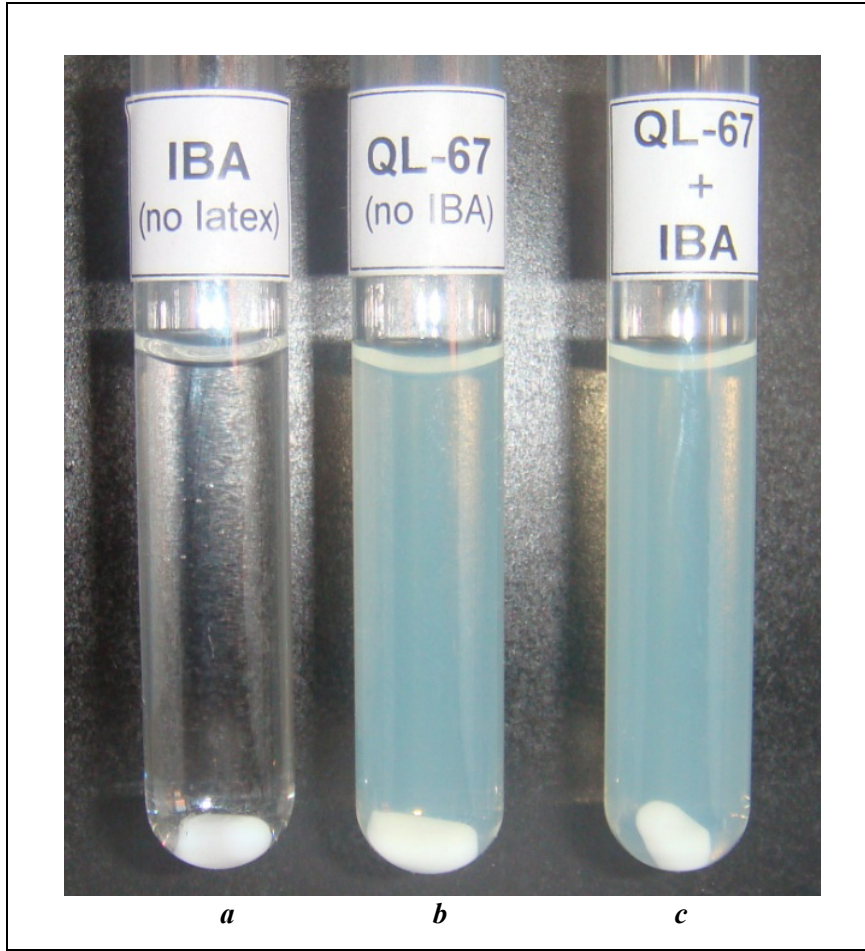
PNPDPP'nin hidrolizi pH 8,0'de ve TAPS tamponunda, ortamda İBA ve katyonik lateks yokken (katalizlenmemiş reaksiyon, $k_{\text{gözlenen}}=4,20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Ortamda yalnızca İBA katalizörü varken ise (katalizlenmiş reaksiyon), hidroliz hızının çok yavaş olduğu reaksiyon çözeltisinin berraklığından yani sarı bir renk ortaya çıkmamasından anlaşılmaktadır (Şekil 4.11a). Yalnızca katyonik lateks (KL-67) varlığında ancak İBA'nın olmadığı bir ortamda gerçekleştirilen reaksiyon, yalnızca İBA ile katalizlenen reaksiyona göre daha hızlı (yaklaşık 23 kat) olmasına rağmen yine de oldukça yavaştır (Şekil 4.11b). Burada lateksin hidrofobik özellikteki iç kısmı sulu ortamda substrat molekülleri için uygun bir çözünme ortamı haline gelmekte ve substrat molekülleri böylece su fazından lateks fazına doğru difüze olmaktadır. Dış yüzeyinin yanı sıra çekirdeğinde de aktif kısımlara sahip olan katyonik lateks, iç kısmında bazik ortamdan gelen hidroksit iyonlarını da içerebilmektedir. Dolayısıyla organik yapılı substrat ve hidroksit iyonlarının lateksin iç fazında buluşma olasılıkları arttığından, ortamda İBA olmasa bile hidroliz reaksiyonu gerçekleşmekte ve sulu ortamda yalnız İBA içeren ortama göre belirli bir hız artışı sağlanmaktadır. Bu koşullarda yürüyen hidroliz reaksiyonu faz transfer katalizi ile gerçekleşen bir reaksiyon olarak da nitelendirilebilir. Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi yalnız KL-67 (0,25 mg/mL) içeren ortamda (**b**) 5. dakikada dahi oldukça net bir renk değişimi meydana gelirken, yalnız İBA içeren ortamda (**a**) 30. dakikada bile gözle görülür herhangi bir renk değişimi gözlenmemektedir. Hem İBA hem de lateksin bulunduğu reaksiyonda (Şekil 4.11c) ise reaksiyon çözeltisi reaksiyonun ilk birkaç saniyesinde bile sararmaya başlamaktadır.



*Reaksiyon
Öncesi (0 dk)*



5 dk



30 dk

Şekil 4.11. PNPDP'nin a) sadece İBA, b) sadece KL-67 ve c) KL-67/İBA ortamlarında gerçekleşen hidrolizinde farklı t anlarında çekilen fotoğraflar. Reaksiyon koşulları: $[PNPDP]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[İBA]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[KL-67]=0,25$ mg/mL, $[TAPS]=5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

4.3.1.3. PNPDP hidrolizi ikinci-dereceden hız sabitlerine lateks kuaternizasyon derecesi ve miktarının etkisi

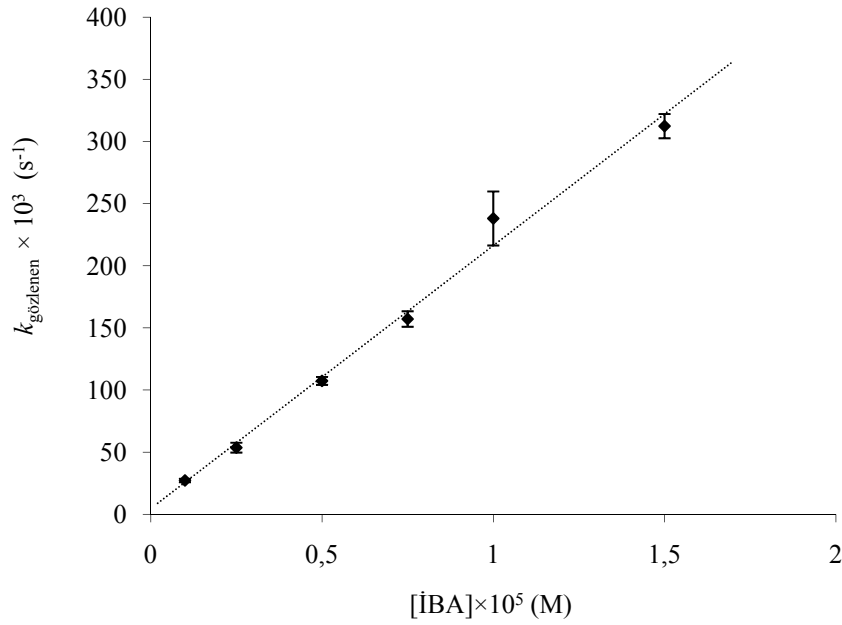
Organofosfat ester hidroliz reaksiyonlarında katalitik etkinliğin değerlendirilmesinde kullanılan bir diğer önemli parametre de, yalancı-birinci-dereceden hız sabitini reaksiyon koşullarındaki katalizör derişimi ile ilişkilendiren ikinci-dereceden hız sabitidir. Bu hız sabiti bu tezde k_{kat} olarak gösterilmiştir ve $k_{gözlenen}/[İBA]$ oranına eşittir. Çizelge 4.2'de verilen bütün $k_{gözlenen}$ değerleri, belirlendikleri İBA derişimine bölünerek $k_{gözlenen}$ 'in elde edildiği

koşullardaki k_{kat} değerleri yaklaşık olarak bulunabilir. Buna karşılık bu tezde birkaç deney için farklı İBA derişimlerinde $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri belirlenerek $k_{\text{gözlenen}}-[\text{İBA}]$ grafiklerinin eğiminden k_{kat} değerleri hesaplanmıştır. Bu amaçla çalışmalar şu şekilde yapılmıştır: pH 8,0'de sabit lateks derişiminde $1,0 \times 10^{-5}$ M PNPDP'nin, $1,0 \times 10^{-6}$ M ile $2,0 \times 10^{-5}$ M arasında değişen altı veya yedi ayrı derişimde İBA içeren ortamlarda hidroliz reaksiyonları yürütülmüştür. Bu reaksiyonlardan birine ait veriler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri, beklenildiği gibi İBA derişimiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Sabit lateks derişimi ve sabit pH'ta buradan elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerlerinin, İBA derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden (Şekil 4.12), reaksiyon koşulları Çizelge 4.4'de verilen hidroliz reaksiyonunun *katalitik hız sabiti* olan k_{kat} değeri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4. PNPDP'nin 0,25 mg/mL KL-67 lateksi varlığında İBA ile hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ^a

$[\text{İBA}] \times 10^5 \text{ (M)}$	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0,10	$27,2 \pm 0,5$
0,25	$53,6 \pm 0,5$
0,50	$107,3 \pm 1,5$
0,75	$157,1 \pm 1,0$
1,00	$238,0 \pm 4,0$
1,50	$312,3 \pm 9,7$

^a [PNPDP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL



Şekil 4.12. PNPDP'nin 0,25 mg/mL KL-67 katyonik lateksi varlığında $k_{\text{gözleneren}}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağılılığı. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

PNPDPP hidrolizi için en yüksek k_{kat} değeri, TAPS tamponu kullanılarak pH 8,0'de KL-67 lateksinin 0,25 mg/mL olduğu koşullarda yürütülen reaksiyonda elde edilmiş ve bu değer $21160 \pm 1090 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Diğer bazı lateksler ve tamponlar için farklı pH'larda elde edilen k_{kat} değerleri Kısım 4.3.3'de verilmiştir. Elde edilen $21160 \pm 1090 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ k_{kat} değeri literatürde pH 8,0'de $1,0 \times 10^{-3}$ M CTACl/İBA sistemi için verilen k_{kat} ($645 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) değerine göre yaklaşık olarak 30 kat, lateks/İBA sistemlerine göre ise 5 ile 20 kat daha yüksektir (Moss ve ark. 1984; Ford ve Yu 1993; Lee ve Ford 1994). Bu verilere dayanarak, yüksek kuaternizasyon derecesine sahip poli[(stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür] latekslerinin İBA ile katalizlenen PNPDP hidrolizi için oldukça mükemmel bir katalitik ortam sağladığı söylenebilir. Literatürdeki yalnız bir çalışmada, CTACl misellerini içeren ortamda İBA türevi [5-(*N*-(*n*-hekzadesil)-*N,N*-dimetil-*N*-(β -etiloksi)amonyum)-2-iyodosobenzoat] ile PNPDP'nin hidrolizi için elde edilen k_{kat} değeri ($28500 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) bu tez çalışmasında elde edilen değerden daha yüksektir (Moss ve ark. 1986a).

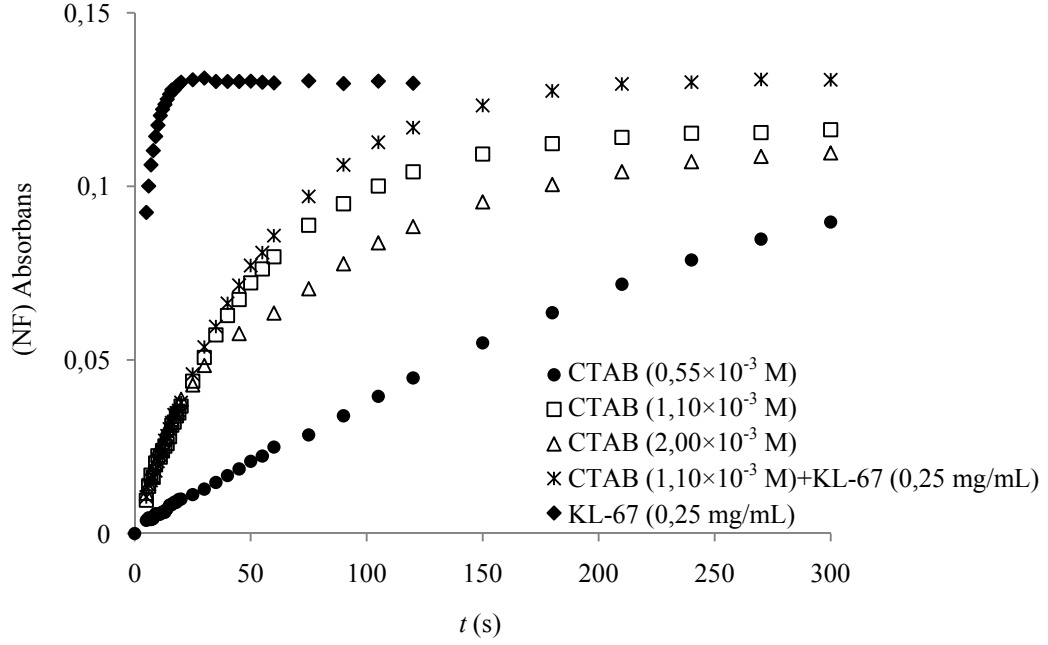
4.3.2. PNPDP hidrolizinde lateksli ortama eklenen CTAB'in hidroliz hızına etkisi

L-VBC latekslerinin emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmasında, polimerizasyon ortamındaki 184,0 mmol monomer için reaksiyon ortamına 4,58 mmol CTAB ilave edilmiştir. Bilindiği gibi CTAB, organofosfat esterlerin İBA ile hidrolizinde, miselik ortam oluşturmak için yaygın şekilde kullanılan bir yüzey aktif maddedir. Emülsiyon polimerizasyonu ve kuaternizasyon sonucu elde edilen latekslerin ultrafiltrasyon, çöktürme ve yıkama gibi işlemlerle safsızlıklardan arındırılmasına rağmen, polimerizasyon ortamında bulunan CTAB moleküllerinin bir kısmının lateks partiküllerine hala adsorbe olmuş halde kalabilme ihtimali söz konusudur. Bunun üzerine, çalışılan hidroliz reaksiyonu koşullarında CTAB'in PNPDP'nin hidroliz reaksiyon hızına nasıl etki ettiğini anlamak için ayrıca deneyler yürütülmüş ve bunun için PNPDP'nin İBA ile katalizlenen hidrolizi, farklı derişimlerde CTAB içeren ortamlarda çalışılmıştır. Şekil 4.13a, PNPDP'nin hidrolizi için farklı derişimlerde CTAB içeren ortamlarda yürütülen reaksiyonlar için oluşan NF'nin zamana bağlı absorbansını vermektedir. Şekil 4.13b ise Şekil 4.13a'daki verilerin birinci-dereceden hız denkleminde çizilmiş grafiklerini vermektedir.

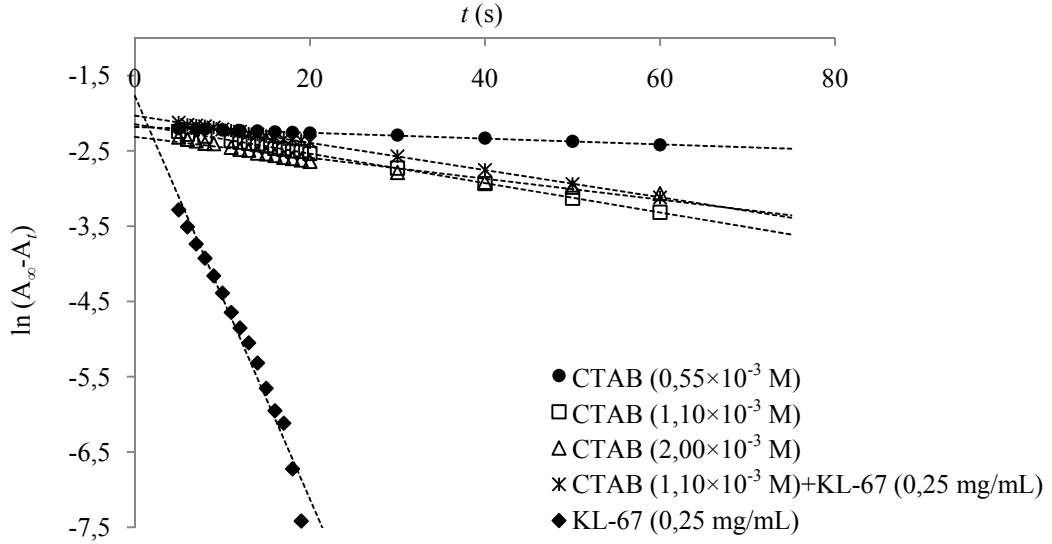
CTAB için kritik misel derişimi (CMC) 25 °C'de yaklaşık $1,0 \times 10^{-3}$ M olup, bu reaksiyonlarda kullanılan CTAB derişimleri i) CMC derişiminden düşük bir derişim olan $0,55 \times 10^{-3}$ M, ii) CMC derişiminden daha yüksek bir derişim olan $2,0 \times 10^{-3}$ M ve iii) en iyi katalitik aktivite gözlenen lateksin içerdiği kuaterner amonyum iyon derişimine eşit olan $1,10 \times 10^{-3}$ M olarak alınmıştır (Çizelge 4.5). Burada elde edilen deneysel bulgulara göre, CTAB'in oluşturduğu miselik ortamda İBA ile katalizlenen PNPDP'nin hidroliz hızı, lateks ortamındaki hıza göre çok daha yavaştır. Ortama CMC derişiminin üstünde bir derişimde CTAB ilave edildiğinde PNPDP'nin hidroliz hızının, lateks ortamındakine göre 11,1-12,6 kat daha yavaş olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5). Ayrıca, CMC derişiminin altındaki bir CTAB derişiminde ise hidroliz hızı daha da yavaşlamaktadır. Bu sonuçlar literatürde verilen CTAB'li ortamda PNPDP'nin İBA ile hidrolizine ilişkin sonuçlar ile uyumludur. Bu deneysel bulgular ışığında,

lateks yüzeyine adsorbe olmuş halde bulunabilecek CTAB'ın hidroliz hızına olan etkisinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu söylenebilir. Buna ilaveten, katalitik olarak en iyi aktivitenin gözlemlendiği lateks ortamında ve bu deneysel koşullarda, ortama CTAB ($1,10 \times 10^{-3}$ M) ilave edildiğinde ise oldukça ilginç bir sonuç elde edilmiştir. KL-67 ile eşit sayıda kuaterner amonyum iyonuna sahip CTAB ile KL-67'nin bir arada bulunduğu ortamda PNPDP'nin İBA ile hidroliz hızı, CTAB ortamında elde edilen hıza hemen hemen yakındır (Çizelge 4.5). Bu sonuçlar, reaksiyon ortamında CMC'nin üzerindeki bir derişimde bulunan CTAB'ın, İBA ile PNPDP katalizini koloidal sistemden miselik sisteme dönüştürdüğünü ve PNPDP hidrolizinin, CTAB tarafından oluşturulan miselik sistem içerisinde gerçekleştiğini açık olarak göstermektedir. Bu durum, hidroliz reaksiyonunda ortamda bulunan lateks ve misellerin sayıları ve yüzey alanlarıyla açıklanabilir. Kabaca hesaplandığında, $1,10 \times 10^{-3}$ M CTAB ve 0,25 mg/mL lateks içeren hidroliz reaksiyonu ortamında, her bir lateks partikülüne karşılık yaklaşık 100 adet CTAB miseli bulunmaktadır. Buna ilaveten yaklaşık 5-10 nm çapına sahip bu misellerin sahip olduğu yüzey alanı, bu çalışmada kullanılan 163 nm çapına sahip KL-67 lateksinden daha büyüktür. Dolayısıyla, ortamdaki misellerin hem sayıca fazla hem de büyük bir yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle, İBA iyonları ve PNPDP moleküllerinin CTAB tarafından oluşturulan bu misellere daha çok sayıda hatta tümüyle bağlanmaları beklenir. Bunun sonucunda PNPDP'nin hidrolizi büyük oranda, lateks partiküllerindeki koloidal kataliz ortamı yerine, CTAB tarafından oluşturulan miselik ortamda gerçekleşmekte ve miselik kataliz meydana gelmektedir. Sonuçta hidroliz reaksiyonu yalnız CTAB moleküllerinin bulunduğu bir ortamdaymış gibi gerçekleşmektedir. Bu bulgular, lateks partiküllerinin sağladığı koloidal fazın, miselik ortama göre daha iyi bir katalitik ortam sağladığını göstermesi açısından da önemlidir. Bu da yüzey aktif madde yapıları latekslerin, organofosfat ester hidrolizinde daha etkin bir katalitik ortam sağlayacağı öngörüsüyle başlatılan bu tez çalışmasında ana amaca ulaşıldığını yalın bir şekilde göstermektedir. Ayrıca koloidal kataliz sisteminin miselik kataliz sisteminden daha etkin olduğu ve hem misel hem de lateks partiküllerin birlikte bulunduğu bir ortamda koloidal katalizin yürümediği ve

daha yavaş yürüyen miselik katalizin baskın hale geldiği bu çalışma ile ilk kez gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.13. PNPDP'nin hidrolizinde KL-67 ve farklı CTAB derişimi içeren ortamlarda (a) zamana göre oluşan NF absorbansı, (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler. Reaksiyon koşulları: [PNPDP] $=1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA] $=1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS] $=5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.5. CTAB ve lateks ortamlarında PNPDP'nin İBA ile hidrolizinin yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ^a

[CTAB]×10 ³ (M)	KL-67 (mg/mL)	[N ⁺ R ₄]×10 ³ (M) ^b	<i>k</i> _{gözlenen} ×10 ³ (s ⁻¹)
0,55	—	0,55	4,51±0,13
1,10	—	1,10	18,9±0,5
2,00	—	2,00	21,4±0,3
1,10	0,25	2,20	17,1±0,3
—	0,25	1,10	238,0±4,0

^a [PNPDPP]=1,0×10⁻⁵ M, [İBA]=1,0×10⁻⁵ M, [TAPS]=1,0×10⁻³ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

^b CTAB veya lateksin sahip olduğu kuaterner amonyum gruplarının toplam derişimi

4.3.3. PNPDP'nin hidrolizine pH ve tampon türünün etkisi

Lateks/İBA katalizör sistemi ile PNPDP'nin hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabiti (*k*_{gözlenen}) üzerine tampon olarak kullanılan bileşiğin türü ve pH'ın etkisi, üç farklı tampon bileşiği (TAPS, MOPS, AMPSO) kullanılarak dört farklı pH (6,0, 7,0, 8,0 ve 9,0) da araştırılmıştır. KL-8, KL-16, KL-29, KL-42, KL-54 ve KL-67 latekslerinin kullanıldığı deneylerde PNPDP/İBA oranı 1/1 ve derişimleri 1,0×10⁻⁵ M olarak alınmış ve 0,20 mg/mL lateks derişiminde deneyler yürütülmüştür. Tampon derişiminin 5,0×10⁻³ M'de sabit tutulduğu deneylerde elde edilen kinetik veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Ayrıca PNPDP hidrolizinde katalitik etkinliği en yüksek olan KL-67 lateksi 0,25 mg/mL derişiminde kullanılarak *k*_{gözlenen} üzerine tampon türünün ve pH'ın etkisi araştırılmış ve bu sonuçlar da Çizelge 4.7'de verilmiştir.

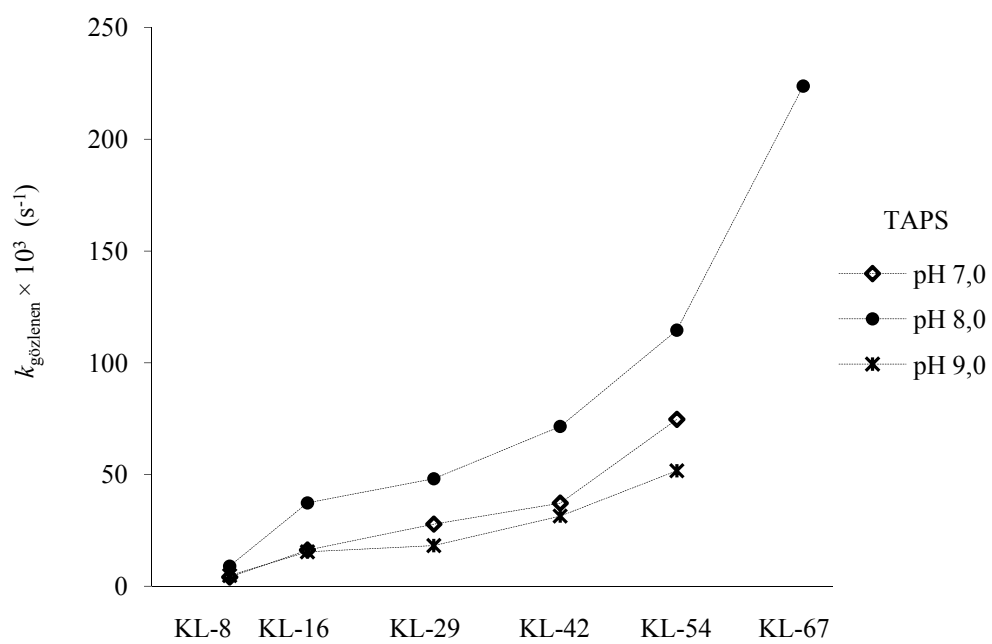
Elde edilen bulgulara göre, lateks/İBA katalizör sistemi ile PNPDP'nin hidrolizinde *k*_{gözlenen} değerlerinin, tampon bileşiğinin türüne ve pH'a bağlı olarak değiştiği ve genel olarak pH 7,0 ve 9,0'daki *k*_{gözlenen}'lerin pH 8,0'deki değerlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi yalancı-birinci-dereceden hız sabiti (*k*_{gözlenen}), *k*_{kat}[İBA]+*k*_{OH}[OH⁻] ifadesine eşittir. Bu durumda İBA derişimi (*o*-iyodosobenzoik asit için *pK*_a~7,20), OH⁻ derişimi ve *pK*_a değerleri 7,2-9,0

arasında olan tampon bileşiklerinden oluşan anyonların derişimleri pH'a bağlıdır. Bu üç anyonun (İBA, OH⁻ ve tampon bileşiminin anyonu) her bir pH'daki derişimleri ve latekslerdeki kuaterner amonyum katyonlarına bağlanma dereceleri farklıdır. Bu nedenle farklı pH'larda farklı $k_{gözlenen}$ değerleri elde edilmiştir. pH 7,0'deki $k_{gözlenen}$ değerlerinin pH 8,0'e göre düşük olmasının nedeni olarak kuaterner amonyum iyonlarına bağlanan İBA miktarının (derişiminin) düşük olması verilebilir. *o*-İyodosobenzoik asitin yaklaşık olarak pH 7,0'de % 39, pH 8,0'de % 86 ve pH 9,0'da % 99 oranında iyonlaştığı yani aktif katalizör olan İBA'yı oluşturduğu hesaplanabilir. Dolayısıyla pH 7,0'de İBA formundaki katalizör derişimi pH 8,0'dekine göre oldukça düşük olduğundan, PNPDP hidrolizinde pH 7,0'de daha küçük $k_{gözlenen}$ değeri elde edilmektedir. Bununla birlikte pH 9,0'da ortamdaki İBA derişiminin pH 8,0'dekine göre daha yüksek olmasına rağmen, yine daha düşük $k_{gözlenen}$ değerleri elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak da lateksteki kuaterner amonyum iyonlarına bağlanmak için İBA ile yarışan OH⁻ ve tampon anyonlarının derişiminin de büyük oranda artması verilebilir. Bu durumda latekse bağlanmış İBA derişiminin pH 8,0'deki derişime göre daha düşük olması beklenir. Sonuç olarak pH 9,0'da İBA ile yarışan iyon derişiminin yüksek olması, bu pH'ta partikül içinde bulunan İBA derişiminin ve dolayısıyla $k_{gözlenen}$ değerinin pH 8,0'dekine göre daha düşük olmasına yol açmaktadır. Şekil 4.14, 0,20 mg/mL lateks derişiminde TAPS, AMPSO ve MOPS tamponlu ortamlarda elde edilen $k_{gözlenen}$ değerlerinin (Çizelge 4.6) lateks kuaternizasyon derecesine bağlı olarak pH ile ilişkisini göstermektedir.

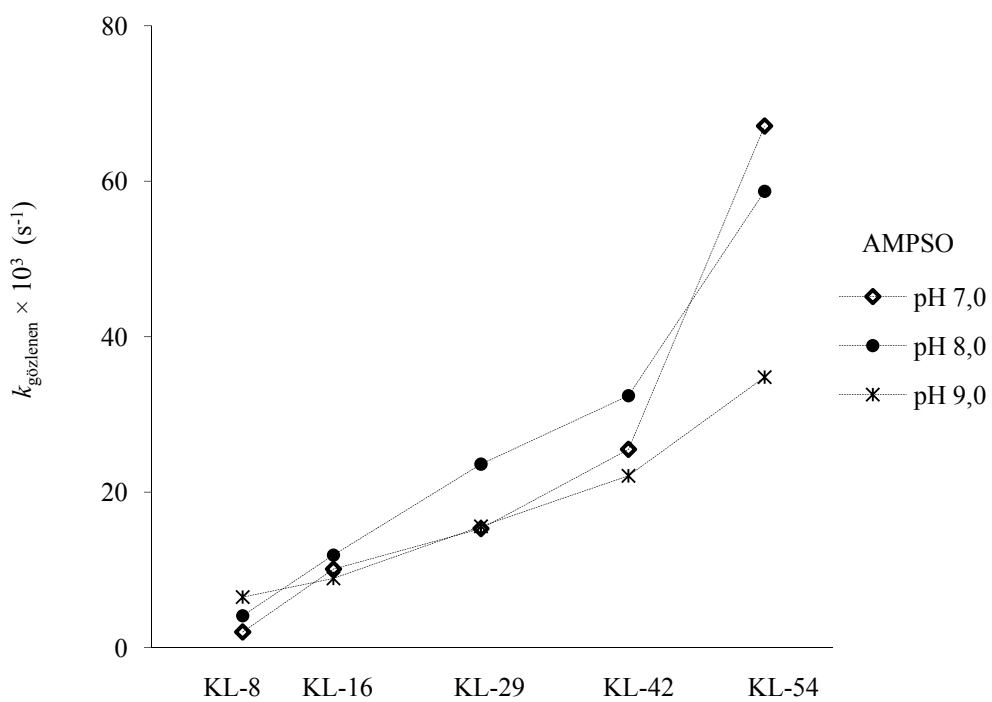
Çizelge 4.6. PNPDP'nin hidrolizinde 0,20 mg/mL lateks derişiminde tampon türünün ve pH'ın yalancı-birinci-dereceden hız sabiti $k_{gözlenen}$ üzerine etkisi ^a

Lateks	Tampon	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,0
		$k_{gözlenen} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenen} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenen} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
KL-8	TAPS	4,1 ± 0,1	9,1 ± 0,2	4,8 ± 0,1
KL-16	TAPS	16,2 ± 0,1	37,3 ± 0,4	15,4 ± 0,3
KL-29	TAPS	27,8 ± 0,3	48,1 ± 0,5	18,2 ± 0,3
KL-42	TAPS	37,2 ± 0,7	71,5 ± 0,8	31,4 ± 0,6
KL-54	TAPS	74,7 ± 1,3	114,6 ± 3,9	51,7 ± 1,2
KL-67	TAPS	—	223,8 ± 4,6	—
KL-8	AMPSO	2,0 ± 0,1	4,1 ± 0,3	—
KL-16	AMPSO	10,1 ± 0,2	11,9 ± 0,2	8,9 ± 0,2
KL-29	AMPSO	15,3 ± 0,4	23,6 ± 0,5	15,6 ± 0,5
KL-42	AMPSO	25,5 ± 0,4	32,4 ± 0,6	22,1 ± 0,5
KL-54	AMPSO	67,1 ± 1,3	58,7 ± 1,2	34,8 ± 0,8
KL-67	AMPSO	—	—	—
KL-8	MOPS	2,4 ± 0,2	5,6 ± 0,2	6,6 ± 0,1
KL-16	MOPS	5,6 ± 0,2	7,9 ± 0,3	8,1 ± 0,2
KL-29	MOPS	8,1 ± 0,2	10,8 ± 0,3	10,0 ± 0,2
KL-42	MOPS	11,1 ± 0,3	17,4 ± 0,4	17,7 ± 0,4
KL-54	MOPS	20,3 ± 0,5	31,0 ± 0,8	26,3 ± 0,4
KL-67	MOPS	—	—	—

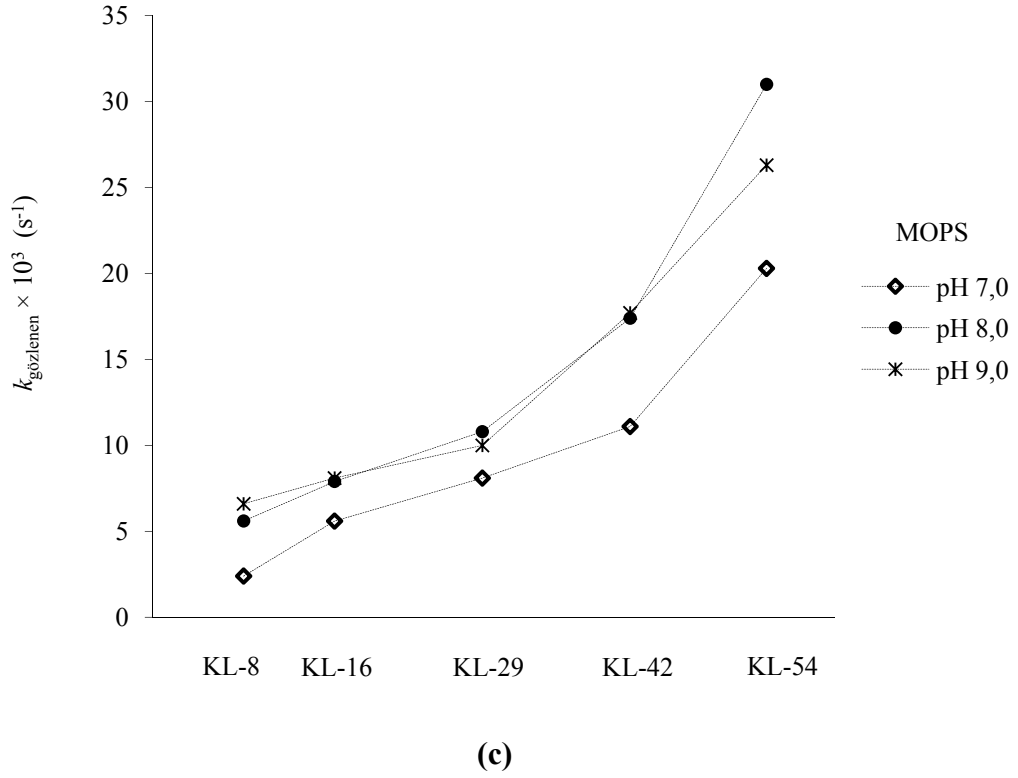
^a [PNPDPP]=1,0×10⁻⁵ M, [İBA]=1,0×10⁻⁵ M, [Tampon]=5,0×10⁻³ M, 25 °C, 3,0 mL



(a)



(b)



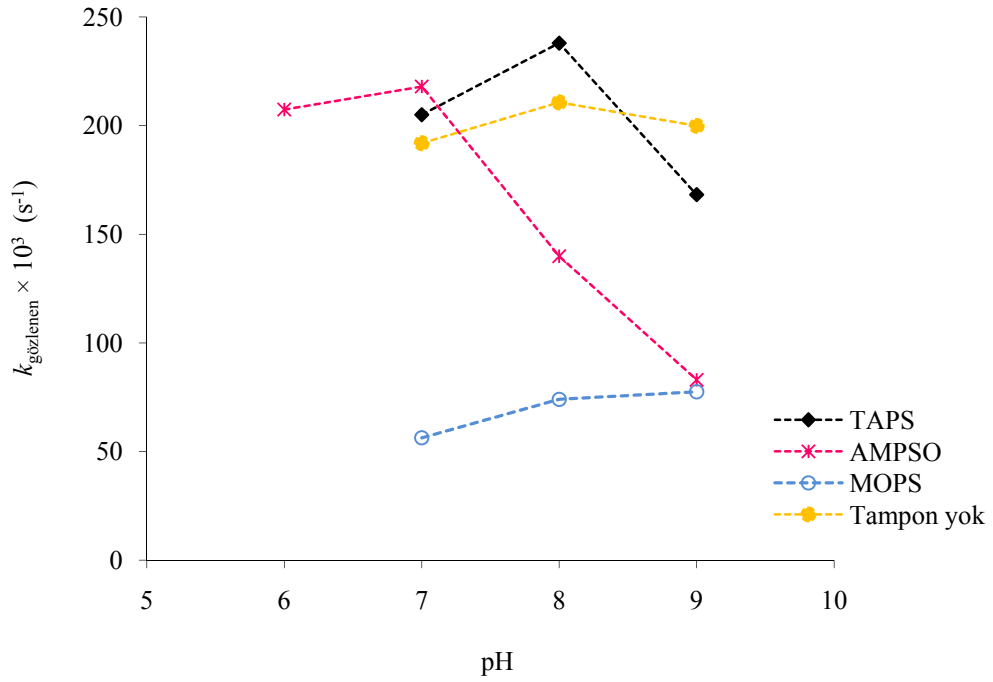
Şekil 4.14. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde katyonik lateksli ortamda farklı tamponlarda, pH'ın yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi: a) TAPS, b) AMPSO, c) MOPS. Reaksiyon koşulları: $[\text{PNPDPP}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{İBA}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Lateks}] = 0,20 \text{ mg/mL}$, $[\text{TAPS}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, 25°C , $3,0 \text{ mL}$

Çizelge 4.7. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde KL-67 (0,25 mg/mL) ortamında tamponun ve pH'ın yalancı-birinci-dereceden hız sabiti üzerine etkisi ^a

	pH 6,0	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,0
Tampon	$k_{\text{gözlener}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{gözlener}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{gözlener}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{gözlener}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
MOPS	—	$56,3 \pm 0,6$	$74,0 \pm 0,4$	$77,5 \pm 0,9$
AMPSO	$207,0 \pm 4,0$	$218,0 \pm 3,0$	$140,0 \pm 1,0$	$82,9 \pm 0,5$
TAPS	—	$205,0 \pm 5,2$	$238,0 \pm 4,0$	$168,2 \pm 2,4$
—	—	$191,9 \pm 4,4$	$210,7 \pm 4,0$	$200,0 \pm 5,0$

^a $[\text{PNPDPP}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{İBA}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Tampon}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, 25°C , $3,0 \text{ mL}$

Çizelge 4.6 ve 4.7'deki veriler PNPDP hidrolizini pH'ın yanında tampon türünün de etkilediğini göstermektedir. Kullanılan TAPS, MOPS ve AMPSO organik tampon bileşiklerinin hidrofobik karakterleri ve çözelti ortamında iyonlarının derişimleri farklıdır. Bu tamponların pK_a değerleri TAPS için 8,4, MOPS için 7,2 ve AMPSO için 9,0'dur. Yine belirli bir pH değerinde, tampon bileşiğinden gelen anyonun derişimi ve hidrofobikliği, lateks partiküllerindeki kuaterner amonyum kısımlarına bağlanan İBA derişimini yukarıda da ifade edildiği gibi değiştirmektedir. Ortama herhangi bir tampon eklenmeden KL-67 lateksi (0,25 mg/mL) ile elde edilen $k_{gözlenen}$ değeri pH 7,0, 8,0 ve 9,0'da ortalama $0,20\text{ s}^{-1}$ civarında değerler olarak bulunmuştur (Çizelge 4.7). Kullanılan tamponlar arasında yapısal olarak en hidrofobik olanı MOPS, en az hidrofobik olanı ise TAPS tamponudur. MOPS (pK_a 7,2) çözeltide pH 7,0 ile 9,0 aralığında büyük ölçüde anyonik yapıda bulunduğundan ve yüksek hidrofobikliğinden dolayı latekslere bağlanması yüksek oranda gerçekleşir. Bu nedenle İBA'nın latekslere bağlanma oranı azalır ve dolayısıyla bu tampon ortamında elde edilen $k_{gözlenen}$ değerleri diğer tamponlu ortamda elde edilen $k_{gözlenen}$ değerlerine göre düşüktür. Diğer taraftan TAPS tamponunun daha az hidrofobik olması ve bu sayede latekse bağlanan İBA miktarında kayda değer bir azalma olmaması sebebiyle en yüksek $k_{gözlenen}$ değerleri TAPS tamponlu ortamda elde edilmiştir. Bunun yanı sıra TAPS ($pK_a \sim 8,4$) ve AMPSO ($pK_a \sim 9,0$) ile pH 9,0'da elde edilen $k_{gözlenen}$ değerlerinin pH 8,0'deki değerlerden düşük olması, bu tamponların pH 9,0'daki iyonlaşma derecesinin pH 8,0'dekinden daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca AMPSO için pH 6,0 ve 7,0'de elde edilen katalitik aktivitenin pH 9,0'dakine göre daha yüksek olması da AMPSO'nun pH 6,0 ve 7,0'de iyonlaşan derişiminin pH 9,0'dakine göre çok daha az olmasından ileri gelmektedir. Bu tamponların bazı pH'larda tampon kapasitelerinin kalmadığını da ifade etmek gerekir. KL-67 (0,25 mg/mL) lateksi ile farklı pH ve tampon ortamlarında elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ($k_{gözlenen}$) Çizelge 4.7'de, bu değerlerin pH'a bağlı olarak çizilen grafiği ise Şekil 4.15'de verilmiştir.



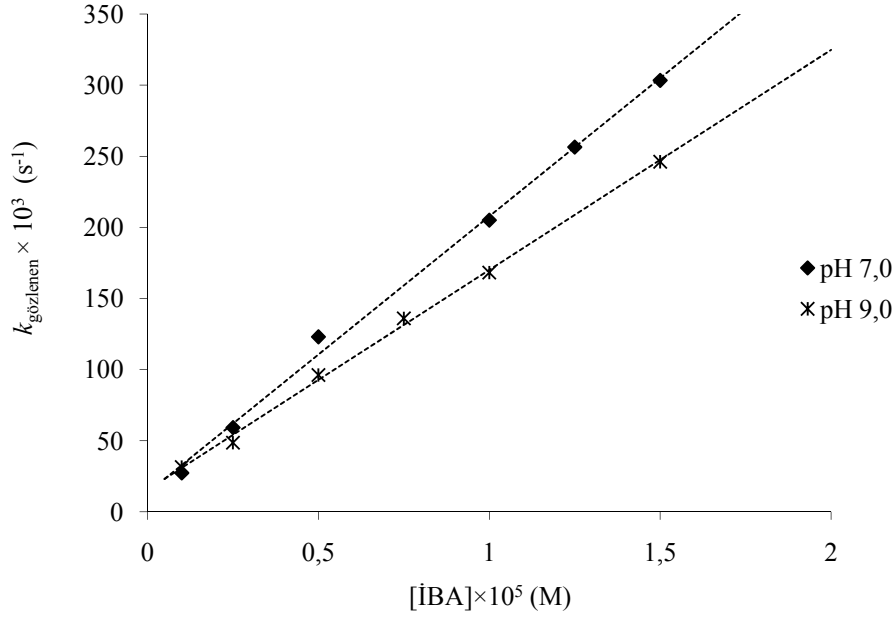
Şekil 4.15. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL derişimindeki KL-67 ortamında farklı tamponlarda pH'a bağılı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [Tampon]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, 25 °C, 3,0 mL

Katyonik lateks varlığında İBA ile katalizlenen PNPDP hidrolizi için en iyi ikinci-dereceden-hız sabitinin (k_{kat}), 0,25mg/mL KL-67 derişiminde pH 8,0'de TAPS tamponu kullanıldığında elde edildiğı, Kısım 4.3.1.3'de verilmiştir. Benzer şekilde PNPDP hidrolizi için yine aynı lateks ortamı ve tampon çözelti kullanılarak pH 7,0 ve 9,0 için de k_{kat} değerleri tespit edilmiştir. Bu amaçla pH 7,0 ve 9,0 için İBA derişimine ($1,0 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-5}$ M) bağılı olarak belirlenen $k_{\text{gözleneren}}$ değerleri Çizelge 4.8'de, bu değerlerin İBA derişimine göre grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrular ise Şekil 4.16'da verilmiştir. Buradan elde edilen k_{kat} değerleri de pH 7,0 ve 9,0 için sırasıyla $19440 \pm 550 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ve $15470 \pm 360 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. PNPDP'nin KL-67 lateksli ortamda farklı İBA derişimlerinde hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ^a

[İBA]×10 ⁵ (M)	pH 7,0	pH 9,0
	$k_{gözlenen} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{gözlenen} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0,10	27,3 ± 0,3	31,5 ± 0,3
0,25	59,2 ± 0,6	48,6 ± 0,3
0,50	122,6 ± 2,8	96,2 ± 1,1
0,75	—	135,9 ± 1,7
1,00	205,0 ± 5,2	168,2 ± 2,4
1,25	256,4 ± 7,8	—
1,50	303,3 ± 13,3	246,1 ± 4,0

^a [PNPDPP]=1,0×10⁻⁵ M, [İBA]=0,0-1,5×10⁻⁵ M, [KL-67]=0,25 mg/mL, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, 25 °C, 3,0 mL



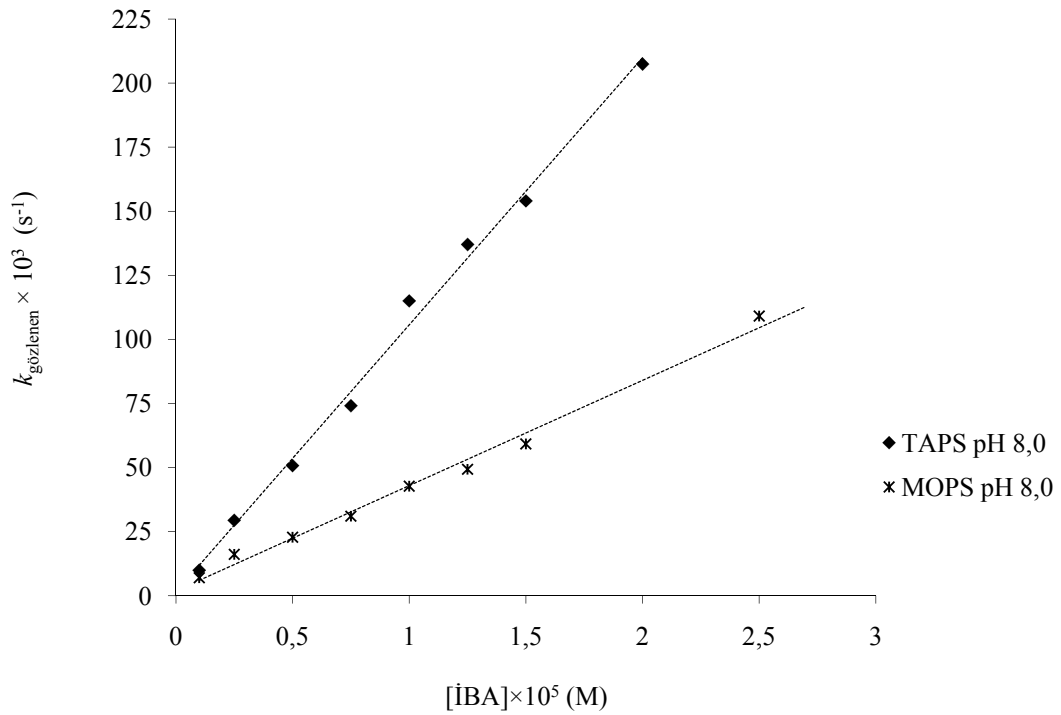
Şekil 4.16. PNPDP'nin pH 7,0 ve 9,0'da KL-67 katyonik lateksli (0,25 mg/mL) ortamda $k_{gözlenen}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağılılığı. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]=1,0×10⁻⁵ M, [İBA]=1,0×10⁻⁶-1,5×10⁻⁵ M, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, 25 °C, 3,0 mL

Bu çalışmalara ilaveten PNPDP hidrolizinde KL-67'nin yanında iyi aktivite gösteren bir diğer katyonik lateks KL-54 için de pH 8,0'de TAPS ve MOPS tamponlu ortamlarda k_{kat} değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla pH 8,0'de 0,20 mg/mL KL-54 içeren ortamda TAPS ve MOPS tampon çözeltilerinde İBA derişimine bağı olarak elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.17 ise, buradan elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerlerinin İBA derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruları vermektedir. Bu doğruların eğiminden hesaplanan k_{kat} değerleri TAPS için $10420 \pm 320 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ MOPS için ise $4110 \pm 170 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Farklı pH, tampon çözelti ve latekslerle elde edilen k_{kat} değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. PNPDP'nin farklı tampon çözelti ve farklı İBA derişimlerinde KL-54 lateksi varlığında İBA ile hidroliz reaksiyonuna ait yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ^a

[İBA]×10 ⁵ (M)	TAPS	MOPS
	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0,10	9,9 ± 0,4	6,9 ± 0,4
0,25	29,4 ± 0,6	16,1 ± 0,4
0,50	50,7 ± 0,9	22,9 ± 0,4
0,75	74,1 ± 0,8	31,0 ± 0,4
1,00	114,6 ± 3,9	42,7 ± 0,4
1,25	136,8 ± 3,4	48,7 ± 0,6
1,50	153,9 ± 3,1	59,1 ± 1,8
2,00	207,4 ± 6,4	—
2,50	—	109,1 ± 1,8

^a [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-6}$ - $2,5 \times 10^{-5}$ M, [KL-54]=0,20 mg/mL, [Tampon]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL



Şekil 4.17. PNPDP'nin pH 8,0'de KL-54 lateksli (0,20 mg/mL) ortamda TAPS ve MOPS tampon çözeltilerinde $k_{\text{gözlünen}}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağıllığı. Reaksiyon koşulları: [PNPDP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-6}$ - $2,5 \times 10^{-5}$ M, [Tampon]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.10. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde KL-67 ve KL-54 lateksleri ortamında, farklı lateks derişimleri, farklı tampon ve pH'larda belirlenen k_{kat} değerleri ^a

Lateks	Tampon	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,0
		k_{kat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{kat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{kat} (M ⁻¹ s ⁻¹)
0,25 mg/mL KL-67	TAPS	19440 ± 550	21160 ± 1090	15470 ± 360
0,20 mg/mL KL-54	TAPS	—	10420 ± 310	—
0,20 mg/mL KL-54	MOPS	—	4110 ± 170	—

^a [PNPDP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-6}$ - $2,0 \times 10^{-5}$ M, [Tampon]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, 25 °C, 3,0 mL

Bu çalışmada farklı pH ve farklı tamponlu ortamlarda elde edilen k_{kat} değerleri literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. CTACl’li ortamda yürütülen İBA ile PNPDP’ nin hidrolizinin k_{kat} değeri $1000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ’in altında (Moss ve ark. 1984; Moss ve ark. 1986b), tipik kuaterner amonyum lateksli ortamda ise bu değer genelde $5000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ’in (Ford ve Yu 1991; Ford ve Yu 1993; Lee ve Ford 1994; Ford 1997) altındadır. Bu duruma göre bu tez çalışmasında ulaşılan değerler literatür değerlerinin çok üzerinde olup tez için hedeflenen İBA ile PNPDP hidrolizinde daha etkin bir katalitik ortam oluşturulması/geliştirilmesi amacına ulaşıldığını göstermektedir.

4.3.4. PNPDP’ nin hidrolizine elektrolit etkisi

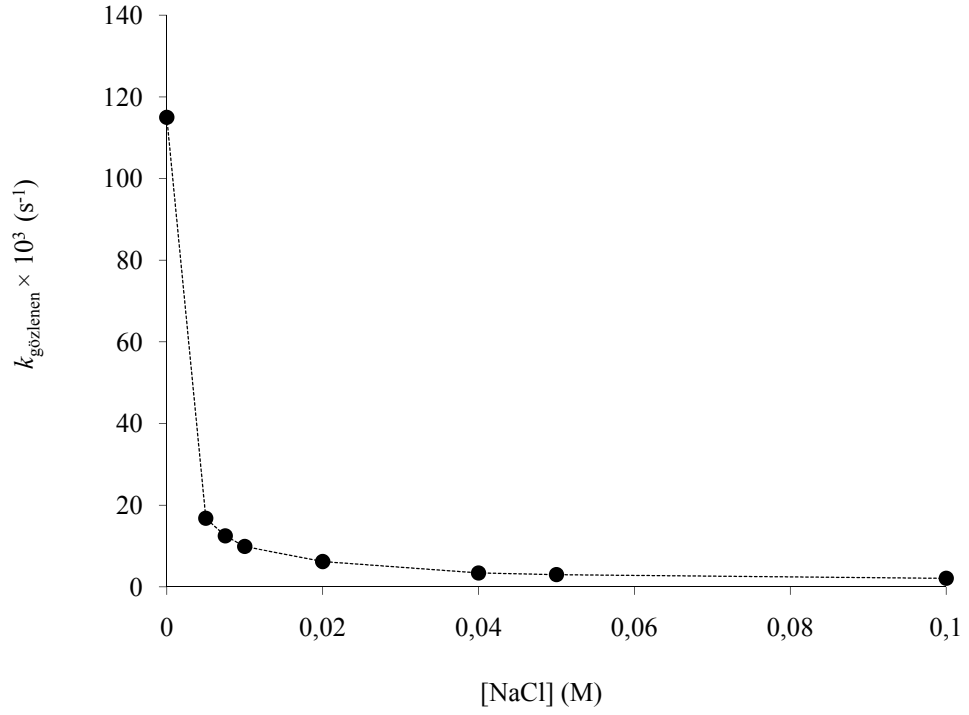
Organofosfat ester hidrolizi hızına etki eden parametrelerden biri de ortamdaki elektrolit derişimidir. Bu amaçla katyonik lateks-İBA katalizör sisteminde kuaterner amonyum katyonuna bağlanmak için İBA ile yarışan klorür iyonunun derişiminin hidroliz hızına etkisi incelenmiştir. PNPDP’ nin hidrolizinde iyi katalitik etkinlik gösteren 0,20 mg/mL KL-54 lateks ortamında 0,0-0,10 M arasında sekiz farklı NaCl derişimi kullanılarak pH 8,0’de TAPS tamponunda, İBA/PNPDP oranı 1/1 alınarak ($[\text{İBA}]=[\text{PNPDP}]=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) gerçekleştirilen deneyler sonucu hidroliz için $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri belirlenmiştir (Çizelge 4.11). Çizelge 4.11’deki değerler grafiğe geçirildiğinde Şekil 4.18’deki grafik elde edilmiştir. Çizelge ve şekilden görüldüğü gibi tuz derişimi arttıkça PNPDP hidrolizinin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{\text{gözlenen}}$) değerinde büyük düşüş görülmektedir.

Çizelge 4.11. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin ($k_{\text{gözlenen}}$) NaCl derişimine bağılılığı

NaCl [M]	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$
0	114,6 ± 3,9
$0,50 \times 10^{-2}$	16,8 ± 0,6
$0,75 \times 10^{-2}$	12,5 ± 0,4
$1,0 \times 10^{-2}$	9,9 ± 0,3
$2,0 \times 10^{-2}$	6,2 ± 0,5
$4,0 \times 10^{-2}$	3,7 ± 0,3
$5,0 \times 10^{-2}$	3,0 ± 0,3
$10,0 \times 10^{-2}$	2,1 ± 0,4

^a [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [KL-54]=0,20 mg/mL, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

PNPDPP'nin İBA ile hidrolizinde reaksiyon ortamına NaCl gibi bir elektrolit ilavesinin, yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{\text{gözlenen}}$) değerini kayda değer bir oranda azalttığı literatürden de bilinmektedir (Ford ve Yu 1993). Bunun sebebi, ortama eklenen Cl^- iyonlarının lateks partiküllerindeki katyonik konumlar için İBA anyonlarıyla yarışarak, bu konumlara bağlanan İBA miktarının azalmasına yol açmasıdır. Çizelge 4.11'deki kinetik bulgular incelendiğinde $k_{\text{gözlenen}}$ değerinin, oldukça düşük NaCl derişimlerinde ($5,0\text{--}10,0 \times 10^{-3}$ M) bile NaCl içermeyen ortama göre yaklaşık % 85 oranında azaldığı görülmektedir. Ayrıca lateks partiküllerinin hidrodinamik hacmi elektrolit derişimine karşı duyarlıdır ve ortamdaki elektrolit derişimi arttıkça bu partiküller dehidrate olarak hacimce küçülmektedir.

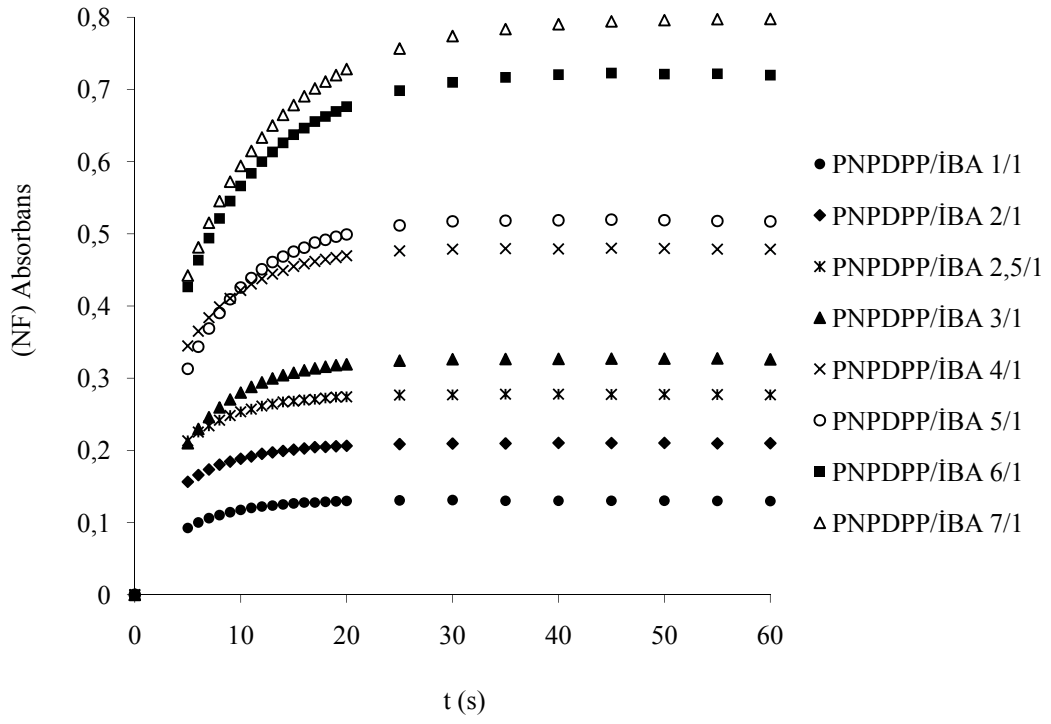


Şekil 4.18. PNPDP'nin İBA ile hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabitinin ($k_{\text{gözlenen}}$) NaCl derişimine bağılılığı. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [KL-54]=0,20 mg/mL, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

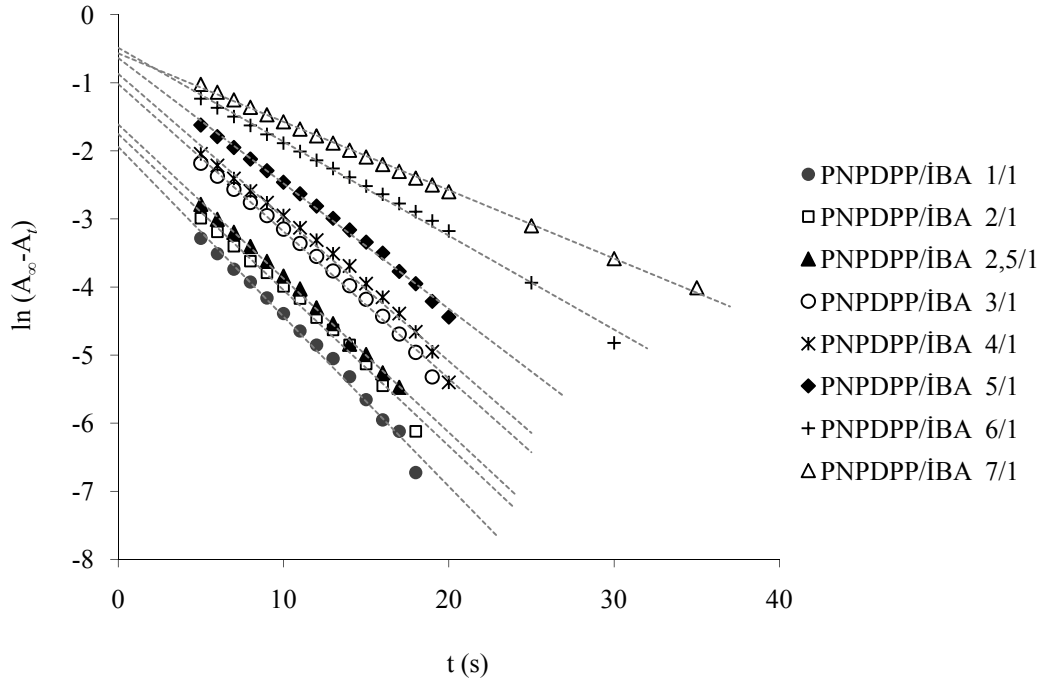
4.3.5. Katalitik döngü deneyleri

İBA'nın organofosfat ester hidrolizi için "gerçek" bir katalizör olduğu literatürden bilinmektedir (Moss ve ark. 1983; Katritzky ve ark. 1988). Bu çalışmada PNPDP hidrolizi için reaksiyonların çoğunluğunda PNPDP derişimi $1,0 \times 10^{-5}$ M, [PNPDPP]/[İBA] oranı 1 veya daha düşük alınarak yürütülmüştür. Bu çalışmalara ilaveten, lateksli ortamda İBA'nın PNPDP hidrolizindeki PNPDP'nin aşırısının bulunduğu ortamlarda katalitik döngü (*turnover*) davranışı da araştırılmış ve bu reaksiyonlar için $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri ile hidroliz hızları tespit edilmiştir. Bu amaçla pH 8,0'de PNPDP'nin hidroliz reaksiyonlarının hızları, hem İBA hem de lateks derişimi sabitken PNPDP derişimine bağılı olarak araştırılmıştır. KL-67 (0,25 mg/mL) ve KL-54 latekslerinin (0,20 mg/mL) kullanıldığı bu deneysel çalışmalarda İBA derişimi

$1,0 \times 10^{-5}$ M iken, PNPDPDPP derişimi İBA'ya göre 1-7 kat arasında değiştirilmiştir. KL-67 lateksinin kullanıldığı deneylerde zamana göre oluşan *p*-nitrofenolat iyonu (NF) absorbansları Şekil 4.19a'da grafiksel olarak gösterilmiştir. İBA'ya göre PNPDPDPP aşırısında yürütölen bu deneylerin de yine birinci-dereceden hız kinetiğine uygunluk gösterdiği görölmüştür. Dolayısıyla, Şekil 4.19a absorbans verileri kullanılarak zamana karşı çizilen $\ln(A_{\infty}-A_t)$ grafiği doğrular vermiştir (Şekil 4.19b). Elde edilen bu doğruların eğiminden yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ($k_{\text{gözlenen}}$) hesaplanmış ve buradan PNPDPDPP'nin hidroliz hızları belirlenmiştir. Benzer grafikler 0,20 mg/mL KL-54 lateksi kullanıldığında da elde edilmiş, ancak bunlar tezde verilmemiştir. Çizelge 4.12, KL-67 (0,25 mg/mL) ortamında ve Çizelge 4.13 ise KL-54 (0,20 mg/mL) ortamında katalitik döngü deneylerinde elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerlerini ve hesaplanan reaksiyon hızlarını vermektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.19. PNPDP'nin hidrolizinde, 0,25 mg/mL KL-67 lateks ortamında farklı PNPDP derişimlerinde (a) zamana göre oluşan NF absorbansları ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler. Reaksiyon koşulları: $[PNPDPP]=1,0-7,0 \times 10^{-5}$ M, $[İBA]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[TAPS]=5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.12. PNPDP'nin hidrolizinde, 0,25 mg/mL KL-67 ortamında PNPDPP derişimine bağı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden ($k_{gözlenn}$) hız sabitleri ve hidroliz hızları ^a

[PNPDPP]×10 ⁵ (M)	$k_{gözlenn} \times 10^3$ (s ⁻¹)	Hız×10 ⁶ (M s ⁻¹)
1,0	238,0 ± 4,0	2,38
2,0	231,1 ± 9,4	4,62
2,5	226,2 ± 2,8	5,65
3,0	210,0 ± 3,1	6,30
4,0	196,9 ± 3,4	7,88
5,0	177,3 ± 2,1	8,86
6,0	127,9 ± 0,4	7,68
7,0	104,7 ± 0,5	7,33

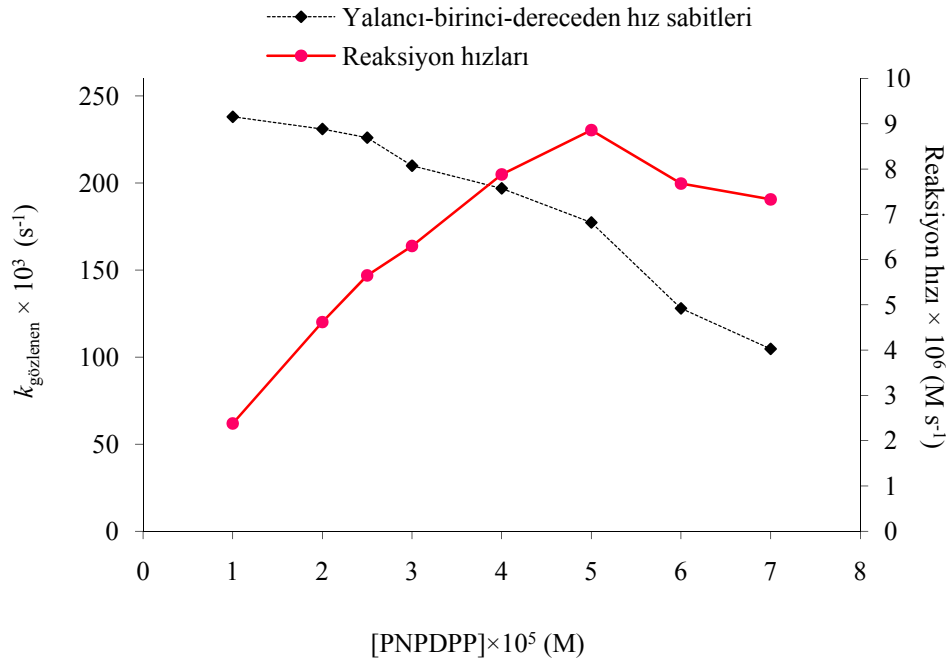
^a [İBA]=1,0×10⁻⁵ M, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.13. PNPDP'nin hidrolizinde, 0,20 mg/mL KL-54 ortamında PNPDPP derişimine bağı olarak elde edilen yalancı-birinci-dereceden ($k_{gözlenn}$) hız sabitleri ve hidroliz hızları ^a

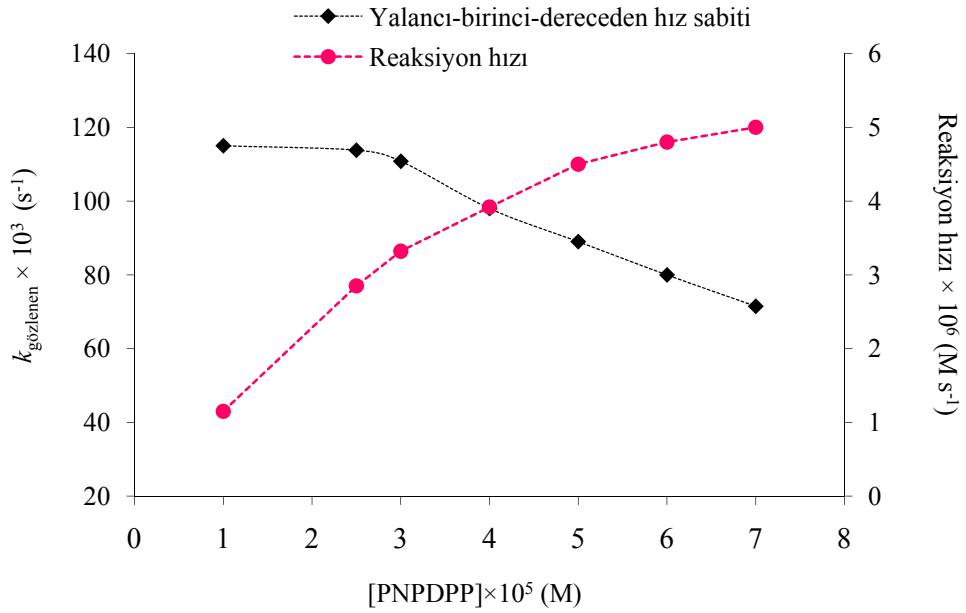
[PNPDPP]×10 ⁵ (M)	$k_{gözlenn} \times 10^3$ (s ⁻¹)	Hız×10 ⁶ (M s ⁻¹)
1,0	114,6 ± 3,9	1,15
2,5	113,8 ± 3,5	2,85
3,0	110,8 ± 0,3	3,32
4,0	97,9 ± 0,4	3,92
5,0	88,6 ± 0,4	4,50
6,0	80,2 ± 0,2	4,80
7,0	71,5 ± 0,2	5,00

^a [İBA]=1,0×10⁻⁵ M, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.12 ve 4.13'deki kinetik bulgular, İBA'nın PNPDP molekülünün hidrolizini katalizledikten sonra katalitik turnover yaparak birçok kez yeniden oluştuğunu yani "gerçek" bir katalizör olarak davrandığını göstermektedir. Çizelge 4.12 ve 4.13'deki değerlerin grafikleri Şekil 4.20 ve 4.21'de verilmiştir. Her iki lateks ortamında da hidroliz hızı beklendiği şekilde PNPDP'nin derişim artışı ile artmıştır. KL-67 lateksinin kullanıldığı deneylerde $4,0 \times 10^{-5}$ M PNPDP derişiminden daha yüksek derişimlerde ise, hidroliz hızlarının $7-8 \times 10^{-6}$ M s⁻¹ civarında sabitlendiği görülmektedir. Bunun nedeni olarak da, lateks partiküllerinin içine difüze olabilecek PNPDP molekül sayısının sınırlı olmasından dolayı yüksek PNPDP derişimlerinde hidroliz hızı PNPDP derişiminden bağımsız hale gelmektedir. Benzer bir durum, enzimlerle katalizlenen reaksiyonlarda substrat derişimine karşı çizilen hız eğrilerinde de görülür. Enzim katalizinde en yüksek reaksiyon hızının enzim derişimine oranı, katalitik döngü sayısı (turnover number) olarak adlandırılır ve enzimler için döngü sayısı saniyede 10^{-2} ile 10^6 molekül arasında değişmektedir (Levine 2009). Bu tez çalışmasında İBA/KL-67 ve İBA/KL-54 lateks sistemleriyle katalizlenen PNPDP'nin hidroliz reaksiyonu için elde edilen turnover sayıları sırasıyla 0,7-0,8 s⁻¹ ve 0,4-0,5 s⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu aralıktaki değerler, düşük döngü sayılarına sahip bazı enzimlerin döngü sayılarıyla karşılaştırılabilir niteliktedir. Enzimatik yapıda olmayan katalizörler, genellikle enzimlere göre daha az aktif ve daha az spesifiktir. Buna rağmen enzimatik olmayan İBA/lateks sistemleri, PNPDP'nin hidrolizinde düşük de olsa enzimatik aktivite aralığında bir etkinlik göstermiştir. Bu da, amonyum iyonlarında yüksek sayıda *n*-hekzadesil grubu içeren İBA/poli[(stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür] latekslerinin oluşturduğu katalitik sistemin, model organofosfat ester bileşiği olan PNPDP'nin hidrolizinde oldukça iyi bir katalitik sistem olarak kabul edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.20. pH 8,0'de KL-67 lateksi (0,25 mg/mL) ortamında PNPDP derişimine karşı çizilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ve reaksiyon hızlarına ilişkin grafikler. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ - $7,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, 25 °C, 3,0 mL



Şekil 4.21. pH 8,0'de KL-54 lateksi (0,20 mg/mL) ortamında PNPDP derişimine karşı çizilen yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri ve reaksiyon hızlarına ilişkin grafikler. Reaksiyon koşulları: [PNPDPP]= $1,0 \times 10^{-5}$ - $7,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, 25 °C, 3,0 mL

4.3.6. PNPDP hidrolizinde elde edilen kinetik verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında, farklı yüzdelerde *n*-hekzadesil grubuna sahip poli(vinilbenzil) klorür latekslerini içeren ortamlarda İBA ile PNPDP hidrolizi için elde edilen kinetik bulgular yukarıdaki bölümlerde verilmiştir. Bu çalışmada en iyi katalitik aktivite gösteren katyonik lateksler için elde edilen bulgular, farklı ortamlarda lateks ve misel sistemlerini içeren ortamlarda elde edilen literatür kinetik verileriyle Çizelge 4.14’de karşılaştırılmıştır. Bu çizelgeden görüldüğü gibi PNPDP’nin İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 ortamında elde edilen k_{kat} değeri, literatürde katalizör olarak yine İBA’nın kullanıldığı diğer lateks veya misel sistemleri ile elde edilen k_{kat} değerlerine kıyasla çok daha yüksektir.

Çizelge 4.14. PNPDP' nin İBA ile hidrolizinde katyonik lateks ortamında elde edilen kinetik verilerin, literatürde İBA ve türevleriyle elde edilen bazı kinetik verilerle karşılaştırılması

Ortam	[PNPDPP]×10 ⁵ (M)	Reaksiyon Koşulları	k_{kat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Kaynak ^a
0,25 mg/mL KL-67 lateks	1,00	[İBA]=0,1-1,5×10 ⁻⁵ M, pH=8,0, 5mM TAPS	21160	[1]
0,25 mg/mL KL-67 lateks	1,00	[İBA]=0,1-1,5×10 ⁻⁵ M, pH=7,0, 5mM TAPS	19440	[1]
0,25 mg/mL KL-67 lateks	1,00	[İBA]=0,1-1,5×10 ⁻⁵ M, pH=9,0, 5mM TAPS	15470	[1]
0,20 mg/mL KL-54 lateks	1,00	[İBA]=0,1-2,0×10 ⁻⁵ M, pH=8,0, 5mM TAPS	10400	[1]
0,10 mg/mL TBAQ24 lateks ^b	1,99	[İBA]=0,0-6,0×10 ⁻⁶ M, pH=8,0, 5 mM TAPS	4300	[2]
0,10 mg/mL TEAQ32 lateks ^c	1,99	[İBA]=0,0-6,0×10 ⁻⁶ M, pH=8,0, 5 mM TAPS	2120	[2]
1×10 ⁻³ M CTACl	1,00	[İBA]=0,1×10 ⁻³ M, pH=8,0, 20 mM fosfat tamponu, μ=0,08 M (NaCl)	645	[3]
1×10 ⁻³ M CTACl	5,00	[İBA]=0,1-1,0×10 ⁻³ M, pH=8,5, borat tamponu	260	[4]
1×10 ⁻⁴ M CTACl	1,00	[33c]=0,1×10 ⁻³ M; pH=8,0, 20 mM fosfat tamponu, μ=0,08 M (NaCl)	1770	[5]
2×10 ⁻⁴ M CTACl	1,00	[24]=7,14×10 ⁻⁵ M, pH=8,0, 20 mM fosfat tamponu, μ=0,08 M (NaCl)	14400	[3]
2×10 ⁻⁴ M CTACl	1,00	[25]=4×10 ⁻⁵ M; pH=8,0, 10 mM TRİS, μ=0,01 M (KCl)	28500	[6]

^a[1]:Bu çalışma; [2]:Lee ve Ford (1994); [3]:Moss ve ark. (1984); [4]:Katritzky ve ark. (1988); [5]:Moss ve Zhang (1993); [6]:Moss ve ark. (1986a)

^bTBAQ24: Poli(stirilmetil)tri-*n*-bütilamonyum klorür lateks

^cTEAQ32: Poli(stirilmetil)triethylamonyum klorür lateks

4.4. Paraokson (PO) Hidrolizi

Paraoksonun (*p*-nitrofenil dietil fosfat, PO) katyonik lateksli ortamda İBA ile hidrolizine de lateksin kuaternizasyon derecesi, miktarı, tampon türü ve pH gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Bu deneysel parametreler için KL-16, KL-29, KL-42, KL-54 ve KL-67 olmak üzere toplam 5 adet katyonik lateks kullanılmış ve hidrolizin çeşitli koşullardaki yalancı-birinci-dereceden hız sabitleri belirlenmiştir. Ayrıca bazı koşullardaki hidrolizin ikinci-dereceden hız sabitleri (k_{kat}) de hesaplanmıştır. PO'nun lateksli ortamda İBA ile hidroliz kinetik çalışmalarına ilişkin deneysel bulgular ve tartışma aşağıda verilmiştir.

4.4.1. PO hidrolizine lateks kuaternizasyon derecesinin etkisi

Katyonik latekslerin PO hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) üzerine etkilerini incelemek üzere yapılan çalışmalarda öncelikle lateksin kuaternizasyon derecesinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla hidroliz reaksiyonları farklı kuaternizasyon derecelerine sahip latekslerin (KL-16, KL-29, KL-42, KL-54 ve KL-67) 0,25 mg/mL derişimde olduğu ortamlarda pH 8,0'de 5 mM TAPS tampon çözeltisinde ve İBA/PO oranı 1/1 alınarak ($[PO]=[İBA]=1,0 \times 10^{-5}$ M) yürütülmüştür. Elde edilen grafikler Şekil 4.22'de, kinetik veriler ise Çizelge 4.15'de verilmiştir. Ayrıca PO'nun hidroliz reaksiyonunda İBA'ya bağlanan katyonik lateksin hidroliz hızını ne kadar etkilediğini belirlemek için benzer reaksiyon şartlarında İBA ve lateksin olmadığı koşullar için de bir reaksiyon yürütülmüştür. Buradan elde edilen $k_{gözlenen}$ değeri yine aynı çizelgede verilmiştir.

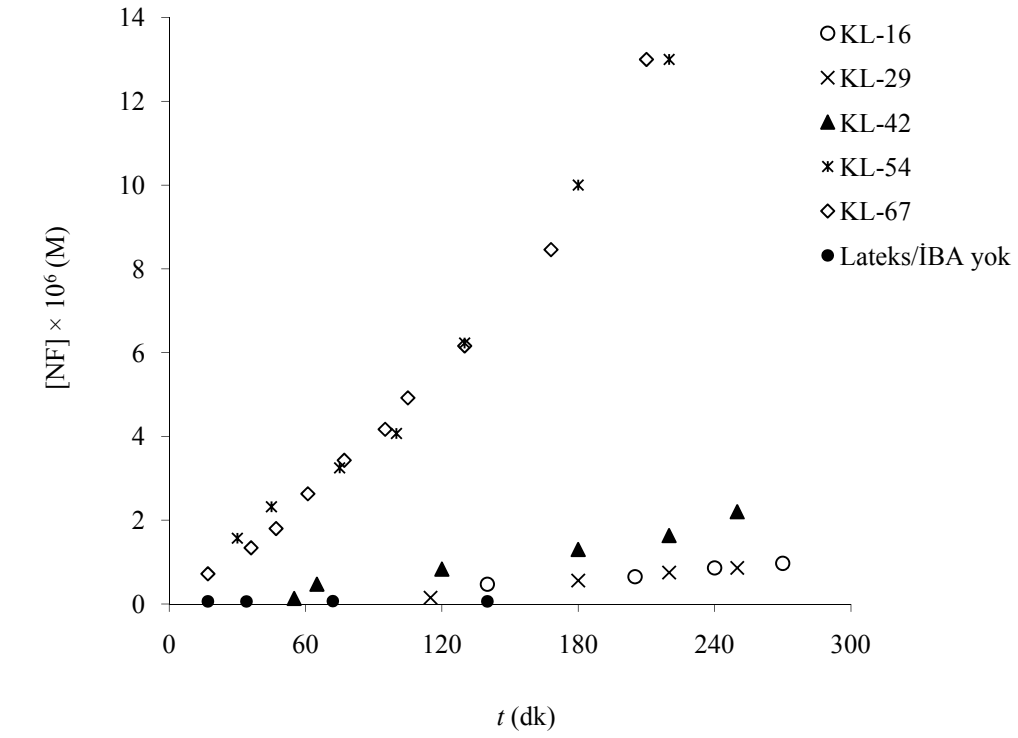
Şekil 4.22a, farklı kuaternizasyon derecesine sahip latekslerin 0,25 mg/mL derişimde bulundukları ortamda PO'nun hidrolizi sonucu oluşan ürün *p*-nitrofenolat iyon (NF) derişiminin zamana göre değişimini vermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi özellikle yüksek kuaternizasyon derecesine sahip katyonik lateksler varlığında KL/İBA katalitik sistemiyle belli bir sürede oluşan NF miktarı, lateks ve İBA bulunmayan ortama göre belirgin bir biçimde

artmaktadır. Her bir lateks için zamana karşı çizilen $\ln([PO]/[PO]_0)$ grafiklerindeki doğruların eğimlerinden PO hidrolizi için yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) bulunmuştur (Şekil 4.22b ve Çizelge 4.15). Bu sonuçlara göre hem İBA hem de 0,25 mg/mL lateksin bulunduğu ortamdaki $k_{gözlenen}$ değerleri, İBA'nın ve lateksin bulunmadığı ortama göre 95-1008 kat daha yüksek bulunmuştur.

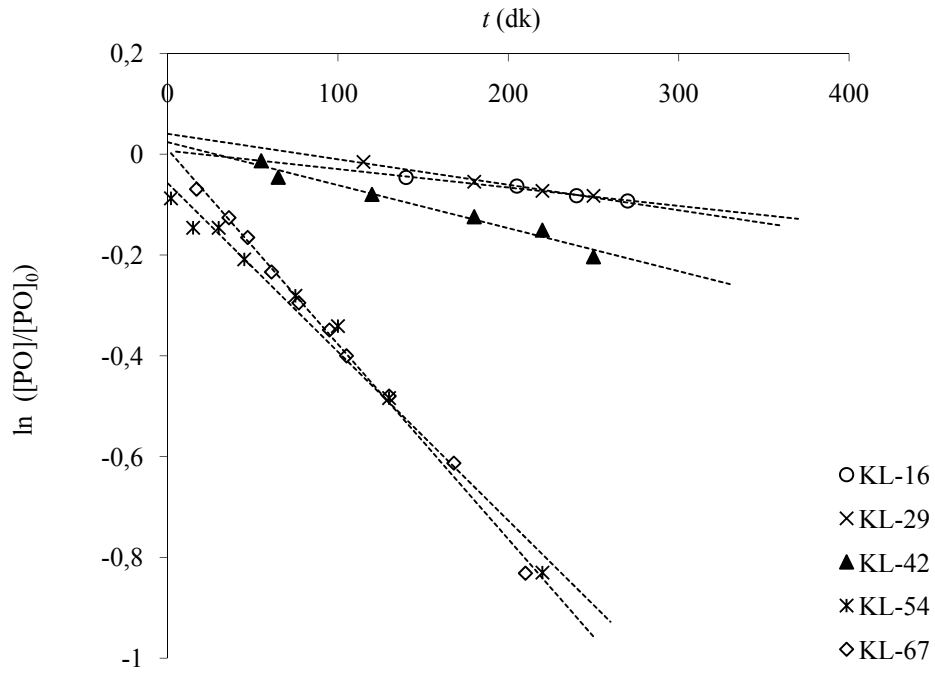
Şekil 4.23, PO'nun İBA ile hidrolizinde lateks kuaternizasyon derecesi ile $k_{gözlenen}$ arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Buna göre yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$), PNPDP hidrolizindekine benzer şekilde lateksin kuaternizasyon derecesi arttıkça artmaktadır. Yine burada da en iyi katalitik aktivite yüksek kuaternizasyona sahip KL-54 ve KL-67 lateksleri varlığında elde edilmiş ve $k_{gözlenen}$ değerleri sırasıyla $5,83 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve $6,45 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürde verilen değerlere yakın olmakla birlikte, literatürde kullanılan CTACl derişimi lateksin içerdği kuaterner amonyum derişiminden daha fazladır. KL-54 ve KL-67'nin 0,25 mg/mL derişiminde bulundukları ortamda içerdikleri kuaterner amonyum derişimi sırasıyla $8,88 \times 10^{-4} \text{ M}$ ve $1,103 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'dir. Belirtilmesi gereken bir başka nokta ise, literatürde verilen $k_{gözlenen}$ değerlerinin hep İBA'nın aşırısının kullanıldığı çalışmalarda elde edilmiş olmasıdır. Buna ilaveten nispeten daha düşük kuaternizasyon derecesine sahip KL-16, KL-29 gibi kasyonik latekslerle elde edilen $k_{gözlenen}$ değerleri sırasıyla $6,09 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ve $8,43 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürle kıyaslandığında biraz düşük kalmaktadır. Ayrıca paraokson hidrolizi için Çizelge 4.15'de yer almayan KL-8 için de aynı lateks derişiminde (içerdği N^+ miktarı $0,13 \times 10^{-3} \text{ M}$, Çizelge 4.3) kinetik çalışma yapılmış, fakat bu lateksin belirgin bir katalitik aktivite göstermemesinden dolayı herhangi bir $k_{gözlenen}$ değeri belirlenmemiştir.

Literatür çalışmalarında miselik CTACl/İBA katalitik sistemiyle PO hidrolizinde CTACl derişimi genel olarak $0,5\text{-}5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ arasında değişirken İBA derişimi $1,0 \times 10^{-4}\text{-}5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ arasında değişmektedir. Hammond ve ark. (1989), $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ CTACl içeren miselik CTACl/İBA sistemiyle pH 7,5'de fosfat tamponunda, $6,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ paraoksonun $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ İBA ile hidrolizi için $k_{gözlenen}$ değerini $5,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlemiştir. Moss ve Morales-Rojas (2000) ise, $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ CTACl varlığında pH 8,0'de 0,01 M KCl içeren ortamda 0,01 M

fosfat tamponunda $1,0 \times 10^{-5}$ M paraoksonun $1,0 \times 10^{-4}$ M İBA ile hidrolizi için $k_{\text{gözlenen}}$ değerini $1,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak bulmuştur. Buna ilaveten aynı reaksiyon koşullarında ancak 0,02 M fosfat tamponu kullanıldığında ise bu değer biraz düşmüş ve $1,35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak verilmiştir (Moss ve ark. 1996). Ayrıca Tris tamponunda yine PO hidrolizi için $5,0 \times 10^{-2}$ M CTACl içeren CTACl/İBA ($[\text{İBA}] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$) katalitik sistemiyle elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değeri ise $3,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. k_{kat} hız sabitinin $k_{\text{gözlenen}}/[\text{İBA}]$ olduğu düşünüldüğünde, literatürde verilen bu PO hidroliz reaksiyonlarının çoğunun k_{kat} değerlerinin aşağı-yukarı $1,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ altında ve en yüksek k_{kat} değerinin $1,7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olduğu söylenebilir.



(a)



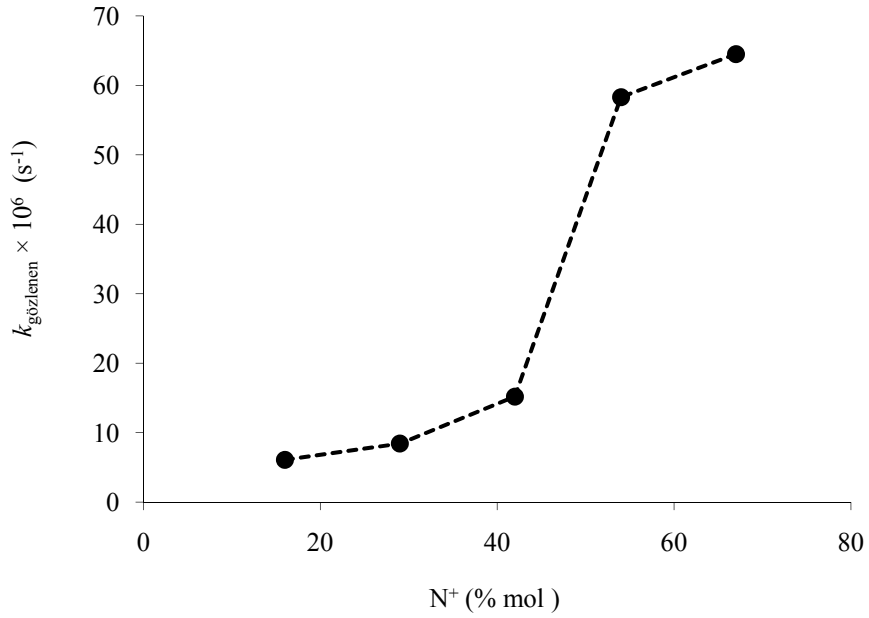
(b)

Şekil 4.22. PO'nun İBA ile hidrolizinde, 0,25 mg/mL katyonik lateks içeren ortamlarda (a) zamana göre oluşan NF derişimleri ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler. Reaksiyon koşulları: $[PO]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[İBA]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[TAPS]=5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.15. PO'nun İBA ile hidrolizinde lateksin kuaternizasyon derecesinin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{\text{gözlenen}}$) üzerine etkisi ^a

Lateks	N ⁺ R ₄ (mmol/g polimer)	N ⁺ R ₄ (mM)	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^6$ (s ⁻¹)	$k_{\text{gözlenen}}/k_0$
İBASız ve Lateksiz ortam ^b	—	—	0,064 ± 0,004 (k_0)	1
KL-16	1,09	0,273	6,09 ± 0,66	95
KL-29	1,91	0,478	8,43 ± 0,71	132
KL-42	2,75	0,688	15,1 ± 1,2	236
KL-54	3,55	0,888	58,3 ± 3,2	911
KL-67	4,41	1,103	64,5 ± 1,5	1008

^a [PO]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [Lateks]=0,25 mg/mL, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL; ^b Yalnızca TAPS pH 8,0 tampon çözeltisi ortamında



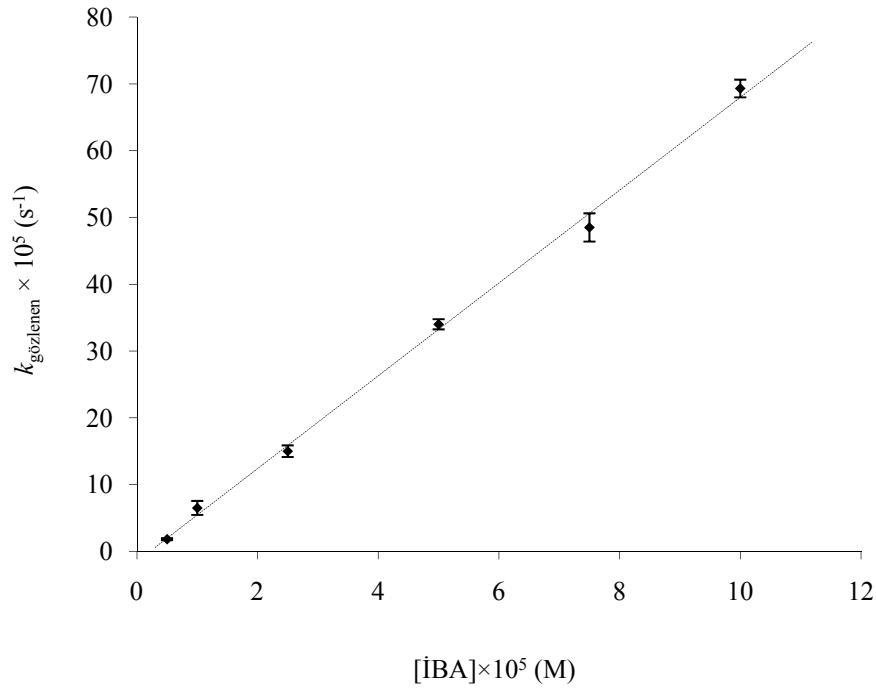
Şekil 4.23. PO'nun İBA ile hidrolizinde $k_{\text{gözlenen}}$ hız sabitlerinin lateksin kuaternizasyon derecesine bağlılığı. Reaksiyon koşulları: [PO]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, Lateks=0,25 mg/mL, [TAPS]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Paraokson hidrolizinde ayrıca 0,25 mg/mL KL-67 içeren ortam için ikinci-dereceden hız sabiti (k_{kat}) değeri de belirlenmiştir. Bu amaçla pH 8,0'de $1,0 \times 10^{-5}$ M PO'nun, $5,0 \times 10^{-6}$ M ile $1,0 \times 10^{-4}$ M arasında değişen altı ayrı derişimde İBA içeren ortamlarda hidroliz reaksiyonları yürütülmüştür. Buradan elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri Çizelge 4.16'da ve $k_{\text{gözlenen}}\text{--}[\text{İBA}]$ grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir. Grafikte elde edilen doğrunun eğiminden *katalitik hız sabiti* olan k_{kat} değeri hesaplanmıştır. KL-67 lateksi ile elde edilen k_{kat} değeri $6,95 \pm 0,17$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer daha önce bahsedilen literatürdeki $k_{\text{gözlenen}}$ 'lere göre yaklaşık olarak belirlenmiş k_{kat} değerlerinden en az 4 kat daha yüksektir.

Çizelge 4.16. PO'nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 katyonik lateksli ortamda $k_{\text{gözlenen}}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağılılığı ^a

$[\text{İBA}] \times 10^5 / \text{M}$	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^5 (\text{s}^{-1})$
0,5	$1,83 \pm 0,02$
1,0	$6,45 \pm 0,15$
2,5	$15,0 \pm 0,3$
5,0	$34,0 \pm 1,0$
7,5	$48,5 \pm 1,8$
10,0	$69,3 \pm 4,2$

^a Reaksiyon koşulları: $[\text{PO}] = 1,0 \times 10^{-5}$ M, $[\text{İBA}] = 5,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ M, $[\text{TAPS}] = 5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL



Şekil 4.24. PO'nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 katyonik lateksli ortamda $k_{\text{gözleneren}}$ hız sabitlerinin İBA derişimine bağıllığı. Reaksiyon koşulları: $[\text{PO}]=1,0 \times 10^{-5}$ M, $[\text{İBA}]=0,5 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-4}$ M, $[\text{TAPS}]=5,0 \times 10^{-3}$ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

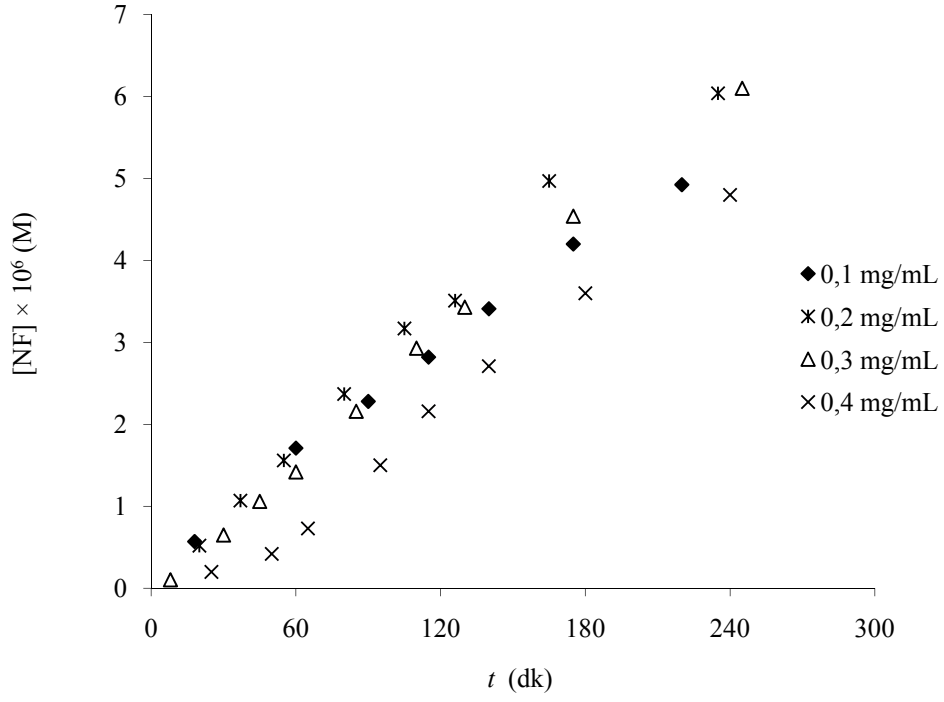
4.4.2. PO hidrolizine lateks miktarının etkisi

Organofosfat ester hidrolizi üzerine lateks miktarının etkisi Kısım 4.3.1.2'de PNPDP hidrolizi için elde edilen bulgulardan genel olarak anlaşılmış ve optimum lateks derişimi belirlenmiştir. Bu nedenle paraokson hidrolizinde bu lateks miktarının etkisini nicel olarak belirlemek için 0,10–0,40 mg/mL derişimlerinde biri yüksek (KL-67) biri de nispeten düşük kuaternizasyon derecesine (KL-29) sahip olan iki adet lateks ile çalışılmıştır. Tüm reaksiyonlar pH 8,0'de 5 mM TAPS tampon çözeltisinde ve İBA/PO oranı 1/1 alınarak ($[\text{PO}]=[\text{İBA}]=1,0 \times 10^{-5}$ M) yürütülmüştür.

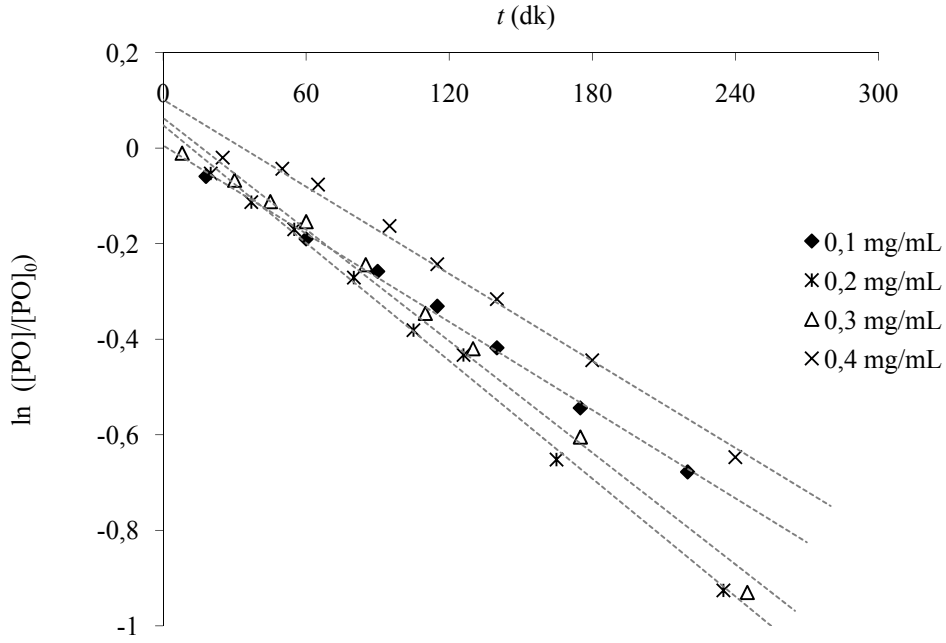
Şekil 4.25a, KL-67 lateksinin farklı derişimleri için elde edilen $[\text{NF}]$ -zaman grafiklerini, Şekil 4.25b ise buradan elde edilen veriler kullanılarak zamana karşı çizilen $\ln([\text{PO}]/[\text{PO}]_0)$ grafiklerini göstermektedir. KL-29 ile elde edilen benzer grafikler ise teze konmamıştır. Şekil 4.25b'deki doğruların eğiminden hesaplanan

yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir. Bu değerler lateks derişimine ve türüne bağılı olarak Şekil 4.26’da üç boyutlu grafik olarak gösterilmiştir. Buna göre PNPDP hidrolizine benzer şekilde KL-67 lateksi için $k_{gözlenen}$ değeri önce lateks derişimi artışı ile artmış, ardından azalmaya başlamıştır. Lateks derişiminin artmasıyla, lateks partikülü içerisindeki PO ve İBA derişiminin azalması söz konusudur. Dolayısıyla bu da yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) değerine azaltıcı yönde etki etmektedir. Bu deneysel koşullarda en iyi katalitik aktivitenin gözleendiği lateks derişimi KL-67 için 0,20 mg/mL olarak belirlenmiştir. PO’nun İBA ile hidrolizinde daha düşük kuaternizasyon derecesine sahip KL-29 için ise farklı bir durum söz konusudur. KL-29 içeren ortamda, lateks derişimi 0,10 mg/mL’den 0,40 mg/mL’ye doğru değıştikçe $k_{gözlenen}$ değerinde herhangi bir azalma eğilimi olmamış, aksine lateks derişimiyle birlikte arttığı görülmüştür. Bu sonuç PNPDP hidrolizinde lateks miktarının etkisinde gözlenen sonuçlardan farklıdır. Bu durum ise şöyle açıklanabilir: Lateksli ortamda gerçekleşen organofosfat ester hidrolizinde reaksiyon hızı daha önce de bahsedildiği gibi lateks fazı içerisindeki katalizör ve substrat derişimiyle yakından ilgilidir. Burada kullanılan lateksin katalizör için bağlayıcı bölgelere sahip olmasının yanı sıra substrat molekülleriyle olan etkileşimi de önemlidir ve lateks içerisine difüze olan substrat miktarı bu etkileşime bağılıdır. Dolayısıyla PO ve PNPDP’nin hidrofobiklikleri kıyaslandığında PO’un yapısal olarak daha az hidrofobik olduğu görülmektedir. KL-67 ve KL-29’a bakıldığında ise, KL-67’nin sahip olduğu kuaterner amonyum iyonlarının sayıca fazla olması bir taraftan katalizör için daha çok bağlayıcı bölge anlamına gelmektedir. Örneğin 0,40 mg/mL lateks varlığında KL-67 ve KL-29’un içerdikleri kuaterner amonyum (N^+) miktarları sırasıyla $1,76 \times 10^{-3}$ M ve $0,76 \times 10^{-3}$ M olarak hesaplanabilir. Dolayısıyla KL-67, KL-29’a göre yaklaşık 2,3 kat daha fazla kuaterner amonyum iyonuna sahiptir. Buna bağılı olarak ortamdaki lateks derişimi sabitken KL-67’nin aktivitesi KL-29’a göre daha yüksek olmaktadır. Diğer taraftan kuaternizasyon yüzdesi arttıkça lateksin partikül yapısındaki *n*-hekzadesil grubu sayısı da arttığından, KL-67’nin KL-29’a göre daha hidrofobik bir yapıda olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, KL-67 varlığında lateks derişimi arttıkça partikül içerisindeki katalizör miktarının seyrelmesinin

yanı sıra, hidrofobik karakteri yüksek olan partikül sayısının da artması PO'un partikül içerisine difüzyonunu zorlaştırıyor olabilir. Buna karşın muhtemelen KL-29 ile daha kolay etkileşebilen PO için bu lateks derişiminin artması, İBA'nın bağlanacağı bölge sayısının artmasına yol açacağından daha yüksek lateks derişimlerinde daha yüksek $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri elde edilmektedir.



(a)



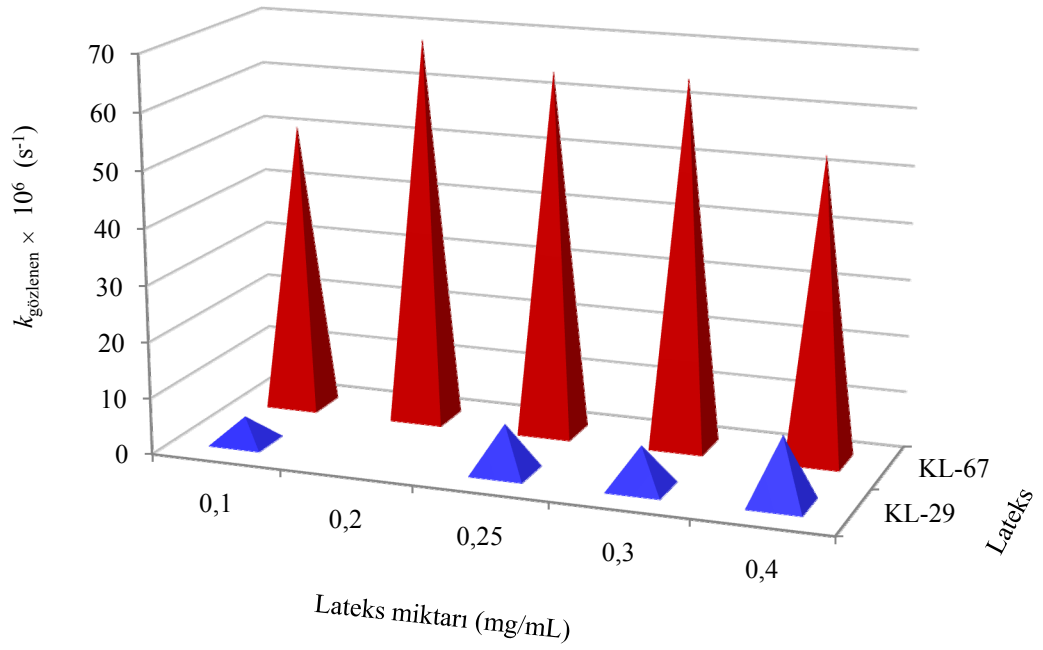
(b)

Şekil 4.25. PO'nun İBA ile hidrolizinde farklı KL-67 derişimlerinde (a) zamana göre oluşan NF derişimleri ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denklemine göre çizilen grafikler. Reaksiyon koşulları: $[PO]=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[İBA]=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[TAPS]=5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

Çizelge 4.17. PO'nun İBA ile hidrolizinde KL-67 ve KL-29 katyonik lateksli ortamda $k_{\text{gözlenen}}$ hız sabitlerinin lateks derişimine bağılılığı ^a

	0,10 mg/mL	0,20 mg/mL	0,25 mg/mL	0,30 mg/mL	0,40 mg/mL
Lateks	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^6$ (s ⁻¹)	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^6$ (s ⁻¹)	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^6$ (s ⁻¹)	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^6$ (s ⁻¹)	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^6$ (s ⁻¹)
KL-67	51,3 ± 1,3	68,5 ± 1,8	64,5 ± 1,5	64,9 ± 2,2	53,5 ± 0,9
KL-29	4,49 ± 0,16	—	8,43 ± 0,71	7,34 ± 0,57	11,8 ± 0,9

^a [PO]=1,0×10⁻⁵ M, [İBA]=1,0×10⁻⁵ M, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

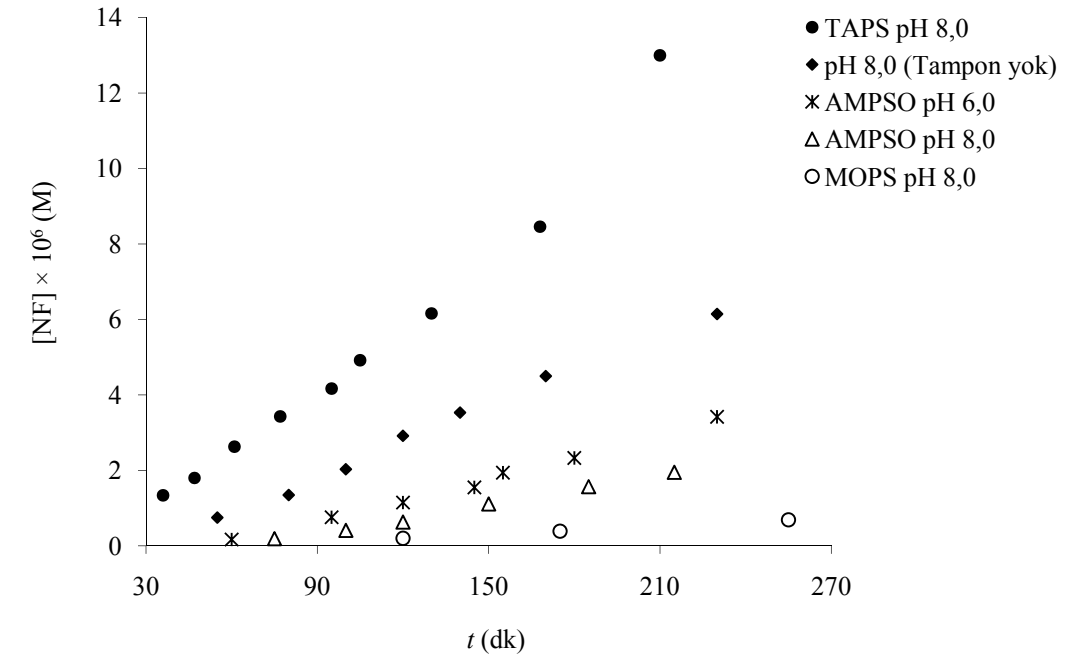


Şekil 4.26. PO'nun İBA ile hidrolizinde KL-67 ve KL-29 katyonik lateksli ortamda $k_{\text{gözlenen}}$ hız sabitlerinin lateks derişimine bağılılığı. Reaksiyon koşulları: [PO]=1,0×10⁻⁵ M, [İBA]=1,0×10⁻⁵ M, [TAPS]=5,0×10⁻³ M, pH 8,0, 25 °C, 3,0 mL

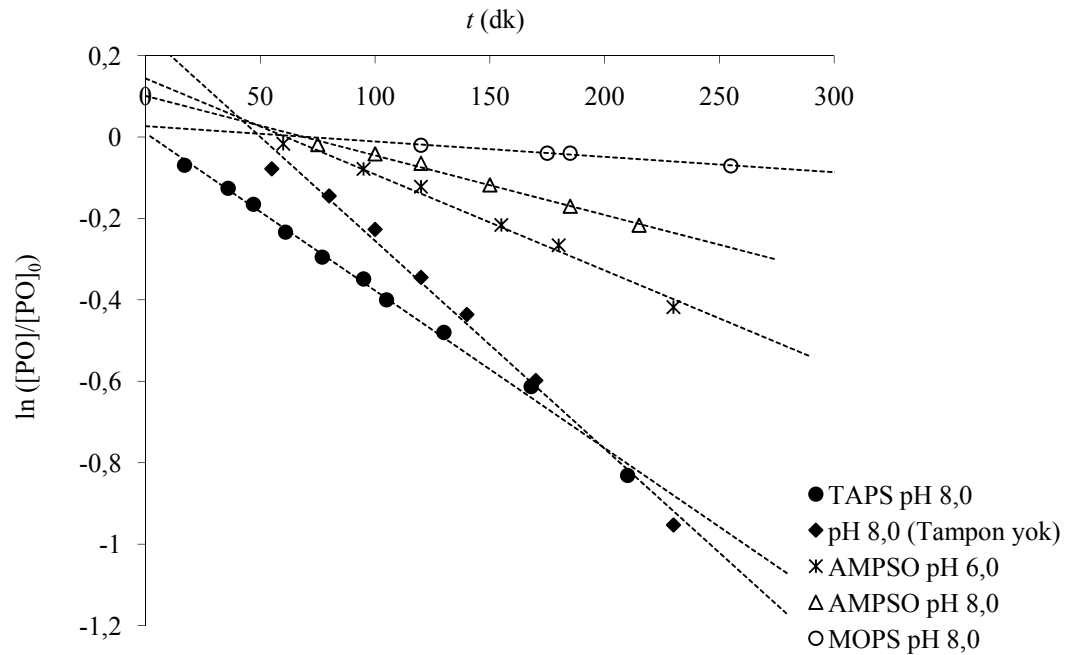
4.4.3. PO hidrolizine pH ve tampon türünün etkisi

Lateks/İBA katalizör sistemi ile PO'nun hidrolizinde yalancı-birinci-dereceden hız sabiti $k_{gözlenen}$ üzerine tampon olarak kullanılan bileşiğin türünün etkisi üç farklı tampon bileşiği (TAPS, MOPS, AMPSO) kullanılarak çalışılmıştır. TAPS ve MOPS için sadece pH 8,0'de çalışılırken, AMPSO için hem pH 8,0 hem de pH 6,0'da çalışma yapılmıştır. Ayrıca pH 8,0'de, herhangi bir tampon içermeyen ortam için de hidroliz reaksiyonu yürütülmüştür. Bu deneyler için reaksiyonlar 0,25 mg/mL KL-67 içeren ortamda PNPDP/İBA oranı 1/1 ve derişimleri $1,0 \times 10^{-5}$ M alınarak yürütülmüştür. Tampon derişimi ise $5,0 \times 10^{-3}$ M'da sabit tutulmuştur.

Şekil 4.27a ve b sırasıyla farklı tampon ve pH değerlerinde 0,25 mg/mL KL-67 katyonik lateksli ortamda PO hidrolizi için elde edilen [NF]-zaman grafiklerini ve buradan elde edilen veriler kullanılarak zamana karşı çizilen $\ln([PO]/[PO]_0)$ grafiklerini vermektedir. Şekil 4.27b'deki doğruların eğiminden hesaplanan yalancı-birinci-dereceden hız sabiti ($k_{gözlenen}$) değerlerine (Çizelge 4.18) göre, lateks/İBA katalizör sistemiyle PO'nun hidrolizinde $k_{gözlenen}$ değerlerinin, tampon bileşiğinin türüne ve pH'a bağlı olarak değiştiği görülmüştür. pH 8,0'de tampon türüne göre elde edilen $k_{gözlenen}$ değerleri, Şekil 4.28'de grafiksel olarak gösterilmiştir. İBA ile organofosfat ester hidrolizinde tampon bileşiğinin türü ve pH'ın hidroliz hızı üzerine etkisi Kısım 4.3.3'de ayrıntılı olarak tartışıldığından burada kısaca değinilecektir.



(a)



(b)

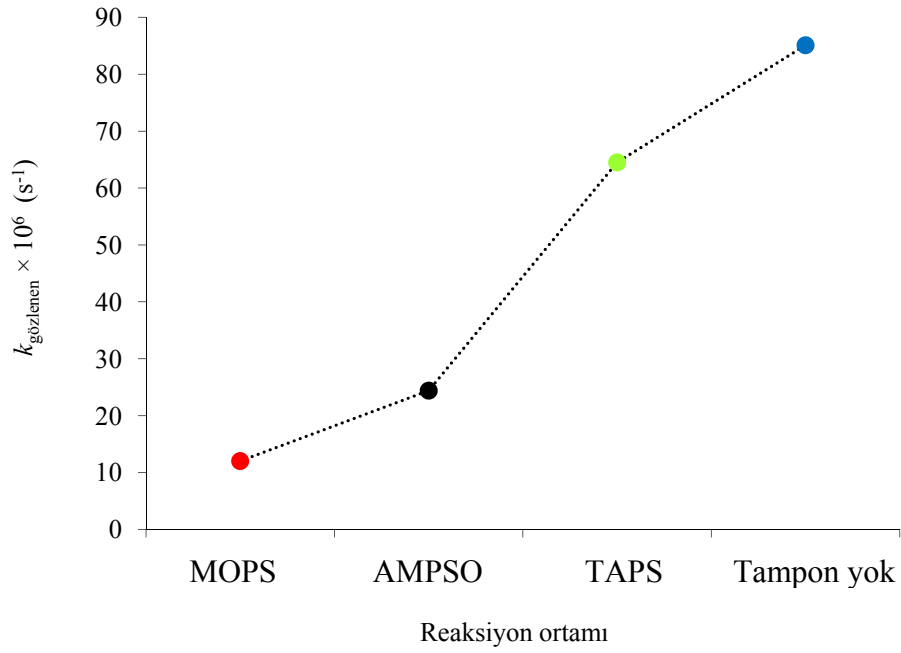
Şekil 4.27. PO'nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 lateksli ortamda farklı pH ve tampon ortamlarında İBA ile hidrolizinde (a) zamana göre oluşan NF derişimleri ve (b) a'daki kinetik verilerden birinci-dereceden hız denkleminde göre çizilen grafikler. Reaksiyon koşulları: $[PO]=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[İBA]=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[TAPS]=5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, 25°C , 3,0 mL

Çizelge 4.18. PO'nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 lateksli ortamda $k_{\text{gözlenen}}$ hız sabitlerinin pH ve tampon bileşiğinin türüne bağlılığı ^a

Tampon	pH	$k_{\text{gözlenen}} \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
—	8,0	$85,1 \pm 3,9$
TAPS	8,0	$64,5 \pm 1,5$
MOPS	8,0	$12,0 \pm 0,3$
AMPSO	8,0	$24,4 \pm 1,1$
AMPSO	6,0	$39,3 \pm 2,2$

^a [PO]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [İBA]= $1,0 \times 10^{-5}$ M, [KL-67]=0,25 mg/mL, [Tampon]= $5,0 \times 10^{-3}$ M, 25°C, 3,0 mL

Çizelge 4.18'de verilen bulgulara göre herhangi bir tampon çözelti içermeyen ortamda PO'nun İBA ile hidrolizi için elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değeri tampon içeren ortamlara göre daha yüksek ($85,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) bulunmuştur. Tampon içermeyen ortamda lateks partikülünün kuaterner amonyum kısımlarına bağlanmak için İBA ile yarışan tek iyon OH^- iyonudur. Dolayısıyla İBA, OH^- iyonuna göre daha hidrofobik yapıda olduğundan, ortamda bulunan OH^- 'in, lateks partikülüne bağlanan İBA miktarı üzerine önemli derecede etki etmediği söylenebilir. Bu durumda tampon ortamlarına göre daha yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. Burada en düşük katalitik aktivite ise PNPDP hidrolizine benzer şekilde pH 8,0'deki MOPS ortamında elde edilmiştir. Kısım 4.3.3'de açıklandığı gibi MOPS (pK_a 7,20)'un hidrofobik karakterinin yanı sıra pH 8,0'de büyük oranda iyonlaşmış yapıda olması, lateks partikülüne bağlanan İBA miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla MOPS ortamında elde edilen $k_{\text{gözlenen}}$ değeri de düşüktür. Ayrıca yine AMPSO ortamında pH 6,0'da elde edilen katalitik aktivite değeri aynı ortamda pH 8,0'e göre daha yüksektir.



Şekil 4.28. pH 8,0’de PO’nun İBA ile hidrolizinde 0,25 mg/mL KL-67 lateksli ortamda $k_{\text{gözlenen}}$ hız sabitlerinin pH ve tampon bileşiğinin türüne bağlılığının grafiksel olarak gösterilmesi. Reaksiyon koşulları: $[\text{PO}]=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{İBA}]=1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{KL-67}]=0,25 \text{ mg/mL}$, $[\text{Tampon}]=5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, 25 °C, 3,0 mL

4.4.4. PO hidrolizinde elde edilen kinetik verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

İBA ile lateksli ortamdaki PO hidrolizi, PNPDP hidrolizine benzer şekilde gerçekleşmektedir. Çizelge 4.19, bu çalışmada İBA desteği olarak kullanılan bazı katyonik latekslerin PO hidrolizindeki hız sabiti değerleri ile farklı ortamlarda lateks ve misel sistemleriyle elde edilen bazı literatür verilerini içermektedir. Çizelge 4.19’dan görüldüğü gibi, bu çalışmada sentezlenen katyonik lateksleri içeren ortamlarda PO hidrolizi için elde edilen kinetik değerler, literatürdeki değerlerden genelde daha iyidir. Sonuç olarak lateks/İBA sisteminin, genel olarak organofosfat ester hidrolizi için oldukça etkin bir katalizör sistemi olduğu bu tez çalışması ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. PO'nun İBA ile hidrolizinde katyonik lateks ortamında elde edilen verilerin, literatürdeki farklı katalitik sistemler ile elde edilen bazı kinetik verilerle karşılaştırılması

Katalitik sistem	[PO]×10 ⁵ (M)	[Katalizör]×10 ⁴ (M)	Reaksiyon Koşulları	$k_{gözlenen} \times 10^4$ (s ⁻¹)	k_{kat} (M ⁻¹ s ⁻¹) ^a	Kaynak ^d
0,25 mg/mL KL-67 lateks / İBA	1,0	0,1	pH=8,0, Tampon yok	0,85	8,50	[1]
0,25 mg/mL KL-67 lateks / İBA	1,0	1,0	pH=8,0, 5mM TAPS	6,93	6,95 ^b	[1]
0,40 mg/mL KL-29 lateks / İBA	1,0	0,1	pH=8,0, 5mM TAPS	0,12	1,20	[1]
CTACI / İBA	6,5	1,0	pH=7,5, 0,1 M fosfat tamponu	0,59	0,59	[2]
CTACI / İBA	1,0	1,0	pH=8,0, 20 mM fosfat tamponu, μ=0,01 M (KCl)	1,35	1,35	[3]
CTACI / 18 (İNA)	1,0	1,0	pH=8,0, 20 mM fosfat tamponu, μ=0,01 M (KCl)	2,4	2,4	[3]
CTACI / İBA	1,0	1,0	pH=8,0, 10 mM fosfat tamponu, μ=0,01 M (KCl)	1,7	1,7	[4]
(CTA)NO ₃ / 48 ^c	1,0	10	pH=8,0, 50 mM HEPES	3,1	0,31	[4]
CTACI / 25	1,0	40	pH=8,0, 10 mM TRİS, μ=0,01 M (KCl)	34,6	0,865	[5]

^a $k_{gözlenen}/[Katalizör]$ eşitliğinden hesaplanan k_{kat} değeri

^bDeneysel olarak bulunan k_{kat} değeri

^cAmfifilik *N-n*-hekzadesil-*N,N',N'*-trimetiletilendiamin içeren metallomiselik bir bakır kompleksi

^d[1]: Bu çalışma; [2]: Hammond ve ark. (1989); [3]: Moss ve ark. (1996); [4]: Moss ve Morales-Rojas (2000); [5]: Moss ve ark. (1986a)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında organofosfat ester bileşiklerinin hidrolizinde kullanmak amacıyla, katyonik lateklere bağlanmış İBA'ya dayalı etkili bir katalitik sistemin geliştirilmesinin araştırılması yapılmıştır. Katalizör sisteminin etkinliği, PNPDP ve PO organofosfat ester bileşiklerinin hidrolizinde denenmiştir. Bu çalışmada önce çapraz bağlayıcı bir ajan varlığında % 5 çapraz bağlı poli(vinilbenzil klorür) lateksi (L-VBC) hazırlanmış ve bu lateks daha sonra, İBA anyonu için bağlanma bölgeleri oluşturmak üzere *N,N*-dimetilhekzadesilamin ile kuaternize edilmiştir. Bu yolla, L-VBC ile reaksiyona sokulan *N,N*-dimetilhekzadesilamin miktarının değiştirilmesiyle, farklı kuaterner amonyum iyon yüzdesine sahip on adet katyonik lateks hazırlanmıştır. Bu şekilde yüzeyleri, CTAB ya da CTACI gibi katyonik yüzey aktif maddelerin oluşturduğu miselik yapılara benzer yapıda katyonik lateks partikülleri elde edilmiştir. Bu partiküllerin yüzeyinde bulunan kuaterner amonyum grupları aynı zamanda, bunların sulu dispersiyon ortamında kararlı lateks halinde kalabilmesini sağlamaktadır. Ayrıca bu lateks partiküllerinin iç kısmı organik yapıda olduğundan, sulu ortamlarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda PNPDP ve PO için bir çözünme ortamı sağlamıştır.

PNPDPP ve PO'nun, sentezlenmiş yüzey aktif madde yapıları katyonik lateklere bağlanmış İBA ile hidrolizinde, hidroliz hızının lateksin kuaternizasyon derecesine, miktarına, tampon türüne, pH'a ve tuz derişimine bağlılığı araştırılmış ve tüm bu koşullara bağlı olarak hidrolizin birinci-dereceden hız sabitleri $k_{gözlenn}$ belirlenmiştir. Buna göre;

- PNPDP hidrolizinde katyonik lateksin kuaternizasyon derecesi arttırıldığında $k_{gözlenn}$ değerinin de arttığı görülmüştür. PNPDP'nin hidrolizinde en yüksek aktivite, en yüksek kuaternizasyon derecesine sahip olan KL-67 lateksinin 0,25 mg/mL derişiminde bulunduğu ortamda elde edilmiştir.
- Her bir katyonik lateks için elde edilen $k_{gözlenn}$ değerinin, literatürle uyumlu olarak belli bir lateks derişim değerine kadar arttığı, bu değerden sonra ise ortamdaki lateks derişimi arttıkça azaldığı

görülmüştür. Bu sonuç ışığında PNPDP'nin hidrolizinde optimum lateks derişimi 0,25 mg/mL olarak belirlenmiştir.

- Lateks/İBA katalizör sistemi ile PNPDP'nin hidrolizinde $k_{gözlenn}$ değerlerinin, tampon bileşğinin türü ve pH'a bağı olarak değıştiğı gözlenmiştir. PNPDP'nin hidrolizi için pH 7,0 ve 9,0'da elde edilen $k_{gözlenn}$ değerleri genel olarak pH 8,0'deki değerlerden daha düşük bulunmuştur. Ayrıca tamponların pK_a değerlerine bağı olarak değışen iyonlaşma dereceleri (çözelti içindeki derişimi) hidroliz hızını etkilediğinden, aynı tampon ortamında pH'a bağı olarak farklı katalitik aktivite değerleri elde edilmiştir. PNPDP hidrolizinde ayrıca pH ve tampon çözelti derişimi sabitken, hız sabitlerinin tampon çözelti tipine bağı olarak değıştiğı görülmüştür.
- PNPDP'nin hidrolizinde ortama ilave edilen tuz derişimi arttıkça, yalancı-birinci-dereceden hız sabiti $k_{gözlenn}$ değeri parabolik olarak azalmıştır. Burada ortama eklenen NaCl miktarı arttıkça lateksin katyonik konumlarına (kuaterner amonyum) bağlanan İBA miktarı, bu konumlar için klorür iyonlarının da yarışması nedeniyle azalmış ve bu durum, $k_{gözlenn}$ değerinin düşmesine yol açmıştır.

Tez çalışması kapsamında PNPDP'nin hidrolizinde İBA'nın katalitik döngü davranışı da araştırılmış, sabit İBA derişiminde $k_{gözlenn}$ hız sabitlerinin substrat derişimine bağılılığı incelenmiştir. PNPDP derişimin artmasıyla yalancı-birinci-dereceden hız sabiti değerleri azalırken hidroliz hızı artmış, belli bir derişim değerinden sonra ise hız aşağı-yukarı sabitlenmiştir. İBA' ya göre PNPDP aşırısında yürütölen deneyler de birinci-dereceden kinetiğine uygunluk göstermiş ve İBA'nın "gerçek" bir katalizör olarak davrandığı ortaya konulmuştur.

PNPDP'nin hidrolizinde hız kinetikleri üzerine katyonik lateks varlığının etkisini belirleyebilmek için, tüm hidroliz reaksiyonlarında en iyi aktivite gösteren KL-67 (0,25 mg/mL) lateksinin etkinliğı referans alınmış ve KL-67/İBA ikilisi yokken yalnızca TAPS pH 8,0 ortamında elde edilen $k_{gözlenn}$ değeri, üç ayrı ortamda elde edilen hız kinetikleri ile karşılaştırılmıştır. Buna göre hidroliz hızının;

i) KL-67 (0,25 mg/mL) yokken yalnızca İBA ortamında 4 kat,
ii) İBA yokken yalnızca KL-67 (0,25 mg/mL) ortamında 83 kat,
iii) KL-67/İBA ikilisinin kullanıldığı ortamda ise 5670 kat daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Bu sonuçlar ortama lateks ilavesinin hidroliz reaksiyonunun hızı üzerine büyük bir katkı sağladığını göstermiştir.

PNPDPP hidrolizinde, KL-67 ve KL-54 latekslerini içeren farklı reaksiyon ortamları için hidroliz reaksiyonunun katalitik hız sabiti olan k_{kat} belirlenmiş ve PNPDP hidrolizi için en yüksek k_{kat} değeri, pH 8,0'de TAPS tamponlu ortamda 0,25 mg/mL KL-67 lateksli ortamda yürütülen reaksiyonda $21160 \pm 1090 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında 0,20 mg/mL KL-54 lateksli ortamda ise bu değer $10420 \pm 310 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Sonuçta yüksek kuaternizasyon derecesine sahip poli[(stirilmetil)hekzadesildimetilamonyum klorür] lateksleri İBA ile katalizlenen PNPDP hidrolizi için oldukça mükemmel bir katalitik ortam sağlamış ve literatürde miselik ortamda İBA ile katalizlenmiş PNPDP hidrolizi için verilen k_{kat} değerlerinden yüksek değerler elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen katyonik lateksler, PNDPP'nin yanı sıra PO hidrolizi için de İBA desteği olarak kullanılmış ve bu lateks/İBA katalitik sistemiyle gerçekleştirilen PO hidrolizinde, farklı reaksiyon parametrelerinin yalancı-birinci-dereceden hız sabiti $k_{\text{gözlenen}}$ üzerine etkileri incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- PO hidrolizinde $k_{\text{gözlenen}}$ değeri, ortamdaki lateksin kuaternizasyon derecesi arttıkça artmaktadır. En iyi katalitik aktivite yine KL-67 ortamında elde edilmiştir.
- PO hidrolizinde lateks miktarı arttırıldığında $k_{\text{gözlenen}}$ değerinin, yüksek kuaternizasyona sahip lateks ortamında PNPDP hidrolizine benzer şekilde belli bir derişim değerine kadar arttığı, daha sonra lateks derişimi arttıkça azaldığı görülmüştür. Nispeten düşük kuaternizasyona sahip olan lateks ortamındaki PO hidrolizinde ise $k_{\text{gözlenen}}$ değeri, farklı olarak lateks derişimi arttıkça sürekli olarak arttığı görülmüştür. KL-67 için optimum lateks derişimi 0,20 mg/mL olarak belirlenirken, KL-29 için bu derişim 0,40 mg/mL olarak belirlenmiştir.

- Lateks/İBA katalizör sistemi ile PO hidrolizinde $k_{\text{gözlenen}}$ değerlerinin, tampon bileşiğinin türü ve pH'a bağlı olarak değiştiği gözlenmiş ve burada PNPDP hidrolizinde karşılaşılan benzer durumlar elde edilmiştir.

PO hidrolizi için KL-67/İBA ortamında elde edilen k_{kat} değeri literatürde misel/İBA sistemleri ile elde edilen değerlere yakındır. Literatürdeki bu çalışmalara göre 10 kat daha düşük katalizör (İBA) derişimi kullanılarak, 0,25 mg/mL KL-67 içeren KL/İBA katalitik sistemiyle elde edilen bu değer, $6,95 \pm 0,17 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, lateks/İBA katalitik sistemiyle PNPDP ve PO hidrolizi için katalitik etkinliğin sayısal göstergeleri olan $k_{\text{gözlenen}}$ ve k_{kat} değerleri, bu substratların CTACl/İBA ya da CTAB/İBA ortamlarında elde edilen değerleri ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuç oldukça önemlidir. Lateks ortamındaki katalitik sistemle, PO için sınırlı bir hidroliz hızı artışı sağlansa da, PNPDP'nin hidroliz hızı muazzam derecede artmıştır. Sonuçta bu tez çalışmasında sentezlenen ve yüzeyleri CTAB ya da CTACl benzeri katyonik latekslerin İBA ile oluşturduğu katalitik sistem, PNPDP ve PO hidrolizinde literatürdeki misel/İBA ve lateks/İBA katalitik sistemlerin etkinliklerinden daha yüksek etkinlik göstermiştir. Özellikle PNPDP hidrolizinde elde edilen değerler literatürdeki değerlerin çok üstünde olmuştur. Bu tez çalışması ile yüzey aktif madde benzeri yüzeye sahip latekslerin hem misellerin hem de latekslerin özelliklerini bir araya getiren yapılar olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle bu özellikli lateksler, organofosfat ester hidrolizi dışında miselik katalizörler, faz transfer katalizörleri ile yürütülen çeşitli reaksiyonlarda da kullanılabilmek potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- Abdollahi, M., Ranjbar, A., Shadnia, S., Nikfar, S., ve Rezaie, A. (2004), "Pesticides and oxidative stress: A review" *Med. Sci. Monitor* **10**, RA141-RA147.
- Asaad, N. ve Kirby, A.J. (2002), "Concurrent nucleophilic and general acid catalysis of the hydrolysis of a phosphate triester" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1708-1712.
- Barr, D.B., Allen, R., Olsson, A.O., Bravo, R., Caltabiano, L.M., Montesano, A., Nguyen, J., Udunka, S., Walden, D., Walker, R.D., Weerasekera, G., Whitehead Jr., R.D., Schober, S.E., Needham, L.L. (2005), "Concentrations of selective metabolites of organophosphorus pesticides in the United States population" *Environ. Res.* **99**, 314-326.
- Baysal, B. (1994), *Polimer Kimyası*, ODTÜ Basım İşliğı, Ankara.
- Bonner, M.R., Coble, J., Blair, A., Freeman, L.E.B., Hoppin, J.A, Sandler, D.P. ve Alavanja, M.C.R. (2007), "Malathion exposure and the incidence of cancer in the agricultural health study" *Am. J. Epidemiol.* **166**, 1023-1034.
- Bonomi, R., Selvestrel, F., Lombardo, V., Sissi, C., Polizzi, S., Mancin, F., Tonellato, U. ve Scrimin, P. (2008), "Phosphate diester and dna hydrolysis by a multivalent, nanoparticle-based catalyst" *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15744-15745.
- Bonomi, R., Saielli, G., Tonellato, U., Scrimin, P. ve Mancin, F. (2009), "Insights on nuclease mechanism: The role of proximal ammonium group on phosphate esters cleavage" *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11278–11279.
- Bonomi, R., Scrimin, P. ve Mancin, F. (2010), "Phosphate diesters cleavage mediated by Ce(IV) complexes self-assembled on gold nanoparticles" *Org. Biomol. Chem.* **8**, 2622-2626.

- Bromberg, L. ve Hatton, T.A. (2007), "Decomposition of toxic environmental contaminants by recyclable catalytic, superparamagnetic nanoparticles" *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 3296-3303.
- Bromberg, L., Zhang, H. ve Hatton, T.A. (2008), "Functional organic–inorganic colloids modified by iodoxybenzoic acid" *Chem. Mater.* **20**, 2001-2008.
- Bromberg, L., Schreuder-Gibson, H., Creasy, W.R., McGarvey, D.J., Fry, R.A. ve Hatton T.A. (2009) "Degradation of chemical warfare agents by reactive polymers" *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 1650-1659.
- Brown, J.M., Bunton, C.A., Diaz, S. ve Ihara, Y. (1980), "Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group" *J. Org. Chem.* **45**, 4169-4174.
- Bunton, C.A., de Buzzaccarini, F. ve Hamed, F.H. (1983), "Dephosphorylation in cationic micelles and microemulsions. Effects of added alcohols" *J. Org. Chem.* **48**, 2457-2461.
- Bunton, C.A., Mhala, M.M. ve Moffatt, J.R. (1989) "Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactants" *J. Phys. Chem.* **93**, 854-858.
- Burnside, B.A., Knier, B.L., Mackay, R.A., Durst, H.D. ve Longo, F.R. (1988a), "Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions. 4. *p*-Nitrophenyl diphenyl phosphate hydrolysis catalyzed by iodosobenzoate and some of its derivatives" *J. Phys. Chem.* **92**, 4505-4510.
- Burnside, B.A., Szafraniec, L.L., Knier, B.L., Durst, H.D., Mackay, R.A., Longo, F.R. (1988b), "Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions. 3. Analysis of the hydrolysis products of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate via ^{31}P NMR," *J. Org. Chem.* **53**, 2009-2011.
- Campbell, G.A. ve Upson, D.A. (1990), "Preparation of cationic microgel polymers with vinylbenzyl chloride" *Macromol. Synth.* **10**, 1-5.

- Connolly, J.A., Banaszczuk, M., Hynes, R.C. ve Chin, J. (1994), "Reactivity of a chelated phosphate ester," *Inorg. Chem.* **33**, 665-669.
- Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, The Hague, 1997, accessible through internet <http://www.opcw.nl>.
- D'Agostino, P.A. (2008) "Chemical warfare agents" *Handbook of Analytical Separations* (Ed.: Bogusz, M.J.), Vol. 6, Forensic Science, 839-872.
- Erdem, M. (2007), *Organofosfat ester hidrolizi için polimer destekli katalizörler hazırlanması ve hidroliz kinetiğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdem, M. ve Türk, H. (2008), "Preparation of cationic latexes with different length alkyl groups on their quaternary ammonium ions and their use as supports for IBA catalyst in the hydrolysis of PNPDP" *React. Funct. Polym.* **68**, 321-331.
- FAO/WHO. 1984. Pesticides Residues in Food. Report of the 1983 Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Expert Group on Pesticide Residue. Rome: Food and Agriculture Organisation of the United Nations. FAO Plant Production and Protection, Sayfa 56.
- Fendler, J.H. ve Fendler, E.J. (1975), *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York A.B.D.
- Fendler, J.H. (1982), *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, A.B.D.
- Ford, W.T. ve Tomoi, M. (1984), "Polymer-supported phase transfer catalysts: Reaction mechanisms" *Adv. Polym. Sci.* **55**, 49-104.
- Ford, W.T. (1986), "In polymeric reagents and catalysts (An overview)" *ACS Symposium Series, American Chemical Society*, Washington, DC.

- Ford, W.T., Chandran, R. ve Türk, H. (1988), "Catalysts supported on polymer colloids" *Pure Appl. Chem.* **60**, 395-400.
- Ford, W.T. ve Yu, H. (1991), "Rapid hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate catalyzed by *o*-iodosobenzoate in cationic latexes" *Langmuir* **7**, 615-616.
- Ford, W.T. ve Yu, H. (1993), "Catalysis of hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate by *o*-iodosobenzoate in cationic latexes and polyelectrolytes" *Langmuir* **9**, 1999-2007.
- Ford, W.T., Lee, J.-J. ve Yu, H. (1995), "Catalysis of a nucleophilic reaction by cationic latexes" *Supramol. Chem.* **5**, 21-26.
- Ford, W.T. (1997), "Catalysis in polymer latexes" *React. Funct. Polym.* **33**, 147-158.
- Ford, W.T. (2001), "Catalysis by colloidal polymers in aqueous media" *React. Funct. Polym.* **48**, 3-13.
- Garcia-Repetto, R., Martinez, D. ve Repetto, M. (1997), "Toxicokinetics study of parathion and its metabolite paraoxon in the rat" *Tox. Subst. Mech.* **16**, 107-118.
- Garlick, S.M., Durst, H.D., Mackay, R.A., Haddaway, K.G. ve Longo, F.R. (1990), "Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions : VII. 1-Alkyl-2-pyrrolidinones as cosurfactants" *J. Colloid Interf. Sci.* **135**, 508-519.
- Gellman, S.H., Petter, R. ve Breslow, R. (1986), "Catalytic hydrolysis of a phosphate triester by tetracoordinated zinc complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2388-2394.
- Ghanem, E. ve Raushel, F. M. (2005), "Detoxification of organophosphate nerve agents by bacterial phosphotriesterase" *Toxicol. Appl. Pharm.* **207**, 459-470.

- Gratzel, M. ve Kalyanasundaram, K. (1991), *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*, Marcel Dekker, Inc.: New York, A.B.D.
- Griffiths, P.C., Fallis, I.A., Tatchell, T., Bushby, L. ve Beeby, A. (2008), "Aqueous solutions of transition metal containing micelles" *Adv. Colloid Interf. Sci.* **144**, 13–23.
- Gustafson, R.L. and Martell, A.E. (1962), "A kinetic study of the copper(II) chelate-catalyzed hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin)" *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2309-2316.
- Hammond, P.S., Forster, J.S., Lieske, C.N. ve Durst, H.D. (1989), "Hydrolysis of toxic organophosphorus compounds by *o*-iodosobenzoic acid and its derivatives" *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7860-7866.
- Hay, R.W. ve Govan, N. (1990), "A Lanthanum macrocycle catalysed hydrolysis of a phosphate triester" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 714-715.
- Hawker, C.J. ve Frechet, J.M.J. (1992), "Monodispersed dendritic polyesters with removable chain ends: a versatile approach to globular macromolecules with chemically reversible polarities" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2459-2469.
- Hill, C.M., Li, W.-S., Thoden, J.B. Holden, H.M. ve Raushel, F.M. (2003), "Enhanced degradation of chemical warfare agents through molecular engineering of the phosphotriesterase active site" *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8990–8991.
- Hooijschuur, E.W.J., Kientz, C.E. ve Brinkman, U.A.Th. (2002), "Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents" *J. Chromatogr. A* **982**, 177-200.
- Jencks, W.P. (1970), *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, Chapter 8, Mc Graw-Hill: New York, A.B.D.

- Jiang, F., Juan, D., Xiaoqi, Y., Jinku, B. ve Xiancheng, Z. (2004), "Metallomicellar catalysis: Accelerated hydrolysis of BNPP by copper(II), zinc(II), and nickel(II) complexes of long alkanol-imidazole in CTAB micellar solution" *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 497-504.
- Jiang, F., Jiang, B., Cao, Y., Meng, X., Yu, X., Zeng, X. (2005), "Metallomicellar catalysis Hydrolysis of phosphate monoester by Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Co(II) complexes of pyridyl ligands in CTAB micellar solution" *Colloid. Surface. A* **254**, 91-97.
- Jiang, F., Huang, L., Meng, X., Dua, J., Yu, X., Zhao, Y. ve Zeng, X. (2006), "Metallomicellar catalysis: Hydrolysis of phosphate monoester and phosphodiester by Cu(II), Zn(II) complexes of pyridyl ligands in CTAB micellar solution" *J. Colloid Interface Sci.* **303**, 236-242.
- Jones, D.R., Lindoy, L.F. ve Sargeson, A.M. (1984), "Enhanced base hydrolysis of coordinated phosphate esters: The reactivity of an unusual cobalt(III) amine dimer" *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7807-7819.
- Kady, I.O., Tan, B., Ho, Z. ve Scarborough, T. (1995), "Hydrolysis of phosphotriesters promoted by a zinc(II) complex bearing an alcohol pendant" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1137-1138.
- Kahlweit, M., Strey, R. ve Busse, G. (1990), "Microemulsions: A qualitative thermodynamic approach" *J. Phys. Chem.* **94**, 3881-3894.
- Katritzky, A.R., Duell, B.L., Durst, H.D. ve Knier, B.L. (1988), "Substituted *o*-iodoso- and *o*-iodoxybenzoic acids. Synthesis and catalytic activity in the hydrolysis of active phosphorus esters and related systems" *J. Org.Chem.* **53**, 3972-3978.
- Keifer, M.C. ve Firestone, J. (2007), "Neurotoxicity of pesticides" *J. Agromed.* **12**, 17-25.

- Klinkel, K. L. (2007), *The development of bimetallic catalysts for phosphorus ester hydrolysis and nanostructured chemical sensor materials based on liquid crystals*, Doktora Tezi, University of Colorado, A.B.D.
- Knier, B.L., Durst, H.D., Burnside, B.A., Mackay, R.A. ve Longo, F. R. (1988), "Catalytic hydrolysis of phosphate esters in microemulsions" *J. Sol. Chem.* **17**, 77-81.
- Knowles, J.R. (1980), "Enzyme-catalyzed phosphoryl transfer reactions" *Annu. Rev. Biochem.* **49**, 877-919.
- Koioke, T. ve Kimura, E. (1991), "Roles of Zinc(II) ion in phosphatases. A model study with Zinc(II)-macrocyclic polyamine complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8935-8941.
- Krieger, R.I. (2001), *Handbook of Pesticide Toxicology*, Academic Press, San Diego, A.B.D.
- Kunitake, T., Okahata, Y. ve Sakamoto, T. (1976), "Multifunctional hydrolytic catalyses. 8. Remarkable acceleration of the hydrolysis of *p*-nitrophenyl acetate by micellar bifunctional catalysts" *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7799-7806.
- Lee, J.-J. ve Ford W.T. (1994), "Acceleration of *o*-iodosobenzoate-catalyzed hydrolysis of *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate by cationic polymer colloids" *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3753-3759.
- Lee, J.-J., Ford, W.T., Moore, J.A. ve Li, Y. (1994), "Reactivity of organic-anions promoted by a quaternary ammonium ion dendrimer" *Macromolecules* **27**, 4632-4634.
- Levine, I.R. (2009), *Physical Chemistry*, Sixth Ed., Mc Graw Hill: New York, A.B.D.
- Lewis, V.E., Donarski, W.J., Wild, J.R. ve Raushel, F.M. (1988), "Mechanism and stereochemical course at phosphorus of the reaction catalyzed by a bacterial phosphotriesterase" *Biochemistry* **27**, 1591-1597.

- London, L., Flisher, A.J., Wesseling, C., Mergler, D. ve Kromhout, H. (2005), "Suicide and exposure to organophosphate insecticides: Cause or effect?" *Am. J. Ind. Med.* **47**, 308-321.
- Lukaszewicz-Hussain, A. (2010), "Role of oxidative stress in organophosphate insecticide toxicity-Short review" *Pestic. Biochem.Phys.* **98**, 145-150.
- Mackay, R.A. ve Hermansky, C.G. (1981), "Phosphate ester-nucleophile reactions in oil-in-water microemulsion" *J. Phys. Chem.* **85**, 739-744.
- Mackay, R.A., Longo, F.R., Knier, B.L. ve Durst H.D. (1987), "Iodosobenzoate catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyl diphenyl phosphate in a CTAB microemulsion" *J. Phys. Chem.* **91**, 861-864.
- Menger, F.M., Gan, L.H., Johnson, E. ve Durst, D.H. (1987), "Phosphate ester hydrolysis catalyzed by metallomicelles" *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2800-2803.
- Menger, F.M. ve Elrington, A.R. (1990), "Rapid deactivation of mustard via microemulsion technology" *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8201-8203.
- Menger, F.M. ve Rourk, M.J. (1999), "Deactivation of mustard and nerve agent models via low-temperature microemulsions" *Langmuir* **15**, 309-313.
- Miller, P.D., Spivey, H.O., Copeland, S.L., Sanders, R., Woodruff, A., Gearhart, D. ve Ford W.T. (2000), "Analysis of the kinetics of hydrolysis of *p*-nitrophenyl alkanoates in colloidal polymer dispersions by an ion-exchange model" *Langmuir* **16**, 108-114.
- Mongan, P.D. ve Winkley, J. (2006), "Nerve and chemical agents" *Hospital Preparation for Bioterror* (Ed.: McIsaac, J.), Academic Press, A.B.D., 73-88.
- Morales-Rojas, H. ve Moss, R.A. (2002), "Phosphorolytic reactivity of o-iodosylcarboxylates and related nucleophiles" *Chem. Rev.* **102**, 2497-2521.

- Morrow, J.R. ve Trogler, W.C. (1989), "Hydrolysis of phosphate triesters with copper(II) catalysts" *Inorg. Chem.* **28**, 2330-2333.
- Moss, R.A., Nahas, R.C., Ramaswami, S. (1977), "Sequential bifunctional micellar catalysis" *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 627-629.
- Moss, R.A., Alwis, K.W. ve Bizzigotti, G.O. (1983), "*o*-Iodosobenzoate: Catalyst for the micellar cleavage of activated esters and phosphates" *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 681-682.
- Moss, R.A., Alwis, K.W. ve Shin, J.-S. (1984), "Catalytic cleavage of active phosphate and ester substrates by iodoso- and iodoxybenzoates" *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2651-2655.
- Moss, R.A., Kim, K. Y. ve Swarup, S. (1986a), "Efficient catalytic cleavage of reactive phosphates by an *o*-iodosobenzoate functionalized surfactant" *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 788-793.
- Moss, R.A., Chatterjee, S. ve Wilk, B. (1986b), "Organoiodinane oxyanions as reagents for the cleavage of a reactive phosphate" *J. Org. Chem.* **51**, 4303-4307.
- Moss, R.A., Bolikal, D., Durst, H.D. ve Hovanec, J.W. (1988), "Polymer-bound iodosobenzoate reagents for the cleavage of reactive phosphates" *Tetrahedron Lett.* **29**, 2433-2436.
- Moss, R.A. ve Ganguli, S. (1989), "Iodosobenzoate-functionalized surfactant vesicles: Adjustable reactivity in reactive phosphate cleavage" *Tetrahedron Lett.* **30**, 2071-2074.
- Moss, R.A., Chung, Y.-C., Durst, H.D. ve Hovanec, J.W. (1989a), "Silica functionalized with iodosobenzoate for the catalytic cleavage of reactive phosphates" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (Perkin Commun.)* 1350-1352.
- Moss, R.A., Wilk, B., Krogh-Jespersen, K., Blair, J.T. ve Westbrook, J.D. (1989b), "Organoiodinane reagents for phosphate cleavage: experimental and computational studies" *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 250-258.

- Moss, R.A., Wilk, B., Krogh-Jespersen, K. ve Westbrook, J. D. (1989) "Synthesis and properties of the valence tautomer of cis-iodosocyclopropanecarboxylic acid: 4,5-methano-1-hydroxyiodoxol-3(1H)-one" *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6729-6734.
- Moss, R. A. ve Chung, Y.-C. (1990a), "An efficient iodosobenzoate-functionalized polymer for the cleavage of reactive phosphates" *Langmuir* **6**, 1614-1616.
- Moss, R. A. ve Chung, Y.-C. (1990b), "Immobilized iodosobenzoate catalysts for the cleavage of reactive phosphates" *J. Org. Chem.* **55**, 2064-2069.
- Moss, R.A. ve Zhang, H. (1992) "A phosphorolytic dibenzobarrelene iodosocarboxylate" *Tetrahedron Lett.* **33**, 4291-4294.
- Moss, R. A. ve Zhang, H. (1993), "Toward a broad spectrum decontaminant for reactive toxic phosphates/phosphonates: *N*-alkyl-3-iodosopyridinium-4-carboxylates" *Tetrahedron Lett.* **34**, 6225-6228.
- Moss, R. A., Fujiyama, R., Zhang, H., Chung, Y.-C. ve McSorley, K. (1993a), "Iodosobenzoate-microemulsion reagents for the cleavage of a reactive phosphate" *Langmuir* **9**, 2902-2906.
- Moss, R.A., Zhang, H., Chatterjee, S. ve Krogh-Jespersen, K. (1993b) "Iodosonaphthoate catalysts for the cleavage of a reactive phosphate" *Tetrahedron Lett.* **34**, 1729-1732.
- Moss, R.A., Bracken, K. ve Emge, T. J. (1995), "9-Iodoso-10-phenanthroate structure and phosphorolytic properties of a nonplanar iodoxolone" *J. Org. Chem.* **60**, 7739-7746.
- Moss, R. A., Kotchevar, A.T., Park, B.D. ve Scrimin, P. (1996), "Comparative reactivities of phosphotriesters toward iodosocarboxylates in cationic micelles" *Langmuir* **12**, 2200-2206.

- Moss, R.A., Bose, S. ve Krogh-Jespersen, K. (1997) "Phosphate cleavage by organoiodine oxyanion analogues of o-iodosobenzoate: Experimental and computational studies" *J. Phys. Org. Chem.* **10**, 27-32.
- Moss, R.A., Bose, S., Ragunathan, K.G., Jayasuriya, N. ve Emge, T.J. (1998), "An exceptionally reactive phosphotriester" *Tetrahedron Lett.* **39**, 347-350.
- Moss, R. A., Morales-Rojas, H., Zhang, H. ve Park, B.-D. (1999), "Cleavage of VX simulants by micellar iodoso- and iodoxybenzoate" *Langmuir* **15**, 2738-2744.
- Moss, R.A. ve Morales-Rojas, H. (2000), "Kinetics of cleavage of thiophosphates and phosphonothioates by micellar iodosocarboxylates and copper metallomicelles" *Langmuir* **16**, 6485-6491.
- Moss, R. A., Kanamathareddy, S. ve Vijayaraghavan, S. (2001), "Kinetics of cleavage of paraoxon and parathion by cetyltrimethylammonium iodosobenzoate" *Langmuir* **17**, 6108-6112.
- Otto S. (1998), *Catalysis of Diels-Alder reactions in water*, Doktora tezi, Groningen Üniversitesi, Hollanda.
- Öztürk, S. (1997), *Tarım İlaçları*, Ak Basımevi, İstanbul.
- Panetta, C.A., Garlick, S.M., Durst, H.D., Longo, F.R. ve Ward, J.R. (1990), "Synthesis of 4-alkyl-2-iodosobenzoic acids: potent catalysts for the hydrolysis of phosphorous esters" *J. Org. Chem.* **55**, 5202-5205.
- Possamai, F.P., Fortunato, J.J., Feier, G., Agostinho, F.R., Quevedo, J., Filho, D.W. ve Dal-Pizzol, F. (2007), "Oxidative stress after acute and sub-chronic malathion intoxication in Wistar rats" *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **23**, 198-204.

- Ramaseshan R., Sundarrajan, S., Liu, Y., Barhate, R.S., Lala, N.L. ve Ramakrishna, S. (2006), "Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants" *Nanotechnology* **17**, 2947–2953.
- Raushel, F.M. (2002), "Bacterial detoxification of organophosphate nerve agents" *Curr. Opin. Microbiol.* **5**, 288-295.
- Richardson, R.D. ve Wirth, T. (2006), "Hypervalent iodine goes catalytic" *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4402–4404.
- Sadler, N.P., Chuang, C.-C. ve Milburn, R.M. (1995), "Iron(III)-promoted hydrolysis of 4-nitrophenyl phosphate" *Inorg. Chem.* **34**, 402-404.
- Schäfer, S. ve Wirth, T. (2010), "A versatile and highly reactive polyfluorinated hypervalent iodine(III) compound" *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2786-2789.
- Scrimin, P., Ghirlanda, G., Tecilla, P. ve Moss, R.A. (1996), "Comparative reactivities of phosphate ester cleavages by metallomicelles" *Langmuir* **12**, 6235–6241.
- Seabolt, E.E. ve Ford, W.T. (2003), "Alkaline hydrolysis of *O,S*-diethyl phenylphosphonothioate and *p*-nitrophenyl diethyl phosphate in latex dispersions" *Langmuir* **19**, 5378-5382.
- Shah, A.A., Khan, Z.A., Choudhary, N., Lohölter, C., Schäfer, S., Marie, G.P.L., Farooq, U., Witulski, B. ve Wirth, T. (2009), "Iodoxolone-based hypervalent iodine reagents" *Org. Lett.* **11**, 3578-3581.
- Shrivastava, A. ve Ghosh, K.K. (2008), "Micellar effects on hydrolysis of parathion" *J. Disper. Sci. Technol.* **29**, 1381-1384.
- Szinicz, L. ve Baskin, S.I. (1999), "Chemical and biological agents," *Toxicology* (Ed.: Marquardt, H., Schäfer, S.G., McClellan, R. ve Welsch, F.), Academic Press, A.B.D., 851-857.

- Tafesse, F. (1997), "Hydrolysis of 4-nitrophenyl diphenyl phosphate assisted by tetraminecobalt(III) in microemulsion media" *Analyst* **122**, 293-295.
- Tafesse, F. ve Eguzozie, K. (2009), "Efficient hydrolysis of 4-nitrophenylphosphate catalyzed by copper bipyridyl in microemulsions" *Ecotox. Environ. Safe.* **72**, 954-959.
- Tagaki, W., Chigira, M., Amada, T. ve Yano, Y. (1972), "Catalysis in ester hydrolysis by a cationic detergent containing an imidazole group at the polar head" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 219-220.
- Takasaki, B.K. ve Chin, J. (1995), "La(III)-Hydrogen peroxide cooperativity in phosphate diester cleavage: A mechanistic study" *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8582-8585.
- Tanford, C. (1980), *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, A.B.D.
- Tomoi, M. ve Ford, W.T. (1981), "Mechanisms of polymer-supported catalysis. 1. Reaction of 1 -bromooctane with aqueous sodium cyanide catalyzed by polystyrene-bound benzyltri-*n*-butylphosphonium ion" *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3821-3828.
- Tonellato, U. (1976), "Catalysis of ester hydrolysis by cationic micelles of surfactants containing the imidazole ring" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 771-776.
- Toy, A.D.F. ve Walsh, E.N. (1987), *Phosphorus chemistry in everyday living*, American Chemical Society, Washington DC, A.B.D.
- Tsao, B.L., Pieters, R.J. ve Rebek, J. (1995), "Convergent functional groups. 16. Hydrolysis of phosphate triesters by a novel cleft. Influence of binding on overall rate acceleration" *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2210-2213.
- Yang, Y-C., Baker, J.A. ve Ward, R. (1992), "Decontamination of chemical warfare agents" *Chem. Rev.* **92**, 1729-1743.

- Yang, Y-C. (1999), "Chemical detoxification of nerve agent VX" *Acc. Chem. Res.* **32**, 109-115.
- Young, M.J. ve Chin, J. (1995), "Dinuclear copper(II) complex that hydrolyzes RNA" *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10577-10578.
- Watkins, L.M., Mahoney, H.J., McCulloch, J.K. ve Raushel, F.M. (1997), "Augmented hydrolysis of diisopropyl fluorophosphate in engineered mutants of phosphotriesterase" *J. Biol. Chem.* **272**, 25596–25601.
- Watson, A., Opresko, D., Young, R., Hauschild, V., King, J. ve Bakshi, K. (2009), "Organophosphate Nerve Agents" *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents* (Ed.: Gupta, R.C.), Academic Press, A.B.D., 43-67.
- Weijnen, J.G.J., Kondijs, A. ve Engbersen, J.F.J. (1991), "Carboxylic and phosphate ester hydrolysis catalysed by bivalent zinc and copper metallosurfactants" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1121-1126.
- Wilcox, D.E. (1996), "Binuclear metallohydrolases" *Chem. Rev.* **96**, 2435–2458.
- Wirth, T. (2001), "New reactions with an old reagent" *Angew. Chem., Int. Ed.* **40**, 2812-2814.
- Wirth, T. (2005), "Hypervalent iodine chemistry in synthesis: Scope and new directions" *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3656–3665.