



T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

YENİ TİP FENOKSİ İMİN TÜREVLİ MONOMERLERİN HORSERADİSH
PEROKSİDAZ ENZİMİ (HRP) İLE OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

PINAR YILDIRIM

Eylül 2014

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

YENİ TİP FENOKSİ İMİN TÜREVLİ MONOMERLERİN HORSERADİŞH
PEROKSİDAZ ENZİMİ (HRP) İLE OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

PINAR YILDIRIM

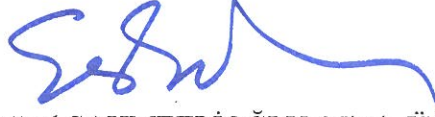
Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Eylül 2014

Pınar YILDIRIM tarafından **Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU** danışmanlığında hazırlanan “**Yeni Tip Fenoksi İmin Türevli Monomerlerin Horseradish Peroksidaz Enzimi (HRP) ile Oksidatif Polimerizasyonu**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Başkan : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (Niğde Üniversitesi)



Üye : Doç. Dr. H. Bekir YILDIZ (Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi)



Üye : Doç. Dr. İbrahim DEMİR (Niğde Üniversitesi)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Pınar YILDIRIM

ÖZET

YENİ TİP FENOKSİ İMİN TÜREVLİ MONOMERLERİN HORSERADİSH PEROKSİDAZ ENZİMİ (HRP) İLE OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

YILDIRIM, Pınar
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Eylül 2014, 96 sayfa

Bu çalışmada, öncelikle fenoksi imin türevli 4-(benzilamino)fenol monomeri kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiş ve monomerin kimyasal yapısı UV–Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopileriyle karakterize edilmiştir. 4-(benzilamino)fenol’ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu oksitleyici ajan ve katalizör olarak hidrojen peroksit varlığında HRP kullanılarak oda sıcaklığında değişik çözücü ve fosfat tamponlarında (pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8) gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar belirlenmiştir. Çalışmalar koyu kahve renkli polimerin, çözücü olarak sulu etanolün kullanıldığı pH: 3 fosfat tamponunda başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Poli[4-(benzilamino)fenol]’ün karakterizasyonu UV–Vis, FT-IR, ¹H-NMR, TGA/DTA, GPC analiz teknikleri ve tarama hızı çalışması yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Enzimatik oksidatif polimerizasyon, fenolsi imin türevi, horseradish peroksidaz, 4-(benzilamino)fenol

SUMMARY

OXIDATIVE POLYMERIZATION OF A NEW TYPE OF PHENOXY IMINE DERIVED MONOMERS WITH HORSERADISH PEROXIDASE (HRP) ENZYME

YILDIRIM, Pınar

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

September 2014, 96 pages

In this study, phenoxy imine derivative of 4-(benzylamino)phenol monomer was synthesized by condensation reaction and the chemical structure of the monomer has been characterized by UV–Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopies. Enzymatic oxidative polymerization of 4-(benzylamino)phenol using horseradish peroxidase (HRP) in the presence of hydrogen peroxide as catalyst and oxidizing agent was carried out in various solvents and phosphate buffers (pH:3, 4, 5, 6, 7, 8) at room temperature. The optimum conditions were determined. Studies have shown that a dark brown polymer was successfully synthesized by utilizing aqueous ethanol as the solvent at pH: 3 phosphate buffer. Characterization of Poly[4-(benzylamino)phenol] was carried out via UV–Vis, FT-IR, ¹H-NMR, TGA/DTA, GPC analysis techniques and study of scan-rate.

Keywords: Enzymatic oxidative polymerization, phenoxy imine derivative, horseradish peroxidase, 4-(benzylamino)phenol

ÖN SÖZ

Son yıllarda, polifenollerin enzimatik sentezi oldukça ilgi çekmiş ve kapsamlı olarak araştırılmıştır. Enzim katalizine olan bu ilginin nedeni ise sağladığı avantajlardan kaynaklanmaktadır. Enzimatik polimerizasyon yöntemi, reaksiyon koşullarının ılımlı olması, toksik reaktifler kullanılmadığı için çevre dostu olması, polimerin yapısı ve çözünürlüğünün reaksiyon koşulları değiştirilerek kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu yüksek lisans çalışmasında, yeni tip fenoksi imin türevli monomer sentezlenmiş ve monomerin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda desteğini esirgemeyen, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na ve yüksek lisans eğitimim boyunca, her konuda yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Monomerin sentez aşamasında yardımlarını gördüğüm ve diğer aşamalarda da fikirlerinden yararlandığım hocam Sayın Doç. Dr. H. Ökkeş DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim süresince yetişmemde söz sahibi olan Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün Öğretim Üyesi hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarımdan, Doktora öğrencisi Senem TAPAN SANDUVAÇ, Yüksek lisans mezunu İrfan İŞCİ, Yüksek lisans öğrencileri Mahir Ozan YANIK, Başak SEVİNÇ, Esra DEMİRCİ, Meltem PELİT TEZ, Eda BİLGİ, lisans öğrencilerinden Kader KAYA, Semra YAĞLIÇOBAN'a ve nişanlım Hakan ŞEKEROĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen, beni her zaman destekleyen babam Ali Faik YILDIRIM'a, annem Nermin YILDIRIM'a ve ablam Serap YILDIRIM KUMAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMALAR	xv
BÖLÜM I GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	1
1.1 Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar	2
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	14
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	14
2.1.1 Monomer ve polimer	14
2.1.2 Yinelenen birim	15
2.1.3 Polimer zinciri.....	16
2.1.4 Zincir konformasyonu	17
2.1.5 Ana zincir, yan grup	18
2.1.6 Başlatıcı	19
2.1.7 Çıkış maddesi	19
2.1.8 Polimerizasyon derecesi	21
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	23
2.2.1 Molekül Büyüklüklerine Göre Polimerler	23
2.2.1.1 Oligomerler.....	23
2.2.1.2 Makromoleküller	24
2.2.1.3 Jeller	25
2.2.2 Oluşumlarına göre polimerler	25
2.2.2.1 Doğal polimerler	25
2.2.2.2 Yarı sentetik veya yapay polimerler	25
2.2.2.3 Sentetik polimerler.....	25
2.2.3 Kaynaklarına göre polimerler	25

2.2.3.1 Organik polimerler.....	25
2.2.3.2 İnorganik polimerler	25
2.2.4 Sentezine göre polimerler	26
2.2.4.1 Basamaklı polimerizasyon	26
2.2.4.2 Katılma polimerizasyonu	30
2.2.5 Zincirlerine göre polimerler.....	34
2.2.5.1 Düz zincirli (Doğrusal) polimerler	34
2.2.5.2 Dallanmış zincirli polimerler.....	35
2.2.5.3 Çapraz bağlı polimer.....	36
2.2.6 Yığılma şekillerine göre polimerler	36
2.2.7 Tekrarlanan birimin kimyasal bileşimine göre polimerler	36
2.2.7.1 Homopolimer, kopolimer	36
2.2.8 Isıya karşı davranışlarına göre polimerler	37
2.2.8.1 Termoplastik polimerler.....	37
2.2.8.2 Termoset polimerler.....	37
2.3 Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri.....	38
2.3.1 Sayıca-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_n$)	38
2.3.2 Kütlece-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_w$)	38
2.3.3 Viskozite-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_v$).....	39
2.4 Polimerlerde Mol Kütlesi Belirleme Yöntemleri	39
2.4.1 Jel geçirgenlik kromatografisi.....	39
2.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri	40
2.5.1 Camsı geçiş sıcaklığı.....	42
2.5.2 Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler.....	43
2.5.2.1 Zincir esnekliği	44
2.5.2.2 Yan grup.....	44
2.5.2.3 Dallanma ve çapraz bağ	44
2.5.2.4 Mol kütlesi.....	44
2.6 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri	45
2.6.1 Diferansiyel ısı analiz (DTA)	45
2.6.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	45
2.6.3 Termogravimetrik analiz (TGA).....	46
2.7 Enzimler	46
2.7.1 Enzim aktivitesini etkileyen faktörler	48

2.7.1.1 Sıcaklığın etkisi	49
2.7.1.2 pH'nın etkisi	49
2.7.1.3 Zaman.....	50
2.7.1.4 Enzim konsantrasyonu	50
2.7.1.5 Substrat konsantrasyonu.....	50
2.7.2 Enzimlerin sınıflandırılması	51
2.8 Horseradish Peroksidaz (HRP)	52
2.8.1 HRP enziminin katalitik mekanizması	53
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT	55
3.1 Materyal	55
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	55
3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar	56
3.1.2.1 NMR analizleri	56
3.1.2.2 Infrared spektrumları (FT-IR)	56
3.1.2.3 Ultraviyole görünür bölge spektrumları (UV-Vis)	56
3.1.2.4 Tarama hızı çalışması.....	56
3.1.2.5 GPC analiz çalışması	57
3.1.2.6 TGA/DTA	57
3.1.2.7 Etüv	57
3.1.2.8 Isıtıcıli manyetik karıştırıcı	57
3.1.2.9 pH metre.....	57
3.1.2.10 İnce Tabaka Kromatografisi	58
3.2 Metot.....	58
3.2.1 4-aminofenolle benzaldehitin imininin indirgenmemiş halinin sentezi	58
3.2.2 4-aminofenolle benzaldehitin imininin indirgenmiş halinin sentezi.....	58
3.2.3 4-(Benzilamino)fenol'ün H ₂ O ₂ ile enzimatik oksidatif polimerizasyonu	59
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	60
4.1 P(4-BAP)'ın Yapı ve Özellikleri	60
4.1.1 P(4-BAP)'ın molekül ağırlığı çalışması	62
4.1.2 4-BAP ve P(4-BAP)'ın çözünürlük özellikleri.....	63
4.1.3 P(4-BAP)'ın asit ve baz çözeltilerinde çözünürlük özellikleri	63
4.1.4 4-BAP ve P(4-BAP)'ın FT-IR spektrumları.....	64
4.1.5 4-BAP ve P(4-BAP)'ın UV-Vis spektrumları	65
4.1.6 4-BAP ve P(4-BAP)'ın ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	66

4.1.7 P(4-BAP)'ın tarama hızı çalışması.....	69
4.1.8 P(4-BAP)'ın termogravimetrik analiz eğrileri.....	70
BÖLÜM V SONUÇLAR VE ÖNERİLER	72
5.1 Sonuçlar	72
5.2 Öneriler	73
KAYNAKLAR	75
ÖZ GEÇMİŞ	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Basamaklı ve katılma polimerizasyonu arasındaki farklar	33
Çizelge 2.2. Enzimlerin sınıflandırılması	51
Çizelge 4.1. P(4-BAP)'ın metanol çözücüsündeki EOP şartları ve ürünler	60
Çizelge 4.2. P(4-BAP)'ın metanol çözücüsündeki GPC sonuçları.....	61
Çizelge 4.3. P(4-BAP)'ın etanol çözücüsündeki EOP şartları ve ürünler	61
Çizelge 4.4. P(4-BAP)'ın etanol çözücüsündeki GPC sonuçları.....	61
Çizelge 4.5. P(4-BAP)'ın 1,4 dioksan çözücüsündeki EOP şartları ve ürünler	62
Çizelge 4.6. P(4-BAP)'ın 1,4 Dioksan çözücüsündeki GPC sonuçları.....	62
Çizelge 4.7. 4-BAP ve P(4-BAP)'ın çözünürlük özellikleri.....	63
Çizelge 4.8. P(4-BAP)'ın asit ve baz çözeltilerindeki çözünürlük özellikleri.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. HRP dendrozim ile DMA'nın enzimatik polimerizasyonu	3
Şekil 1.2. PP-N-Pd sentezi	4
Şekil 1.3. Fenoksi-iminler ve fenoksi-ketiminlerin genel gösterimi	5
Şekil 1.4. Poli[3-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol]sentezi	5
Şekil 1.5. 3-PHMP ve poli(3-PHMP) sentezi	7
Şekil 1.6. Poli(tiramin)'in sentezi	8
Şekil 1.7. HRP-dekstran konjugatının sentezi	10
Şekil 1.8. SBP ile katalizlenen p-krezol'ün polimerizasyonu	11
Şekil 2.1. Vinil klorür monomerinin polivinilklorürü oluşturması	15
Şekil 2.2. Stiren monomerinin polimerizasyon tepkimesi ile polistirenin oluşturması .	15
Şekil 2.3. Polistirenin yinelenen birimi (mer)	15
Şekil 2.4. Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır) ..	16
Şekil 2.5. Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisinde uygun zigzag dizilişi.	17
Şekil 2.6. Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar	18
Şekil 2.7. Farklı yan gruplara sahip polimer örnekleri	19
Şekil 2.8. Stirenin monomer şekli ve yinelenen birimi	20
Şekil 2.9. Kondenzasyon tepkimesi ile naylon 6-6 sentezi	20
Şekil 2.10. Polietilen'in polimerizasyon derecesi	21
Şekil 2.11. 6-aminokaproik asitin polimerizasyon tepkimesi ile poli(6-aminokaproik asit)'i oluşturması.....	22
Şekil 2.12. Yinelenen birim sayısı 100 olan poli(etilen adipat)'ın şekli	23
Şekil 2.13. Radikalik katılma polimerizasyonunda monomerlerin hızla ve tek tek aktif polimer zincirlerine katılması	24
Şekil 2.14. Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi	24
Şekil 2.15. Kondenzasyon tepkimesi ile etil asetat oluşumu	26
Şekil 2.16. İki adımda ilerleyen kondenzasyon tepkimesi	27
Şekil 2.17. Yüksek mol kütleli poliesterin sentezinin genel gösterimi	28
Şekil 2.18. Kondenzasyon tepkimesi ile poli(etilen tetraftalat) sentezi	28
Şekil 2.19. Kondenzasyon tepkimesi ile naylon 6-6 sentezi.....	29

Şekil 2.20. İki farklı fonksiyonel grubu birlikte taşıyan monomerin kondenzasyon tepkimesi ile polimer oluşumu.....	29
Şekil 2.21. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi	30
Şekil 2.22. Benzoil peroksit'in bozulması ile oluşan benzoil oksid radikali.....	31
Şekil 2.23. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	32
Şekil 2.24. Katyonik polimerizasyon	33
Şekil 2.25. Anyonik polimerizasyon	33
Şekil 2.26. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri	35
Şekil 2.27. Stiren-akrilonitril kopolimerinin oluşması.....	37
Şekil 2.28. Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi	39
Şekil 2.29. Amorf ve yarı-kristal ve kristal maddelerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri	41
Şekil 2.30. Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim	43
Şekil 2.31. Poli(etilen teraftalat)'ın ısıtma sırasında elde edilen (DTA) eğrisi	45
Şekil 2.32. Diferansiyel ısı analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri	46
Şekil 2.33. Enzimatik reaksiyon mekanizması	47
Şekil 2.34. Bir kimyasal reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş halleri için enerji diyagramı	48
Şekil 2.35. Enzimin sıcaklığa göre reaksiyon hızının değişimi	49
Şekil 2.36. Enzimin pH'sına göre reaksiyon hızının değişimi	49
Şekil 2.37. Enzimin konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi	50
Şekil 2.38. Substrat konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi	50
Şekil 2.39. HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı	52
Şekil 2.40. Dinlenme durumunda heme grubu	53
Şekil 2.41. Peroksidazların katalitik mekanizması	54
Şekil 3.1. 4-amino fenol'ün açık yapısı	55
Şekil 3.2. Benzaldehitin açık yapısı	55
Şekil 3.3. 4-(benzilidenamino)fenol	58
Şekil 3.4. 4-(benzilamino)fenol	59
Şekil 3.5. 4-BAP'in EOP reaksiyonunun önerilen yapısı	59

Şekil 4.1. P(4-BAP)'ın GPC görüntüsü	63
Şekil 4.2. 4-BAP'ın FT-IR spektrumu	64
Şekil 4.3. P(4-BAP)'ın FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 4.4. 4-BAP'ın UV-Vis spektrumu	66
Şekil 4.5. P(4-BAP)'ın UV-Vis spektrumu	66
Şekil 4.6. 4-BAP'ın ^1H -NMR spektrumu	67
Şekil 4.7. P(4-BAP)'ın ^1H -NMR spektrumu	68
Şekil 4.8. 4-BAP'ın ^{13}C -NMR spektrumu	68
Şekil 4.9. 4-BAP'ın EOP reaksiyonunun önerilen yapısı	69
Şekil 4.10. P(4-BAP)'ın farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametresi	70
Şekil 4.11. P(4-BAP)'ın farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması.....	70
Şekil 4.12. P(4-BAP)'ın termogravimetrik analiz eğrileri	71

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

m-	Meta
o-	Orto
p-	Para
R•	Radikal
π	Pi

Kısaltmalar

Açıklama

AFM	Atomik Güç Mikroskobu
AIBN	Azobisisobütironitril
BPO	Benzoil Peroksit
^{13}C -NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
CV	Dönüşümlü Voltametri
D _p	Polimerizasyon Derecesi
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
E.N.	Erime noktası
EOP	Enzimatik Oksidatif Polimerizasyon
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GO _x	Glikoz Oksidaz
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GRE	Grafit Çubuk Elektrot
HC	2-hidroksikarbazol
HI	Heterojenlik Indisi
^1H -NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital

HRP	Horseradish Peroksidaz
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
IR	Infrared Spektrometresi
KOH	Potasyum Hidroksit
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
M _m	Monomerin Mol Kütlesi
M ₀	Yinelenen Birimin Mol Kütlesi
M _p	Polimerin Mol Kütlesi
$\bar{M}_n$	Sayıca- Ortalama Molekül Ağırlığı
$\bar{M}_w$	Kütlece- Ortalama Molekül Ağırlığı
$\bar{M}_v$	Viskozite-Ortalama Mol Kütlesi
$\bar{M}_z$	Z-Ortalama Mol Kütlesi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
P(4-BAP)	Poli[4-(benzilamino)fenol]
PDI	Polidisperslik İndeksi
PDMA	Poli(2,5-dimetoksianilin)
PHC	Poli(2-hidroksikarbazol)
PTP	Politiyofen
SBP	Soybean Peroksidaz
SDBS	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TBATFB	Tetra-n-bütilamonyumtetrafloroborat
T _e	Polimerin Erime Sıcaklığı
T _g	Polimerin Camı Geçiş Sıcaklığı
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahidrofur
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektrumu
4-BAP	4-(benzilamino)fenol

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1 Giriş

Doğal ve doğal olmayan polimerik malzemeler, modern toplum için vazgeçilmezdir. Bu polimerik malzemeler gündelik hayatta kullanılan eşyalardan, elektronik, makine, haberleşme, taşıma, eczacılık, tıp gibi endüstri ve teknoloji alanlarına kadar yaygın olarak kullanılmaktadır (Kobayashi ve Makino, 2009).

Doğada önemli polimerlerin üretildiği tüm reaksiyonlar enzimlerle katalizlenmektedir (Ikeda vd., 1996). In vitro polimer sentezinde ilk akım 1920’lerde asitler, bazlar ve radikalik türlerin katalizör olarak kullanılmasıyla başlamıştır. İkinci akım ise 1950’lerde geçiş metallerinin katalizör olarak kullanılmasıyla başlamıştır. Son yıllarda ise avantajları nedeniyle enzimatik polimerizasyon, yeni bir akım olarak ortaya çıkmış ve çok sık tercih edilen polimerleştirme yöntemleri arasına girmiştir (Kadokawa ve Kobayashi, 2010). Bunun esas nedeni, polimerleştirme esnasında kullanılan enzimin, gerek duyulan yüksek sıcaklık ihtiyacını ortadan kaldırması ve reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilmesidir. Ayrıca, çözelti ortamında radikalik ürün kalmaması nedeniyle insan sağlığına olumsuz etkileri azdır. Bu yöntem, çevre dostu bir yöntem olması, polimerin yapısı ve çözünürlüğünün reaksiyon koşulları değiştirilerek kontrol edilebilmesi, molekül ağırlığı kontrolü sağlanması ve yüksek termal kararlılığa sahip polimer elde edilebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir (Uyama ve Kobayashi, 2002). Ayrıca, enzimlerin yüksek seçiciliği yan reaksiyonları azaltmaktadır (Matsumura, 2002). Özellikle, avantajları arasında enzimlerin “yeşil” karakter göstermesi önemlidir. Önemli fosil yakıtların kullanımını azaltması, enerji tasarrufu ve bu metodun doğasının çevre dostu olması, enzim katalizinin çevresel sürdürülebilirliği desteklediğinin kanıtıdır (Kadokawa ve Kobayashi, 2010).

Enzimlerin katalizlediği üç tip biyopolimer sentez yöntemi vardır:

- Birinci yöntem, biyosentetik yollarla in-vivo (hücre içi) biyopolimer sentezidir.
- İkinci yöntem, biyosentetik yollarla in-vitro (hücre dışı) biyopolimer sentezidir.

- Üçüncü yöntem ise, “enzimatik polimerizasyon” olarak tanımlanan izole edilmiş enzim tarafından biyosentetik olmayan yollarla in-vitro (hücre dışı) kimyasal sentezdir (Kobayashi vd., 1995).

Günümüzde, polimerlerin enzimatik katalizleme (enzimatik polimerleştirme) ile hücre-dışı sentezlenmeleri alanında yoğun çalışmalar mevcuttur (Kobayashi vd., 2001). Enzimatik katalizleme, klasik kimyasal katalizörlerle üretilmeleri zor olan çok sayıda polimerin üretimi için yeni bir olanak sağlamıştır. Biyosentetik olmayan yollarla polimerlerin hücre dışı enzimatik üretimleri doğru polimer sentezinin yeni bir yöntemi olarak kabul edilmektedir (Akkara vd., 1999).

Polimer kimyasında, yapay aromatik bileşiklerin enzim katalizli polimerizasyon reaksiyonları, formaldehit ile gerçekleştirilen geleneksel kimyasal polikondenzasyon reaksiyonlarına alternatif bir yol olmuştur (Reihmann ve Ritter, 2000). Son yıllarda, fenolik polimerlerin enzimatik sentezi oldukça ilgi çekmiştir. Bazı fenol türevlerinin katalizör olarak peroksidaz, bilirubin oksidaz, lakkaz kullanılarak oksidatif polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece poliaromatiklerin yeni sınıfı elde edilmiş ve termal kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir (Oguchi vd., 1999).

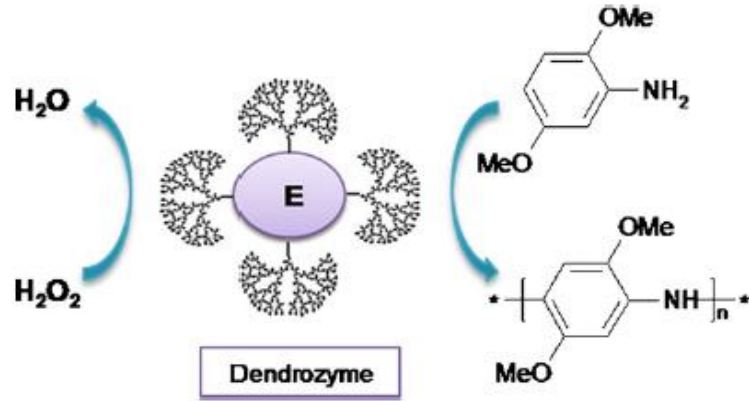
Fenolün enzimatik polimerizasyonunda genellikle katalizör olarak HRP ve oksidant olarak H_2O_2 kullanılmaktadır. Fenolün enzimatik polimerizasyonu sulu ortamda genellikle düşük verimle elde edilmektedir. HRP enzimi tampon ve suyla karışabilen organik çözücü içerisinde aktifliğini sürdürebilmektedir. Bu nedenle HRP katalizli fenol ve fenol türevlerinin polimerizasyonunda genellikle bu karışımlarda çalışılmaktadır (Zhang vd., 2013).

1.2 Önceki Çalışmalar

Krikstolaityte ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çevre dostu olan “yeşil” enzimatik reaksiyon ile iletken polimer politiyofeni (PTP) sentezlemişlerdir. PTP’nin oksidatif polimerizasyonu için glikoz oksidazın (GO_x), glikoz varlığında, nötr pH değerinde hidrojen peroksitte etkili bir katalizör olduğunu gözlemlemişlerdir. GO_x modifiye edilmiş grafit çubuk elektrot (GRE) ile üzerinde PTP tabakasının enzimatik olarak indüklenmiş oluşumunu göstermişlerdir. PTP tabaka ile GO_x modifiye edilmiş

elektrotların kaplama için kullanılan polimerizasyon çözeltisini üç ana bileşenden: Tiyofen, glikoz ve çözünmüş oksijenden oluşturmuşlardır. GO_x-modifiye elektrot üzerinde PTP tabakanın enzimatik olarak indüklenen oluşumunu amperometri, ATR-FTIR ve AFM ile karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak, GO_x / PTP-modifiye edilmiş GRE'nin görünür kinetik Michaelis sabitinin ($K_{M(app.)}$) polimerizasyon reaksiyon süresini arttırdığını tespit etmişlerdir. Enzimatik PTP polimerizasyonunun, $K_{M(app.)}$ ve GO_x temelli glikoz biosensörlerdeki diğer kinetik parametrelerde de uygulanabileceğini tespit etmişlerdir (Krikstolaityte vd., 2014).

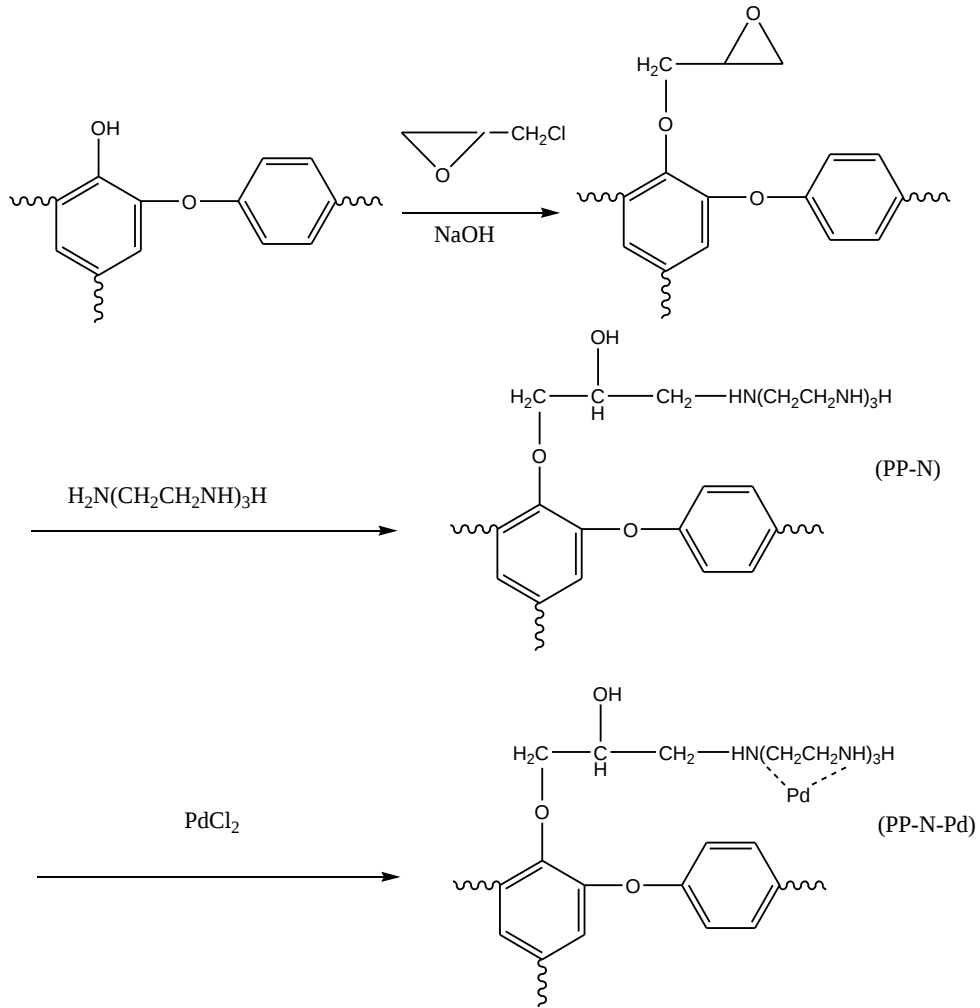
Khosravi ve arkadaşları, dendritik makromolekül ile HRP enzimini yeniden yapılandırmış ve katalizör olarak kullanarak, poli(2,5-dimetoksianilin) (PDMA)'nın sentezini gerçekleştirmişlerdir. PDMA'nın fiziksel özelliklerini, reaksiyon ortamındaki bileşenlerin nasıl etkilediğini açıklamak için UV-Vis, GPC ve iletkenlik ölçümleri gibi analiz yöntemlerini kullanmışlardır. FT-IR ve UV-Vis analizleri sonucunda PDMA'nın emeraldin tuz formunun oluştuğunu doğrulamışlardır. Nano yapıları PDMA'yı HRP ve demir klorür çift katalizörlü sistemi kullanılarak oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) incelenerek reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çubuk benzeri nano yapıların sentezlendiğini tespit etmişlerdir (Khosravi vd., 2013).



Şekil 1.1. HRP dendrozim ile DMA'nın enzimatik polimerizasyonu

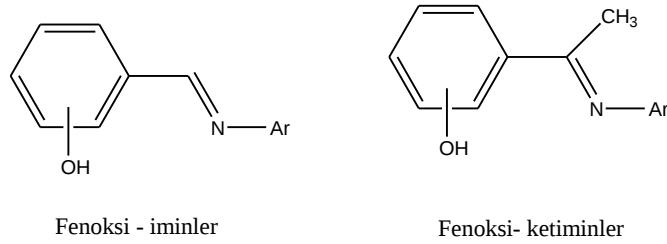
Zhang ve arkadaşları, fenolün enzimatik polimerizasyonunu sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren pH=7,0 fosfat tamponunda, HRP enzimi katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen polimerin kısmen aseton, THF ve DMF gibi çözücüler içinde çözündüğünü gözlemlemişlerdir. IR analizleri sonucunda polimerin fenilen ve

oksifenilen birimlerinden oluştuğunu belirlemişlerdir. Makalede fenol polimerini epoksi kloropropan ve trietilen-tetramin ile fonksiyonlandırarak çözünmeyen amin fenol polimeri elde etmişlerdir. Aminlenmiş fenol polimerini, Heck reaksiyonu için yeni bir taşıyıcı olan paladyum katalizörünü (PP-N-Pd) hazırlamak için gerekli olduğunu tespit etmişlerdir. PP-N-Pd, akrilik asit ya da stiren ile aril iyodürlerin Heck reaksiyonu için katalitik etki gösterdiğini ve trans-ürün veriminin % 90'dan daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Uygun koşullarda, aril bromürler ve aktive edilmiş aril kloritleri de alkenler ile reaksiyona sokmuşlar ve % 80'in üzerinde bir verim gösterdiğini bulmuşlardır. XPS analizleri sonucunda, PP-N-Pd içinde ana koordinasyon atomunun N ve PP-N-Pd içinde paladyumun kimyasal değerinin Pd^{2+} olduğunu göstermişlerdir. Bunların sonucunda yeni geliştirilen katalizörün, Heck reaksiyonu için iyi bir geri dönüşüm gösterdiğini tespit etmişlerdir (Zhang vd., 2013).

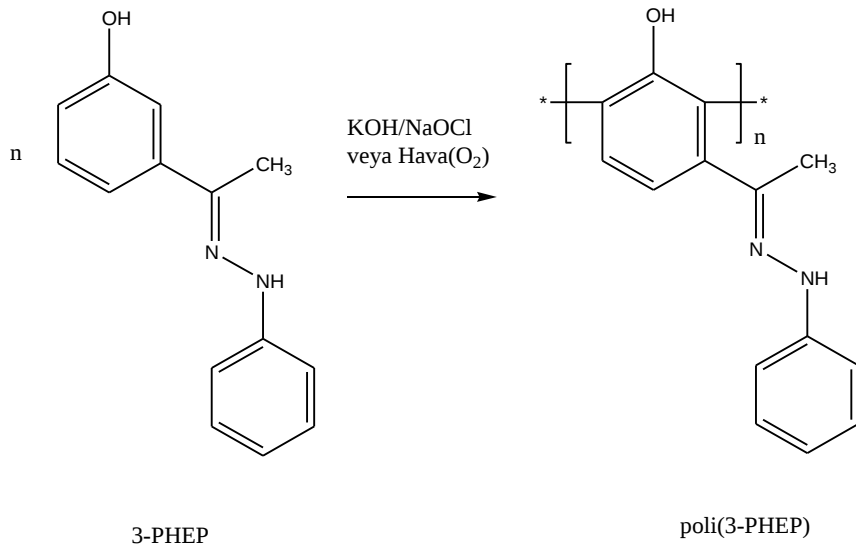


Şekil 1.2. PP-N-Pd sentezi

Demir yaptığı çalışmada, polifenol ketimin gruplarıyla, poli(3-PHEP)'i, ilk kez oksidatif polimerizasyon ile sentezlemiştir. 3-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol (3-PHEP)'un oksidatif polikondenzasyonunu sodyum hipoklorit, hava oksijeni (O₂) ve hidrojen peroksit gibi oksidanlar kullanılarak değişik polimerizasyon koşullar altında sulu alkalın ortamda gerçekleştirmiştir. Polimerin polimerizasyon verimini, moleköl ağırlığını, çözünürlüğünü ve termal kararlılığını incelemiştir. Makromoleköl yapı ve polimerin optik özelliklerini, UV-Vis, Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve elemental analiz ile karakterize etmiştir. Termogravimetrik analiz sonucunda poli(3-PHEP)'in termo-oksidatif bozunma karşısında kararlı olduğunu gözlemlemiştir. Polimerin kütle kaybının 1000 °C'de % 16,3 olduğunu saptamıştır. HOMO-LUMO enerji seviyelerini, elektrokimyasal (E_g') bant boşluklarını ve optik (E_g) bant boşluklarını sırasıyla, CV ve UV-Vis ölçümlerinden hesaplamıştır (Demir, 2013a).



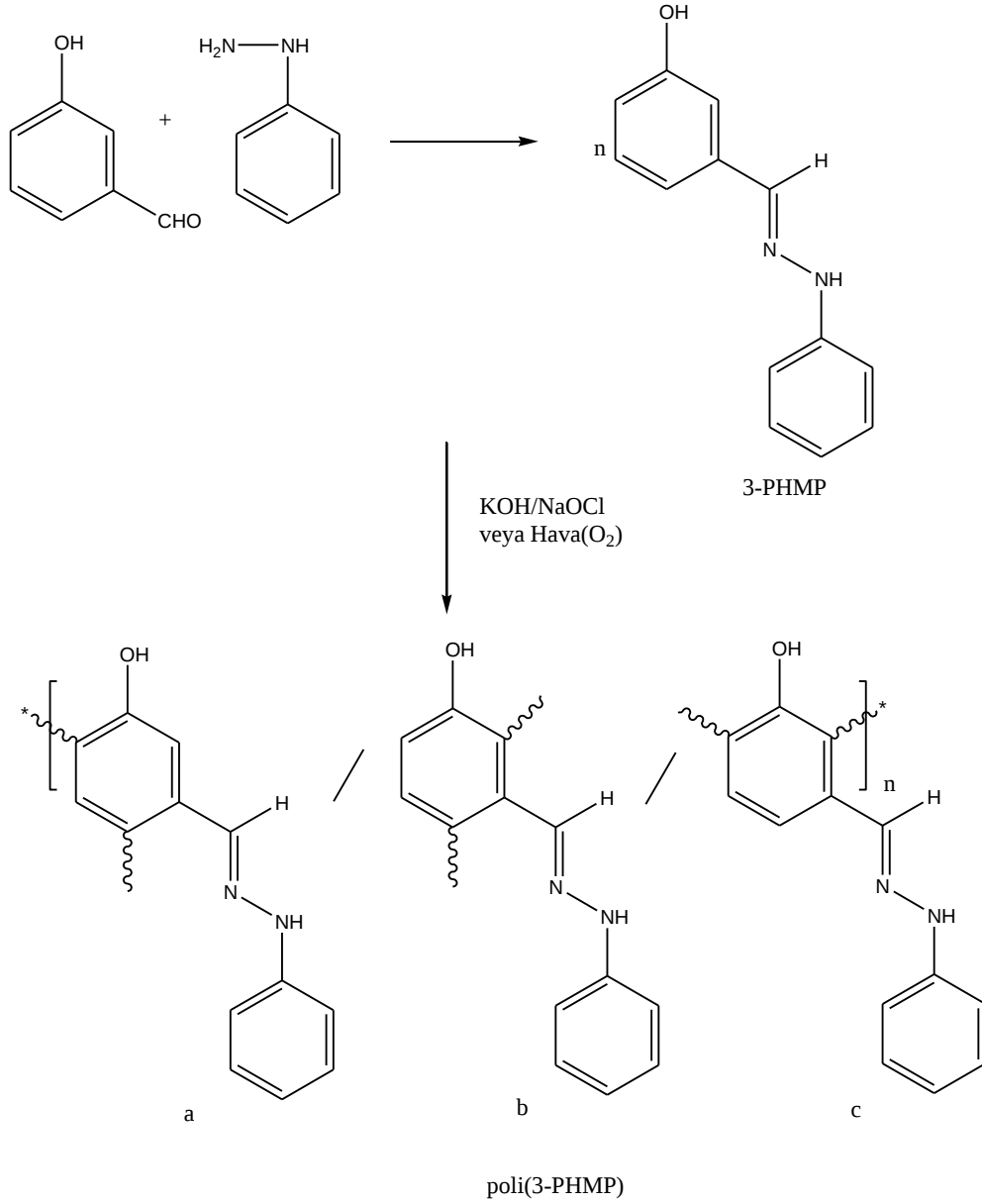
Şekil 1.3. Fenoksi-iminler ve fenoksi-ketiminlerin genel gösterimi



Şekil 1.4. Poli[3-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol]sentezi

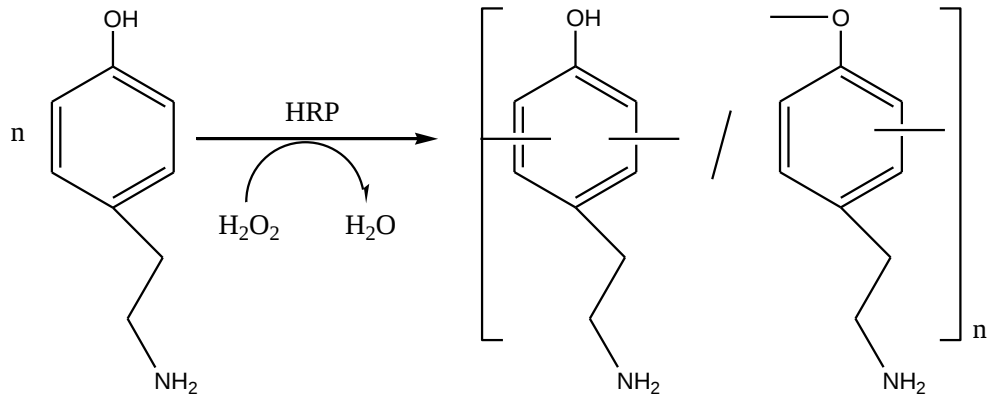
Zhang ve arkadaşları, HRP enzimi ile katalizlenmiş fenolün enzimatik polimerizasyonunu, yüzey gerilimini azaltıcı aktif madde olarak sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) kullanarak sulu misel sistemde gerçekleştirmişlerdir. GPC analizleri sonucunda SDBS miktarının artmasıyla polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının 1100'den 2000 g/mol'e kadar arttığını tespit etmişlerdir. Fenolün polimerizasyonunun pH=4-10 aralığında sulu bir misel sisteminde yüksek verim ile elde edildiğini belirtmişlerdir. Fenolün polimerizasyonunun, sulu misel sisteminde iki saatte tamamlandığını bildirmişlerdir. Sentezlenen polimerin, DMF, DMSO ve THF içerisinde kısmen çözündüğünü belirlemişlerdir. NMR analizleri sonucunda, polimerin yapısının, fenilen ve oksifenilen birimleri içerdiğini gözlemlemişlerdir. TG analizi sonucunda polimerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Zhang vd., 2012).

Demir ve arkadaşları, 3-((2-fenilhidrazono)metil)fenol (3-PHMP)'un oksidatif polikondensasyonu m-konumunda poli(fenoksi-imin), sodyum hipoklorit, hava oksijeni (O₂) ve hidrojen peroksit gibi oksidanlar kullanılarak değişik polimerizasyon koşullarında sulu alkali ortamda çalışmışlardır. Makromoleküler yapı ve polimerin optik özelliklerini, SEC, FT-IR, NMR, absorpsiyon ve floresan spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Poli(fenoksi-imin)ler veya poli(fenoksi-ketimin)ler floresans ömrünün değerini ilk kez bu çalışma ile ortaya koymuşlardır. Floresan ölçümü sonucunda, DMF içinde poli(3-PHMP)'in floresans ömrünü 2.88 ns ($\chi^2 = 1.12$) olarak hesaplamışlardır. Monomer ve polimerin elektrokimyasal özelliğini CV ile tespit etmişlerdir. CV ölçümlerine göre, 3-PHMP ve poli(3-PHMP) arasındaki elektrokimyasal bant boşluklarını (Eg'), sırasıyla 2.64 ve 1.94 eV olarak tespit etmişlerdir. Polimerin elektrik iletkenliğini dört nokta prob tekniği ile ölçülmüştür. Poli(3-PHMP)'in elektrik iletkenliğini $\sim 3.2 \times 10^{-2}$ S/cm olarak bulmuşlardır. TGA sonucunda poli(3-PHMP)'in termo-oksidatif ayrışmaya karşı kararlı olduğunu saptamışlardır. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin in vitro antimikrobiyal aktivitelerini, çeşitli mikroorganizmalar üzerinde test etmişlerdir (Demir vd., 2013b).



Şekil 1.5. 3-PHMP ve poli(3-PHMP) sentezi

Kawakita yaptığı çalışmada; paladyum, platin, altın gibi değerli metalleri geri kazanmak için fenol türevlerinin HRP kataliziyle enzimatik polimerizasyonu yöntemini kullanmıştır. HPR katalizli polimerizasyon ile iyi çözünebilen, oksidasyon ve iyon değişim yeteneğine sahip poli(tiramin)'i sentezlemiştir. Ardından paladyum ve platinyum iyonlarını poli(tiramin) üzerinde, altın iyonlarını ise pH=2-5 aralığında hidroksil grupları üzerinde adsorbe etmiştir (Kawakita, 2012).



Şekil 1.6. Poli(tiramin)'in sentezi

Tanaka ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, mantar lakkazı kullanarak enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimetoksifenollerin sentezini araştırmışlardır. Fenol, alkilfenol, m- ve p- metoksifenollerin polimerizasyonunda, organik çözücülere ihtiyaç duyulduğunu belirtmişlerdir. Endüstriyel olarak Lakkaz *Trametes* sp.'den üretilen enzimle, o-metoksifenol ve 2,6-dimetoksifenolün polimerizasyonlarını organik çözücü kullanmadan McIlvaine tamponu (pH=4,5) içinde gerçekleştirmişlerdir. Poli(2,6-dimetoksifenol)'ün % 80'i DMF içinde çözünürken, sentezlenen poli(o-metoksifenol)'ün N,N-dimetilformamid (DMF) içinde çözündüğünü tespit etmişlerdir. Poli(o-metoksifenol)'ün ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının 7000-11000 g/mol aralığında olduğunu belirlemişlerdir. O-metoksifenol ve 2,6-dimetoksifenol oksidazın hidrojen peroksit ve formaldehidsiz lakkaz kullanılarak polimerizasyonunun çevre dostu fenolik reçine üretimi için uygun olacağını bildirmişlerdir (Tanaka vd., 2010).

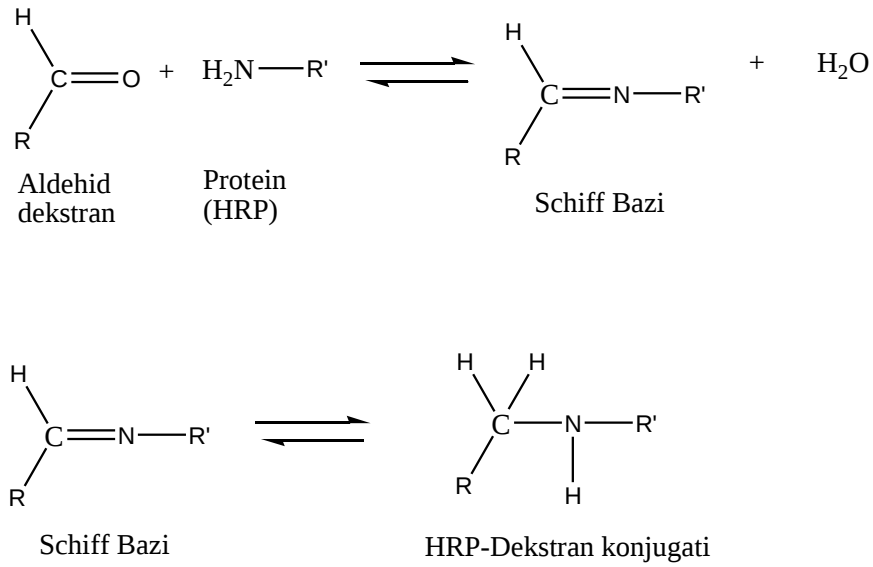
Turaç ve Şahmetlioğlu yaptıkları çalışmada, Schiff bazı türevi olan 4-[(4-fenilenazo-fenilimino)-metil]-fenol (4-PPMP) monomerini kondenzasyon tepkimesi ile sentezlemişlerdir. Monomerin kimyasal yapısını UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR spektroskopi yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. 4-PPMP'nin 1,4-dioksan, THF, DMF, dietil eter, kloroform ve DMSO içinde kolaylıkla çözündüğünü, metanol ve etanol içinde çözünabilirliğinin çok daha düşük olduğunu ortaya koymuşlardır. 4-[(4-fenilenazo-fenilimino)-metil]-fenolün enzimatik oksidatif polimerizasyonunu, HRP enzimi kullanılarak oda sıcaklığında çeşitli organik çözücüler (aseton, metanol, etanol, DMF ve 1,4-dioksan) ve farklı pH'larda fosfat tamponlarıyla (pH=6, 6.8, 7 ve 7.2) gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda, 290 °C erime noktasına sahip, çözücü olarak

sulu 1,4-dioksan kullanılarak pH=6 da iyi bir verimle siyah bir polimeri üretmişlerdir. Poli(4-[(4-fenilenazo-fenilimino)-metil]-fenol)'ün P(4-PPMP) 1,4-dioksan, dimetilformamit (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde iyi çözündüğü; kloroform, tetrahidrofuran (THF), metanol, etanol içerisinde kısmen çözündüğünü ve dietiler içerisinde ise hiç çözünmediğini tespit etmişlerdir. P-(4-PPMP)'nin karakterizasyonunu, UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, element analizi ve GPC ölçümleri aracılığı ile gerçekleştirmişlerdir. Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığını (M_n)=7970,4 g mol⁻¹, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını (M_w)=7970,2 g mol⁻¹ polidisperslik indeksinin (PDI)=1,02 olduğunu tespit etmişlerdir. FT-IR ve ¹H-NMR çalışmaları sonucunda, polimer zincirinde fenilen ve oksifenilen birimlerinin varlığını doğrulamışlardır. Optik band boşluğunu (E_g) 4-PPMP ve P(4-PPMP) için sırasıyla 3,69 ve 3,36 eV olarak hesaplamışlardır (Turaç ve Şahmetlioğlu, 2010).

Bilici ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PHC polimerini ilk defa 2-hidroksikarbazolün (HC) peroksidaz katalizi ve oksidatif polimerizasyonu reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Polimerizasyonu, çözücü olarak dioksan ve pH=7 fosfat tamponu içerisinde HRP enzimi kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Poli(2-hidroksikarbazol)'ün (PHC) yapısını, nükleer manyetik rezonans ve enfraruj tekniklerini kullanılarak tespit etmişlerdir. Polimerin karakterizasyonu için TG, DSC, CV (dönüşümlü voltametri), SEM (taramalı elektron mikroskobu), floresan analizleri ve katı hal iletkenlik ölçümleri gibi yöntemleri kullanmışlardır. Polimerin ortalama molekül ağırlığının GPC ile 2000 g/mol civarında olduğunu belirlemişlerdir. PHC'nin optik ve elektrokimyasal band boşluklarının 2-hidroksikarbazol'e (HC) göre daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. HC ve PHC'nin fotokimyasal davranışlarını iki farklı çözücü içindeki spektrum kayıtlarından incelemişlerdir. Katı hal iletkenlik ölçümü sonucunda hidroksi-fonksiyonlu karbazolün elektriksel iletkenlik değerinin, daha önce belirtilmiş fenol polimerlerinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. PHC'nin iyot buharına maruz bırakıldığında iletkenliğinin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin enzimatik yolla sentezlenen diğer polifenollerden daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Bilici vd., 2010).

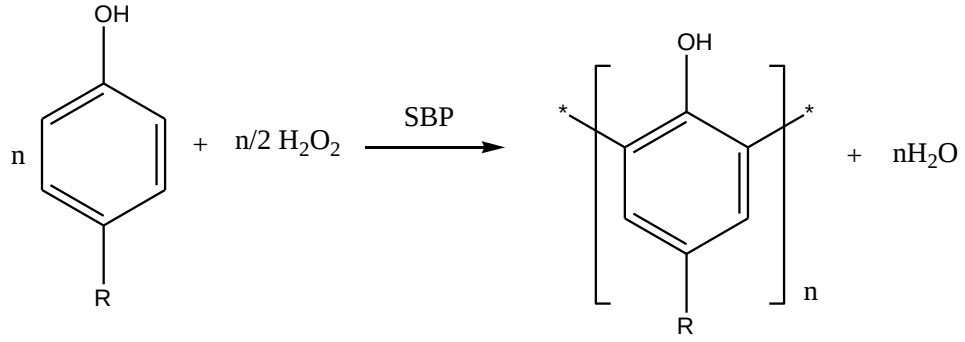
Altıkatoğlu ve arkadaşları, “Horseradish Peroksidazın Dekstran ile Kovalent Konjugasyon Sonucu Termal Kararlılığı” adlı çalışmada; yüksek sıcaklığa dirençli Horseradish Peroksidaz-Dekstran kovalent konjugatlarını sentezlemişlerdir. Ardından

bu konjugatları, HRP immobilize Con A kullanılarak affinite kromatografi yöntemi ile saflaştırmışlardır. Dekstranların (Mw 17.500, 75.000, 188.000 Da) aldehit türevleri ve saf enzim örneği kullanılarak farklı mol oranlarında enzim-dekstran konjugatlarını sentezlemişlerdir. Sentezlenen konjugatların ve saflaştırılan enzimin pH=7’de 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80 °C sıcaklıklardaki su banyosunda, 0, 15 ve 30 dakika bekleterek aktivitelerini bulmuş ve sonuçları kıyaslamışlardır. Tüm bekleme sürelerinde HRP-Dekstran konjugatlarının aktivitelerinde, artan sıcaklığa karşı saf enzime göre daha yavaş bir düşme olduğunu gözlemlemişlerdir. Özellikle 1/10 oranlı konjugatın sıcaklığa karşı oldukça iyi direnç gösterdiğini tespit etmişlerdir (Altıkatoğlu vd., 2009).



Şekil 1.7. HRP-dekstran konjugatının sentezi

Eker ve arkadaşları, fenolün polimerizasyonunu katalizör olarak SBP kullanarak oda sıcaklığında, iyonik sıvı içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Fenolik polimerlerin molekül ağırlığının reaksiyon ortamına bağlı olarak 1200-4100 g/mol arasında olduğunu bulmuşlardır. Yüksek iyonik sıvı konsantrasyonlarında, yüksek molekül ağırlıklı polimerleri elde etmişlerdir. Ayrıca, iyonik sıvıda elde edilen polimerlerin yüksek termal kararlılık ve termoset özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir (Eker vd., 2009).



Şekil 1.8. SBP ile katalizlenen p-krezol'ün polimerizasyonu

Bayramoğlu ve Arıca, HRP enzimini manyetik poli(glisidilmetakrilat-ko-metilmetakrilat) üzerine kovalent bağlanma yoluyla immobilize etmişler ve fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Gluteraldehiti kovalent bağlama maddesi olarak kullanmışlardır. Immobilize HRP'yi manyetik olarak stabilize edilen akışkan yataklı bir reaktör içinde çalıştırmışlardır. Bu sistemi hidrojen peroksit varlığında çözünmüş fenol ve p-klorofenolün uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Sonuç olarak fenol bileşiklerini başarılı bir şekilde uzaklaştırmışlardır (Bayramoğlu ve Arıca, 2008).

Nabid ve Entezami, yaptıkları çalışmada; suda çözünebilen iletken polipirölü oda sıcaklığında HRP enzimi katalizörü ve sülfolanmış polistiren yardımıyla sentezlemişlerdir. HRP enziminin oda sıcaklığında ve H_2O_2 varlığında etkili bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Polipirölü FT-IR ve CV yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Bu çalışmada polipirölün iletken ve elektronegatif olduğunu belirtmişlerdir. İletken polipiröl'ün elektrokimyasal çalışmalarını pH=2–10 tamponları arasında gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon işlemleri sonucunda yapının polimerleşmesi için en iyi ortamın pH=2 tamponu olduğunu tespit etmişlerdir (Nabid ve Entezami, 2004).

Nabid ve arkadaşları, sülfonatlı polistiren varlığında suda çözünülebilir iletken poli(2-etilenanilini) enzimatik polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. 2-etilenanilinin polimerizasyonunu HRP enzimiyle katalizlemişlerdir. Poli(2-etilenanilin)/Stiren-bütadien kauçuğu kompleksinin uygun elektriksel iletkenlik yapısına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Polimerizasyonu pH=4 fosfat tampon çözeltisi içinde, oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal olarak aktif polimer absorpsiyonunun ve diğer

özelliklerin pH'a bağımlı olduğunu gözlemlemişlerdir. (2-etilanilin)/SPS kompleksinin iletken ve poli elektro-aktif formunun oluşumunu UV-Vis, FT-IR ve NMR spektroskopisi ile doğrulamışlardır (Nabid vd., 2003).

Robert ve arkadaşları, 2003 yılında yaptıkları çalışmada; HRP enzimi kullanarak enzimatik polimerizasyon yöntemiyle fenolik azosülfonatları ve triazeni polimerleştirmişlerdir. İlk kez diazosülfonat homopolimerini sentezlemişlerdir. 4-hidrosibenzendiazosülfonatın HRP enzimi ile polimerizasyonu sonucunda sayıca ortalama molekül ağırlığının (M_n) 3000 g mol^{-1} ve polidispersitesinin (PDI) 1,51 olduğunu belirtmişlerdir. Polimerin, suda çözündüğünü, ışığa karşı duyarlı olduğunu ve termal kararlık gösterdiğini tespit etmişlerdir. 4-hidroksibenzendietiltiazenin çözücü/tampon çözeltisi içerisinde iyi çözünmemesi nedeniyle sadece oligomerik ürünleri elde edebildiklerini bildirmişlerdir (Robert vd., 2003).

Uyama ve Kobayashi, kimyasal polimeri sentezlemek için in vitro (test tüpleri) ortamda biyosentetik olmayan yollarla çalışmışlardır. İzole edilmiş bir enzim ile katalize ederek enzimatik polimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Poliester ve polifenollerle çalışmışlardır. Poliester sentezi için, hidrolazları katalizör olarak kullanmışlardır. Hidrolazların, su ile bir bağ-bölünme reaksiyonunu katalizleyen enzimler olduğunu ve polimer üretimi için bağ-oluşturan reaksiyonda, ters hidroliz reaksiyonuna neden olduğunu belirtmişlerdir. Peroksidaz ve lakkaz enzimlerinin fenolik polimeri sentezlerken toksik formaldehit kullanmadan, ılıman reaksiyon koşulları altında oksidatif polimerizasyonu için katalizör olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Uyama ve Kobayashi, 2002).

Oguchi ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada; suda çözünebilir polifenolün enzimatik oksidatif polimerizasyonunu, hidrojen peroksit oksidantının ve HRP enzim katalizörünün kullanıldığı ortamda ilk kez sentezlemişlerdir. Elde edilen polimerin fenilen ve oksifenilen kısımlardan oluştuğunu tespit etmişlerdir. Çözücü değiştirildiğinde polimerin molekül ağırlığının değiştiğini ve kısmi molekül ağırlığının kontrol edilebildiğini belirtmişlerdir. Polimerin nispeten yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu bildirmişlerdir (Oguchi vd., 1999).

Tonami ve arkadaşları, m-sübstitüe fenolün oksidatif polimerizasyonunu oda sıcaklığında, atmosferik basınç altında, su ile karışabilen organik çözücünün varlığında ve peroksidaz kataliziyle gerçekleştirmişlerdir. m-krezol'ün polimerizasyonunda katalizör olarak HRP enzimi ve SBP enzimi kullanmışlardır. HRP ile katalizlenen m-krezol'ün polimerizasyonunu eşit hacimde metanol ve pH=7 fosfat tamponunda en yüksek verim değeriyle elde etmişlerdir. Bu ürünün polar çözücülerde (metanol, aseton, DMF ve DMSO gibi çözücülerde) kolayca çözünebildiğini tespit etmişlerdir. m-sübstitüe monomerin polimerizasyon davranışlarının enzim çeşidine önemli derecede bağlı olduğunu bildirmişlerdir. SBP enzimi kullanıldığında polimerin molekül ağırlığının arttığını; HRP enzimi kullanıldığında polimerin molekül ağırlığında artış olmadığını ifade etmişlerdir (Tonami vd., 1999).

Kobayashi ve arkadaşları, bisfenol A'nın enzimatik oksidatif polimerizasyonunu, organik çözücü içinde yaban turpu ve soya fasulyesi peroksidazı (HRP ve sırasıyla SBP) art arda katalizör olarak kullanmışlardır. Sentezlenen polimerin aseton, metanol, N,N-dimetilformamid ve dimetil sülfoksit gibi polar çözücüler içinde kolay çözündüğünü, kloroform, dietil eter ve suda çözünmediğini gözlemlemişlerdir. NMR ve IR analizleri sonucunda, polimerin ağırlıklı olarak fenilen ve oksifenilen birimlerden oluştuğunu belirlemişlerdir. Enzimin ve çözücünün polimerin molekül ağırlığı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir (Kobayashi vd., 1998).

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler doğada yaygın olarak bulunan çevremizdeki canlı ve cansız maddelerdir. Polimerler öncelikle insanların temel gereksinimlerini karşılamaktadırlar. Ayrıca insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli rol oynamaktadırlar. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, protein vb. maddeler birer doğal polimerdir. Polimerler cansız doğada da çok yaygındırlar. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan SiO_4 ve AlO_3 'ten oluşmuştur. Elmas ve grafit ise saf karbondan oluşan diğer inorganik polimerlere örnektir (Basan, 2001).

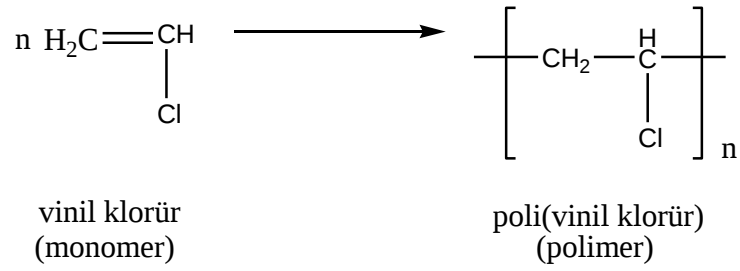
Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillenebilen değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun ise, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel kuram ve tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki zorluklardır (Saçak, 2010).

2.1.1 Monomer ve polimer

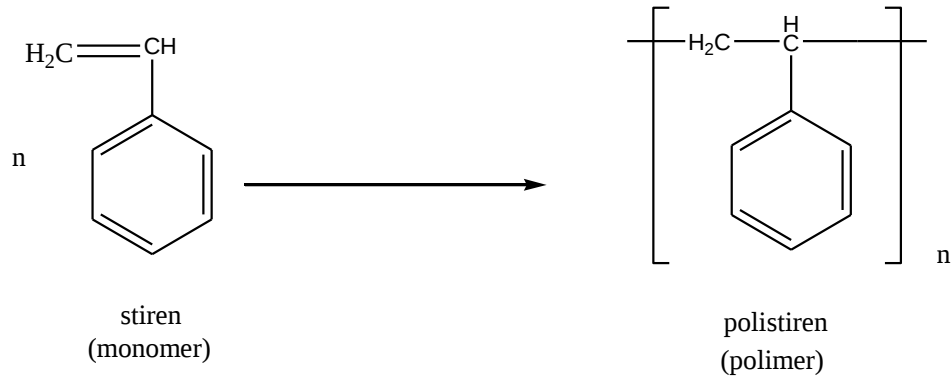
Monomer, uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük moleküllerdir (Basan, 2001).

Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküldür. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros- kelimelerinden türetilmiştir (Saçak, 2010).

Monomerden başlanarak polimerlerin oluşmasına yol açan tepkimelerin tamamına polimerleşme tepkimesi ya da polimerizasyon tepkimesi denilmektedir (Basan, 2001).



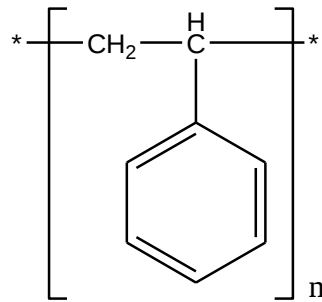
Şekil 2.1. Vinil klorür monomerinin polivinilklorürü oluşturması



Şekil 2.2. Stiren monomerinin polimerizasyon tepkimesi ile polistirenin oluşturması

2.1.2 Yinelenen birim

Polistirenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim (mer) denir.



Şekil 2.3. Polistirenin yinelenen birimi (mer)

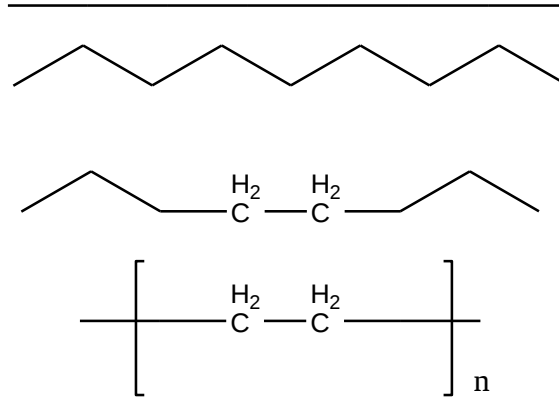
Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Şekilde gösterilen n sayısına polimerizasyon derecesi denir. Zincir başına düşen yinelenen birim sayısına polimerizasyon derecesi denir. Zincir boyunca birbirine bağlanan ve polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ise ana zincir denilmektedir. Polimer

ana zincirindeki atomlara bazı kimyasal birimler bağlanabilmektedir. Bu kimyasal birimlere yan grup adı verilir. Örneğin, poli(vinil klorür)'ün yan grupları hidrojen atomu ve klordan oluşmaktadır.

Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğu hakkında ön bilgi verir. Özellikle katılma polimerizasyonunda polimerin yinelenen biriminden, polimer sentezinde kullanılan monomerin türü sezilenebilir (Saçak, 2010).

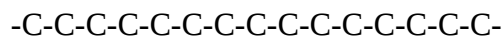
2.1.3 Polimer zinciri

Polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri ise bu zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine genellikle polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri iri olması nedeniyle makromolekül olarak da adlandırılabilir. Polimer zincirleri farklı biçim ve yazılımlarla gösterilebilir. Örneğinin polietilenin gösterim şekillerinin bazıları aşağıda verilmiştir (Şekil 2.4.).

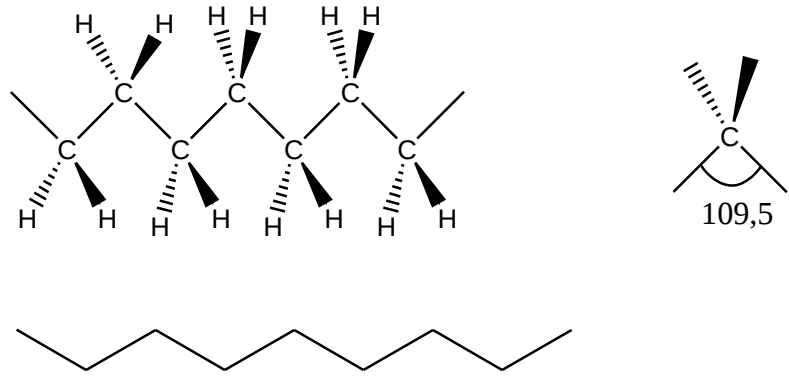


Şekil 2.4. Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır)

Polietilen zincirleri üzerindeki karbon atomları,



şeklinde bir doğru boyunca dizilmezler, sp^3 hibritleşmesine uygun biçimde düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) geometrisinde düzenlenirler ve zigzag görüntüsünde bir yapı oluştururlar. Her bir karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapar (Saçak, 2010).



Şekil 2.5. Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisinde uygun zigzag dizilişi

2.1.4 Zincir konformasyonu

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında bağ kırılması olmadan dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlenmedir. Polimer zincirleri bulundukları koşullara göre (çözelti, eriyik gibi) bağlar etrafında dönerek değişik konformasyonlara girebilirler. Belli bir yükseklikten yere defalarca bırakılan bir zincir parçasının alacağı her bir yeni şekil, polimer moleküllerinin farklı konformasyon yapılarına örneklerdir.

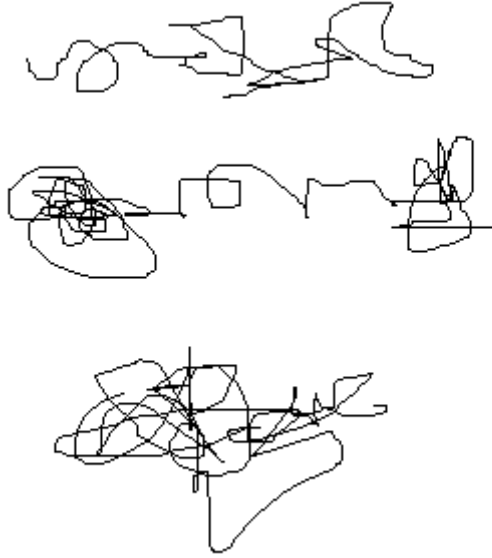
Şekilleri dikkate alındığında, polimer zincirlerine yönelik iki uç konformasyondan bahsedilebilir. Bunlardan birisi zincirin tam uzamış halidir (çubuk gibi) ve iki ucundan çekilerek gerilmiş bir zincir parçası bu konformasyona karşılık gelir. Zincirlerin tam büzülmüş hali (yumak gibi) diğer uç konformasyon türü olup, tam büzülmüş konformasyon avuç içinde sıkıca yuvarlanmış zincir parçasına benzemektedir.

Polimer zincirleri tam uzamış ya da tam büzülmüş konformasyonlarda bulunabilirler de, genelde, iki uç konformasyon arasında farklı şekiller alırlar (rastgele bükülmüş). Aşağıda polimer zincirlerinin tam büzülmüş, tam uzamış ve ara konformasyonlarına ait örnekler Şekil 2.6.'da verilmiştir (Saçak, 2010).

Tam uzamış (çubuk)



Tam büzülmüş (yumak)



Ara konformasyonlara örnekler (rastgele bükülmüş)

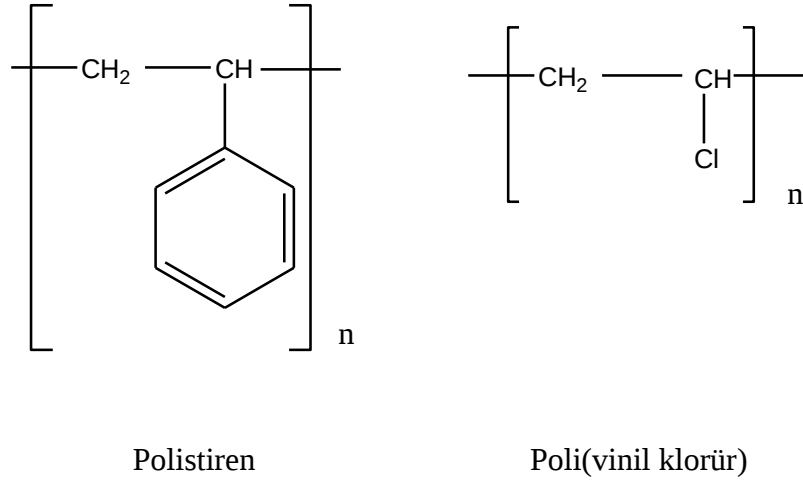
Şekil 2.6. Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar. Tam büzülmüş ve tam uzamış geometriler iki uç konformasyonu gösterir. Ara konformasyon sayısı sınırsızdır.

2.1.5 Ana zincir, yan grup

Polimer boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir denir. Polimer ana zincirindeki atomlara bağlanan bazı kimyasal birimlere yan grup adı verilir. Örneğin, polietilenin ana zincirini karbon atomları oluştururken, yan gruplarının tamamını hidrojen atomları oluşturur. Politetrafloretilende ana zincirde karbon atomları bulunurken, yan gruplar flor atomudur.

Polietilen ve politetrafloretilen örneklerindeki gibi yan grupları benzer olan polimer sayısı fazla değildir. Birçok polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polistirende hidrojenle birlikte fenil, yan grupları da mevcuttur.

Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı oldukça azdır (Saçak, 2010).



Şekil 2.7. Farklı yan gruplara sahip polimer örnekleri

2.1.6 Başlatıcı

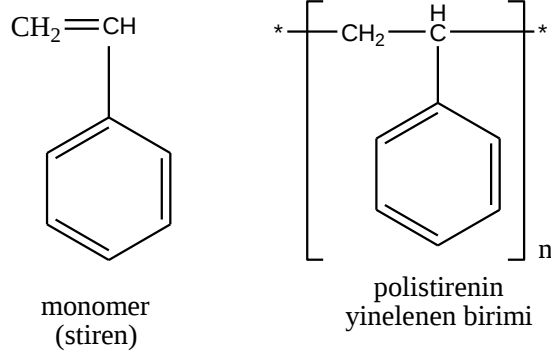
Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri genelde katalizör kullanılarak hızlandırılır. Örneğin, poliestерleşme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılan asit, yalnız tepkimeyi hızlandırır ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalır.

Birçok katılma polimerizasyonu, başlatıcı olarak isimlendirilen kimyasal bileşiklerden yararlanılarak başlatılır. Başlatıcıların kimyasal yapısı polimerizasyonu başlatırken değişir ve bunun yanında polimer zincirlerine de katılabilirler. Bu sebeple, başlatıcılar katalizör değildirler.

2.1.7 Çıkış maddesi

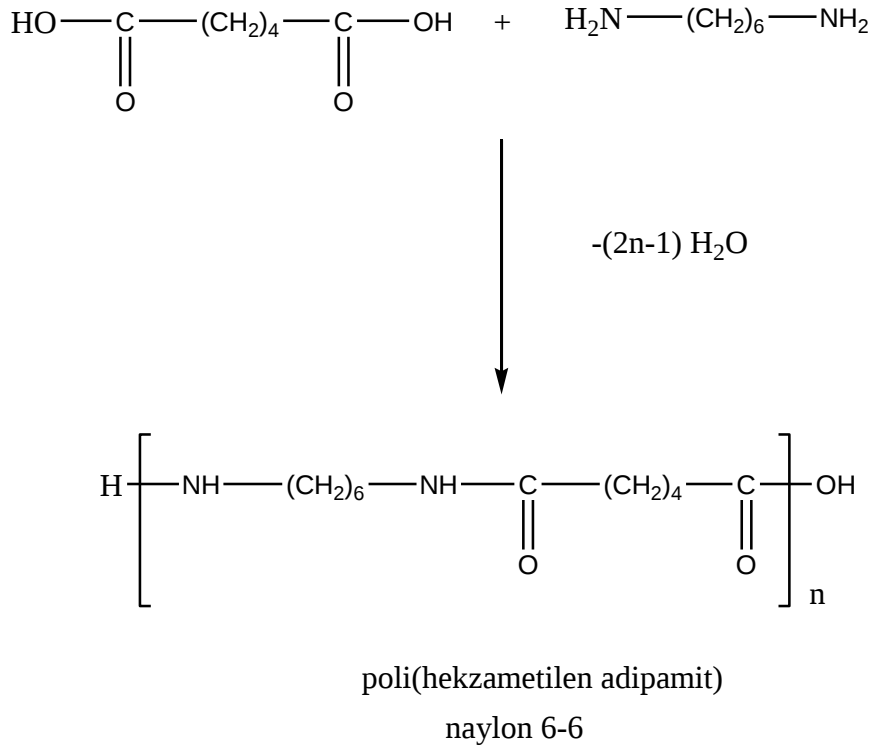
Yinelenen birim (mer), polimer zincirindeki monomerden gelen kimyasal parçanın gösterimidir ve yinelenen birimler yan yana yazılarak polimer molekülüne geçilir. Monomer kelimesi ise bir tane yinelenen birim anlamına gelmektedir. Bu açıklamalardan, monomerlerin yapılarında hiçbir kimyasal değişim olmadan polimer zincirlerinde yer almaları çıkarılabilir. Katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerde bu koşul bir dereceye kadar sağlanır. Stiren monomerinden polistirenin yinelenen birimine geçişte bir atom veya molekül kaybı olmamaktadır. Yinelenen birim

ile monomer yapıları arasında yalnızca çift bağ-tek bağ farkı vardır. Bu nedenle, katılma polimerizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler için monomer tanımı kullanılabilir.



Şekil 2.8. Stirenin monomer şekli ve yinelenen birimi

İki farklı çıkış maddesinin kullanıldığı basamaklı polimerizasyonda, monomer kavramı tam anlamını vermez. Bir diamin olan heksametilen diamin ile bir dikarboksilik asit olan adipik asit arasındaki kondenzasyon tepkimesi sonucunda aşağıda yinelenen birimi verilen poli(heksametilen adipamit) (nylon 6-6) elde edilir (Şekil 2.9.).



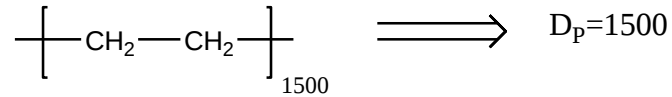
Şekil 2.9. Kondenzasyon tepkimesi ile nylon 6-6 sentezi

Poli(hekzametilen adipamit)'in yinelenen biriminin yapısı, sentezde kullanılan hekzametilen diamin ve adipik asitten farklıdır. Ayrıca tepkime sırasında bir su molekülü kaybedilmiştir. Monomer denilebilecek tek bir yapıdan polimere geçilmemiş, iki madde kondenzasyonla birleşerek yinelenen birimi oluşturmuşlardır. Bu sebeple birden fazla madde ile gerçekleştirilen basamaklı polimerizasyonda kullanılan kimyasalları, çıkış maddesi olarak düşünmek daha uygun olacaktır. Ancak, bu tür basamaklı polimerizasyon girdileri için de monomer kavramı yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.8 Polimerizasyon derecesi

Polimerizasyon derecesi, katılma polimerleri ve iki çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerler için farklı değerlendirilir.

Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi (D_p), zincir başına düşen ortalama monomer molekülü sayısıdır. Yani katılma polimerlerinde yinelenen birim sayısına karşılık gelen $-n$ simgesi polimerizasyon derecesine eşittir. Aşağıda polimerizasyon derecesi 1.500 olan polietilen gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Polietilen'in polimerizasyon derecesi

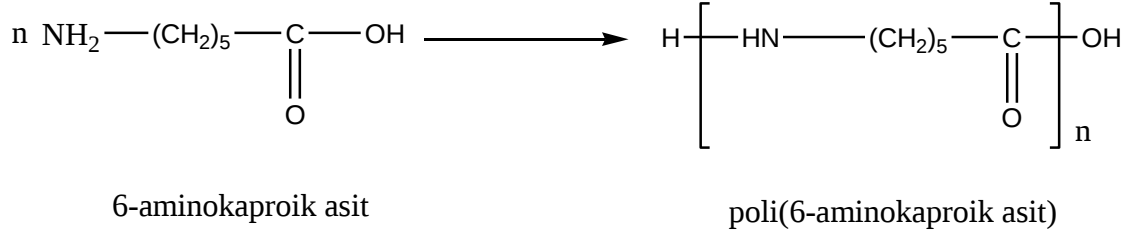
Katılma polimerlerinin mol kütlesi (M_p), polimer zincirlerine katılan monomerlerin kütlesinde bir değişim olmadığından D_p ile monomerin mol kütlesinin (M_m) çarpımından hesaplanır.

$$M_p = D_p \cdot M_m \quad (2.1)$$

Örneğin, polimerizasyon derecesi 2.000 olan polietilenin mol kütlesi aşağıdaki işlemle 56.000 olarak bulunur. Katılma polimerlerinin mol kütlesi hesaplanırken, zincirin uçlarındaki başlatıcıdan (veya başka moleküllerden) gelen kalıntılar göz önüne alınmaz.

$$M_p = D_p \cdot M_m = 28 \times 2.000 = 56.000 \quad (2.2)$$

Kondensasyona girmeye yatkın iki farklı fonksiyonel grubu bulunan 6-aminokaproik asit gibi tek çıkış maddelerinden sentezlenen basamaklı polimerlerin mol kütlesi, katılma polimerlerine benzer şekilde, monomerlerin mol kütlesiyle polimerizasyon derecesinin çarpımından hesaplanır. Öncelikli sonuç için zincir sonlarındaki fonksiyonel grup parçaları da bu çarpıma eklenebilir.



Şekil 2.11. 6-aminokaproik asitin polimerizasyon tepkimesi ile poli(6-aminokaproik asit)’i oluşturması

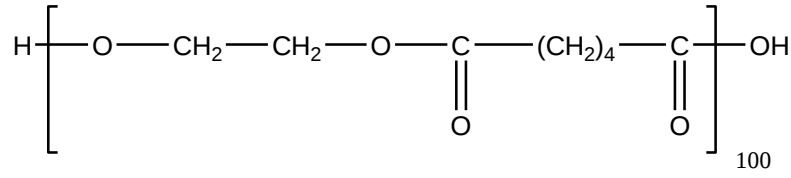
Poli(6-aminokaproik asit)’in yinelenen biriminin mol kütlesi (M_0) 113 g/mol dür. Polimerizasyon derecesi 200 olan poli(6-aminokaproik asit)in mol kütlesi,

$$M_p = D_p \cdot M_0 + 18 = (200 \times 113) + 18 = 22618 \quad (2.3)$$

işlemiyle 22618 olarak hesaplanır.

İki farklı çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerlerde polimerizasyon derecesi, bir zincirde bulunan ortalama yapısal birim sayısına eşittir. Bu tür basamaklı polimerlerdeki her bir yinelenen biriminde iki çıkış maddesinden gelen iki farklı yapısal birim bulunacaktır. Kısacası ortalama yapısal birim, iki çıkış maddesi kalıntısından türemiş iki yeni özdeş yapı olarak düşünülmelidir. Yapısal birimin kütlesi, iki çıkış maddesi kalıntısının kütlelerinin ortalamasına eşittir.

Yinelenen birim sayısı 100 olan poli(etilen adipat)’ın bir zincirinde 100 tanesi etilen glikolden ve 100 tanesi adipik asitten gelen toplam 200 yapısal birim yer alır. Bu nedenle polimerizasyon derecesi 200 dür.



poli(etilen adipat)
(poliester)

Şekil 2.12. Yinelenen birim sayısı 100 olan poli(etilen adipat)’ın şekli

Poli(etilen adipat)’ın tek bir yapısal biriminin mol kütlesi yinelenen birimin mol kütlesinin yarısına eşittir ($M_{\text{oyb}}=86$). Polimerizasyon derecesi 200 olan poli(etilen adipat)’ın mol kütlesi, zincirlerin ucundaki $-\text{H}$ ve $-\text{OH}$ grupları da göz önüne alınarak yapılacak hesaplamayla,

$$M_p = D_p \cdot M_{\text{oyb}} + 18 = (200 \times 86) + 18 = 17218 \text{ şeklinde bulunur.} \quad (2.4)$$

Ticari polimerlerin D_p değerleri geniş bir aralıkta değişir. Polistirenin 300, poli(vinil klorür)’ün 1500 dolayında iken, ultra-yüksek mol kütleli polietilende polimerizasyon derecesi 10000’e kadar yükselir.

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

2.2.1 Molekül Büyüklüklerine Göre Polimerler

2.2.1.1 Oligomerler

Ortamdaki monomerlerin kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli dimer, trimer, tetramer vb. den 10^2 ye kadar yinelenen birim içeren moleküllere oligomerler denir (Basan, 2001).

Düşük mol kütleli polimerler ve oligomerler belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılamazlar (Saçak, 2010).

2.2.1.3 Jeller

Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlara polimerik jel denir. (Basan, 2001).

2.2.2 Oluşumlarına göre polimerler

2.2.2.1 Doğal polimerler

Canlı ve cansız bünyede doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Örneğin kauçuk (Basan, 2001).

2.2.2.2 Yarı sentetik veya yapay polimerler

Bu tür polimerle, kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden elde edilen polimerlerdir. Selüloz’un nitrolanması ile elde edilen nitroselüloz buna örnektir.

2.2.2.3 Sentetik polimerler

Monomer denilen küçük moleküllü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile tamamen insanlar tarafından elde edilen polimerlerdir. Örneğin polistiren

2.2.3 Kaynaklarına göre polimerler

2.2.3.1 Organik polimerler

Organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimer denir (Basan, 2001).

2.2.3.2 İnorganik polimerler

İnorganik monomerlerden sentezlenen polimerlere inorganik polimer denir.

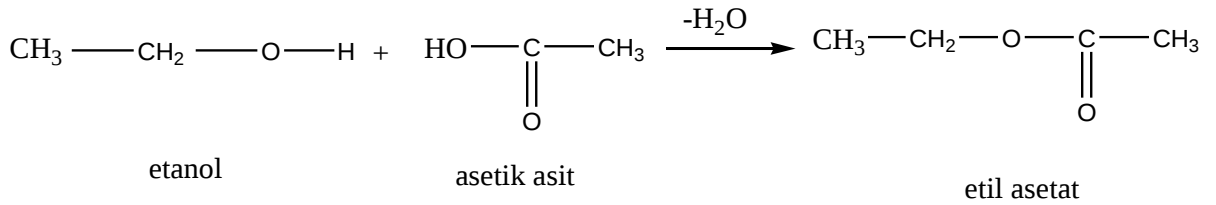
2.2.4 Sentezine göre polimerler

2.2.4.1 Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerler; kondensasyon, ürean oluşumu, Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlenebilir. Kondensasyon polimerizasyonu basamaklı polimerlerin laboratuarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun polimerleşme tepkimeleridir. Bu nedenle basamaklı polimer yerine çoğu zaman kondensasyon polimeri, basamaklı polimerizasyon yerine ise kondensasyon polimerizasyonu denilmektedir (Saçak, 2010).

Basamaklı polimerleşme reaksiyonunun gerçekleşmesi için tepkimeye giren monomer veya monomerlerde en az iki farklı fonksiyonel grup bulunmalıdır. Kondensasyon tepkimesi; $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülün birleşmesi sonucunda H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküllerin ayrılmasıdır. Fonksiyonel grup ise bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmıdır (Saçak, 2010; Basan, 2001).

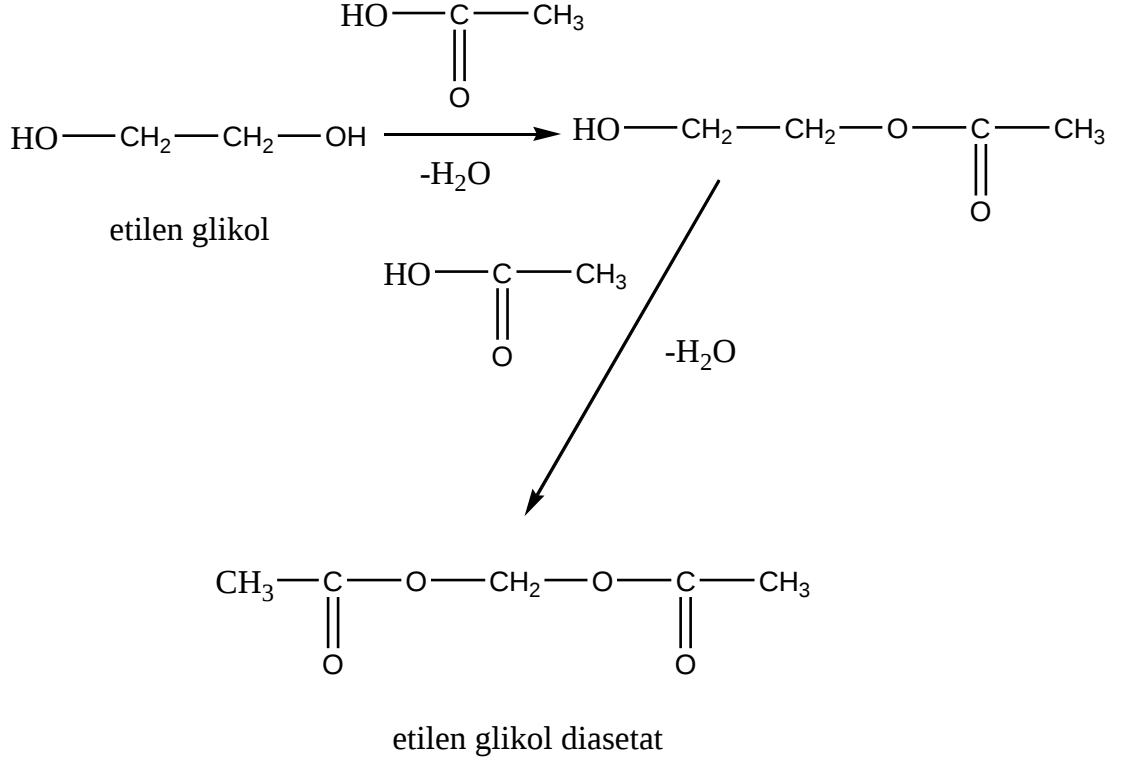
Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ve yine monofonksiyonel bir asit olan asetik asit,



Şekil 2.15. Kondenzasyon tepkimesi ile etil asetat oluşumu

şeklinde ilerleyen kondensasyon tepkimesiyle etil asetat oluşur (Şekil 2.15.). Tepkime sırasında bir su molekülü açığa çıkar. Ürün olan etil asetatın üzerinde tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için tekrardan etanol veya asetik asitle etkileşime girmez.

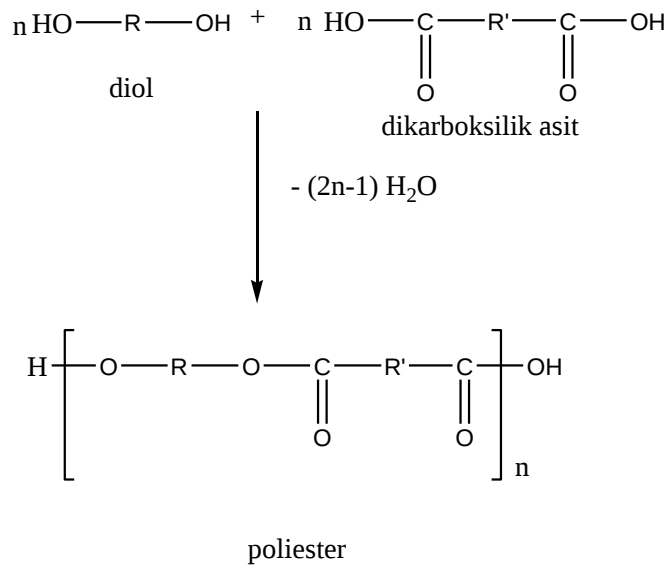
Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse, örneğin etil alkol yerine etilen glikol kullanılırsa, yukarıda verilen kondenzasyon tepkimesi bir adım daha ilerler (Şekil 2.16.).



Şekil 2.16. İki adımda ilerleyen kondenzasyon tepkimesi

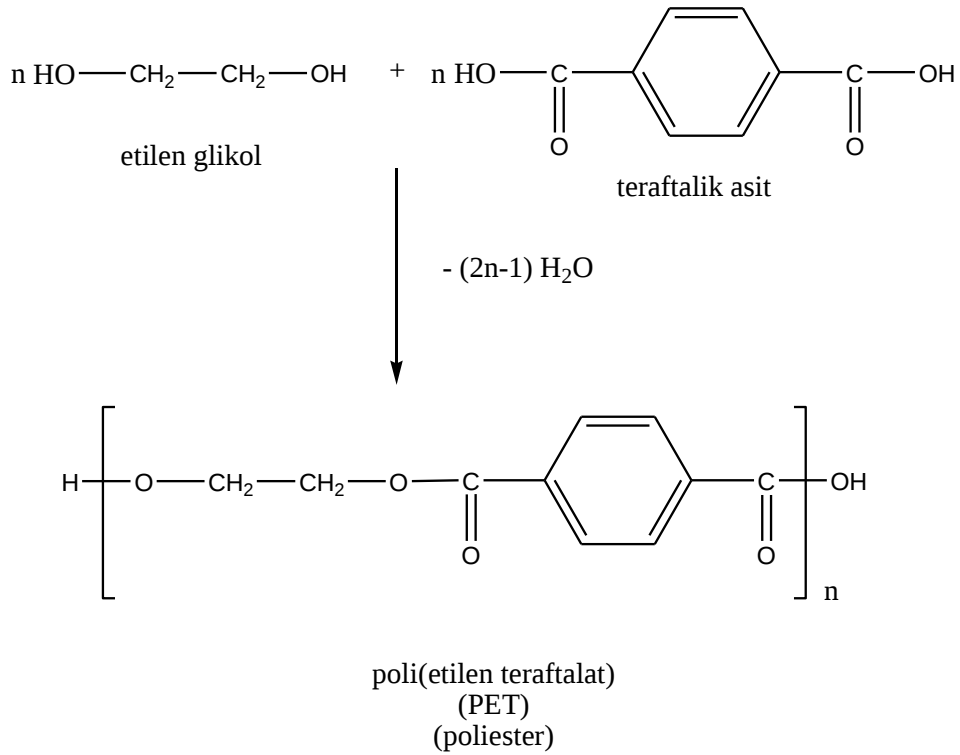
Tepkimeyle daha yüksek mol kütleli bir ester olan etilen glikol diasetat elde edilmiştir. Ancak, etilen glikol diasetatta da ileri kondenzasyon tepkimesine girebilecek fonksiyonel grup bulunmamaktadır ve tepkime bu adımdan öteye gidemez.

Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilirse (diol ve dikarboksilik asit gibi) her bir tepkime adımıyla oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi $-\text{OH}$ veya $-\text{COOH}$ olabileceği gibi birisi $-\text{OH}$ diğeri $-\text{COOH}$ olabilir. Böyle bir molekül kondensasyonu sürdürebilir ve sonuçta yüksek mol kütleli polimer (poliester) sentezlenir (Şekil 2.17.).



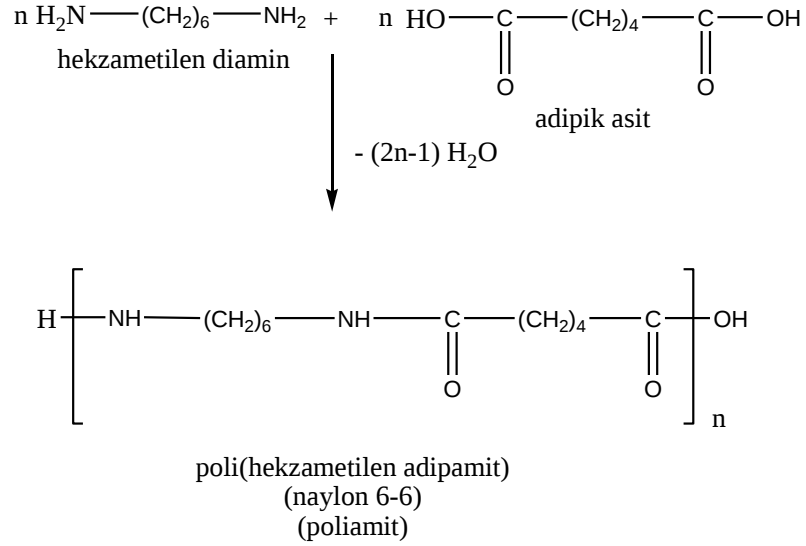
Şekil 2.17. Yüksek mol kütleli poliesterin sentezinin genel gösterimi

Etilen glikol ve teraftalik asit (veya dimetil teraftalat) arasındaki polikondensasyon tepkimesinin ürünü, önemli bir ticari poliester olan poli(etilen teraftalat) dır (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. Kondenzasyon tepkimesi ile poli(etilen teraftalat) sentezi

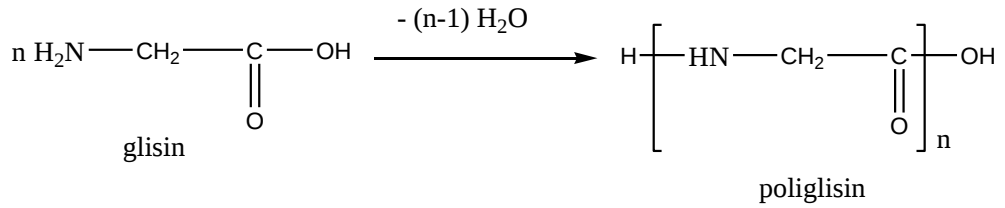
Naylon olarak bilinen poliamitler, diaminlerle dikarboksilik asitlerin kondensasyonundan elde edilir. Naylon 6–6 adı verilen poli(hekzametilen adipamit), hekzametilen diamin ve adipik asit arasındaki polikondensasyonundan sentezlenir. Naylon 6–6 adlandırılmasındaki ilk sayı diaminin, ikincisi dikarboksilik asitin karbon sayısını gösterir (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. Kondenzasyon tepkimesi ile naylon 6–6 sentezi

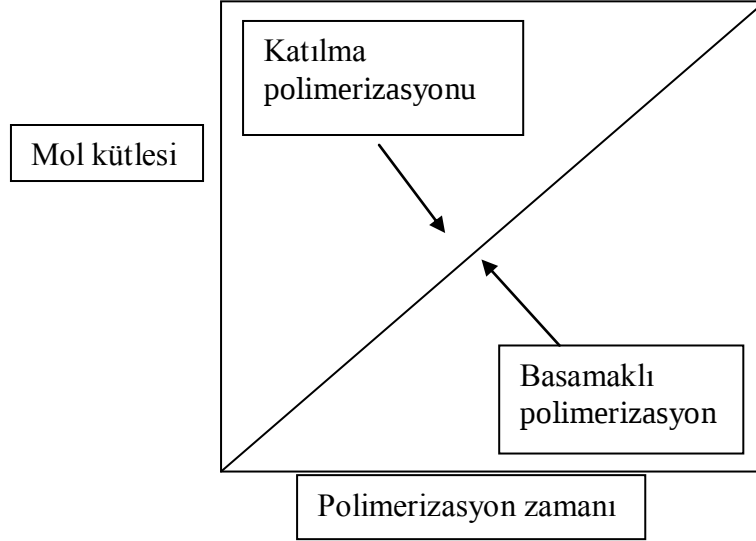
Yukarıdaki poliester ve poliamit sentez tepkimelerinde, farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden polimere geçilmiştir. Polikondensasyon tepkimeleri, kondensasyon tepkimesine girebilecek iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir moleküle de gerçekleştirilebilir.

Amino asitlerin bir türü olan glisin üzerinde karboksil ve amin grupları bulunur. Glisin, bu grupların katıldığı kondensasyon tepkimesiyle polimerleşerek poliglisin verir.



Şekil 2.20. İki farklı fonksiyonel grubu birlikte taşıyan monomerin kondenzasyon tepkimesi ile polimer oluşumu

Kondenzasyon polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Glisinin polimerizasyonundaki ilk tepkime, iki glisin molekülünün birleşmesidir. Ardından bu molekül glisin molekülü veya kendisi gibi bir başka molekül ile tepkimeye girebilir. Buna benzer tepkimeler yinelenerek polimerizasyon ilerler. Polimerizasyonun başlamasından kısa bir süre sonra ortamda monomer kalmaz fakat yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir (Saçak, 2010).



Şekil 2.21. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlelerinin zamanla değişimi

Kondenzasyon polimerizasyonunda zincir boyunca bazı temel kimyasal bağlar yinelenmektedir. Örneğin poli(etilen teraftalat)’ta ester, naylon 6-6 ve poliglisinde amit bağları yinelenen kimyasal bağlardır.

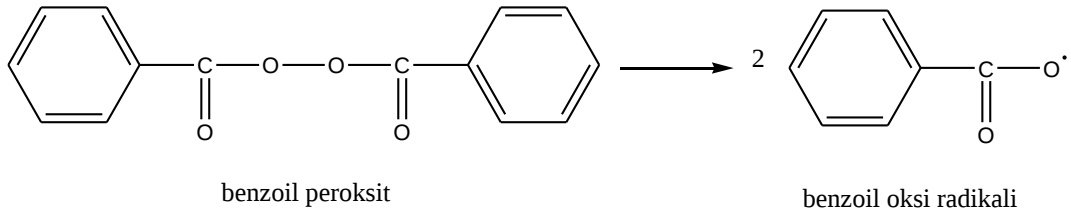
2.2.4.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer moleülleri, polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı tepkimenin her aşamasında ortamda yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur (Saçak, 2010).

Katılma polimerizasyonunun gerçekleşmesi için monomerin en az bir çift bağ içermesi gerekir. Bu çift bağ herhangi bir dış etki ile kırılarak monomer serbest radikal veya iyonla dönüşür. Bu serbest radikal veya iyonlar birbirleriyle tepkimeye girerek katılma polimerizasyonu tepkimesini verirler (Basan, 2001).

Polimerizasyon ortamında farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin, benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril (AIBN) gibi bazı organik maddeler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

Ticari polimerlerden polistiren, radikalik katılma polimerizasyonuna yatkın bir monomer olan stirenin katılma polimerizasyonundan elde edilir. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine az miktarda benzoil peroksit katılır (monomere göre kütlece yaklaşık % 1) ve karışım 70–80 °C sıcaklıkta ısıtılırsa; benzoil peroksit parçalanır ve iki benzoil oksid radikali verir (Şekil 2.22.).



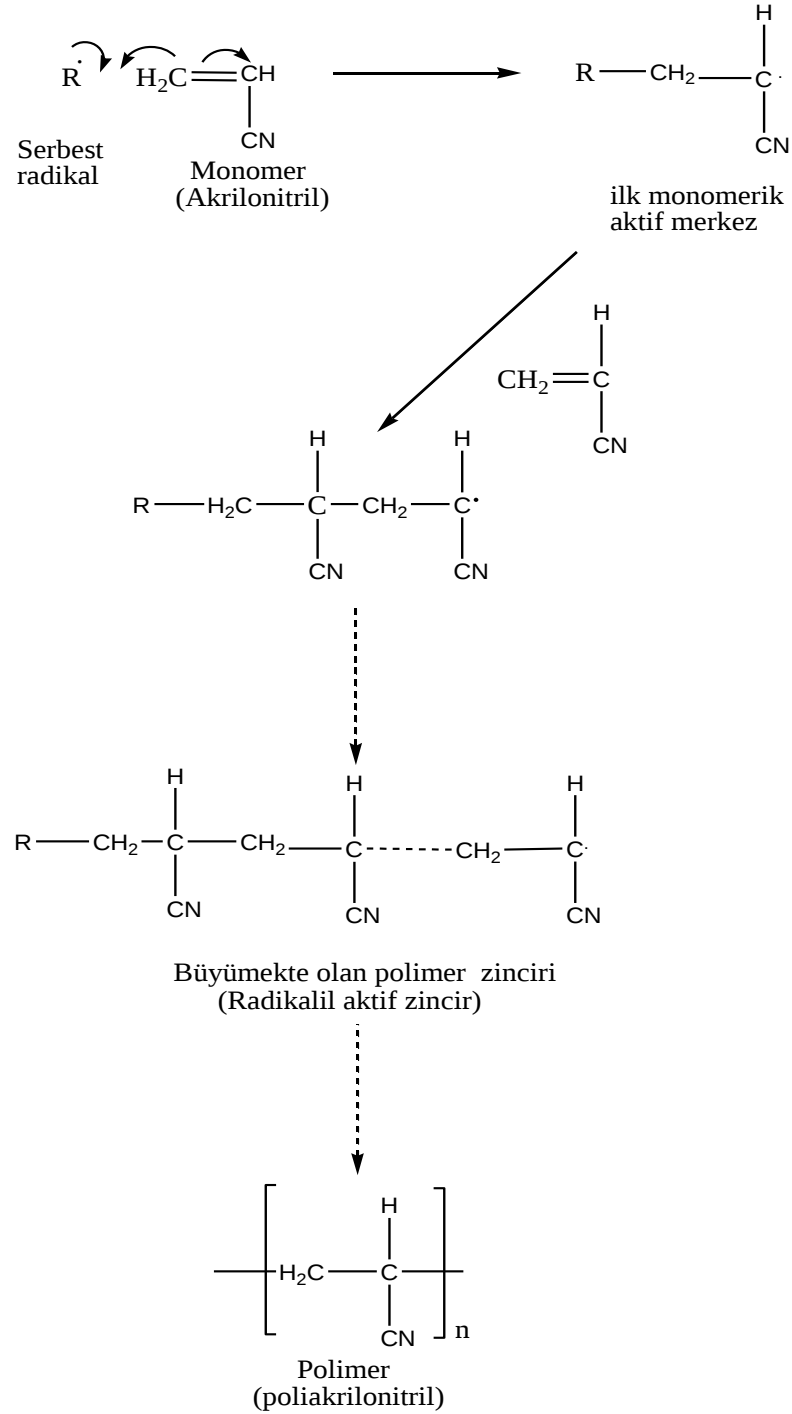
Şekil 2.22. Benzoil peroksit'in bozulması ile oluşan benzoil oksid radikali

Benzoil oksid radikali (kısaca $R^{\bullet}$) monomerin π -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde yapısına katar ve polimerizasyon monomerlerin radikalik aktif zincire art arda katılmasıyla ilerler.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boydaki molekül birbirleri ile tepkimeye girerek zinciri büyütebilir. Katılma polimerizasyonunda ise büyüme yalnızca aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Polimerizasyon ortamındaki bazı tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin, aktif iki zincir radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir böylece monomer katma yeteneği bulunmayan ölü polimer zincirine dönüşebilir. Bir zincirden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu) bir başka sonlanma türüdür.

Doymamış bağlar bulunduran olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır.

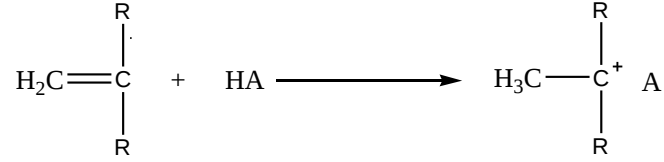


Şekil 2.23. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi (Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınmıştır)

Katılma polimerizasyonu iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de ilerleyebilir. Bu tür polimerleşmeye iyonik katılma polimerizasyonu adı verilmektedir. İyonik

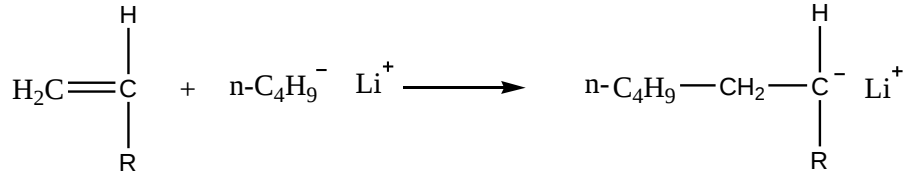
katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katyonik ve anodik katılma polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır.

Katyonik polimerizasyon (Şekil 2.24), zincir büyümesinin katyonik merkez (genellikle karbonyum) üzerinden yürüdüğü iyonik polimerizasyon türüdür.



Şekil 2.24. Katyonik polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon (Şekil 2.25.), zincir büyümesinin anyonik merkez (genellikle karbanyon) üzerinden yürüdüğü iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonu başlatabilen bileşiklerden birisi n-bütillityumdur. n-bütillityumun bütill kısmı, monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur.



Şekil 2.25. Anyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon tepkimesine giren monomer molekülleri katyonik ve anyonik aktif merkezlere art arda katılırlar ve aktif polimer zincirlerine dönüşürler (Saçak, 2010).

Basamaklı ve katılma polimerizasyonu arasındaki farklar Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Basamaklı ve katılma polimerizasyonu arasındaki farklar

Basamaklı polimerizasyon	Katılma polimerizasyon
Ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür.	Yalnız aktif polimer zincirlerine monomer katılırsa zincir büyür.

Çizelge 2.1. (Devam) Basamaklı ve katılma polimerizasyonu arasındaki farklar

Önce iki molekül tepkimeye girer ve dimer oluşturur; dimer, monomerlerle tepkimeye girerek trimeri oluşturur ve zincirler bu şekilde büyümeye devam eder.	Monomerler hızla aktif merkezlere art arda katılır.
Polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar.	Yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonun ilk adımlarında oluşur. Tepkime süresince polimerin mol kütlesi fazla değişmez.
Yüksek mol kütlesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir.	Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir, ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerine etkisi önemsizdir.
Polimerizasyon süresince polimerizasyon ortamında her büyüklükte polimer zinciri vardır.	Polimerizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.
Polimerizasyon ortamındaki her molekül türü birbiriyle tepkimeye girebilir.	Yalnız radikalik türler birbirleriyle veya diğer moleküllerle tepkimeye girebilir.
Polimerizasyon belli bir süre ilerledikten sonra ortamda çıkış maddesi (veya monomer) kalmaz ve $D_p=10$ olduğunda başlangıçta alınan çıkış maddesinin ancak % 99'u harcanır.	Monomer her zaman ortamda bulunur ve derişimi tepkime süresince azalır.

2.2.5 Zincirlerine göre polimerler

2.2.5.1 Düz zincirli (Doğrusal) polimerler

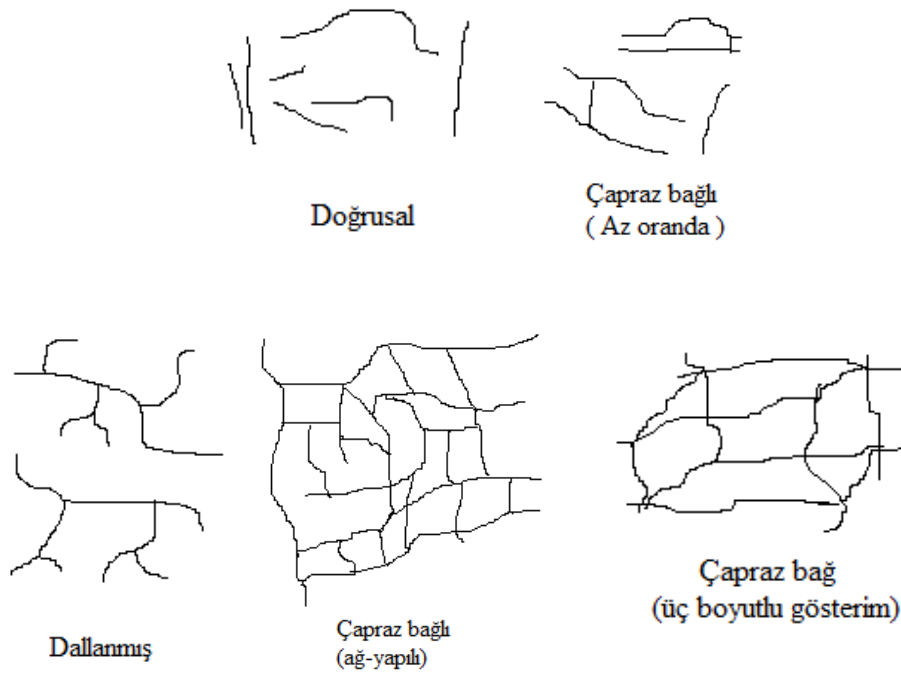
Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimer denir (Şekil 2.26.). Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

2.2.5.2 Dallanmış zincirli polimerler

Polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmışsa bunlara dallanmış polimerler denir (Şekil 2.26.). Yan zincirlerin (dalların) boyları birbirlerinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka zincirlerde bulunabilir (Saçak, 2010).

Dallanmış polimer zincirindeki dallar ile yan gruplar birbirine karıştırılmamalıdır. Polimerde ki bir dal, polimerin ana zincirini oluşturan atom ile aynı tür atomların aynı bağ türü ile yeni bir zincir halinde birbirine bağlanmasıyla meydana gelir. Yan grup ise bir alkil kökü veya hidroksil, karboksil, ester vb. fonksiyonel gruptan oluşur (Basan, 2001).

Dallanmış polimerlerin özellikleri, genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin, dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, dallanmış polimer çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinkinden farklıdır. Kristallenme eğilimlerinin fazlalığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılırlar (Saçak, 2010).



Şekil 2.26. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri

2.2.5.3 Çapraz bağı polimer

Polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucunun farklı iki zincire bağlanmasıyla yani bir dalın iki farklı ana zinciri birbirine bağlamasıyla oluşan polimerlere çapraz bağı polimerler denir (Şekil 2.26.). Çapraz bağı sayısı arttıkça ağ yapılı polimer yapısı oluşmaya başlar. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğini harekete zorlar.

Çapraz bağı polimerler çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Çapraz bağı yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ-yapı) polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağı kauçuğumsu davranış için önemlidir (Saçak, 2010).

2.2.6 Yığılma şekillerine göre polimerler

Polimerleri kesin olarak amorf ve kristal polimer diye iki gruba ayırmak mümkün değildir. Bu nedenle, bir polimer örneğinde kristal faz çok büyükse kristal, amorf faz çok büyükse amorf olarak isimlendirilebilir.

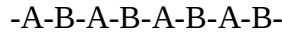
Bir polimer örneğinde kristal ya da amorf faz miktarının çok veya az olması polimerin fiziksel özelliklerinde değişikliklere neden olur. Belli bir sıcaklıkta bir polimerin kristal faz miktarı arttıkça polimerin sertliği, amorf faz miktarı attıkça polimerin yumuşaklığı artar (Basan, 2001).

2.2.7 Tekrarlanan birimin kimyasal bileşimine göre polimerler

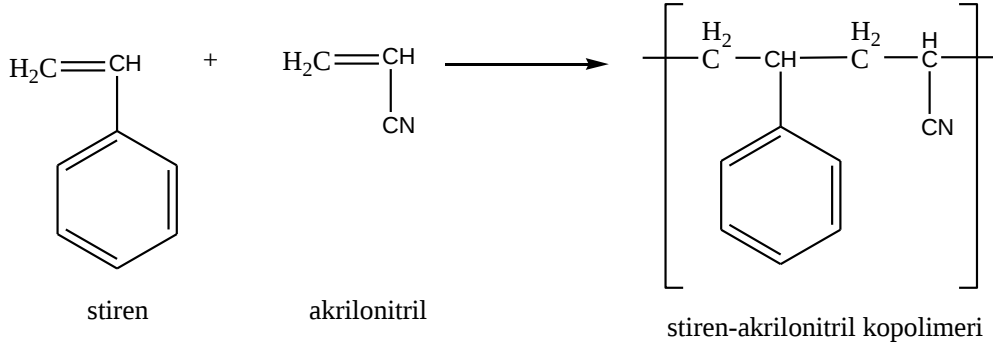
2.2.7.1 Homopolimer, kopolimer

Polimerin içerdiği tekrarlanan birimlerin bileşimi aynı veya farklı olabilir. Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı aynıysa bunlara homopolimer denir. Örneğin polistiren, poli(vinilklorür) vb. polimerler homopolimerlerdir.

Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı farklıysa bunlara kopolimer denir. Genellikle kopolimerler,



şeklinde gösterilir. Burada A ve B kimyasal bileşimi birbirinden farklı birimleri göstermektedir (Basan, 2001).



Şekil 2.27. Stiren-akrilonitril kopolimerinin oluşması

2.2.8 Isıya karşı davranışlarına göre polimerler

2.2.8.1 Termoplastik polimerler

Fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler, ısıtıldıklarında önce yumuşar sonra kıvamlı akışkan hale geçerler. Bu tip ısısal davranış gösteren polimerlere ısıyla yumuşayan manasına gelen termoplastik denir. Termoplastik davranış gösteren polimerlerin yumuşamaya başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kıvamlı olarak akmaya başladığı sıcaklığa ise erime sıcaklığı (T_e) denir.

2.2.8.2 Termoset polimerler

Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar veya erimezler, hatta tersine sertleşirler. Sıcaklık daha da arttırılırsa doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar yani kimyasal olarak parçalanırlar. Bu nedenle, ısıtıldıkça sertleşen polimerlere ısı ile sertleşen anlamına gelen termoset polimerler denir.

2.3 Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri

Polimerlerin uzun zincirler halinde çok büyük kütleli moleküllere sahip olması ve aynı polimere ait olan moleküllerin büyüklüklerinin birbirinden farklı olması yani polidisperst olması polimerleri diğer maddelerden ayıran önemli özelliklerindendir. Mol kütlesi kavramıyla ifade edilen sayı ise bir polimer örneğindeki tüm zincirlerin kütesini değil, birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama kütlelerini ifade eder (Basan, 2001).

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle bulunur. Mol kütesini bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütlesi türü de incelenen özelliğe bağlıdır. Bu nedenle polimerlerde,

- a) Sayıca-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_n$),
- b) Kütlece-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_w$),
- c) Viskozite-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_v$),
- d) Z-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_z$).

şeklinde dört ayrı mol kütlesi tanımı yapılır (Saçak, 2010).

2.3.1 Sayıca-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_n$)

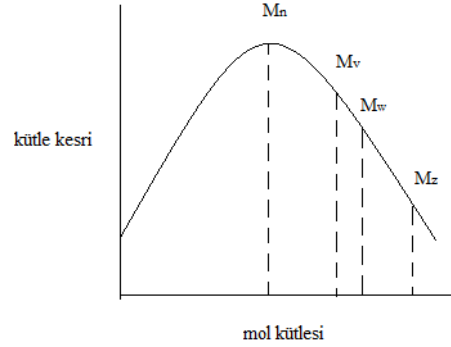
Sayıca-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_n$), bir polimer örneğinde bulunan molekül kütlelerinin basit matematiksel ortalamasıdır. Yani, polimer örneğinin toplam kütesinin toplam molekül sayısına oranıdır (Basan, 2001). Donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmatik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir (Saçak, 2010).

2.3.2 Kütlece-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_w$)

Bir monomer örneğinde bulunan moleküllerin kütesinin örneğin toplam kütesine oranıdır.

2.3.3 Viskozite-ortalama mol kütlesi ($\bar{M}_v$)

Polimer çözeltilerinin vizkozitelerinin ölçülmesiyle elde edilen ortalama mol kütlesine vizkozite ortalama mol kütlesi denir (Basan, 2001).



Şekil 2.28. Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi

Mol kütlesi dağılımının geniş ya da dar oluşu $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oranıyla değerlendirilir. Heterojenlik indisi (HI) olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı polimer örneklerinde 1 değerini alır (ideal hal). HI değeri ideal hal dışında her zaman 1'den büyüktür (Saçak, 2010).

2.4 Polimerlerde Mol Kütlesi Belirleme Yöntemleri

2.4.1 Jel geçirgenlik kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), temelde polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. 1970'li yıllarda jel geçirgenlik kromatografisi sentetik polimerlere uygulanmaya başlamıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisinde bir ayırma kolonu bulunur ve polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklerde ki polimer molekülleri, gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

Küre gözeneklerine girmeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise küreler etrafından geçerek daha kısa bir yoldan kolon dibine ulaşır. Bu nedenle, kolonun altından önce iri polimer molekülleri ayrılır.

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir.

Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır (örneğin fenil grubu içeren polimerlerde aromatik absorpsiyon bölgesine). Ölçümlerden elde edilen absorptans değerlerinin zamana karşı grafiği ile mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir.

Mol kütlesi bulunacak polimerin kimyasal yapısının kalibrasyonda kullanılan polimere benzemesi gerekir. Bu da jel geçirgenlik kromatografisinin önemli bir sınırlamasıdır. Ayrıca kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında mol kütlesi açısından tek dağılımlı standart polimer örnekleri gereklidir. Kütlece-ortalama mol kütlelerinin sayıca-ortalama mol külesine oranı ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) 1,5'ten küçük olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygundur. Birkaç polimer mol kütlesi dağılımı açısından bu koşulu sağlayabilmektedir ve bunlardan en önemlisi polistirendir.

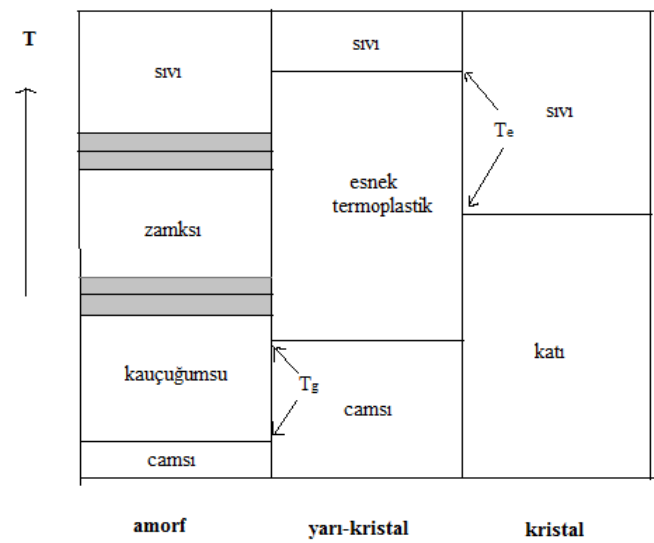
2.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri, polimer örgüsünde düzenli bir şekilde istiflenerek kristal yapıda bölgeler oluşturabilir. Normalde, polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kristalleşme gözlenebilir. Fakat bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlarda kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurlar (yarı-kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilebilir.

Bir polimerin kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla ısı karşısındaki davranışı yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polimer camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtmaya devam edilirse; polimer, kauçuğumsu davranışını bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü alır ve yeterince yüksek sıcaklıkta sıvı hale geçer. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişikliklerinde geçişler derecelidir, kesin sıcaklık değerleri yoktur. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar.

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılğandır. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttir ve camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. Amorf, yarı-kristal ve kristal polimerlerin ısı değişimleri aşağıda (Şekil 2.29.) basitçe gösterilmiştir.



Şekil 2.29. Amorf ve yarı-kristal ve kristal maddelerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri

Tam kristal ve yarı-kristal maddelerde geçişler belirgindir. Amorf maddelerde ise camsı geçiş dışındakiler derecelidir (Saçak, 2010).

2.5.1 Camsı geçiş sıcaklığı

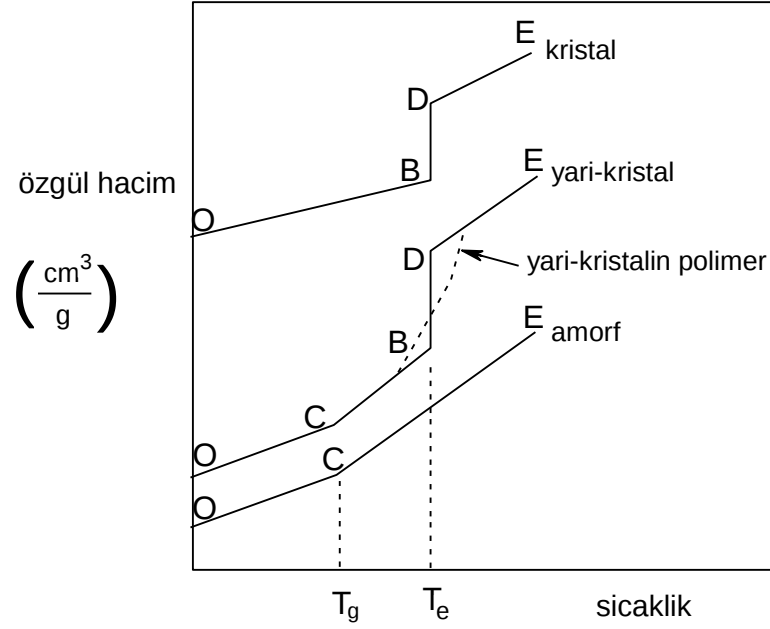
Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristalin polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtma sürdürülürse yarı-kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler; amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır. Bu ısı geçişler sırasında polimerlerin özgül hacmi (cm^3/g), özgül ısınma ısı (cal/g K) gibi bazı özellikleri değişir. Bu nedenle, ısıtılmakta olan bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları belirlenebilir.

Tam kristal maddelerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar (OB doğrusu). Erime noktasına ulaştığında (B noktası) kristal yapı yıkılarak madde erir. Erime sırasında kristal yapının tamamen bozunmasını sağlayacak ısı alınana kadar sıcaklık sabit kalır. Sıvı faza geçildiğinden hacimlerinde sıçrama şeklinde bir artış (BD doğrusu) gözlenir (su, bizmut, antimon dışında). Hal değişiminin gözlemlendiği bu tür ısı geçişlere birincil ısı geçişler denir (Şekil 2.30.).

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf bir madde ısıtıldığında yine özgül hacim belli bir hızla artar (OC doğrusu). Bu nedenle, camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki özgül hacim değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altında ki ısınma ısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Ticari polimerler genelde yarı-kristaldır ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgeler de bulunur. Bu özellikleri nedeniyle, yarı-kristalin polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında (C noktası) polimer örgüsünde ki amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir (CB doğrusu), erime noktasında (B noktası) polimer erir (Şekil 2.30.).

Küçük moleküllü kristallerin erime noktaları belirgindir ve erime sıcaklıkları tek bir sayı ile verilir. Polimerler, küçük moleküllü maddeler gibi belli bir sıcaklıkta değil, bir sıcaklık aralığında erirler. Erimenin sürdüğü sıcaklık aralığı polimer türüne bağlı olarak 10°C'ye yayılabilir.



Şekil 2.30. Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim

Yarı-kristal polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime noktaları (T_e) mevcuttur. Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları arasında ki ilişkinin çoğu zaman,

$$\frac{T_g}{T_e} = \frac{2}{3} \quad (2.5)$$

bağıntısına uyduğu bilinmektedir. Bu oran polimerden polimere değişiklik gösterebilen yaklaşık bir değer olsa da, T_e veya T_g değeri bilinen bir polimerin diğer geçiş sıcaklığının büyüklüğünün tahmin edilmesi açısından yararlıdır (Saçak, 2010).

2.5.2 Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler

Polimer zincirlerindeki bağlar etrafındaki dönmenin kolaydır. Bu da zincirlerin eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeleri için gerekli serbest hacmi azaltır. Buna karşın, iyi

istiflenemeyen polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim kalır. Bu nedenle, bağlar etrafındaki dönme kolaylığını ve serbest hacmin büyüklüğünü etkileyen her polimer özelliği, camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Bu tür polimer özellikleri;

- a) zincir esnekliği
- b) yan grup
- c) dallanma ve çapraz bağ
- d) mol kütlesi

şeklinde incelenebilir.

2.5.2.1 Zincir esnekliği

Zincir esnekliği, camsı geçiş sıcaklığını en fazla etkileyen faktördür ve polimer zincirinin kimyasal bağlar etrafında dönme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Esnek zincirlere sahip polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, sert zincirli polimerlerden daha düşüktür.

2.5.2.2 Yan grup

İri yan gruplara (-R) sahip simetrik olmayan monomerlerden sentezlenen polimerlerde bağlar etrafında dönme zordur. Yan grup irileştikçe zincir paketlenmesi zorlaşacağından T_g yükselir.

2.5.2.3 Dallanma ve çapraz bağ

Zincirlerdeki dallanmalar, zincirlerin yaklaşmalarını sınırlayarak genelde serbest hacmi arttıırırlar. Bu nedenle, dallanmış polimerlerin T_g 'si doğrusal yapılarından daha düşüktür. Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlar ise serbest hacmi azaltarak T_g 'nin yükselmesine neden olur.

2.5.2.4 Mol kütlesi

Polimerlerde mol kütlesi artışı camsı geçiş sıcaklığını yükseltir. Ancak mol kütlesi belli bir değere ulaştıktan sonra camsı geçiş sıcaklığı fazla değişmez.

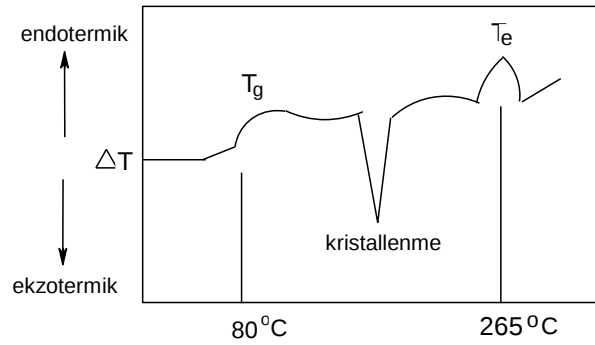
2.6 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri

Çapraz bağ oranı yüksek polimerlerin T_g ve T_e leri yoktur ve bu tür polimerler yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan termoplastikler sert ve kırılındırlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde yarı-kristalin polimerlerin kristal bölgeleri amorf bölgeler için bağlayıcı görevi yapar ve erime sıcaklığına kadar polimer esnek termoplastik karakterini korur (polietilen). Erime sıcaklığının üzerinde polimer sıvılaşır. Camsı geçiş sıcaklığının altında sert ve kırılkan olan amorf polimerler camsı geçiş sıcaklığının üzerinde elastomer özellikleri gösterirler (Saçak, 2010).

2.6.1 Diferansiyel ısı analiz (DTA)

DTA yönetiminde küçük bir polimer örneği bir referans madde ile birlikte sabit bir hızla ısıtılır ve örnek ve referans maddenin sıcaklıkları sürekli ölçülerek karşılaştırılır.

Maddenin birim kütlesinin sıcaklığını 1 K yükseltmek için verilmesi gerekli ısıya özgül ısınma ısısı denir. Özgül ısınma ısısı maddenin bulunduğu koşullardan etkilenir. Özgül ısınma ısısının değiştiği noktada örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı belirginleşir. Soğutmada endotermik ve ekzotermik pikler yer değiştirir.

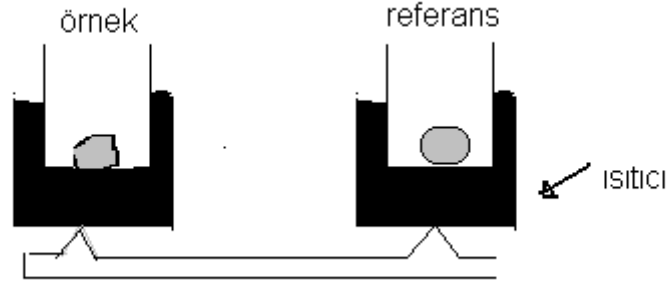


Şekil 2.31. Poli(etilen teraftalat)ın ısıtma sırasında elde edilen diferansiyel ısı analiz (DTA) eğrisi

2.6.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DTA yönteminde örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır. Erime gibi bir ısı

geçiş noktasına geldiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar. Tüm örnek eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek polimer ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Yöntemde, incelikle ölçülebilecek bir nicelik olan elektrik akımı izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir.



Şekil 2.32. Diferansiyel ısı analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemler

2.6.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, (TGA) sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kayıplarını belirlemede kullanılır. Kütle kayıpları, yüksek sıcaklıklardaki buharlaşma ya da gaz haline geçme sonucu veya ürünlerin bozunmaları sonucu ortaya çıkar. Böylece TGA yöntemi buharlaşan ya da gaz haline geçen birimlerin kantitatif miktarını belirlemede ve degradasyon proseslerinin incelenmesinde kullanılır.

Özellikle polimerik maddelerin teknolojik özelliklerinin belirlenmesinde TGA yönteminin büyük önemi vardır. Polimerik maddenin $T_{5\%}$ ve $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklıklarının yüksek olması, teknolojik önem taşımaları anlamına gelmektedir. Bu amaçla bilimsel çalışmalarda, TGA analizlerinin sonuçlarında $T_{5\%}$ ve $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklıkları belirtilir.

2.7 Enzimler

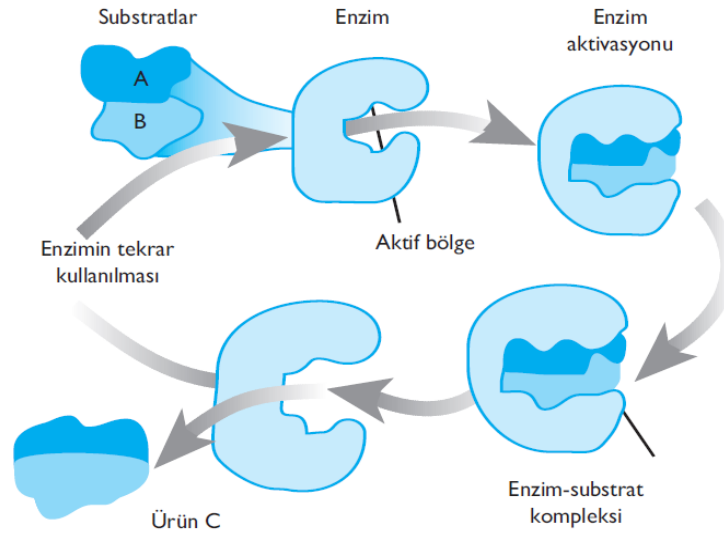
Enzimler kendileri değişime uğramadan bir reaksiyonu hızlandıran biyokimyasal katalizörlerdir. Enzimlerin hemen hepsi protein yapısındadır. Ancak, proteinlerin hepsi

enzim değildirler. Ayrıca her enzim sadece bir çeşit reaksiyonu katalizleyebilir (Geçkil, 2012).

Enzimin tanımını oluşturan önemli özelliklerini maddeler halinde özetlersek;

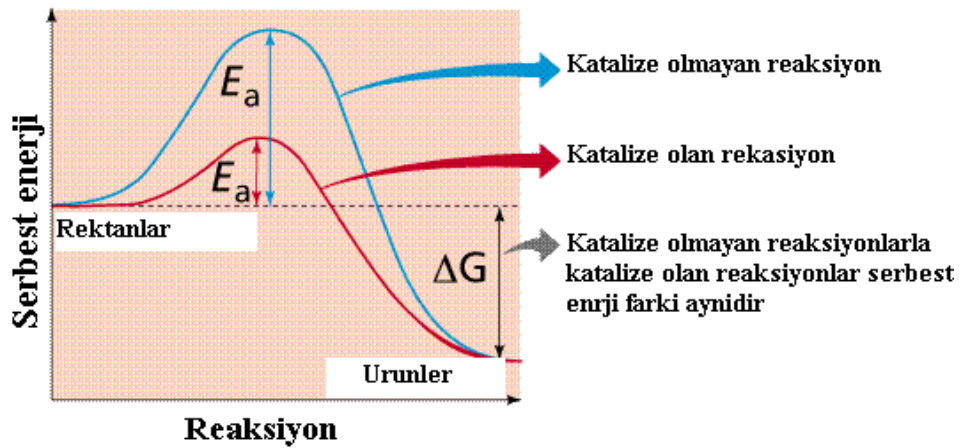
1. Canlı hücreler tarafından sentezlenen maddelerdir.
2. Etki gösterebilmek için hücreye gereksinim duymazlar, in vitro ortamda da etki gösterirler.
3. Isıya dayanıksız maddelerdir, yüksek ısı ile bozulurlar.
4. Protein yapısındadırlar ve proteinler gibi primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner yapıları vardır.
5. Biyolojik reaksiyonu hızlandırırlar (Güneş vd., 2013).

Enzimler biyokimyasal reaksiyonları katalizleyen özel proteinlerdir. Reaksiyon hızını 10^6 - 10^{10} kat hızlandırırlar. Bütün biyolojik reaksiyonlar enzimler tarafından katalizlenir, bu nedenle farklı amaçlar için çok sayıda enzim görev yapar. Enzimle katalize olan bir reaksiyonda, enzimin etki edip bir ürüne (P) çevirdiği maddeye substrat (S) denir (Şekil 2.33.). Her enzimin spesifik bir substratı vardır. Enzim ile substrat arasındaki komplekse enzim-substrat kompleksi denir (Geçkil, 2012).



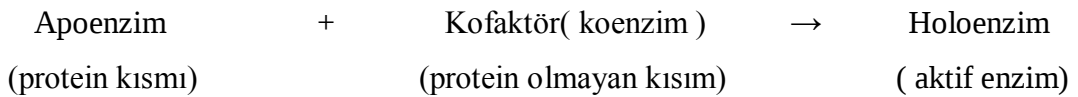
Şekil 2.33. Enzimatik reaksiyon mekanizması

Reaksiyona giren maddelerin ürünlere çevrilmeleri için aktivasyon enerjisi adı verilen bir enerji engelini aşmaları gerekmektedir. Belli bir sıcaklıkta 1 mol reaktanın aktifleşmiş durumu kazanmaları için gerekli enerji miktarına aktivasyon enerjisi denir (Keha ve Küfrevioğlu, 2010). Enzim ile katalizlenen reaksiyonlarda enzim, reaksiyona giren madde ile geçici olarak birleşir ve gerekli aktivasyon enerjisini azaltır. Şekil 2.34’de katalizlenmemiş ve enzim katalizli bir reaksiyon için enerji diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.34. Bir kimyasal reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş halleri için enerji diyagramı

Enzimlerin bazıları aktivite için bazı küçük moleküllere ihtiyaç duyarlar. Bunlara kofaktör (prostetik grup) denir. Kofaktörler Mg^{2+} , Fe^{2+} gibi basit inorganik iyonlar veya koenzim denen daha kompleks organik moleküller olabilirler. Aktivite için gerekli kofaktörü taşımayan enzime apoenzim denir. Enzim bu şekilde inaktif haldedir. Aktif halde bulunan enzime ise (kofaktör + apoenzim) holoenzim denir (Geçkil, 2012).

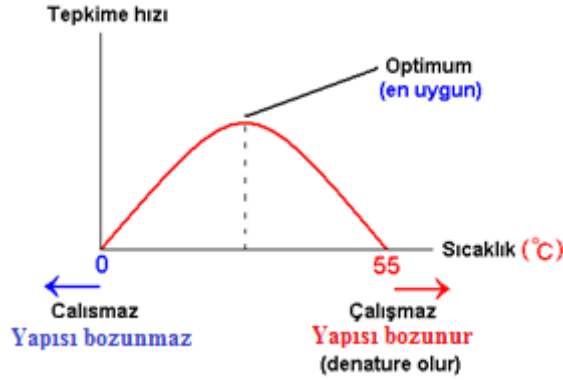


2.7.1 Enzim aktivitesini etkileyen faktörler

Enzimlerin aktivitesine etki eden birçok etken bulunmaktadır. Bunlardan önemli olan bazı faktörler sıcaklık, pH ve zamanın etkisi, enzim konsantrasyonu, substrat konsantrasyonudur.

2.7.1.1 Sıcaklığın etkisi

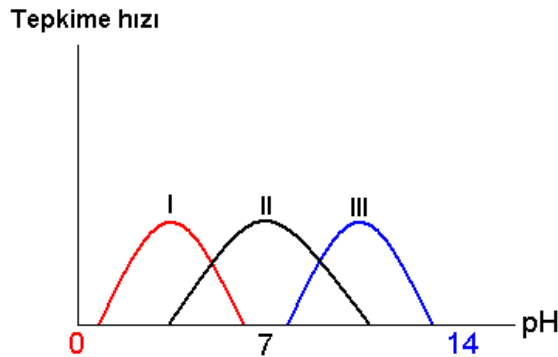
Her enzimin en iyi etki ettiği yani en iyi çalıştığı sıcaklık derecesi vardır. Buna o enzimin optimum sıcaklık derecesi denir. Bu derecenin üzerinde enzimler üç boyutlu yapılarını kaybederek bozulurlar (Şekil 2.35.).



Şekil 2.35. Enzimin sıcaklığa göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.1.2 pH'nın etkisi

Enzimin en aktif olduğu pH derecesine o enzimin optimum pH değeri denir. Enzimler pH değişimine karşı çok hassastır. Bazı enzimler asidik (I), bazı enzimler bazik (III) ve bazı enzimler de nötr (II) ortamda optimum çalışır (Şekil 2.36.). Optimum pH değerlerinden daha düşük veya daha yüksek değerlerde reaksiyon hızı düşer ve değişik pH'lar enzimi denatüre olabilir.



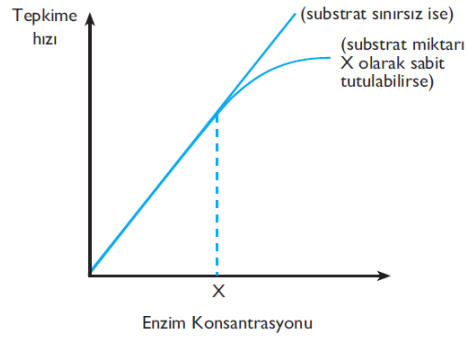
Şekil 2.36. Enzimin pH'sına göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.1.3 Zaman

Enzim ile katalizlenen reaksiyonun hızı zamanla azalır. Bunun sebebi reaksiyon ürünlerinin kendi aralarında birleşerek, zıt yönde bir reaksiyon meydana getirmeleridir. Başka bir deyişle enzim zamanla inaktif olur veya substrat tükenir.

2.7.1.4 Enzim konsantrasyonu

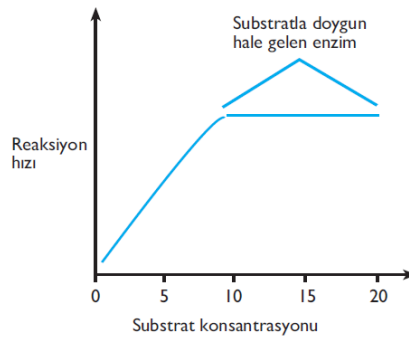
Substrat konsantrasyonu sabit tutularak enzim konsantrasyonu artırılırsa, reaksiyon hızı da bununla orantılı olarak artar. Çünkü her enzim birbirinden bağımsız olarak iş görür.



Şekil 2.37. Enzimin konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.1.5 Substrat konsantrasyonu

Sabit bir enzim konsantrasyonunda, enzimatik reaksiyonun hızı belirli bir noktaya kadar, substrat konsantrasyonu ile artar. Hız maksimuma ulaştığında substrat konsantrasyonunun artması ile reaksiyon hızı değişmez.



Şekil 2.38. Substrat konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.2 Enzimlerin sınıflandırılması

Enzimler, Uluslararası Biyokimya ve Moleküler Biyoloji Birliği tarafından katalizledikleri reaksiyon tipine göre altı grupta sınıflandırılmıştır (Miletić vd., 2012).

Enzimlerin sınıflandırılması Çizelge 2.2.'de gösterilmiştir.

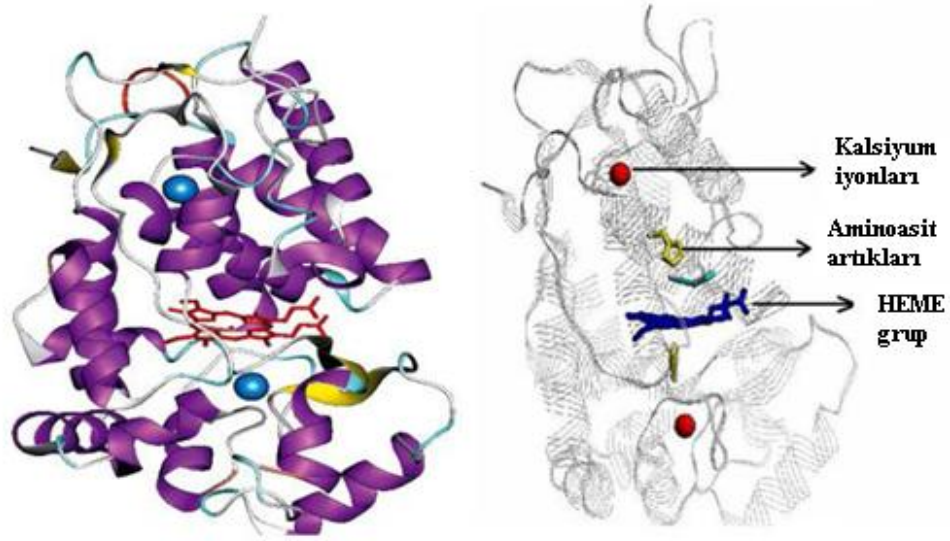
Çizelge 2.2. Enzimlerin sınıflandırılması

Enzim sınıfı	Canlı sistemlerdeki biyokimyasal fonksiyonu	Tipik enzimler	Tipik polimerler
Oksidoredüktazlar	Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarını katalizlerler	Peroksidaz, Lakkaz	Polianilinler, Polifenoller, Polistiren, Polimetil metakrilat
Transferazlar	Fonksiyonel bir grubun bir molekülden diğer bir moleküle transferini katalizlerler	PHA sentetaz, Hiyalüronik asit sentetaz, Fosforilaz	Poliester Hiyalüronik asit Amiloz
Hidrolazlar	Suyla hidroliz reaksiyonunu katalizler	Selülaz, Kitinaz, Ksilanaz, Papain, Lipaz	Selüloz, Kitin, Ksilan, (oligo)peptitler, Poliesterler, Polikarbonatlar
Liyazlar	Çift bağ yapar veya kırarlar		
İzomerazlar	Molekülleri izomerlerine çevirirler		
Ligazlar	ATP ile bağ oluşumunu katalizlerler	Cyanophycin sentetaz	Cyanophycin

Biokatalitik radikalik polimerizasyonda genellikle iki enzim sınıfı kullanılmaktadır. Bunlar peroksidazlar ve lakkazlardır. Bugüne kadar radikalik polimerizasyonun başlatılmasında özellikle yaban turpu peroksidaz (HRP) ve soya fasulyesi peroksidaz (SBP) sık sık kullanılmıştır (Hollmann ve Arends, 2012).

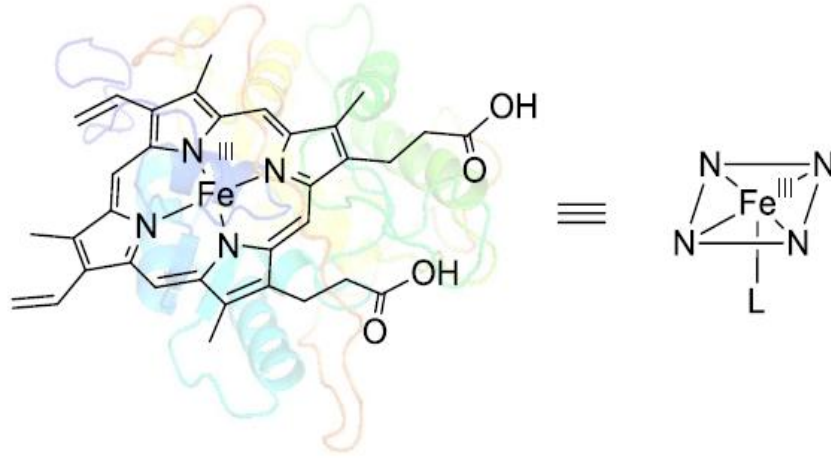
2.8 Horseradish Peroksidaz (HRP)

Horseradish ya da yabanturpu dünyanın ılıman bölgelerinde yetiştirilen çevre şartlarına dayanıklı bir bitkidir. Yabanturpu peroksidaz ise bu bitkinin kökünden elde edilen, yüzyılı aşkın bir süredir üzerinde çalışılan ve heme-içeren önemli bir enzimdir. Yabanturpu peroksidaz terimi genel olarak kullanıldığı halde bitkinin kökü birkaç tane farklı peroksidaz izoenzimi içermektedir. Bunlardan en yaygın olanı HRP C izoenzimidir. Şekil 2.39.'da HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı gösterilmiştir (Veitch, 2004).



Şekil 2.39. HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı

HRP enzimi, bir heme grup (demir (III) protoporfirin IX) ve iki kalsiyum atomundan oluşan iki farklı metal merkeze sahiptir. Heme grup, dört pirol halkasından oluşan bir porfirin halkasının ortasında sıkıca tutulan demir atomuna sahip düzlemsel bir yapıdır. Şekil 2.40'da dinlenme durumunda heme grubunun yapısı gösterilmiştir (Veitch, 2004).

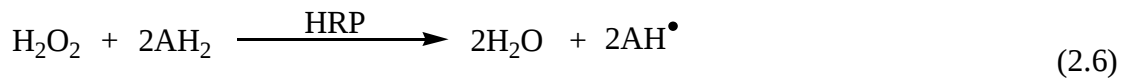


Şekil 2.40. Dinlenme durumunda heme grubu (L genellikle histidin ligantıdır.)

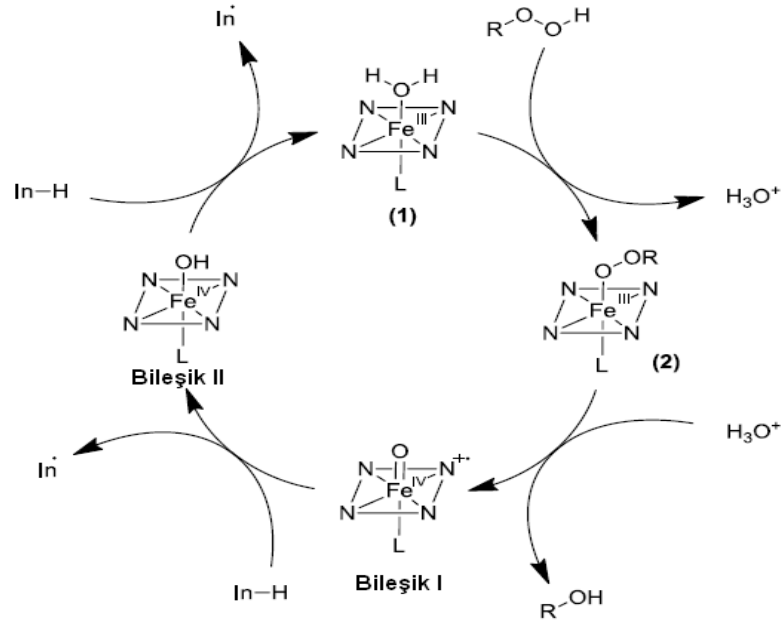
Demir, heme grup düzleminin altında ve üstünde iki açık bağlanma yerine sahiptir. Heme grup, histidin yan zincirinde bulunan azot atomu ve demir atomu arasındaki koordinasyon bağı ile enzime bağlanmıştır (Veitch, 2004; Azevedo vd., 2003). Diğer kısım dinlenme durumunda boştur ve aktivasyon sırasında oksijen atomu bu boş yere bağlanabilmektedir. Demir atomunun altıncı oktahedral pozisyonu enzimin aktif merkezi olarak kabul edilmektedir (Azevedo vd., 2003).

2.8.1 HRP enziminin katalitik mekanizması

Peroksidazların katalizleme mekanizması, bir alıcının hidrojen peroksit tarafından oksitlenerek iki su molekülü ortaya çıkmasına dayanır. HRP enzimleri ile katalizlenen tepkimeler denklem 2.6'daki gibi ifade edilebilir:



Denklemdaki AH_2 indirgen substrat, $\text{AH}^\bullet$ ise radikalik üründür. Tipik indirgen substratlar aromatik fenoller, fenolik asitler, indoller, aminler ve sülfonatlardır (Veitch, 2004).



Şekil 2.41. Peroksidazların katalitik mekanizması

Şekil 2.41’de şematize edildiği gibi, ilk basamakta su ligand, (ara ürün 1) hidrojen peroksit (ya da diğer organik hidroperoksitler) ile yer değiştirir ve sonuçta perokso kompleksi elde edilir (ara ürün 2). O-O bağının heterolitik kırılmasıyla bileşik I oluşur. Yüksek oksidasyon ara bileşiği olan bileşik I, Fe(IV) oksoferil merkez ve porfirin merkezli katyon radikalı içerir. Bileşik I, indirgen substrattan (In-H) iki bağımsız hidrojen ayrılmasıyla dinlenme durumuna döner. Sonuç olarak polimerizasyonu başlatabilecek iki radikalik ürün (In·) oluşur. Genel olarak, peroksitler iki elektron transfer basamağını sonraki iki tek elektron transfer basamaklarına bağlayarak “elektron düzenleyici” olarak fonksiyon göstermektedir (Hollmann and Arends, 2012).

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

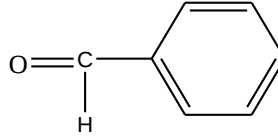
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

4-amino fenol : Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda çıkış maddesi olarak kullanıldı. (Erime noktası: 185-189 °C, molekül ağırlığı: 109,13 g/mol.)



Şekil 3.1. 4-amino fenol'ün açık yapısı

Benzaldehit: Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda çıkış maddesi olarak kullanıldı. (Erime noktası: -56 °C, molekül ağırlığı: 106 g/mol kaynama noktası 179 °C, yoğunluğu 1,04 g/cm³.)



Şekil 3.2. Benzaldehitin açık yapısı

Hidrojen peroksit (H₂O₂): Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda oksitlendirici olarak kullanıldı (% 35, d: 1,13 g/mL).

Horseradish peroksidaz (HRP): Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanıldı.

NaH₂PO₄.2H₂O (sodyum dihidrojen fosfat), NaHPO₄.12H₂O (sodyum hidrojen fosfat), H₃PO₄ (fosforik asit) pH=3-8 arasındaki tampon çözeltileri hazırlamak için kullanıldı.

DMF, DMSO, THF, aseton, metanol, etanol, su, kloroform, 1,4-dioksan, KOH ve H₂SO₄ sentezlenen polimerin çözünürlük testinde kullanıldı.

Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar

3.1.2.1 NMR analizleri

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker 400 cihazıyla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO ve Tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak çalışıldı.

3.1.2.2 Infrared spektrumları (FT-IR)

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Perkin Elmer Spectrum 400 cihazıyla gerçekleştirildi. Spektrum çekimlerinde ATR özellikli cihaz ile direkt çekim yapıldı.

3.1.2.3 Ultraviyole görünür bölge spektrumları (UV-Vis)

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu 160 A double beam UV cihazlarıyla gerçekleştirildi. UV-Vis spektrumu örnekler 2×10^{-4} M olacak şekilde N,N-dimetilformamid’de çözülerek, 200-800 nm aralığında gerçekleştirildi.

3.1.2.4 Tarama hızı çalışması

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında bulunan CH Instruments 660 B Elektrokimyasal Analizör cihazıyla gerçekleştirildi. Elektropolimerizasyon çalışması sabit potansiyel elektrolizi ile üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak Pt levha, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ elektrodu kullanıldı.

Kuartz küvetin içine DCM çözücüsü destek elektrolit olarak tetra-n-bütülamonyumtetrafluoroborat ile -2.0V, +2.0V aralarında polimerlerin CV'si çekildi. Polimerlerin elektrokimyasal çalışmasında farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre uygulaması yapılmıştır.

3.1.2.5 GPC analiz çalışması

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin-Elmer Series 200 marka GPC cihazıyla gerçekleştirildi.

3.1.2.6 TGA/DTA

Termal analiz çalışmaları (TGA) ve diferansiyel termal analizler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Perkin Elmer Pyrisdiamond 6.0 model Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) cihazı ile yapılmıştır. Analizler 100 mL/dak. akış hızında gerçekleştirilmiştir. DTA ve TGA ölçümleri için 10 °C/dak. ısıtma hızı ile 1200 °C'ye kadar ısıtma sağlanmış ve alümina kroze kullanılmıştır.

3.1.2.7 Etüv

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Nüve marka FN 120 model etüv kullanılmıştır.

3.1.2.8 Isıtıcı manyetik karıştırıcı

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında bulunan VELP-SCIENTIFICA AREX markalı cihaz kullanıldı.

3.1.2.9 pH metre

pH ölçümleri Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan HANNA pH 211 microprocessor pH metre ile gerçekleştirildi.

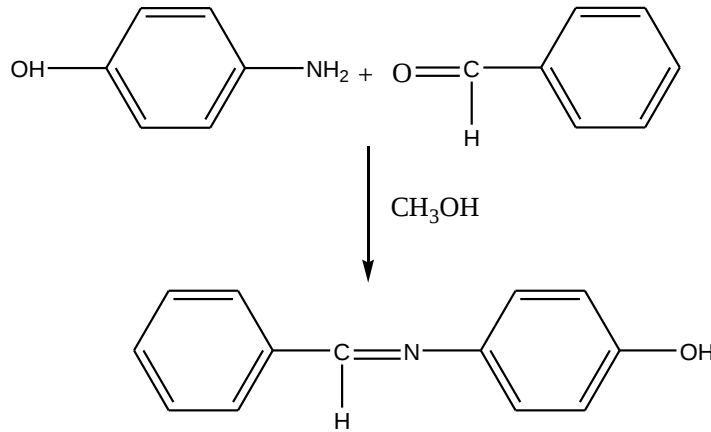
3.1.2.10 İnce Tabaka Kromatografisi

İTK için Merck TLC Aluminium Sheets 60 F 254 hazır plaklar kullanıldı.

3.2 Metot

3.2.1 4-aminofenolle benzaldehitin imininin indirgenmemiş halinin sentezi

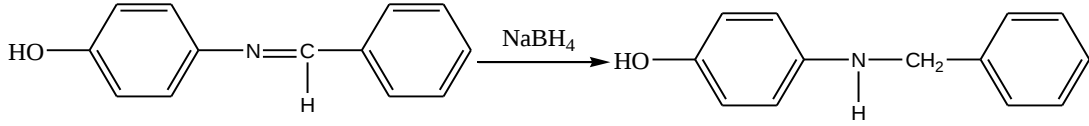
4-(benzilidenamino)fenolün hazırlanmasında, 25 mmol (2,725 g) 4-aminofenol ve 25 mmol (2,650 g) benzaldehit 50 mL metanol içerisinde 70 °C'de 2 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Çöken 4-(benzilidenamino)fenol filtre edildi. Metanol ile tekrar kristalize edildi. Bir vakumlu desikatör içinde kurutuldu (Kaya ve Çulhaoğlu, 2005).



Şekil 3.3. 4-(benzilidenamino)fenol (4-aminofenol ile benzaldehyitten oluşmuş imin yapısının indirgenmemiş hali)

3.2.2 4-aminofenolle benzaldehitin imininin indirgenmiş halinin sentezi

4-aminofenol ile benzaldehyitten oluşmuş imin yapısının indirgenmemiş halinden 0,04 mol (~ 8 gram) alındı. 100 mL metanolde çözünmesi sağlandı. Üzerine 0,01 mol (~ 0,38 gram) NaBH₄ konularak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon sonunda ürün süzülüp, yıkanıp kurutularak tartıldı. Saflığı TLC (ince tabaka kromatografisiyle) ve erime noktası tayini ile kontrol edildi.

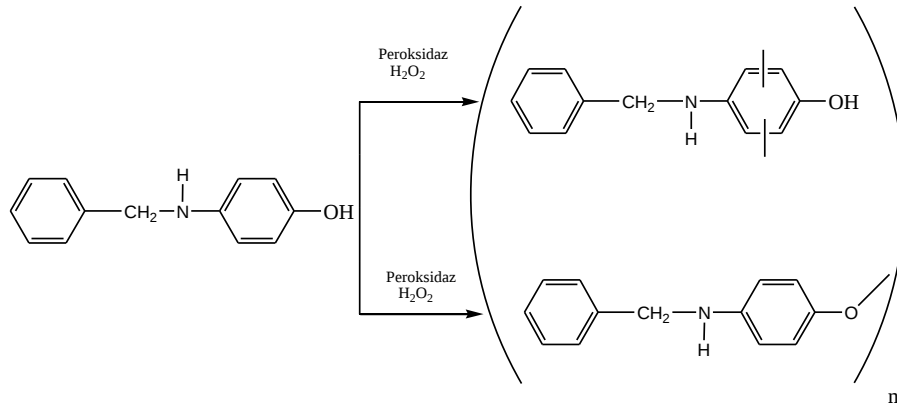


Şekil 3.4. 4-aminofenolle benzaldehitin imininin indirgenmiş hali
[4-(benzilamino)fenol]

3.2.3 4-(Benzilamino)fenol (4-BAP)'ın H_2O_2 ile enzimatik oksidatif polimerizasyonu

Reaksiyon ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde 100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonunda oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 0,05 gram 4-BAP (0.25 mmol) monomeri, reaksiyon ortamına konulup üzerine 10 mL etanol eklenerek çözüldü. Reaksiyon balonuna 0,001 gram Horseradish peroksidaz (HRP) enzimi ve 10 mL pH=3 fosfat tamponu eklendi. Reaksiyon balonu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulup oda sıcaklığında manyetik balık yardımıyla sürekli karıştırıldı. Reaksiyon ortamına her 15 dakikada bir 10 μ L H_2O_2 toplamda 7 kez (toplam 70 μ L) eklendi. Aynı koşullarda reaksiyona 24 saat devam edildikten sonra deney sonlandırıldı. Daha sonra santrifüjleme işlemi uygulandı. Süzgeç kağıdı yardımıyla saf suyla yıkanarak enzim, etanol ile yıkanarak da reaksiyona girmemiş monomerler uzaklaştırıldı. Böylece saf polimer elde edildi.

Aynı metodla oksitleyici olarak H_2O_2 kullanarak monomerin farklı çözücülerle (metanol, etanol ve 1,4 Dioksan) ve farklı pH tamponlarında (pH=3, 4, 5, 6, 7 ve 8) optimum reaksiyon şartları tespit edildi.



Şekil 3.5. 4-BAP'in EOP reaksiyonunun önerilen yapısı

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 P(4-BAP)'ın Yapı ve Özellikleri

P(4-BAP)'ın sentezi, oksidant olarak H_2O_2 , katalizör olarak HRP enzimi kullanılarak farklı pH'lardaki fosfat tamponunda (3, 4, 5, 6, 7, 8) ve farklı çözücülerde (metanol, 1,4-dioksan, etanol) gerçekleştirildi. P(4-BAP) için pH=3 fosfat tamponu/etanol çözücü karışımında 24 saatte % 63 verimle ve $M_w=5800$ g/mol molekül ağırlığında koyu kahverengi renkli polimeri elde edildi. Bu koşullar polimerin sentezlendiği optimum şartlar olarak belirlendi. Polimerin tüm karakterizasyon işlemlerinde bu ortamda sentezlenen ürün kullanıldı.

Çizelge 4.1. P(4-BAP)'ın metanol çözücüsündeki EOP şartları ve ürünler

Monomer 4-(BAP)	HRP Enzimi	Çözücü	pH Fosfat tamponu	H_2O_2	t (saat)	T(°C)	Ürün Rengi	Yüzde verim
0,05g	1 mg	Metanol (10mL)	pH=3 (10 mL)	70 μ L	24	25	Koyu kahverengi	21
0,05g	1 mg	Metanol (10mL)	pH=4 (10 mL)	70 μ L	24	25	Kahverengi	58
0,05g	1 mg	Metanol (10mL)	pH=5 (10 mL)	70 μ L	24	25	Kahverengi	53
0,05g	1 mg	Metanol (10mL)	pH=6 (10 mL)	70 μ L	24	25	Koyu kahverengi	44
0,05g	1 mg	Metanol (10mL)	pH=7 (10 mL)	70 μ L	24	25	Siyah	48
0,05g	1 mg	Metanol (10mL)	pH=8 (10 mL)	70 μ L	24	25	Siyah	21

Çizelge 4.2. P(4-BAP)'ın metanol çözücüsündeki GPC sonuçları

	RT	Mw	Mn	PDI
pH=3	10,667	800	500	1,70
pH=4	12,917	300	300	1,06
pH=5	12,200	300	200	1,25
pH=6	12,433	200	200	1,07
pH=7	12,933	300	200	1,24
pH=8	11,100	900	400	2,17

Çizelge 4.3. P(4-BAP)'ın etanol çözücüsündeki EOP şartları ve ürünler

Monomer 4-(BAP)	HRP Enzimi	Çözücü	pH Fosfat tamponu	H ₂ O ₂	t (saat)	T(°C)	Ürün Rengi	Yüzde verim
0,05g	1 mg	Etanol (10mL)	pH=3 (10 mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	63
0,05g	1 mg	Etanol (10mL)	pH=4 (10 mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	58
0,05g	1 mg	Etanol (10mL)	pH=5 (10 mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	54
0,05g	1 mg	Etanol (10mL)	pH=6 (10 mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	54
0,05g	1 mg	Etanol (10mL)	pH=7 (10 mL)	70 µL	24	25	Kahverengi	60
0,05g	1 mg	Etanol (10mL)	pH=8 (10 mL)	70 µL	24	25	Kahverengi	57

Çizelge 4.4. P(4-BAP)'ın etanol çözücüsündeki GPC sonuçları

	RT	Mw	Mn	PDI
pH=3	10,217	5800	5100	1,14
pH=4	10,300	4800	4300	1,11
pH=5	10,317	4800	4200	1,12
pH=6	10,950	1300	1100	1,11
pH=7	11,100	1000	800	1,35
pH=8	11,300	700	500	1,48

Çizelge 4.5. P(4-BAP)'ın 1,4 dioksan çözücüsündeki EOP şartları ve ürünler

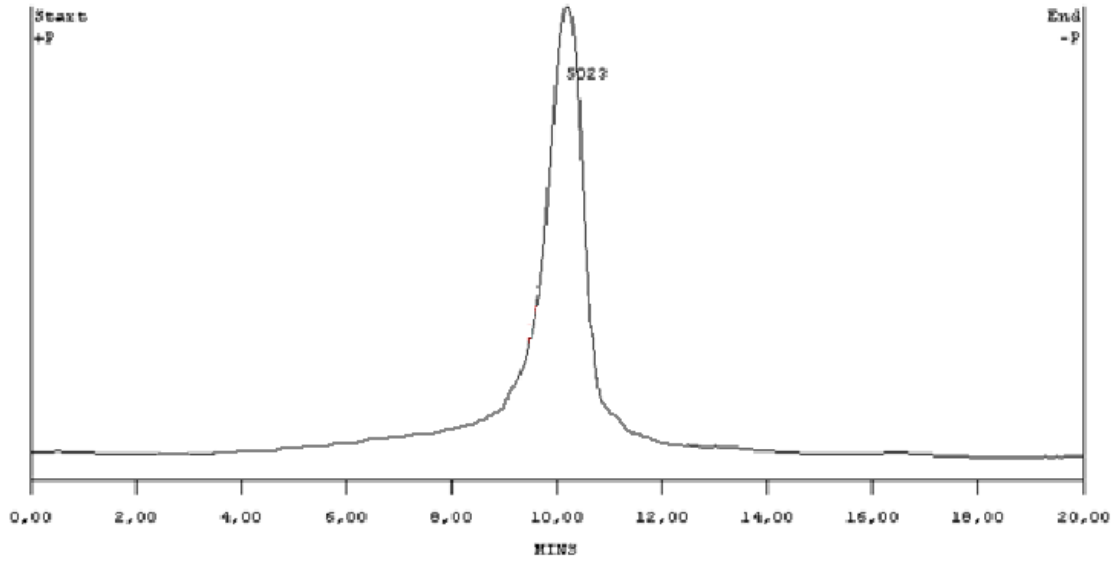
Monomer 4-(BAP)	HRP Enzimi	Çözücü	pH Fosfat tamponu	H ₂ O ₂	t (saat)	T(°C)	Ürün Rengi	Yüzde verim
0,05 g	1 mg	1,4 dioksan (10 mL)	pH=3 (10mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	11
0,05 g	1 mg	1,4 dioksan (10 mL)	pH=4 (10mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	32
0,05 g	1 mg	1,4 dioksan (10 mL)	pH=5 (10mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	21
0,05 g	1 mg	1,4 dioksan (10 mL)	pH=6 (10mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	29
0,05 g	1 mg	1,4 dioksan (10 mL)	pH=7 (10mL)	70 µL	24	25	Koyu kahverengi	38
0,05 g	1 mg	1,4 dioksan (10 mL)	pH=8 (10mL)	70 µL	24	25	Açık kahverengi	22

Çizelge 4.6. P(4-BAP)'ın 1,4 Dioksan çözücüsündeki GPC sonuçları

	RT	M _w	M _n	PDI
pH=3	10,680	800	500	1,59
pH=4	10,720	800	500	1,58
pH=5	10,835	900	600	1,44
pH=6	10,967	1100	600	1,74
pH=7	10,983	1000	500	1,98
pH=8	11,228	700	400	1,80

4.1.1 P(4-BAP)'ın molekül ağırlığı çalışması

P(4-BAP)'ın GPC cihazı ile gerçekleştirilen molekül ağırlığı çalışması sonucu, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w): 5800 g/mol, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n): 5100g/mol, polidispersitesi (PDI): 1,14 olarak bulunmuştur (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. P(4-BAP)'ın GPC görüntüsü

4.1.2 4-BAP ve P(4-BAP)'ın çözünürlük özellikleri

4-BAP, metanol, DMF, DMSO, THF, 1,4-dioksan, aseton, kloroform, etanolde tamamen çözünürken suda çözünmemektedir. P(4-BAP), DMF, DMSO içerisinde tamamen çözünmekte, metanol, 1,4 dioksan, aseton, kloroform, etanol ve suda çözünmemektedir. THF'de ise kısmen çözünmektedir.

Çizelge 4.7. 4-BAP ve P(4-BAP)'ın çözünürlük özellikleri

	DMF	THF	DMSO	Metanol	1,4dioksan	Aseton	Kloroform	Etanol	Su
4-BAP	++	++	++	++	++	++	++	++	--
P(4-BAP)	++	+	++	--	--	--	--	--	--

4.1.3 P(4-BAP)'ın asit ve baz çözeltilerinde çözünürlük özellikleri

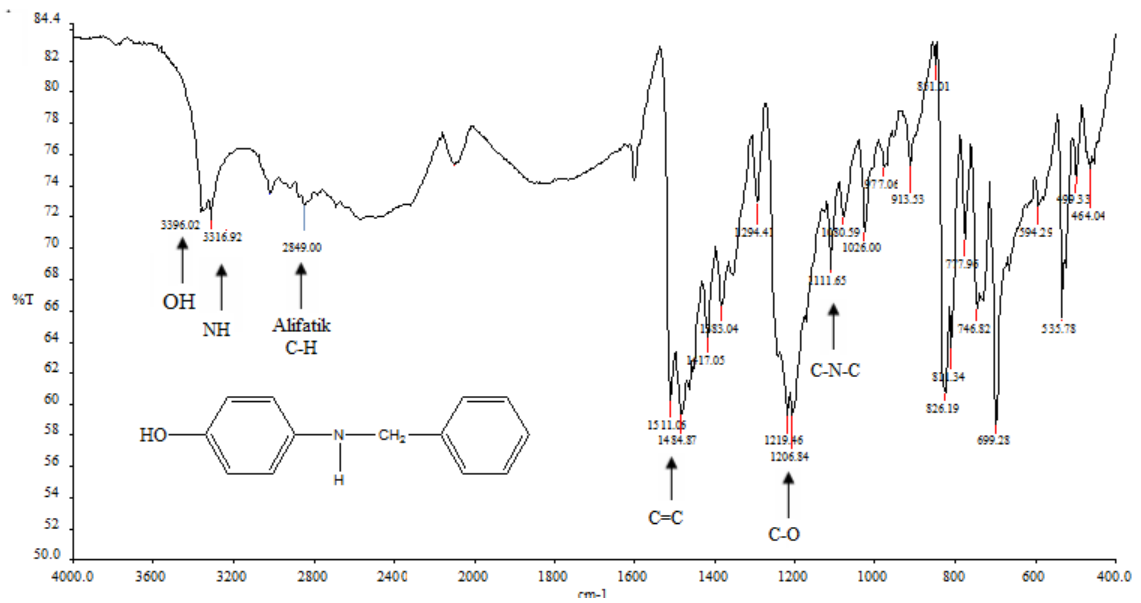
P(4-BAP) %10'luk KOH, derişik (% 97) H₂SO₄ çözeltilerinde tamamen çözünürken %10'luk H₂SO₄ çözeltisinde çözünmemektedir. P(4-BAP)'ın KOH çözeltisinde çözünmesi, -OH gruplarının polimerik yapıda korunduğunu gösterir.

Çizelge 4.8. P(4-BAP)'ın asit ve baz çözeltilerindeki çözünürlük özellikleri

P(4-BAP) + %10'luk KOH	P(4-BAP) + Derişik H ₂ SO ₄	P(4-BAP) + %10'luk H ₂ SO ₄
++	++	--

4.1.4 4-BAP ve P(4-BAP)'ın FT-IR spektrumları

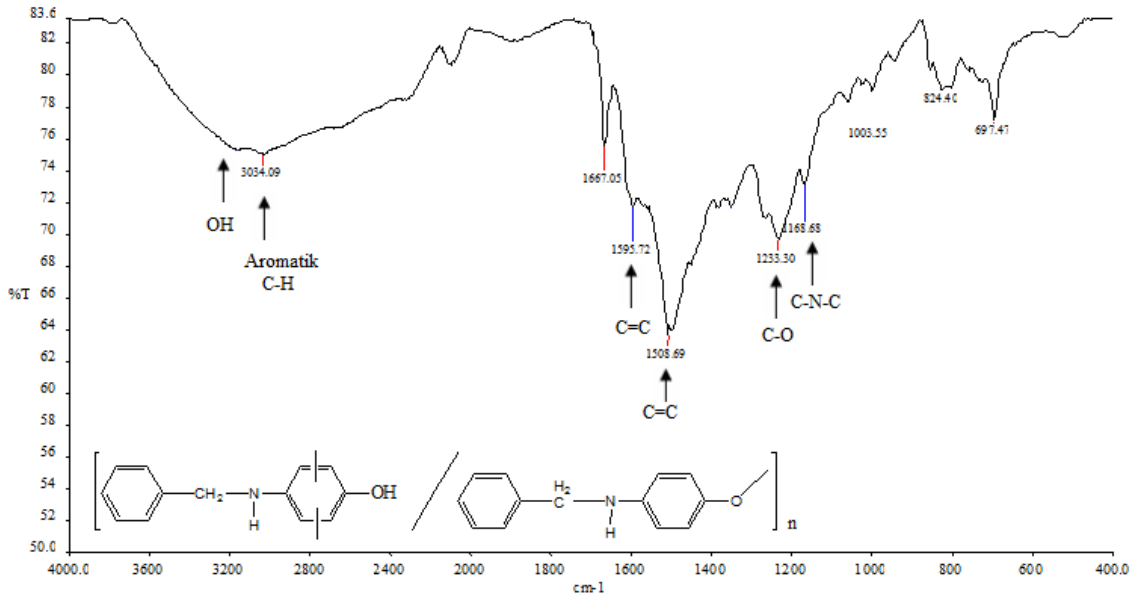
4-BAP'ın FT-IR spektrumunda, 3396 cm^{-1} 'de ki pik yapıdaki hidroksil gruplarının korunduğunu göstermektedir. Hidroksil grubunun piki ile -NH pikinde çakışma mevcuttur ve bu durum $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile uyumludur. 3316 cm^{-1} 'de ki pik -NH gerilmesi aittir. 2849 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesinin varlığını kanıtlar. 1511 ve 1484 cm^{-1} benzen halkasının -C=C- piklerine aittir. 1219 cm^{-1} 'de ki pik fenollerde -C-O- gerilmesini kanıtlamaktadır. 1111 cm^{-1} C-N-C alifatik gerilmesini, 1080 cm^{-1} aromatik C-H düzlem içi eğilmesini (monosubstitüe benzen için), 1026 cm^{-1} aromatik C-H düzlem içi eğilmesini (p-disubstitüe benzen için), 826 ve 811 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilmesini (p-disubstitüe benzen için), 699 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilmesini (monosubstitüe benzen için) göstermektedir.



Şekil 4.2. 4-BAP'ın FT-IR spektrumu

P(4-BAP)'ın FT-IR spektrumunda, 3400 'lerde bulunan yayvan pik yapıdaki hidroksil gruplarının korunduğunu göstermektedir. 3034 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H'nin varlığını kanıtlar. 1595 , 1508 cm^{-1} benzen halkasına ait -C=C- pikleri, 1233 cm^{-1} 'de ki pik fenollerde -C-O- gerilmesini kanıtlamaktadır. 1168 cm^{-1} C-N-C alifatik gerilmesini, 1003 cm^{-1} aromatik C-H düzlem içi eğilmesini (monosubstitüe benzen için), 824 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilmesini (p-disubstitüe benzen için), 697 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilmesini (monosubstitüe benzen için) göstermektedir. Ayrıca, polimere

ait piklerin monomere göre daha yayvan olması polimerleşmenin olduğunu desteklemektedir (Erdik, 1993).



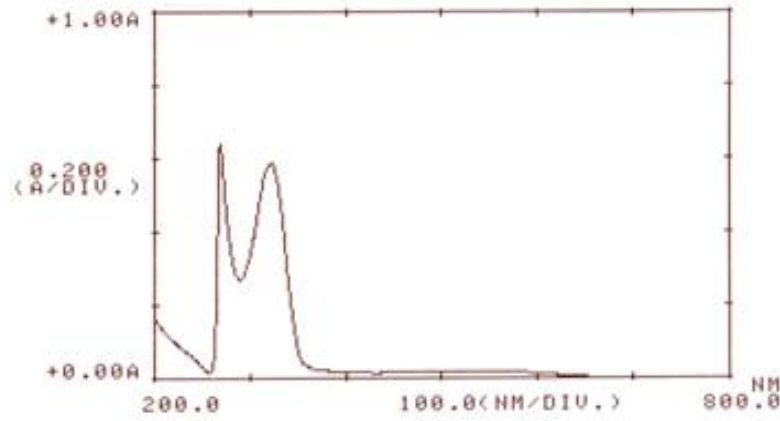
Şekil 4.3. P(4-BAP)'ın FT-IR spektrumu

4.1.5 4-BAP ve P(4-BAP)'ın UV-Vis spektrumları

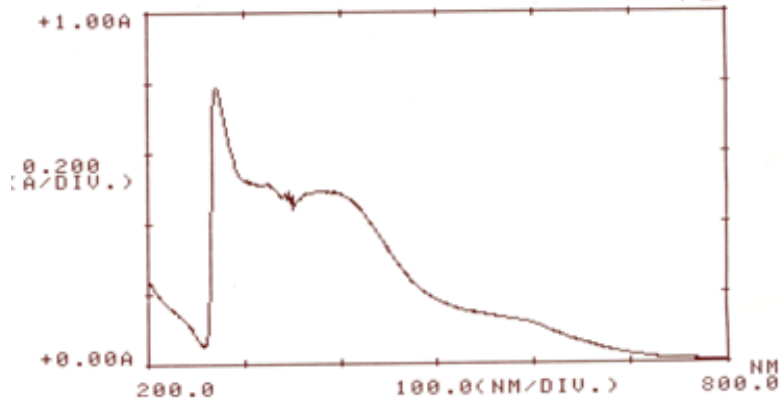
4-BAP ve P(4-BAP)'ın UV-Vis spektrum çalışması yapılırken örnek N,N dimetilformamid içinde çözülerek incelenmiştir. 4-BAP'ın UV-Vis spektrumunda 269 ve 329 nm'de iki band gözlenmektedir. 269 nm'deki band -C-N- ve -C-OH kromofor gruplarındaki $n \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişleri, 329 nm'deki band -C=C- kromofor gruplarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçiştir (Şekil 4.4.).

4-BAP'ın H_2O_2 ile reaksiyonu sonucu elde edilen P(4-BAP)'ın UV-Vis spektrumunda 273, 386 nm'de iki band gözlenmektedir. 273 nm'deki band -C-N- ve -C-OH kromofor gruplarındaki $n \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişleri, 386 nm'deki band -C=C- kromofor gruplarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi olarak yorumlanabilir. Ayrıca 600 nm civarında gözlemlenen omuz şeklindeki band ise polimerizasyon sonucu oluşan polimerik yapıdaki $\pi \rightarrow \pi^*$ konjugasyonundan kaynaklanabilir (Şekil 4.5.). Monomer ve polimerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması ürünlerde konjugasyonun arttığı hakkında açıkça bilgiler vermektedir.

4-BAP'ın UV-Vis spektrumu ile P(4-BAP)'ın UV-Vis spektrumlarındaki absorbans değerlerinin yakın olması, bu maddelerin yapı benzerliğini göstermektedir. Ancak polimerde rezonans etkinin fazla olması nedeni ile pik yayvanlaşmaktadır. Ayrıca polimerin aromatik zincirinin ışının etkisi ile biradikal rezonans formuna geçmesi ve π elektronlarının zincir sistemi boyunca kayması, sistemin daha fazla rezonans formları oluşturmasının nedenini küçük değerli aktivasyon enerjisi ile uyarılmasına da bağlamak mümkündür. Bu sebepten dolayı P(4-BAP)'ın oligomerleri siyaha yakın bir kahverengidir (Erdik, 1993).



Şekil 4.4. 4-BAP'ın UV-Vis spektrumu

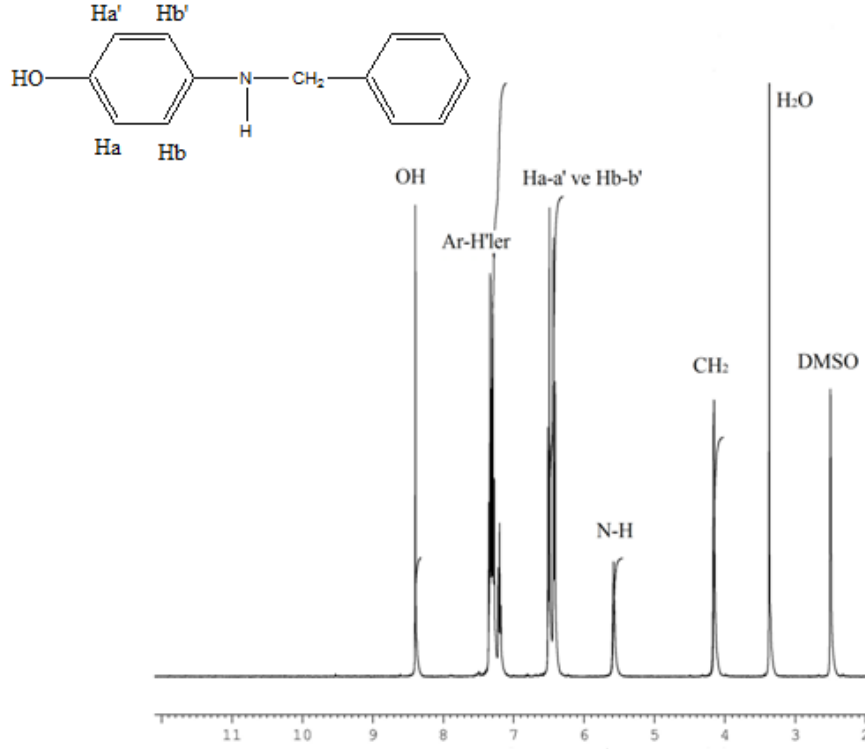


Şekil 4.5. P(4-BAP)'ın UV-Vis spektrumu

4.1.6 4-BAP ve P(4-BAP)'ın ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

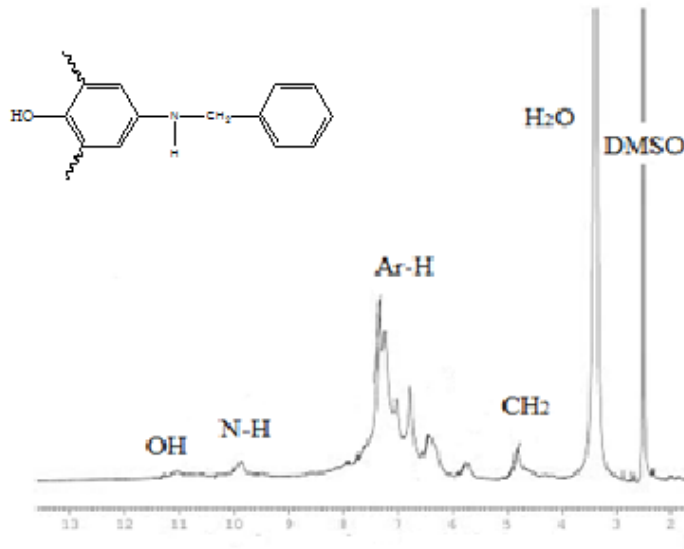
4-BAP'ın ^1H -NMR spektrumu şekilde görüldüğü gibi aromatik halkaya bağlı OH protonu 8.39 ppm'de singlet, 6.51 ve 6.49 ppm aralığında sırasıyla $\text{H}_a' = \text{H}_a$ protonları

dublet, $H_b' = H_b$ protonları 6.43 ve 6.41 ppm de dublet olarak gözlemlendi. Aromatik halkaya bağlı CH_2 protonu 4.16 ppm'de singlet, N-H protonu 5.58 ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir. Ar-H'lar 7.35 ve 7.18 ppm aralığında gözlemlenmiştir. 3,37 ppm'deki pik H_2O 'a, 2.50 ppm'deki pik çözücüye (DMSO) aittir (Gottlieb vd., 1997; Erdik, 1993).



Şekil 4.6. 4-BAP'ın 1H -NMR spektrumu

Poli(4-BAP)'ın 1H -NMR spektrumu incelendiğinde şekildeki gibi aromatik halkaya bağlı OH protonu 11.08 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. 3,40 ppm'deki pik H_2O 'ya 2.51 ppm'deki pik çözücü (DMSO) pikine aittir. Aromatik halkaya bağlı CH_2 protonu 4.83 ppm'de singlet, N-H protonu 9.56 ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca aromatik halka protonlarına ait pikler poli(4-BAP)'ın 1H -NMR spektrumunda 6.50 ve 8.50 ppm arasında multipl olarak gözlenmiştir. Poli(4-BAP)'ın 1H -NMR spektrumunun yayvan olması literatürlerde polimerleşmeye atfedilmektedir. Monomer ve EOP ürününün 1H -NMR'ı karşılaştırıldığında polimerleşmenin oksijen atomu protonu üzerinden ve aromatik halka üzerinden olabileceğini düşündürmektedir (Gottlieb vd., 1997; Erdik, 1993).



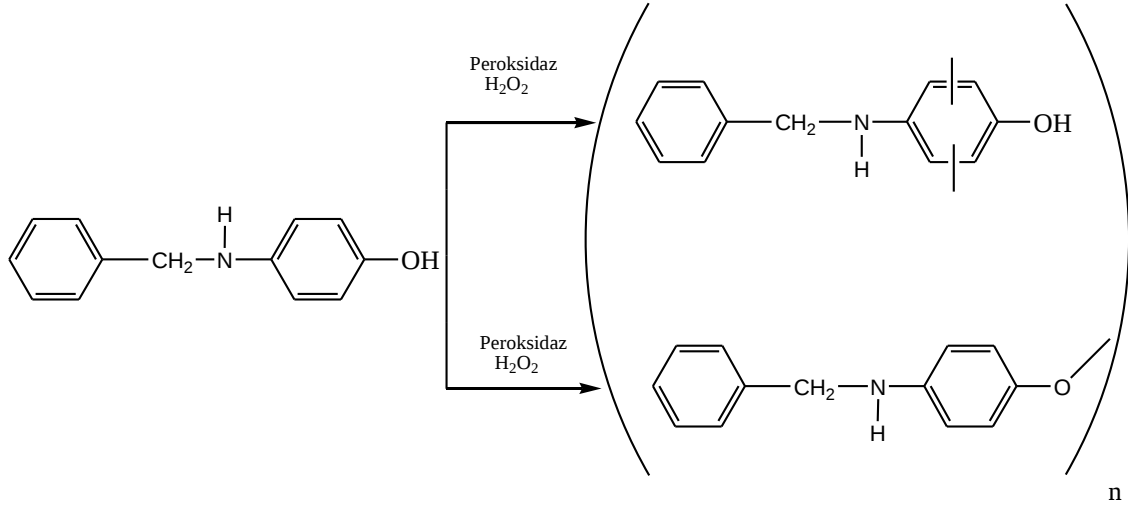
Şekil 4.7. P(4-BAP)'ın ¹H-NMR spektrumu

4-BAP'ın ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 4.8)'de görüldüğü gibi 48.03, 114.03, 116.03, 126.92, 127.71, 128.62, 141.22, 142.02, 148.74 ppm'de 13 karbon atomuna ait pik gözlenmiştir.



Şekil 4.8. 4-BAP'ın ¹³C-NMR spektrumu

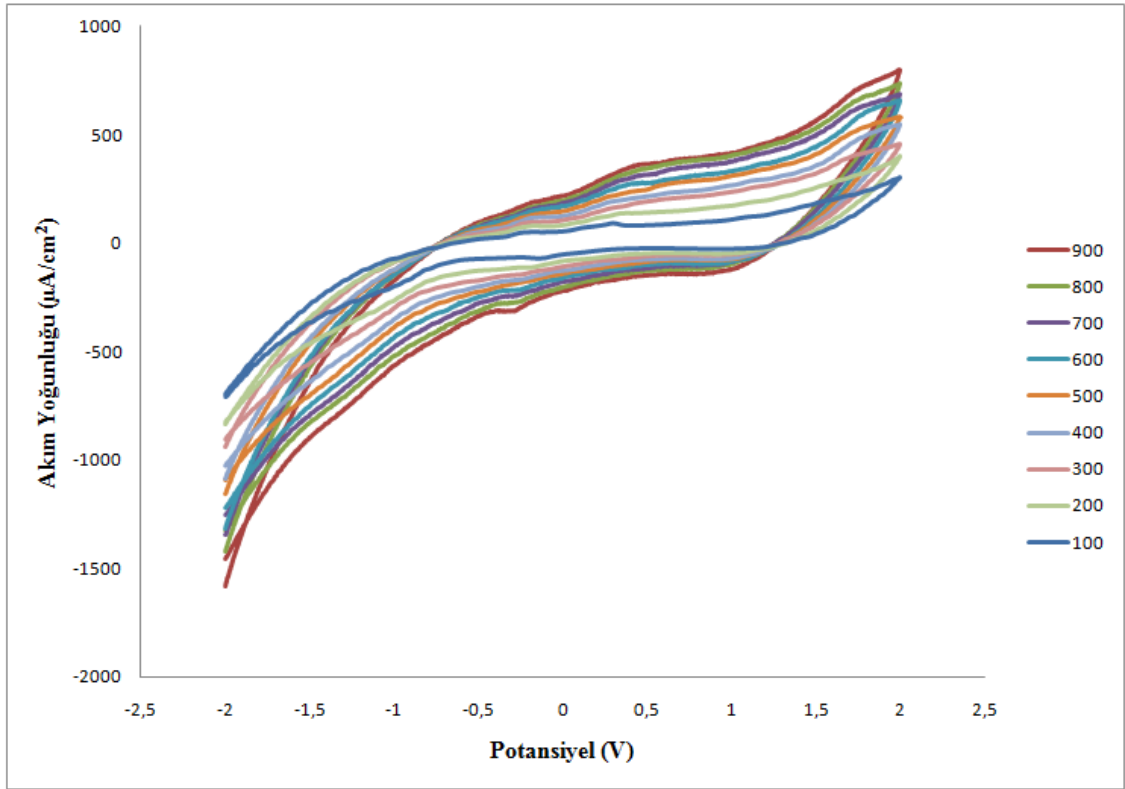
UV-Vis, FT-IR ve ^1H -NMR, ^{13}C -NMR analizleri, EOP reaksiyonu sonucu oluşan ürünün yapısını aşağıdaki gibi teklif edilebileceğini göstermektedir (Şekil 4.9.).



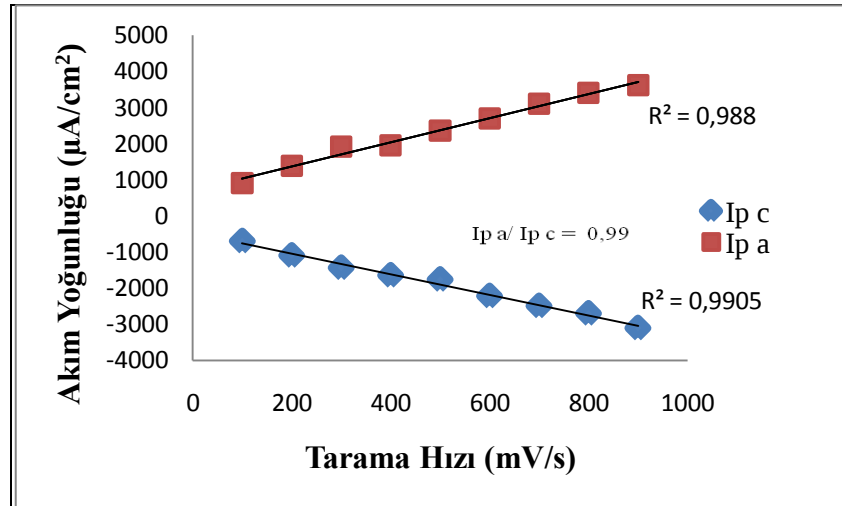
Şekil 4.9. 4-BAP'in EOP reaksiyonunun önerilen yapısı

4.1.7 P(4-BAP)'ın tarama hızı çalışması

Elektropolimerizasyon çalışması dönüşümlü voltametre ile üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak Pt levha, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ tel kullanıldı. Pt levhanın üzerine 0,1M THF çözücü içerisinde çözünen polimerden damlatılarak çözücü buharlaştırıldı ve levha kaplandı. Kuartz küvetin içine 0,1M DCM çözücü ve 0,1M destek elektrolit Tetra-n-bütillamonyumtetrafloroborat (TBATFB) ilave edildi. pH=3 tamponu etanol çözücüsünde optimum şartlarda ki elde etmiş olduğumuz P(4-BAP) aynı akımla -2.0 V, +2.0 V aralığında polimerin CV'si alındı. P(4-BAP)'ın elektrokimyasal çalışmasında 100–900 mV/s farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre uygulaması yapılmıştır. Bu çalışmada, anodik pik -0,30 V ve katodik pik ise 0,42 V değerlerinde gözlemlendi. P(4-BAP)'ın anodik ve katodik linear değerleri polimerin elektroaktivitesini göstermektedir.



Şekil 4.10. P(4-BAP)'ın farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri

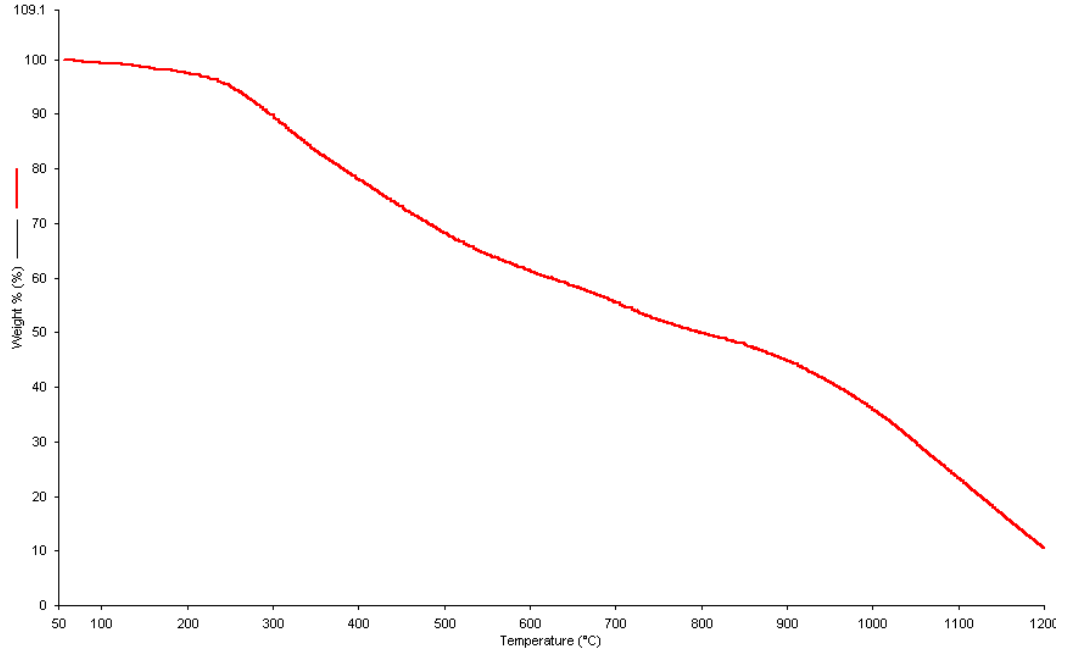


Şekil 4.11. P(4-BAP)'ın farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması

4.1.8. P(4-BAP)'ın termogravimetrik analiz eğrileri

P(4-BAP)' ın TGA eğrisinde (Şekil.4.12) görüleceği gibi, P(4-BAP)'ın $T_{5\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 247°C 'de, $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 852°C olarak gözlemlenmiştir. Yapının

1200°C de ise %10'u kalmıştır. Bu sonuçlar P(4-BAP)'ın termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olduğunu gösterir.



Şekil 4.12. P(4-BAP)'ın termogravimetrik analiz eğrileri

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

4-BAP'ın asidik ve bazik ortamda pH=3-8 aralığında enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonu şartları incelendi. P(4-BAP)'ın pH=3 fosfat tamponu ve etanol çözücüsünde en yüksek verim ile optimum şartları elde edildi. 4-BAP'ın FT-IR, UV-Vis, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileriyle karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen P(4-BAP)'ın karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR, ^1H NMR, TGA, GPC analiz teknikleri ve tarama hızı çalışması yoluyla gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. 4-BAP asidik ortamda (pH=3,4,5,6) H_2O_2 oksitleyicisi ile enzimatik oksidatif polimerizasyon vermektedir.
2. 4-BAP nötr ortamda (pH=7) H_2O_2 oksitleyicisi ile enzimatik oksidatif polimerizasyon vermektedir.
3. 4-BAP monomerinin rengi kremidir. Enzimatik oksidatif polimerizasyon sonucunda oluşan P(4-BAP) polimerinin rengi ise koyu kahverengidir.
4. Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda farklı pH tamponları (3, 4, 5, 6, 7 ve 8) ve çözücü türleri (etanol, metanol, 1,4 Dioksan) gibi parametrelerin değiştirilmesi sonucunda asidik ortamda pH=3 fosfat tamponu, etanol çözücüsünde reaksiyonun optimum şartları belirlenmiştir. Optimum reaksiyon şartları oksitleyici olarak H_2O_2 varlığında, 25°C 'de ve 24 saat olarak belirlenmiştir.
5. Optimum şartlarda H_2O_2 oksitleyicisi kullanarak % 63 verimle elde edilen P(4-BAP)' in değerleri $M_w=5800$, $M_n=5100$, $\text{PDI}=1,14$ olarak bulundu.

5.2 Öneriler

Enzimatik oksidatif polimerizasyon son yıllarda çok sık tercih edilen polimerizasyon yöntemleri arasında yer almaktadır.

Başlıca nedenleri;

- Polimerleştirme esnasında kullanılan enzimin yüksek sıcaklık ihtiyacını ortadan kaldırması,
- Reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi,
- Çözelti ortamında radikalik ürün bırakmaması,
- İnsan sağlığına olumsuz etkilerinin az olması,
- Çevre için dost bir reaksiyon olması,
- Çözünür polimerin elde edilmesi,
- Molekül ağırlığı kontrolünün mümkün olmasıdır.

Bu çalışma kapsamında, yeni tip fenoksi imin türevi olan monomerin çevreyle dost olan enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar diğer fenoksi imin türevlerinin de bu metodla polimerizasyon reaksiyonunun incelenebileceğini göstermiştir. Elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi gerekmektedir. Aynı zamanda oligofenol ve türevleri yapısında fenolik hidroksil grubu içeren oligomerler olduklarından, konjuge π bağlarına sahiptirler. Fenol türevlerinin polimerleri birbirleriyle konjuge bağlarla bağlandıklarından π elektronlarının zincir bağ kayması sonucu iç enerjileri düşer ve yüksek kararlılık kazanırlar. Bu nedenle oligofenoller, paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı inhibitör ve ısıl stabilizatörlerin hazırlamasında, grafit materyaller, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin sentezinde, yapıştırıcı olarak, fotorezist ve antistatik materyal olarak kullanılabilirler. Bundan dolayı elde edilen ürünlerin cis-trans izomerizasyon deneylerinin yapılmasıyla bu polimerlerin optik veri depolama malzemesi olarak kullanımına dair bilgiler verecektir. Ayrıca, enzimatik oksidatif polikondenzasyon

metoduyla hidrojen peroksit varlığında en temiz ve saf yapıli oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Dolayısıyla bu deneylerin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Akkara, J.A., Ayyagari, M.S.R. and Bruno, F.F., “Enzymatic synthesis and modification of polymers in nonaqueous solvents”, *Tibtech* 17, 67-72, 1999.

Altıkatoğlu, M., Başaran, Y., Arıöz, C. and Kuzu, H., “Thermal stabilization of horseradish peroxidase by covalent conjugation with dextran”, *Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma* 27, 216-225, 2009.

Azevedo, A.M., Martins, V.C., Prazeres, D.M.F., Vojinoviæ, V., Cabral, J.M.S. and Fonseca, L.P., “Horseradish peroxidase: A valuable tool in biotechnology”, *Biotechnology Annual Review* 9, 199–247, 2003.

Basan, S., Polimer Kimyası, *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas, 2001.

Bayramoğlu, G. and Arica, M.Y., “Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads”, *Journal of Hazardous Materials* 156, 148-155, 2008.

Bilici, A., Kaya, İ., Yıldırım, M. and Doğan, F., “Enzymatic polymerization of hydroxy-functionalized carbazole monomer”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 64, 89-95, 2010.

Demir, H.Ö., “Ketimine substituted polyphenol: Synthesis, characterization and investigation of its thermal and electrochemical properties”, *Journal of Applied Polymer Science* 127(6), 5037–5044, 2013a.

Demir, H.Ö., Ağirgötüren, T., Meral, K., Özaytekin, İ., Aygan A., Küçüktürkmen, Ç. and Özhallaç M., “Synthesis of a novel m-substituted poly(phenoxy-imine) and investigation of its fluorescence and some properties”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 50(7), 709–719, 2013b.

Eker, B., Zagoravski, D., Zhu, G., Linhardt, R.J. and Dordick, J.S., “Enzymatic polymerization of phenols in room-temperature ionic liquids”, ***Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*** 59, 177-184, 2009.

Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, ***Gazi Büro Kitabevi***, Ankara, 1993.

Geçkil, H., Biyokimya I, ***İnönü Üniversitesi***, Malatya, 2012.

Gottlieb, H.E., Kotlyar, V. and Nudelman A., “NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities”, ***J. Org. Chem.*** 62, 7512-7515, 1997.

Güneş, N., Tanrıverdi, M. ve Polat, Ü., Temel Veteriner Biyokimya, Editör: Meltem Tanrıverdi, ***T.C. Anadolu Üniversitesi*** Yayını No: 2344, Açıköğretim Fakültesi Yayını No: 1341, Eskişehir, 2013.

Hollmann, F. and Arends, I.W.C.E., “Enzyme initiated radical polymerizations”. ***Polymers*** 4, 759-793, 2012.

Ikedo, R., Uyama, H. and Kobayashi, S., “Novel synthetic pathway to a poly(phenyleneoxide), laccase catalyzed oxidative polymerization of syringic acid”, ***Macromolecules*** 29, 3053-3054, 1996.

Kadokawa, J. and Kobayashi, S., “Polymer synthesis by enzymatic catalysis”, ***Current Opinion in Chemical Biology*** 14, 145–153, 2010.

Kawakita, H., “Metal recovery using polyphenol prepared by enzymatic reactions of horseradish peroxidase”, ***Science and Technology*** 2(1), 25-29, 2012.

Kaya, İ. and Çulhaoğlu, S., “The oxidative polycondensation of benzylidene-4’-hydroxyaniline using air O₂, NaOCl and H₂O₂: Synthesis and characterization”, ***Journal of Polymer Research*** 12, 113-119, 2005.

Keha, E.E. ve Küfrevioğlu, Ö., Biyokimya, ***Aktif Yayınevi***, Ankara, 2010.

Khosravia, A., Vossough, M., Shahrokhian, S. and Alemzadeh, I., "HRP-dendron nanoparticles: The efficient biocatalyst for enzymatic polymerization of poly(2,5-dimethoxyaniline)", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 90, 139–143, 2013.

Kobayashi, S., Shoda, S. and Uyama, H., "Enzymatic polymerization and oligomerization", *Advances in Polymer Science* 121, 1-30, 1995.

Kobayashi, S., Uyama, H., Ushiwata, T., Uchiyama, T., Sugihara, J. and Kurioka, H., "Enzymatic oxidative polymerization of bisphenol-A to a new class of soluble polyphenol", *Macromol. Chem. Phys.* 199, 777-782, 1998.

Kobayashi, S., Uyama, H., Tonami, H., Oguchi, T., Higashimura, H., Ikeda, R. and Kubota, M., "Regio- and chemo-selective polymerization of phenols catalyzed by oxidoreductase enzyme and its model complexes", *Macromol. Symp.* 175, 1–10, 2001.

Kobayashi, S. and Makino, A., "Enzymatic polymer synthesis: an opportunity for green polymer chemistry", *Chem. Rev.* 109, 5288–5353, 2009.

Krikstolaityte, V., Kuliesius, J., Ramanaviciene, A., Mikoliunaite, L., Kausaite-Minkstiniene, A., Oztekin, Y. and Ramanavicius, A., "Enzymatic polymerization of polythiophene by immobilized glucose oxidase", *Polymer* 55, 1613-1620, 2014.

Miletic', N., Nastasovic', A. and Loos, K., "Immobilization of biocatalysts for enzymatic polymerizations: Possibilities, advantages, applications", *Bioresource Technology* 115, 126–135, 2012.

Matsumura, S., "Enzyme-catalyzed synthesis and chemical recycling of polyesters", *Macromol. Biosci.* 2, 105-126, 2002.

Nabid, M.R. and Entezami, A.A., "Synthesis of water-soluble and conducting poly(2-ethylaniline) by using horseradish peroxidase", *Iranian Polymer Journal* 12(5), 401–406, 2003.

Nabid, M.R. and Entezami, A.A., “A novel method for synthesis of water-soluble polypyrrole with horseradish peroxidase enzyme”, *Journal of Applied Polymer Science* 94, 254–258, 2004.

Oguchi, T., Tawaki, S., Uyama, H. and Kobayashi, S., “Soluble polyphenol”, *Macromol. Rapid Commun.* 20, 401-403, 1999.

Reihmann, M.H. and Ritter, H., “Enzymatically catalyzed synthesis of photocrosslinkable oligophenols”, *Macromol. Chem. Phys.* 201, 1593–1597, 2000.

Robert, J.P., Uyama, H., Kobayashi, S., Jordan, R. and Nuyken, O., “First diazosulfonate homopolymer by enzymatic polymerization”, *Macromol. Rapid Commun.* 24, 185-189, 2003.

Saçak, M., Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2010.

Tanaka, T., Takahashi, M., Hagina, H., Nudejima, S., Usui, H., Fujii, T. and Taniguchi, M., “Enzymatic oxidative polymerization of methoxyphenols”, *Chemical Engineering Science* 65, 569-573, 2010.

Turaç, E. and Şahmetlioğlu, E., “Oxidative polymerization of 4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish peroxidase”, *Synthetic Metals* 160, 169–172, 2010.

Tonami, H., Uyama, H., Kobayashi, S. and Kubota, M., “Peroxidase-catalyzed oxidative polymerization of m-substituted phenol derivatives”, *Macromol. Chem. Phys.* 200, 2365–2371, 1999.

Uyama, H. and Kobayashi, S., “Enzyme-catalyzed polymerization to functional polymers”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.* 19–20, 117–127, 2002.

Veitch, N.C., “Horseradish peroxidase: A modern view of a classic enzyme”, *Phytochemistry* 65, 249–259, 2004.

Zhang, L., Zhao, W., Mab, Z., Nie, G. and Cui, Y., “Enzymatic polimerization of phenol catalyzed by horseradish peroksidase in aquas micelle system”, ***European Polymer Journal*** 48, 580-585, 2012.

Zhang, L., Zhaob, W., Chena, H. and Cuia, Y., “Enzymatic synthesis of phenol polymer and its functionalization”, ***Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*** 87, 30–36, 2013.

ÖZ GEÇMİŞ

Pınar YILDIRIM 13.08.1987 tarihinde Samsun’da doğdu. İlköğretim 7. sınıfa kadar Konya, 7., 8. sınıfları ve lise öğretimini Eskişehir’de tamamladı. 2004 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Haziran 2008’de mezun oldu. 2009 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Fen ve Matematik alanları Eğitimi Anabilim Dalı Kimya Öğretmenliği Programı Tezsiz Yüksek Lisans’ta mezun oldu. 2010 yılı Aralık ayında Niğde ili Çamardı ilçesi 75. Yıl Şehit Üsteğmen Murat Erdem Çok Programlı Lisesine Kimya Öğretmeni olarak atandı ve halen çalışmaktadır. 2012 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitime başladı.