

Epiklorhidrin ile Çaprazbağlı Kitosanın Sentezlenmesi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi

Mustafa ŞAHİN^{1*}, Nuriye KOÇAK², H.İsmet UÇAN¹

¹Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Kampus, KONYA

²Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Eğitim Bilimleri, Meram, KONYA

Özet: Bu çalışmada daha önce literatürde bulunmayan yeni bir ligand ve bu ligandın Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) metal tuzları ile kompleksleri sentezlendi. Kitosanın amin grubu benzaldehit ile kapatıldı(CTB). Epiklorhidrin(ECH) ile reaksiyondan sonra çaprazbağlanma gerçekleştirildi. Çaprazbağlı kitosanı elde etmek için Schiff bazı, etanolü seyreltik HCl ilave edilerek uzaklaştırıldı (CCTS). Etanolde süspansiyonu hazırlanan CCTS'nin üzerine, piridin-2-karbaldehit(PC) ve 4-metilpiridin-2-karbaldehitin(MPC) etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon bitiminde elde edilen ligandlar süzüldü, etanol ve deiyonize su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ligandların etanolde süspansiyonu hazırlandı ve üzerine ekivalent miktarda Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) metal tuzlarının etanoldeki çözeltileri ilave edilerek karışım 96 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sentezlenen ürün süzüldü etanol ve deiyonize su ile birkaç kez yıkandı ve vakumda kurutuldu. Sonuç olarak, literatürde kaydına rastlanmayan iki yeni ligand ve bu ligandların metal kompleksleri sentezlendi. Bunların yapıları, IR spektroskopisi, SEM, TGA ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatılmaya çalışıldı.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Çaprazbağlı Kitosan, Epiklorhidrin, Metal Kompleks

The Synthesis of Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrine and Investigation of Their Metal Complexes

Abstract: In this study the novel ligand and their metal complexes were synthesized with Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Zn(II) metal salts. The amine group in chitosan was protected from the reaction of benzaldehyde and chitosan. After reaction with epichlorohydrin crosslinking was carried out. The Schiff base was removed by reacting diluted ethanol hydrochloride solution to give crosslinked chitosan(CCTS). The CCTS was suspended in a mixture of ethanol followed by the addition of pyridine-2-carbaldehyde and 4-methylpyridine-2-carbaldehyde in ethanol. After the reaction was completed the product was filtered, washed with ethanol and deionized water and dried in vacuum. To a suspension of the ligand was added a solution of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) metal salts, then the mixture was refluxed for 96h. The product was filtered, washed with ethanol and deionized water and dried in vacuum. The ligand and their metal complexes structures were confirmed by elemental analysis, FT-IR, SEM, TGA/DTA.

Keywords: Chitosan, Crosslinkedchitosan, Epichlorohydrine, Metal Complex

* E-mail: musahin40@gmail.com

Giriş

Selüloz, dekstran, pektin, aljinik asit, ağar, aгарoz gibi doğadaki polisakkaritlerin çoğu nötr ya da asidiktir, ancak kitin ve kitosan baziktir. Kitosan temel yapısı rastgele asetillenen (1→ 4)-β-D glikozamin omurgası olmasına rağmen, kitosan terimi ortalama molekül ağırlığı, safsızlık bileşenleri, asetilasyon derecesi ve kristallik gibi terimlerdeki farklılığı belirleyen deasetillenmiş kitindir. Kitinin ve kitozonun polioksituz oluşturma, film oluşturabilme, metal iyonlarını şelatlama ve optik yapısal karakteristikleri gibi kendine has özellikleri vardır. Farklı sebepler için özellikle çevre kirliliği problemlerinde kitin ve kitosan çok ilgi çekici olmuştur [1]. Tek tip yapılarından dolayı bu polimerler, biyolojik bozunabilirlik, biyolojik fonksiyonelleşmek, biyolojik yenilenebilirlik gibi yüksek biyolojik ve mekanik özelliklere sahiptir [2].

Çaprazbağlanma reaksiyonları en çok kitosanın fonksiyonel grupları ve çaprazbağlama maddesinin tipi ve büyüklüğünden etkilenir. Çaprazbağlayıcının molekül kütlesi ne kadar küçükse daha kolay difüze olacağından çaprazbağlanma reaksiyonu o kadar hızlı olur. Çaprazbağlayıcının yapısına bağlı olarak, birbirleri ile etkileşim sonucu oluşan örgüler kovalent ya da iyonik bağla meydana gelir [3]. Epiklorhidrin ile yapılan çaprazbağlanma, EDGE'de olduğu gibi kitosanın amin gruplarıyla reaksiyon veren diğer çaprazbağlama maddelerinden farklı olarak kitosanın hidroksil grubundan gerçekleşir. Reaksiyon 2'de ECH ile kitosanın çaprazbağlanma reaksiyonu görülmektedir [4]. Kitin gibi kitosanın çözünürlüğü ve kullanılabilirliği de sınırlıdır ancak heterojen katalizin kullanımı ve üretiminde fazla önem taşımaz. Etanolde az miktarda şişen ve diğer çözücülerde çözünmeyen kitosanın seyreltik asit çözeltisinde çözünmesi önemli bir avantajdır [5]. Metal, iyon absorpsiyonu üzerine çok sayıda yayın olmasına rağmen, bu yayınların çoğu absorpsiyon performanslarının değerlendirilmesine odaklanır ve onların sadece birkaçı absorpsiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına yöneliktir. Bununla birlikte, hidroksil grupları absorpsiyona katkı yapabilmesine rağmen, amin bölgelerinin metal iyonlar için ana reaktif grup olduğu kabul edilir. Bu reaktif gruplar metal, pH ve çözeltinin matrisine bağlı olarak farklı mekanizmalar aracılığıyla metal iyonları ile etkileşirler. Azot üzerindeki serbest elektron çifti nötrale yakın bir pH da (veya zayıf asidik) metal katyonları bağlayabilir. Bir başka deyişle, asidik çözeltilerde amin gruplarının protonlanması polimere katyonik bir hal verir ve sonuçta metal iyonlarını çekmesi için potansiyel kazanmış olur.

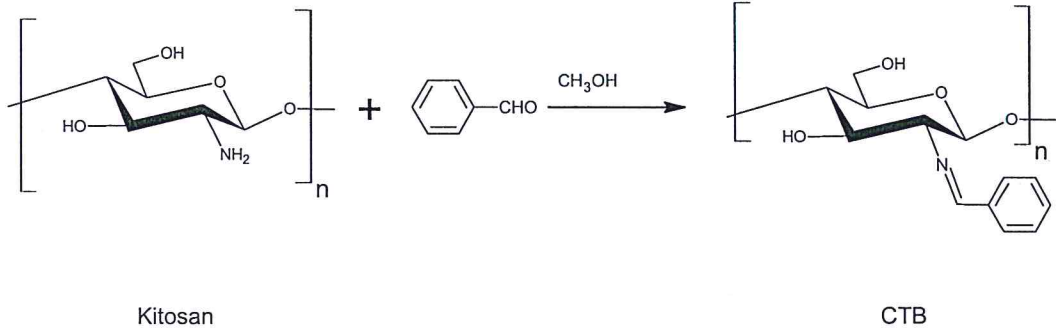
Kitin, kitosan ve bunların bileşikleri gıda, tıp, ilaç, boya, kozmetik, atık su uygulamaları vb. gibi çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [2,6]. Kitosanın bu geniş çalışma alanı özellikle tıp ve gıda alanındaki çalışmalara katkıda bulunması ve bundan sonraki çalışmalara ışık tutması çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

Materyal ve Metod

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merc, Sigma-Aldrich, Fluka ve Riedel firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddelerde laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Sentezi yapılan ligandların ve onların komplekslerinin yapıları; IR, TGA, Elementel analiz, pH metre ve Erime noktası tayini cihazlarından faydalanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

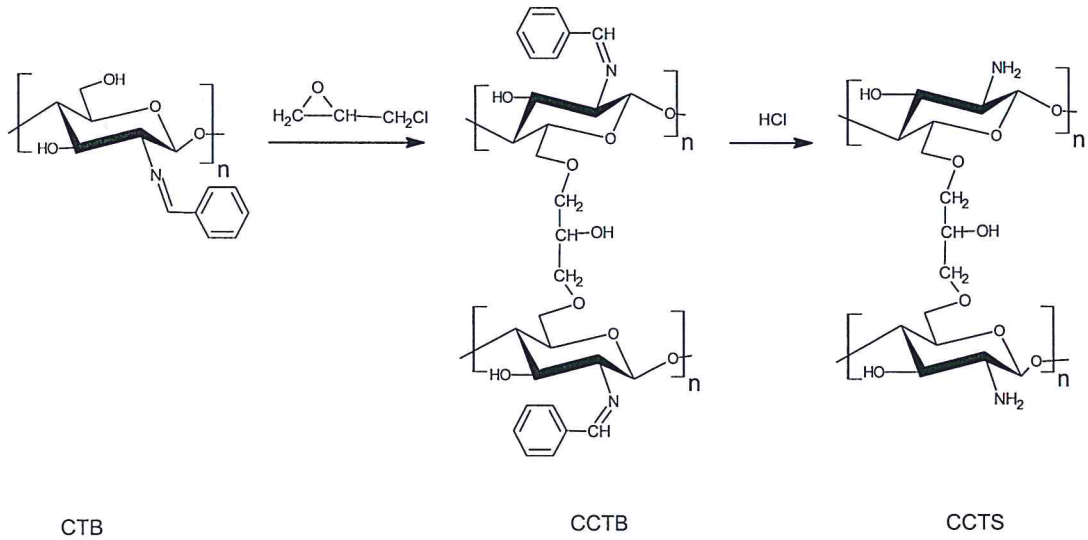
Kitozandaki –NH₂ Grubunun Korunması (CTB)

Bu madde literatürlerde belirtildiği gibi elde edildi [7-9]. 4.83 g (30 mmol) kitozan alınarak, 200 mL %2'lik asetik asit çözeltisi içerisinde şeffaf ve viskoz bir sıvı olana kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü ve 300 mL metanol ile seyreltildi. Karışıma 15.5 mL (150 mmol) benzaldehit damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında şeffaf bir jel elde edinceye kadar 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyona girmeyen benzaldehiti uzaklaştırmak için metanol ile birkaç kere yıkandı, süzülde ve 60 °C'de vakumda kurutuldu. B.n: 200 °C; %80, FT-IR (cm⁻¹): 3454 (OH), 2931(asim.)/1452(sim.) (CH), 1640 (CH=N), 1559 (C=H benzaldehit) Elementel Analiz (C₁₃H₁₅NO₄)_n Hesaplanan (Bulunan): C 62.14 (62.08), H 6.82 (6.74), N 5.57 (5.49).

Şekil1. Kitosanın -NH₂ grubunun benzaldehit ile kapanması

Çaprazbağlı Kitozan Elde Edilmesi(CCTS)

Bu madde de literatüre göre sentezlendi, fakat literatürdeki işlemlerde bazı değişiklikler yapıldı[7]. 20 mmol (5,42g) CTB alınır 100 mL diklorethan ilave edilerek şişmesi için 24 saat boyunca 65 °C'de karıştırıldı. Daha sonra üzerine 7,83mL (100 mmol) epiklorhidrin (ECH) ilave edildi ve 65 °C'de 18 saat karıştırıldı. Ürün süzülür ve saf su ile yıkandı ve -NH₂ grubundaki korumayı kaldırmak için elde edilen ürüne 10 mL 0.5 M'lık etanolü HCl ilave edilerek 65 °C'de 2 saat boyunca karıştırıldı. Ürün süzülerek su ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen ürüne 100 mL 1M'lık NaOH ilave edilerek yaklaşık 1 saat karıştırıldı süzülür ve saf su ile yıkandı ve 60 °C'de vakum altında kurutuldu. Elde edilen çaprazbağlıkitozanın (CCTS) suda, seyreltik NaOH çözeltisinde ve % 5'lik CH₃COOH asetik asit çözeltisinde çözünmediği gözlemlendi. B.n:305 °C, verim; %78 FT-IR (cm⁻¹): 3429 (OH), 2923(asim.)/1445(sim.) 1075cm⁻¹ (-C-O-C-). Elementel Analiz (C₂₉H₃₅N₂O₉)_n Hesaplanan (Bulunan): C 62.70 (62.64), H 6.30 (6.24), N 5.04 (4.96).

Şekil 2. Epiklorhidrin ile çaprazbağlı kitosanın sentezlenmesi ve NH₂ grubundaki korumanın kaldırılması

Çaprazbağlı Kitosanın Piridin-2-karbaldehitile Reaksiyonu(CCTS-PC)

1 mmol (0.378g) CCTS alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Şişen kitozan süspansiyonuna 1 mmol (0.106 g) Na₂CO₃ ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 2 mmol(0,214 g) piridin-2-karbaldehit ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzülür ve 65 °C'de vakumda kurutuldu. B.n. 260 °C, verim; %88, FT-IR (cm⁻¹): 3330 (OH), 2877(asim.)/1455(sim.) (CH), 1644 (CH=N), 1030 (C-O-C), 15150 (C=N py).

CCTS-PC'nin Metal Komplekslerinin Sentezi

CCTS-PC'in 0.1 mmol (0.0945 g) 100 mL'lik balonda 20 mL etanolda süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,040g.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,050 g.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.046 g.) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.050 g.)) 20 mL etanoldaki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı ve pH=5.5-6' ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzülür, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70°C'de vakumda kurutuldu. Komplekslerin hiçbir çözücünde çözünmediği görüldü.

CCTS-PC-Cu; B.n.; 257 °C, verim; %90, FT-IR (cm^{-1}): 3440 (OH), 2925(asim.)/1448(sim.) (CH), 1666 (CH=N), 1160(C-O), 1576 (C=N py), 530 (Cu-N), 442 (Cu-O).

CCTS-PC-Ni; B.n.; 260 °C, verim; %89, FT-IR (cm^{-1}): 3456 (OH), 2925(asim.)/14634(sim.) (CH), 1660 (CH=N), 1162 (C-O), 1562/ (C=N py), 535(Ni-N), 454 (Cu-O).

CCTS-PC-Zn; B.n. 285 °C, verim; %87, FT-IR (cm^{-1}): 3437 (OH), 2933(asim.)/1445(sim.) (CH), 1664 (CH=N), 1166 (C-O), 536(Zn-N), 450 (Cu-O).

CCTS-PC-Cd; B.n.: 278 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3456 (OH), 2937(asim.)/1457(sim.) (CH), 1657 (CH=N), 1157 (C-O), 1547 (C=N py), 541(Cd-N), 430(Cu-O).

Çaprazbağlı Kitosanın 4-metilpiridin-2-karbaldehit ile Reaksiyonu(CCTS-MPC)

1 mmol (0.378g) CCTS alınarak dioksanda (30 mL) süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 30 saat boyunca kaynatılarak karıştırıldı. Şişen kitosan süspansiyonuna 1 mmol (0.106 g) Na_2CO_3 ilave edilerek 2 saat daha karıştırmaya devam edildi. Karışıma 2 mmol(0,242 g) 4-metilpiridin-2-karbaldehit ilave edilerek 72 saat daha karıştırıldı. Ürün süzülür ve 65 °C'de vakumda kurutuldu. B.n. 260 °C, verim; %88, FT-IR (cm^{-1}): 3419 (OH), 2920(asim.)/1447(sim.) (CH), 1646 (CH=N), 1065 (C-O-C), 1582 (C=N py).

CCTS-MPC'nin Metal Komplekslerinin Sentezi

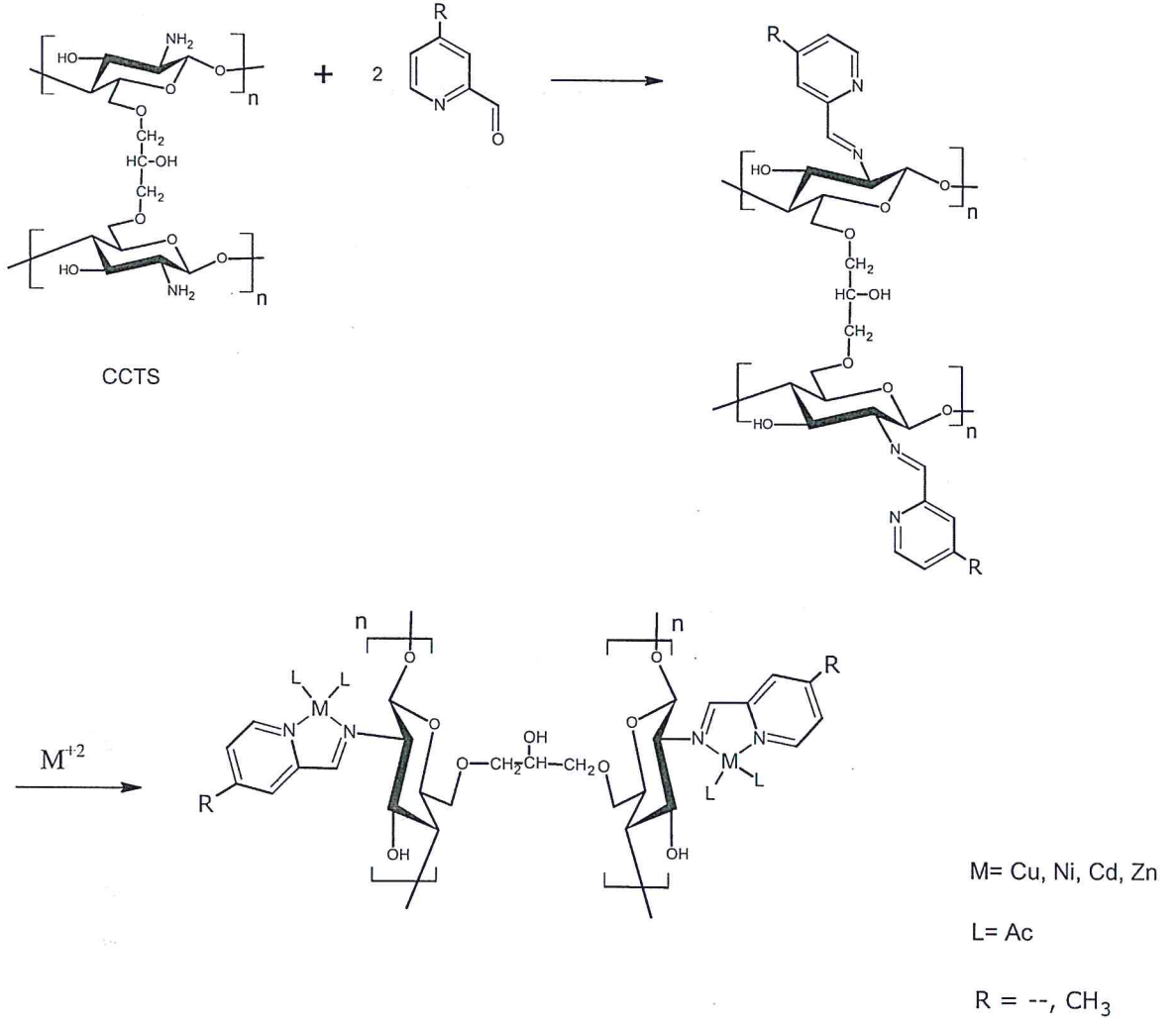
CCTS-MPC'in 0.1 mmol (0.0945 g) 100 mL'lik balonda 20 mL etanolda süspansiyonu hazırlandı ve geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Üzerine 0.2 mmol metal tuzunun ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,040g.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,050 g.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.046 g.) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.050 g.)) 20 mL etanoldaki çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 30 saat kaynatıldı ve pH=5.5-6' ya ayarlandı. Çözelti vakumda süzülür, su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak 70°C'de vakumda kurutuldu. Komplekslerin hiçbir çözücünde çözünmediği görüldü.

CCTS-MPC-Cu; B.n.; 250 °C, verim; %90, FT-IR (cm^{-1}): 3446 (OH), 2919(asim.)/1467(sim.) (CH), 1666 (CH=N), 1167(C-O-C), 1572 (C=N py), 527(Cu-N), 442 (Cu-O).

CCTS-MPC-Ni; B.n.; 270°C, verim; %89, FT-IR (cm^{-1}): 3450 (OH), 2915(asim.)/1469(sim.) (CH), 1665 (CH=N), 1155 (C-O-C), 1566 (C=N py), 540(Ni-N), 465 (Cu-O).

CCTS-MPC-Zn; B.n. 280°C, verim; %87, FT-IR (cm^{-1}): 3430 (OH), 2923(asim.)/1440(sim.) (CH), 1663 (CH=N), 1161 (C-O-C), 1556 (C=N py), 546(Zn-N), 450 (Cu-O).

CCTS-MPC-Cd; B.n. :285 °C, verim; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3458 (OH), 2931(asim.)/1455(sim.) (CH), 1648 (CH=N), 1155 (C-O), 1543 (C=N py), 532 (Cd-N), 430 (Cu-O).



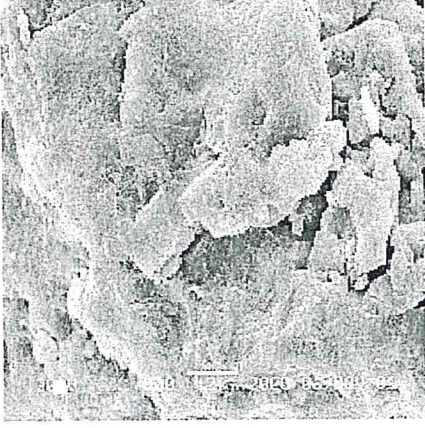
Şekil 3. CCTS-PC ve CCTS-MPC ligandlarının ve bu ligandların kompleks tuzlarının sentezi



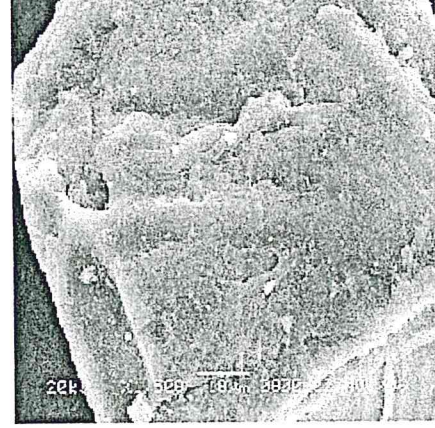
Şekil 4. Kitosanın SEM Fotoğrafi



Şekil 5. CCTS'nin SEM Fotoğrafi



Şekil 6. CCTS-PC'nin SEM Fotoğrafi



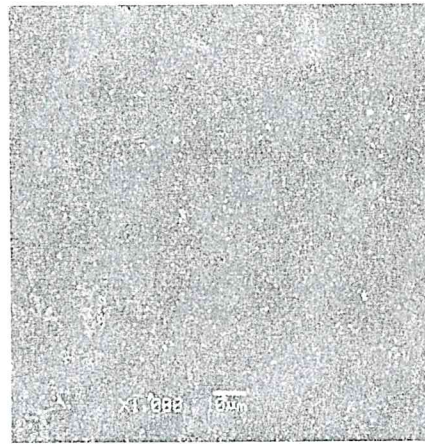
Şekil 7. CCTS-PC-Cd'nin SEM Fotoğrafi



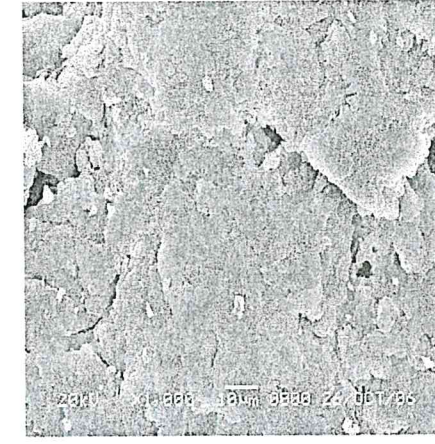
Şekil 8. CCTS-PC-Ni'in SEM fotoğrafı



Şekil 9. CCTS-PC-Cu'nun SEM Fotoğrafi



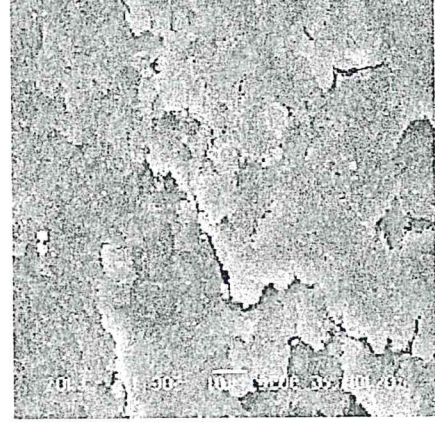
Şekil 10. CCTS-PC-Zn'nin SEM Fotoğrafi



Şekil 11. CCTS-MPC'nin SEM Fotoğrafi



Şekil 12. CCTS-MPC-Ni'nin SEM Fotoğrafi



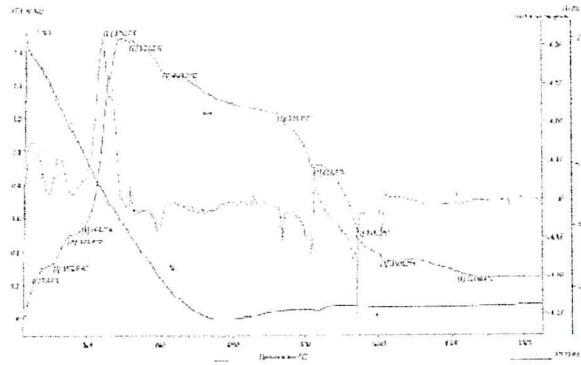
Şekil 13. CCTS-MPC-Zn'nun SEM Fotoğrafi



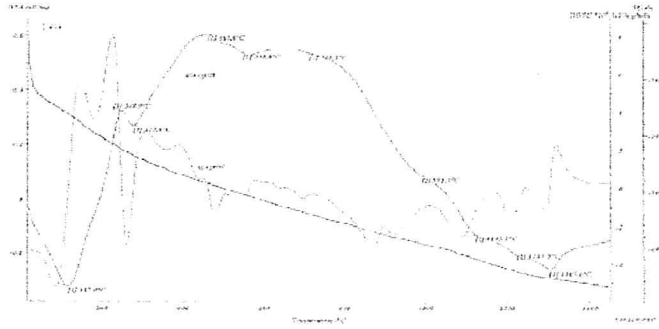
Şekil 14. CCTS-MPC-Cu'nun SEM Fotoğrafi



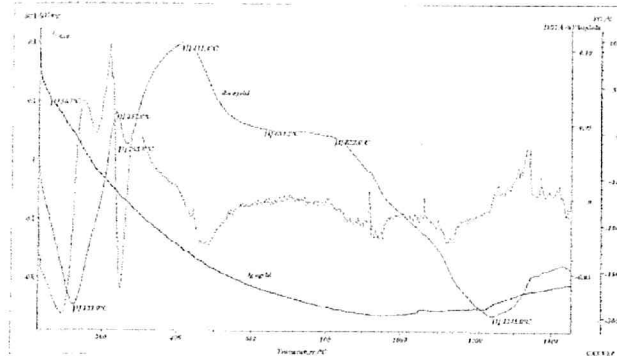
Şekil 15. CCTS-MPC-Cd'nin SEM Fotoğrafi



Şekil 16. Kitosanın TG Eğrisi



Şekil 17. CCTS-PC'nin TG Eğrisi



Şekil 18. CCTS-MPC'nin TG Eğrisi

Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada epiklorhidrin ile çaprazbağlanmış kitosan elde etmek için önce kitosandaki NH_2 grubu Schiff baz reaksiyonu yoluyla benzaldehit ile kapatıldı. Daha sonra ortama çaprazbağlama aracı olan epiklorhidrin ilave edildi. 18 saat sonunda $-\text{NH}_2$ grubundaki korumayı kaldırmak için ortama etanolü HCl ilavesi yapıldı ve çaprazbağlı kitosan(CCTS) sentezlendi. Sentezlenen CCTS'nin asit ve baz çözeltisinde çözünmediği görüldü. CCTS'ye 2-piridin-2-karbaldehit ve 4-meilpiridin-2-karbaldehit ile ilave edilerek çaprazbağlı kitosanın yeni bir Schiff baz ligandları ve bu ligandların Cu(II) , Ni(II) , Cd(II) ve Zn(II) metal tuzları ile kompleksleri sentezlendi. Sentezi yapılan ligandların ve onların komplekslerinin yapıları, IR, TGA, AAS, Elementel analiz, SEM ve Erime noktası tayini cihazlarından faydalanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Sentezlenen CTB'nin IR spektrum değerleri incelendiğinde, $-\text{C}=\text{N}$ grubu pikinin 1640 cm^{-1} 'de ve benzaldehit grubunun varlığından dolayı benzen halkasına ait karakteristik pikin 1559 cm^{-1} 'de olduğu görülmüştür. Bu değerler literatürde verilen değerler ile uygundur. Ayrıca sentezlenen CTB elementel analiz sonuçlarının da literatürle uyumlu olduğu görülmektedir[10,11]. Sentezlenen CCTS bileşiğinin IR spektrum değerlerinde $-\text{NH}_2$ grubundaki korumanın kaldırılmasından dolayı $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait 1559 cm^{-1} 'de, ve benzaldehit grubunun varlığından dolayı benzen halkasına ait 1559 cm^{-1} 'de görülen pikin kaybolduğu ve çaprazbağlanmadan dolayı $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ grubuna ait 1075 cm^{-1} 'de yeni bir pikin varlığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar da literatürde verilen sonuçlar ile uyumludur[8]. Sentezlenen CCTS-PC bileşiğinin IR değerlerine bakıldığında ise $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait 1644 cm^{-1} 'de ve piridin halkasına ait 1515 cm^{-1} 'de iki yeni pike rastlanmıştır. Sentezlenen CCTS-MPC bileşiğinin IR değerlerine ise $-\text{C}=\text{N}$ grubuna ait

1646 cm^{-1} 'de ve piridin halkasına ait 1582 cm^{-1} 'de iki yeni pike rastlanmıştır. Komplekslerin CCTS-PC ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 530 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 442 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 535 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 454 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 536 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 450 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 541 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 430 cm^{-1} de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır [12]. CCTS-MPC ligandının metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M-N ve M-O bağlarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla; Cu(II) kompleksinde Cu-N gerilme titreşimi 527 cm^{-1} 'de, Cu-O gerilme titreşimi 442 cm^{-1} 'de, Ni(II) kompleksinde Ni-N gerilme titreşimi 540 cm^{-1} 'de, Ni-O gerilme titreşimi 465 cm^{-1} 'de, Zn(II) kompleksinde Zn-N gerilme titreşimi 546 cm^{-1} 'de, Zn-O gerilme titreşimi 450 cm^{-1} 'de ve Cd(II) kompleksinde Cd-N gerilme titreşimi 532 cm^{-1} 'de, Cd-O gerilme titreşimi 430 cm^{-1} de gözlenmesi literatür ile de uyumlu olup metallerin N ve O üzerinden kompleks verdiğini ispatlamaktadır [12].

Kitosanın TG eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın ~ 80 °C'de ~ 10 % ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. İkinci bozunma ~ 130 °C'de başlar ve ~ 320 °C'de maksimuma ulaştığında ağırlık kaybı ~ 39 %'dur ve 500 °C civarında kitosanın tamamen bozunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar da literatürde verilen sonuçlar ile uyumludur [13]. Kitosanın çaprazbağlı Schiff baz polimerinde suyun ayrılması TG eğrisinde ~ 90 °C'de meydana gelmiş ve ~ 8 % kütle kaybı olduğu görülmüştür. Bozunma ~ 600 °C'da tamamlanmıştır. Komplekse ait TG eğrisinde ise ~ 80 °C'de ve ~ 150 °C 'de suya ait bir kütle kaybı görülmektedir. Kompleks ~ 1350 °C'da tamamen bozunmuş ve bozunma sonucu gri-siyah renkli bir kalıntı kalmıştır.

Şekil 4-15'de kitosan ve türevlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Kitosan ve türevlerine ait SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında, kitosan türevleri ve onlara ait komplekslerin renginde ve yüzeydeki girintilerdeki farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıklar yapılarıdaki değişimi göstermektedir[14,15].

Kaynaklar

1. Sorlier, P., Denuziere, A., Viton, C. ve Domard, A., "Relation Between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan" *Biomacromolecules*, 2, 765-772 (2001).
2. Hirano, S., Zhang, M., Chung, B.G. ve Kim, S.K., "The N-Acylation of Chitosan Fibre and the N-deacetylation of Chitin Fibre and Chitin-Cellulose Blended Fibre at a Solid State" *Carbohydrate Polymers* 41, 175-179(2000).
3. Gonçalves, L.V., Laranjeira, C.M.M., Fávère, T.V., 2005, "Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium Polimeros" *Ciência e Tecnologia*, 15, 6-12
4. Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M., Motomizu, S., "Synthesis of Cross-Linked Chitosan Possessing N-metil-D-glukamin Moiety(CCTS-NMDG) for Adsorpsiyon/Concentration of Boron in Water Samples and its Accurate Measurement by ICP-MS and ICP-AES", *Talanta*, 66 136-144(2005).
5. Çelik Shahidi, F. ve Abuzaytoun, R., "Chitin, Chitosan and Co-Products: Chemistry, Production, Application and Health Effects" *Advances in Food and Nutrition Research*, 49, ISSN:1043-4526(2005).
6. Majeti, N.V. ve Kumar, R., "A Review of Chitin and Chitosan Applications" *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27(2000).
7. Zhikuan, Y., Wang, Y. ve Tang, Y., "Preparation and Adsorption Properties of Metal Ions of Crosslinked Chitosan Azacrown Ethers", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 3053-3058(1999).
8. Zhikuan, Y., Zhuang, L. ve Tan, G., "Preparation and Adsorption Behavior for Metal of Chitosan Crosslinked by Dihidroxy Azacrown Ether" *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 530-535 (2002).

9. Wang, X., Ma, J., Wang, Y. ve He, B., "Structural Charecterization of Phosphorylated Chitosan and Their Application as Effective Additives of Calcium Phosphate Cements", *Biomaterials*, 22, 2247-2255 (2002).
10. Yang, Z., Wang, Y. ve Tang, Y., "Synthesis and Adsorpstion Properties for Metal İons of Mesocyclic Diamine-Grafted Chitosan-Crown Ether" *Journal of Applied Polymer Science* 75, 1255-1260(2000).
11. Yi, Y., Wang, Y. ve Ye, F., "Synthesis and Properties of Diethylenetriamine Derivative of Chitosan" *Colloid and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects* 277, 69-74(2006).
12. Uçan, H.İ., 2000, "Dört Dişli Baz Sentezi ve Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Sentezi" *S.Ü. Fen Dergisi*, 17-28(2000).
13. Tirkistani, F.A.A, 1998,"Thermal Analysis of Some Chitosan Schiff Bases" *Polymer Degradation and Stability*, 60, 67-70(1998).
14. Twu, Y. K., Huang, H. I., Chang, S. Y., and Wang, S. L., 2003, "Preparation and Sorption Activity of Chitosan/Cellulose Blend Beads", *Carbohydr. Polym.*, 54, 425-430.
15. Lee, S. H., Park S.Y.and Choi, J.H., 2004, "Fiber Formation and Physical Properties of Chitosan Fiber Crosslinked by Epichlorohydrin in a Wet Spinning System:The Effect of the Concentration of the Crosslinking Agent Epichlorohydrin" *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 2054-2062.