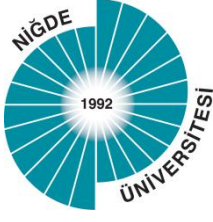


İ. İŞÇİ, 2013



T.C.
Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ AZOMETİN FENOL TÜREVİ MONOMERLERİN HORSERADİŞH
PEROKSİDAZ ENZİMİ İLE OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

İRFAN İŞÇİ

Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2013

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

YENİ AZOMETİN FENOL TÜREVİ MONOMERLERİN HORSERADİSH
PEROKSİDAZ ENZİMİ İLE OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

İRFAN İŞÇİ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ

Ağustos 2013

İrfan İŞÇİ tarafından **Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ** danışmanlığında hazırlanan “**Yeni Azometin Fenol Türevi Monomerlerin Horseradish Peroksidaz Enzimi ile Oksidatif Polimerizasyonu**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

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

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hacı Ökkeş DEMİR (Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ (Danışman) (Niğde Üniversitesi)

ONAY:

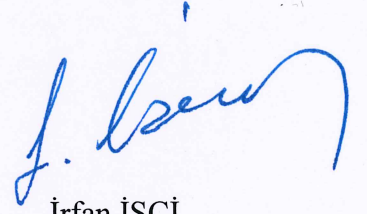
Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/..../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/..../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../2013

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
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.



İrfan İŞÇİ

ÖZET

YENİ AZOMETİN FENOL TÜREVİ MONOMERLERİN HORSERADİŞH PEROKSİDAZ ENZİMİ İLE OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

İŞÇİ, İrfan
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman :Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ

Ağustos 2013, 81 sayfa

Bu çalışmada, ilk olarak azometin fenol türevi 2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenol ve 2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenol monomerleri kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir ve monomerlerin kimyasal yapısı, Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR, ¹³C-NMR), Ultraviyole-görünür Bölge Spektroskopisi (UV-vis), Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. 2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenol ve 2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu, oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit ve katalizör olarak horseradish peroksidaz (HRP) enzimi kullanılarak oda sıcaklığında farklı çözücü ve farklı fosfat tamponlarında (pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8) yürütülmüştür. Optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu, UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve tarama hızı çalışması ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Azometin fenol türevi, kondenzasyon reaksiyonu, enzimatik oksidatif polimerizasyonu, horseradish peroksidaz, hidrojen peroksit

SUMMARY

OXIDATIVE POLYMERIZATION OF NEW AZOMETHINE PHENOL DERIVED MONOMERS WITH HORSERADISH PEROXIDASE ENZYME

İŞÇİ, İrfan

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ersen TURAÇ

August 2013, 81 pages

In this study, azomethine phenol derivate 2-[1-(2-phenylhydrazinylidene)ethyl]phenol and 2-[(2-phenylhydrazinylidene)methyl]phenol monomers were firstly synthesized by condensation reaction and the chemical structure of the monomers have been characterized by Fourier Transform İnfrared Spectroscopy (FT-IR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$), Ultraviolet-visible Spectroscopy (UV-vis), Thermogravimetric Analysis (TGA) methods. Enzymatic oxidative polymerization of 2-[1-(2-phenylhydrazinylidene)ethyl]phenol and 2-[(2-phenylhydrazinylidene)methyl]phenol using horseradish peroxidase (HRP) enzyme in the presence of hydrogen peroxide as catalyst and oxidizing agent were carried out in various solvents and phosphate buffers (pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8) at room temperature. The optimum conditions were determined. Characterization studies of polymers were carried out by UV-Vis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, TGA, Gel Permeation Chromatography (GPC) analysis techniques and study of scan-rate.

Keywords: Azomethine phenol derivate, condensation reaction, enzymatic oxidative polymerization, horseradish peroksidase, hydrogen peroxide

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans çalışmasında, yeni azometin fenol türevi monomerler sentezlenmiş ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu monomerler, literatürde çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilen enzimatik polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmiş ve yapıları karakterizasyon işlemleri ile aydınlatılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a, yüksek lisans eğitimim boyunca, her konuda yardımlarını esirgemeyen ve fikirleri ile çalışmalarına yön veren hocam, Sayın Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Monomerlerin sentez aşamasında değerli yardımlarını gördüğüm hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. H. Ökkeş DEMİR' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım, doktora öğrencisi Senem TAPAN, yüksek lisans öğrencileri Ebru TUNCER, Eda BİLGİ, Başak SEVİNÇ, Pınar YILDIRIM, lisans öğrencileri Barış GÜLEK ve Abdullah NİĞDELİOĞLU'na teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım, Hatice Nur YIŞİL ve Hasan Hüseyin KOÇ' a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya FEB2012/15 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, eğitim hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen, beni her zaman destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR	xiii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Önceki Çalışmalar	3
1.2 Çalışmanın Amacı	10
BÖLÜM II ÖN KAVRAMLAR	11
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	11
2.2 Polimerlerin Sentezi	15
2.2.1 Basamaklı polimerizasyon	15
2.2.2 Katılma polimerizasyonu	16
2.3 Polimerlerin Mol Kütlesi	19
2.3.1 Sayıca-ortalama mol kütlesi	20
2.3.2 Kütlece-ortalama mol kütlesi	20
2.3.3 Viskozite-ortalama mol kütlesi	20
2.3.4 Mol kütlesi türlerinin karşılaştırılması	21
2.4 Polimerlerin Isıl Özellikleri	21
2.5 Enzimler	23
2.5.1 Enzimlerin sınıflandırılması	25
2.6 Enzimatik Polimerizasyon	27
2.7 Horseradish Peroksidaz (HRP)	27
2.7.1 HRP enziminin katalitik mekanizması	29
BÖLÜM III MATERYAL VE METOD	31
3.1 Materyal	31
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	31
3.1.1.1 Fenilhidrazin (FH)	31

3.1.1.2 2-Hidroksifeniletanon (2-HFE).....	31
3.1.1.3 2-Hidroksibenzaldehit (2-HBA).....	31
3.1.1.4 Horseradish peroksidaz (HRP):	32
3.1.1.5 Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂).....	32
3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar	32
3.1.2.1 Infrared spektrumları (FT-IR)	32
3.1.2.2 ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR analizleri	33
3.1.2.3 Ultraviyole-görünür bölge spektrumları (UV-vis)	33
3.1.2.4 GPC analiz çalışması	33
3.1.2.5 Tarama hızı çalışması	33
3.1.2.6 Termal analiz çalışması (TGA)	34
3.1.2.7 Etüv	34
3.1.2.8 Isıtıcı manyetik karıştırıcı	34
3.1.2.9 Erime noktası tayin cihazı	34
3.1.2.10 pH metre	34
3.2 Metod	35
3.2.1 2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenol (FHEF) sentezi	35
3.2.2 2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenol (FHMF) sentezi	35
3.2.3 2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenol (FHEF)'nin enzimatif oksidatif polimerizasyonu	36
3.2.4 2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenol (FHMF)'nin enzimatif oksidatif polimerizasyonu	37
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1 FHEF ve Poli(FHEF)'in Yapı ve Özellikleri	38
4.1.1 FHEF ve poli(FHEF)'in çözünürlük özellikleri	39
4.1.2 FHEF ve poli(FHEF)'in UV-vis spektrumları	40
4.1.3 FHEF ve poli(FHEF)'in FT-IR spektrumları	41
4.1.4 FHEF ve poli(FHEF)'in ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	43
4.1.5 Poli(FHEF)'in molekül kütlesi çalışması	46
4.1.6 Poli(FHEF)'in tarama hızı çalışması	46
4.1.7 Poli(FHEF)'in termal özellikleri.....	47
4.2 FHMF ve Poli(FHMF)'nin Yapı ve Özellikleri	48

4.2.1 FHMF ve poli(FHMF)'nin çözünlük özellikleri	49
4.2.2 FHMF ve poli(FHMF)'nin UV-vis spektrumları	50
4.2.3 FHMF ve poli(FHMF)'nin FT-IR spektrumları	51
4.2.4 FHMF ve poli(FHMF)'nin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	53
4.2.5 Poli(FHMF)'nin molekül kütlesi çalışması	56
4.2.6 Poli(FHMF)'nin tarama hızı çalışması	56
4.2.7 Poli(FHMF)'nin termal özellikleri.....	57
BÖLÜM V SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
5.1 Sonuçlar	58
5.2 Öneriler	60
KAYNAKLAR	62
ÖZ GEÇMİŞ	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Enzimlerin sınıflandırılması	26
Çizelge 4.1. Poli(FHEF)'in sentezi için yapılan deneylerin reaksiyon koşulları	38
Çizelge 4.2. Poli(FHEF)'in sentezi için yapılan deneylerin sonuçları	39
Çizelge 4.3. FHEF ve poli(FHEF)'in çözünürlük özellikleri	39
Çizelge 4.4. Poli(FHMF)'nin sentezi için yapılan deneylerin reaksiyon koşulları	48
Çizelge 4.5. Poli(FHMF)'nin sentezi için yapılan deneylerin sonuçları	49
Çizelge 4.6. FHMF ve poli(FHMF)'nin çözünürlük özellikleri	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Poli(4-[(4- fenilenazo-fenilimino)-metil]-fenol)'ün sentezi	3
Şekil 1.2.	Sodyum 4-hidroksibenzendiazosülfonat ve 4- hidroksibenzendietiltriazenin enzimatik polimerizasyonu.	5
Şekil 1.3.	2-hidroksikarbazolün enzimatik polimerizasyonu	6
Şekil 1.4.	4-ferrosenilfenol ve 4-tert- bütülfenolün enzim katalizli kopolimerleşme şeması	7
Şekil 1.5.	4-fenilazofenolün enzimatik polimerizasyonu	8
Şekil 1.6.	Poli(tiramin)'in sentez şeması	9
Şekil 2.1.	Stiren monomerinin polimerizasyon tepkimesi ile polistireni oluşturması	11
Şekil 2.2.	Polietilen molekülünün zigzag dizilimi	12
Şekil 2.3.	Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri; (a) doğrusal, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı	13
Şekil 2.4.	Stiren ve akrilonitrilin polimerizasyonundan elde edilen kopolimer	14
Şekil 2.5.	Kondenzasyon tepkimesi ile poliester sentezi	16
Şekil 2.6.	Benzoil peroksit'in bozulması ile oluşan benzoil oksid radikali	17
Şekil 2.7.	Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	18
Şekil 2.8.	Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi	21
Şekil 2.9.	Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri	22
Şekil 2.10.	Bir kimyasal reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş halleri için enerji diyagramı	24
Şekil 2.11.	Substrat enzim etkileşimleri: (a) anahtar kilit modeli, (b) etkinleşme sonucu uygunluk modeli	25
Şekil 2.12.	HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı	28
Şekil 2.13.	Dinlenme durumunda HEME grubu	28
Şekil 2.14.	Peroksidazların katalitik mekanizması	29
Şekil 3.1.	Fenilhidrazinin molekül yapısı	31
Şekil 3.2.	2-Hidroksifeniletanonun molekül yapısı	31

Şekil 3.3.	2-Hidroksibenzaldehitin molekül yapısı	32
Şekil 3.4.	2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenolün (FHEF) sentezi	35
Şekil 3.5.	2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenolün (FHMF) sentezi	36
Şekil 3.6.	Poli(FHEF)'in sentezi	36
Şekil 3.7.	Poli(FHMF)'nin sentezi	37
Şekil 4.1.	FHEF'in UV-vis spektrumu	40
Şekil 4.2.	Poli(FHEF)'in UV-vis spektrumu	40
Şekil 4.3.	FHEF'in FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.4.	Poli(FHEF)'in FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.5.	FHEF'in protonlarının gösterimi	43
Şekil 4.6.	FHEF'in ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 4.7.	Poli(FHEF)'in ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 4.8.	FHEF'in ¹³ C-NMR spektrumu	45
Şekil 4.9.	Poli(FHEF)'in ¹³ C-NMR spektrumu	45
Şekil 4.10.	Poli(FHEF)'in tarama hızı çalışması	46
Şekil 4.11.	Poli(FHEF)'in TGA/DTG eğrileri	47
Şekil 4.12.	FHMF'nin UV-vis spektrumu	50
Şekil 4.13.	Poli(FHMF)'nin UV-vis spektrumu	50
Şekil 4.14.	FHMF'nin FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.15.	Poli(FHMF)'nin FT-IR spektrumu	52
Şekil 4.16.	FHMF'nin protonlarının gösterimi	53
Şekil 4.17.	FHMF'in ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.18.	Poli(FHMF)'in ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.19.	FHMF'nin ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 4.20.	Poli(FHMF)'nin ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 4.21.	Poli(FHMF)'nin tarama hızı çalışması	56
Şekil 4.22.	Poli(FHMF)'in TGA/DTG eğrileri	57

KISALTMALAR

Kısaltmalar	Açıklama
2-HBA	2-hidroksibenzaldehit
2-HFE	2-hidroksifeniletanon
4-PPMP	4-[(4- fenilenazo-fenilimino)-metil]-fenol
CNT	Karbon nanotüp
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DP	Polimerizasyon derecesi
E _g	Optik band boşluğu
FH	Fenilhidrazin
FHEF	2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenol
FHMF	2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenol
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HC	2-hidroksikarbazol
HI	Heterojenlik indeksi
HRP	Horseradish peroksidaz
MALDI-TOF MS	Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi
M _n	Sayıca ortalama mol kütlesi
M _v	Viskozite ortalama mol kütlesi
M _w	Kütlece ortama mol kütlesi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
PANI	Polianilin
PEG	Polietilenglikol
SBP	Soybean peroksidaz
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı elektron mikroskopu

SPS	Sülfonat polistiren
T _e	Erime sıcaklığı
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofüran
TiO ₂ NPs	Titanyum oksit nanopartikülleri
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Makromoleküler bilimin ilerlemesi, yeni tür polimerlerin üretilmesine bağlıdır. Yeni tür polimerlerin üretimi ise ya doğal biyopolimerlerin kimyasal olarak işlenmesi ya da polimer alanı için yeni sayılabilecek kimyasal yapılara sahip monomerlerin polimerleştirilmesi sonucu gerçekleştirilmektedir. Bu polimerlerin üretilmesi için kullanılan polimerizasyon, katalizörlerinin kimyasal özelliklerine göre dört grupta toplanmaktadır. Bunlar; radikalik polimerizasyon, katyonik polimerizasyon, anyonik polimerizasyon ve koordinasyon polimerizasyonudur (Kobayashi vd., 1995). Bu tür polimerizasyon yöntemlerinde kullanılan katalizörler için iki ana akım oluşmuştur. İlk akım 1920'lerde başlamış ve asitler, bazlar, radikal oluşturan bileşikler katalizör olarak kullanılmıştır. 1950'lerde başlayan ikinci akımda ise geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri katalizör olarak kullanılmıştır (Kobayashi ve Makino, 2009; Kadokawa ve Kobayashi, 2010). Hücre dışı polimer sentezi için enzimlerin biyokatalizör olarak kullanılması ise nispeten yeni bir akım (üçüncü) olarak görülmektedir (Kadokawa ve Kobayashi, 2010).

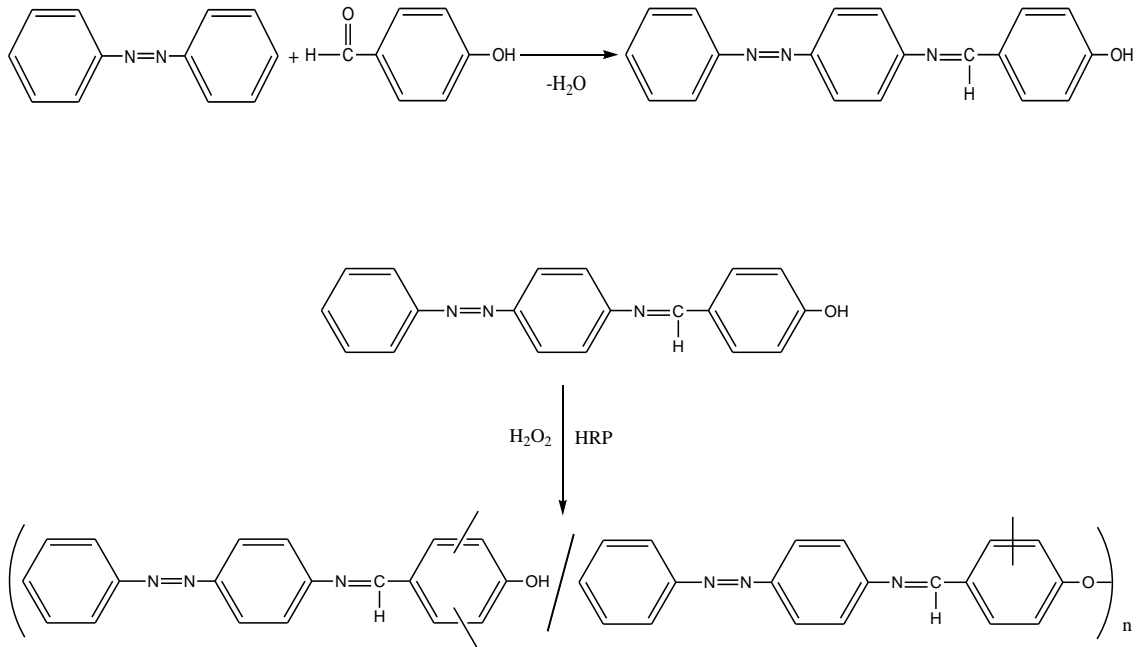
Canlı hücrelerde, canlılığın sürdürülebilmesi için metabolik reaksiyonlar enzimler tarafından katalizlenmektedir. Kimyasal kataliz ile karşılaştırıldığında enzim katalizli bu reaksiyonlar, ılımlı koşullar altında gerçekleşme, yan reaksiyon vermeden ilerleme, yüksek katalitik aktivite ve yüksek seçicilik gibi bazı karakteristik özelliklere sahiptir. Enzim katalizinin bu özellikleri, polimer sentezinde verimli çalışılabilen bir metot sağlamıştır. Enzimatik polimerizasyon olarak adlandırılan bu metot, izole enzim tarafından hücre dışında biyosentetik olmayan yollarla katalizlenen kimyasal polimer sentezi olarak tanımlanmaktadır (Kobayashi, 1999). Enzimatik polimerizasyon, doğal ve sentetik polimerleri içeren yararlı materyallerin üretimi için yeni stratejiler sağlamıştır. Ayrıca, bu metot fosil yakıtların kullanımını azaltması, enerji tasarrufu sağlaması ve metodun doğasının çevre dostu olması nedeniyle çevresel sürdürülebilirliği desteklemektedir (Kadokawa ve Kobayashi, 2010).

Fenolik polimerlerin enzimatik sentezi, toksik fenol formaldehit kullanılmadan geleneksel fenolik reçinelerin hazırlanabilmesi nedeniyle alternatif bir yöntem olarak oldukça ilgi çekmiştir (Kobayashi vd., 2001). Bugüne kadar radikalik polimerizasyonun (vinil ve aromatik monomerlerin polimerizasyonu) başlatılması için en çok kullanılan enzimler oksidoreduktaz sınıfı içerisinde yer alan peroksidazlardır. Özellikle, horseradish peroksidaz (HRP) ve soybean peroksidaz (SBP) çok sık kullanılmıştır (Hollmann ve Arends, 2012). Enzimatik polimerizasyon genellikle sulu asidik veya bazik ortamda yürütülebilmektedir. Bununla birlikte oksidant olarak da hidrojen peroksit kullanılmaktadır (Kobayashi vd., 1998). Aromatik bileşiklerin bir çoğunun suda çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle sık sık çözücü karışımlarına başvurulmaktadır. Literatürde aromatik amin ve fenol bileşiklerinin enzimatik polimerizasyonunun, sulu ve susuz organik çözücülerde ve ayrıca ara yüzeylerde gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Akkara vd., 1999).

Oligofenol ve türevlerinin; paramagnetizma, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi bir çok yararlı özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller, yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozitlerin, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin, yapıştırıcıların, fotodayanımlı ve antistatik materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Oligofenollerin halojenli türevleri ateşe dayanıklı materyallerin üretiminde kullanılabildiği gibi Schiff bazı türevli oligofenoller de antimikrobiyal madde olarak kullanılabilmektedirler. Ayrıca, konjuge bağlı oligofenoller yarı iletkenlik özelliği göstermektedir. Bu nedenle, elektronik, opto elektronik, fotonik gibi maddelerin hazırlanmasında kullanılabilmektedirler (Yıldırım, 2007).

1.1 Önceki Çalışmalar

Turaç ve Şahmetlioğlu, Schiff bazı türevi olan 4-[(4- fenilenazo-fenilimino)-metil]-fenol (4-PPMP) monomerini kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlemişler ve daha sonra enzimatik oksidatif polimerizasyonunu, HRP enzimi kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Polimerizasyon işlemi için, çeşitli organik çözücüler (aseton, metanol, etanol, DMF ve 1,4-dioksan) ve farklı pH'larda fosfat tamponları (pH: 6; 6,8; 7 ve 7,2) kullanmışlardır. Erime noktası 290 °C olan siyah renkli polimeri, 1,4 dioksan ve pH:6 fosfat tamponu karışımında en yüksek verimle elde etmişlerdir. Poli(4-PPMP)'nin, 1,4-dioksan, dimetilformamit (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde iyi çözündüğü; kloroform, tetrahidrofuran (THF), metanol, etanol içerisinde az çözündüğü ve dietiler içerisinde ise hiç çözünmediğini belirlemişlerdir. Polimerin sayıca ortalama molekül kütlelerini (M_n) : 7970,4 g/mol, kütlece ortama molekül kütlelerini (M_w): 8146,2 g/mol, heterojenlik indeksini (HI): 1,02 olarak bulmuşlardır. FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları sonucunda, polimer zincirinde fenilen ve oksifenilen birimlerinin bulunduğunu tespit etmişlerdir. Optik band boşluğunu (E_g) 4-PPMP için 3,69 eV, poli(4-PPMP) için 3,36 eV olarak tespit etmişlerdir (Turaç ve Şahmetlioğlu, 2010).



Şekil 1.1. Poli(4-[(4- fenilenazo-fenilimino)-metil]-fenol)'ün sentezi

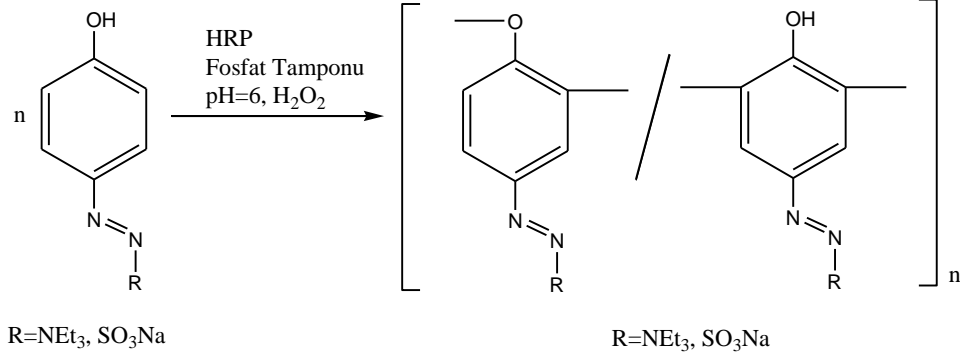
Nabid ve arkadaşları 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada polianilin (PANI) ve anataz titanyum oksit nanopartiküllerini (TiO_2 NPs) kullanarak iletken nanokompozit sentezlemek için enzimatik polimerizasyon yöntemini kullanmışlardır. Polimerizasyonu katalizlemek için HRP enzimi kullanmışlar ve sürfaktan olarak da sülfonat polistiren (SPS) kullanmışlardır. Çalışmada, polianilini TiO_2 NPs üzerinde çekirdek kabuk şeklinde elde etmişlerdir. FT-IR, UV-vis ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri sonucunda, PANI ve nano- TiO_2 arasında güçlü bir etkileşim olduğunu belirlemişlerdir. PANI ve PANI/ TiO_2 NPs'nin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için dönüşümlü voltametri yöntemi kullanmışlardır. Sonuçta, anodik ve katodik pik potansiyel farkı ve formal potansiyel değerlerini sırasıyla; PANI için 281 mV ve 425,5 mV, PANI/ TiO_2 NPs için 39 mV ve 591,5 mV olarak bulmuşlardır (Nabid vd., 2008).

Zhang ve arkadaşları, fenolün HRP katalizli polimerizasyonunu, sürfaktan olarak sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) kullanarak sulu misel sistem içerisinde yürütmüşlerdir. Yapılan çalışma sonucunda, SDBS'nin ilave edilmesiyle polimer veriminin arttığını ve SDBS miktarının artmasıyla polimerin sayıca ortalama molekül kütlelerinin 1100'den 2000 g/mol'e kadar arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, bu yöntemle fenol polimerizasyonun geniş bir pH aralığında (pH: 4-10) yüksek verim ile elde edildiğini ve sadece iki saatte tamamlandığını belirtmişlerdir. Elde edilen polimerlerin de yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir (Zhang vd., 2012).

Pradeep ve arkadaşları, fenolün polimerizasyonunu serbest ve immobilize (tutuklanmış) HRP enzimi kullanarak hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirmişlerdir (27-32 °C). Immobilize HRP için, HRP enzimini sodyum alginat kullanarak sabitlemişler ve yatak reaktörde kullanılacak boncuklar elde etmişlerdir. Sonuçta, serbest HRP enziminin, immobilize HRP enziminden daha iyi bir polimerizasyon etkisi gösterdiğini belirlemişlerdir (Pradeep vd., 2012).

Robert ve arkadaşları, fenolik azosülfonatlar ve triazenin polimerizasyonun davranışlarını HRP enzimi kullanarak incelemişlerdir. İlk defa diazosülfonat homopolimerini hazırlamışlardır. 4-hidroksibenzendiazosülfonatın HRP enzimi ile polimerizasyonu sonucunda, sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n) 3000 g mol⁻¹ ve heterojenlik indeksi (HI) 1,51 olan polimeri elde etmişlerdir. Elde edilen polimerin, suda çözünen, termal kararlık gösteren, ışığa duyarlı bir polimer olduğunu

bildirmişlerdir. 4-hidroksibenzendietiltriazenin ise çözücü/tampon çözeltisi içerisindeki kötü çözünürlüğü nedeniyle sadece oligomerik ürünlerin elde edildiğini belirlemişlerdir (Robert vd., 2003).



Şekil 1.2. Sodyum 4-hidroksibenzendiazosülfonat ve 4- hidroksibenzendietiltriazenin enzimatik polimerizasyonu

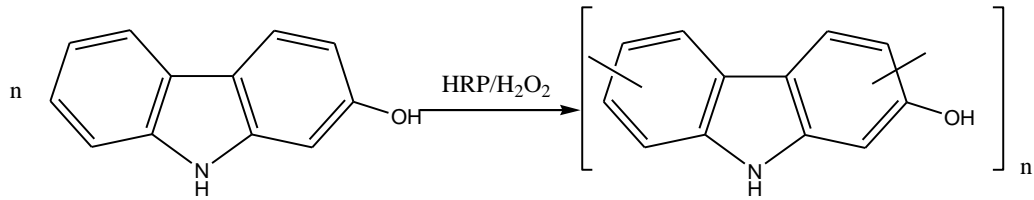
Oshima ve arkadaşları, sitokrom C'nin makrosiklik bileşik kaliks[6]aren karboksilik asit türevi ile kompleksleşmesi yoluyla organik çözücülerde çözünebileceğini belirtmişler ve katalizör olarak sitokrom C kompleksi ile o-fenilendiaminin enzimatik polimerizasyonunu organik ortamda gerçekleştirmişlerdir. Sitokrom C nin H₂O₂ varlığında peroksidaz aktivitesi gösterdiğini belirtmişlerdir. Polimer ürünlerinin hegzan veya kloroform içerisinde verimli bir şekilde elde edildiğini ancak ürünlerin içerisinde monomerik bileşiklerinde bulunduğunu gözlemlemişlerdir (Oshima vd., 2007).

Eker ve arkadaşları, fenolün polimerizasyonunu katalizör olarak SBP kullanarak oda sıcaklığında iyonik sıvı içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Fenolik polimerlerin molekül kütlelerini reaksiyon ortamına bağlı olarak 1200-4000 g/mol arasında elde etmişlerdir. Yüksek molekül kütleli polimerlerin yüksek iyonik sıvı konsantrasyonlarında elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, iyonik sıvıda elde edilen polimerlerin yüksek termal kararlılık gösterdiklerini ve termoset olarak işlev yaptıklarını belirtmişlerdir (Eker vd., 2009).

Shumakovich ve arkadaşları, anilin dimeri, (N-fenil-1,4-fenilendiamin)'nin oksidatif polimerizasyonunu Fungi T. Histura'dan elde edilen yüksek redoks potansiyelli lakkaz ile katalizlemişlerdir. Enzimatik anilin dimerinin polimerizasyonunu sodyum dodesil benzen sülfonatın (SDBS) sulu misel çözeltisinde oksitleyici olarak hava oksijenini

kullanarak yürütmüşlerdir. UV-vis ve FT-IR analizleri sonucunda anilin dimerlerinin baş-kuyruk bağlanmaları ile emeraldin tuzu formunda polimerlerin elde edildiğini belirlemişlerdir. Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi (MALDI-TOF MS) analizleri sonucunda 2180'nin üzerinde m/z ile polimer elde edildiğini ve anilin alt birimleri cinsinden polimerizasyon derecesinin 24'e karşılık geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca anilin oligomerlerinin sulu dispersiyonunun en az altı ay için kararlı olduğunu belirtmişlerdir (Shumakovich vd., 2011).

Bilici ve arkadaşları, 2-hidroksikarbazolü (HC) peroksidaz katalizi ile oksidatif polimerizasyonunu ilk defa gerçekleştirerek PHC polimerini elde etmişlerdir. Polimerizasyonu, çözücü olarak dioksan ve pH: 7 fosfat tamponu içerisinde HRP enzimi kullanılarak yürütmüşlerdir. Elde edilen polimerin ortalama molekül kütlesini GPC kullanarak belirlemişler ve 2000 g/mol civarında olduğunu tespit etmişlerdir. PHC'nin optik ve elektrokimyasal band boşluğunun HC'nin band boşluğundan oldukça düşük olduğunu belirtmişlerdir. Katı hal iletkenlik ölçümleri sonucu, PHC'nin elektriksel iletkenliğinin önceden bildirilen fenol türevi polimerlerden daha yüksek olduğunu ve PHC'nin iletkenliğinin iyot buharı katkısı ile arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin enzimatik yolla sentezlenen diğer polifenollerden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Bilici vd., 2010).

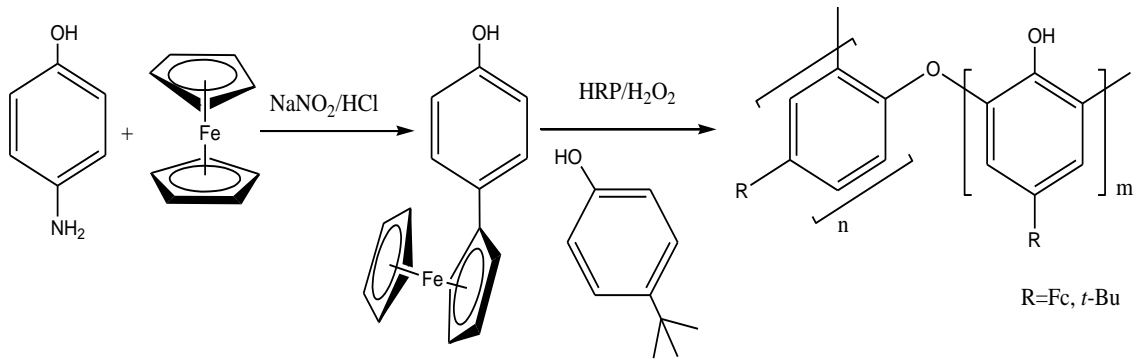


Şekil 1.3. 2-hidroksikarbazolün enzimatik polimerizasyonu

Bayramoğlu ve Arıca, HRP enzimini manyetik poli(glisidilmetakrilat-ko-metilmetakrilat) üzerine kovalent bağlanma yoluyla immobilize etmişler ve sürekli bir sistemde atık sulardan fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Kovalent bağlama maddesi olarak gluteraldehit kullanmışlardır. Sonuçta, 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 ve fenol bileşiklerini başarılı bir şekilde uzaklaştırmışlardır (Bayramoğlu ve Arıca, 2008).

Mondrzyk ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, 1-4 dioksan/su içerisinde 4-ter-bütilfenol ile 4-ferrosenilfenol kopolimerini HRP enzimi kullanarak sentezlemişlerdir. Elde edilen kopolimerin, kütlece ortalama molekül kütlesinin (M_w): 6000 g/mol ve heterojenlik indeksinin (HI): 2,1 olduğunu belirlemişlerdir. Daha sonra elde edilen kopolimerde bulunan serbest hidroksi gruplarının alkilasyonunu gerçekleştirip, mono-6-azido-6-dezoksi- β -siklodekstrin ile bağlamışlardır (Mondrzyk vd., 2012).



Şekil 1.4. 4-ferrosenilfenol ve 4-ter-bütilfenolün enzim katalizli kopolimerleşme şeması

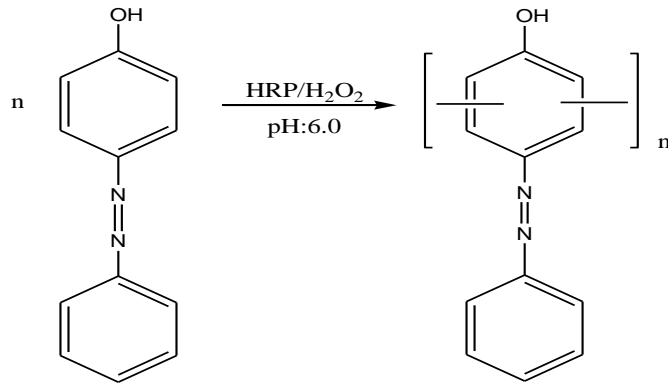
Zhang ve arkadaşları, fenolün HRP katalizli polimerizasyonunu fosfat-sitrik asit tamponu (pH: 8) içerisinde sürfaktan olarak sodyum dodesilbensülfonat (SDBS) kullanarak yürütmüşlerdir. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül kütlelerinin (M_n): 900-1500 g/mol ve heterojenlik indeksinin (HI): 3,4-6,3 aralığında olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, sentezlenen fenol polimerinin DMF, DMSO, aseton, THF gibi çözücülerde tamamen çözündüğünü belirlemişlerdir. İyi çözünen bu polimerin fenilen ve oksifenilen birimlerden oluşan, dallanmış bir yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir (Zhang vd., 2013).

Oguchi ve arkadaşları, sulu alkol içerisinde HRP ve SBP enzimi kullanarak çözünebilir polifenolü ilk kez sentezlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, bölgesel seçiciliğin alkol/su karışımına bağlı olduğunu dolayısıyla oluşan fenilen ve oksifenilen birimlerin oranını etkilediğini belirlemişlerdir. Buna bağlı olarak da oksifenilen birimlerin artması ile

polimer çözünürlüğünün arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, çözünebilir polifenolün yüksek termal kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Oguchi vd., 1999).

Peng ve arkadaşları, su içerisinde bölge seçici fenol polimerlerinin sentezi için karbon nanotüpleri (CNT) şablon olarak kullanmışlardır. Çalışma için, önce CNT yüzeyine hidrokinon bağlamışlar ve HRP enzimi kullanarak fenolün enzimatik polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül kütlesinin 2000 g/mol'ün üzerinde olduğunu ve yaklaşık %90'ının termal olarak kararlı oksifenilen birimlerden oluştuğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, CNT miktarının artması ile polimer veriminin arttığını belirlemişlerdir (Peng vd., 2009).

Liu ve arkadaşları, yeni fotoaktif azopolimer olan poli(4-fenilazofenol)'ü HRP enzimi kullanarak sentezlemişlerdir. Elde edilen polimerin, boya içeriğinin oldukça yüksek olduğunu ve çoğu polar çözücülerde çözüldüğünü belirlemişlerdir (Liu vd., 2000).



Şekil 1.5. 4-fenilazofenolün enzimatik polimerizasyonu

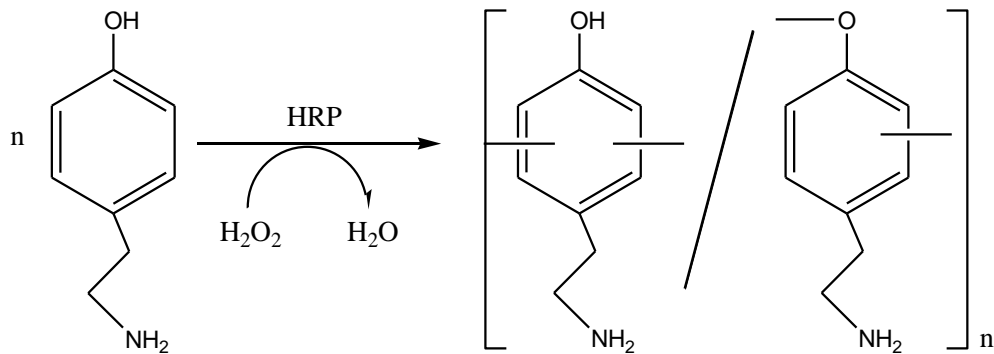
An ve arkadaşları, ligninin önemli bir türevi olan sinringaldehit (4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit), peroksidaz enzimi kullanarak bisfenol A ile kopolimerizasyon reaksiyonunu katalizlemişlerdir ve sonuçta koyu kahverengi toz halinde elde etmişlerdir. Hidrofobik çözücülerde reaksiyon veriminin hidrofilik çözeltilerden daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen kopolimerin yüksek termal kararlılık gösterdiğini belirlemişlerdir (An vd, 2010).

Park ve arkadaşları, kaju kabuğunun sıvısından elde ettikleri kardol türevlerinin oksidatif polimerizasyonunu Coprinuscinerus peroksidaz enzimi kullanarak ilk defa

gerçekleştirmişlerdir. En yüksek verimi eşit miktarda t-bütanol ve fosfat tamponu (pH:7) karışımında elde etmişlerdir. Uygun reaksiyon koşulları altında, polikardolün molekül kütlesini M_w : 13500 g/mol olarak %66 verimle elde etmişlerdir. Ayrıca, polikardolün verimi ve molekül kütlesinin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Park, 2009).

Tanaka ve arkadaşları, mantar lakkazı kullanarak enzimatif oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimetoksifenollerin sentezini araştırmışlardır. o-metoksifenol ve 2,6-dimetoksi fenolün organik çözücü kullanmadan McIlvaine tamponu (100 mmol/dm^3 sitrik asit ve $200 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ karışımı, pH:4.5) içerisinde polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon hızının, fenolün benzen halkası üzerindeki metoksi grupları ile değiştiğini ve E_{HOMO} ile ilişkili olduğunu belirlemişlerdir. Sentezlenen poli(o-metoksifenol)ün DMF'de çözünmesine rağmen poli(2,6-dimetoksifenol)ün %80'inin DMF'de çözünmediğini belirtmişlerdir. Poli(o-metoksifenol)ün molekül kütlesinin M_w : 7000-11000 g/mol aralığında olduğunu tespit etmişlerdir (Tanaka vd., 2010).

Kawakitanın 2012 yılında yaptığı çalışmada, paladyum, platin, altın gibi değerli metalleri geri kazanmak amacıyla fenol türevlerinin polimerizasyonu için, HRP katalizli enzimatif polimerizasyon yöntemini kullanmıştır. HPR katalizli polimerizasyon ile oksidasyon ve iyon değişim yeteneğine sahip, iyi çözünebilen bir poli(tiramin) sentezlemiştir. Daha sonra paladyum ve platinyum iyonlarını poli(tiramin) üzerinde adsorbe etmiştir. Ayrıca, altın iyonlarını pH: 2-5 aralığında hidroksil grupları üzerinde adsorbe etmiştir (Kawakita, 2012).



Şekil 1.6. Poli(tiramin)'in sentez şeması

Al-Ansari ve arkadaşları, kömür katranı atık suyundan fenol türevlerinin uzaklaştırılması için yaptıkları çalışmada enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemini kullanmışlardır ve çeşitli katkı maddelerini fenol türevlerinin uzaklaştırılması üzerindeki etkisini karşılaştırmışlardır. SBP enzimi kullanılan bu yöntemin etkili olduğunu belirlemişlerdir. SBP ve H₂O₂'nin adım adım eklenmesinin fenolün %95'den fazlasının uzaklaştırmak için gerekli SBP miktarını azalttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, kömür katranı atık sularının arıtılması için gerekli SBP miktarının, sodyum dodesil sülfatın (SDS) kullanılması ile yaklaşık beş kat azaldığını belirlemişlerdir. Atık sudan fenolün %95'den fazlasının uzaklaştırılması için Triton X-100 (polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbütül)-fenil eter), SDS, SDBS ve polietilenglikol (PEG) katkı maddelerini karşılaştırmışlardır. Sonuçta, gerekli SBP konsantrasyonunu en düşük Triton X-100'ün sağladığını ve daha sonra SDS, SDBS ve PEG'ün takip ettiğini belirlemişlerdir (Al-Ansari vd., 2010).

1.2 Çalışmanın Amacı

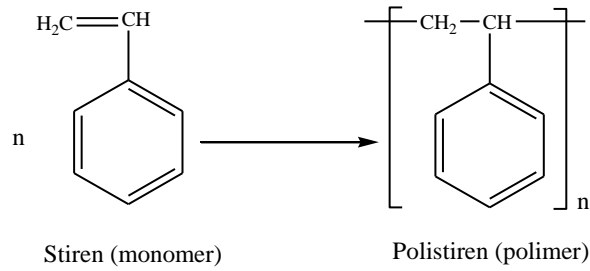
Bu çalışmada, yeni azometin fenol türevi monomerler sentezlenecektir. Daha sonra literatürde çevre dostu bir yöntem olarak bilinen enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerizasyon şartları araştırılacaktır. Optimum reaksiyon şartları belirlendikten sonra elde edilen ürünlerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilecektir. Karakterizasyon işlemleri UV-vis, FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, GPC, TGA gibi analiz yöntemleri ile yapılacaktır. Böylece, literatüre çevre dostu bir yöntem olan enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiş yeni malzemeler olarak kazandırılacaktır.

BÖLÜM II

ÖN KAVRAMLAR

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

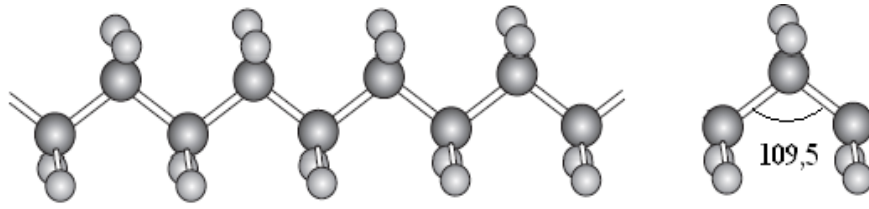
Polimer, çok sayıda monomerin güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları makromoleküllerdir (Koutsos, 2009). Polimer kelimesi, Yunanca'da çok anlamına gelen "poly" ve parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden türetilmiştir. Monomer ise, uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük moleküller olarak tanımlanmaktadır. Monomer biriminden başlayarak polimer moleküllerinin oluşmasını sağlayan tüm reaksiyonlara ise polimerleşme veya polimerizasyon tepkimesi denir (Basan, 2001).



Şekil 2.1. Stiren monomerinin polimerizasyon tepkimesi ile birbirine bağlanarak polistireni oluşturması

Monomer molekülleri şekil 2.1'de gösterildiği gibi polimerizasyon tepkimeleri ile polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir. Polistirenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim denilmektedir. Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Gösterimdeki n sayısı ise polimerizasyon derecesi olarak adlandırılır. Polimerizasyon derecesi (DP), zincir başına düşen tekrarlanan birim sayısıdır. Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilmektedir. Polimer ana zincirindeki atomlara ayrıca yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Örneğin, polietilenin ana zincirini karbon atomları oluşturmaktadır, yan grupların tamamı ise hidrojen atomudur. Poli(vinil klorür) de ise yan gruplar hidrojen atomu ve klordur (Saçak, 2002).

Polimerlerde ana zinciri oluşturan aynı cins atomlar birbirine kovalent bağlar ile bağlanmışlardır. Her karbon sp^3 hibritleşmesi yaparak dört bağ yapma imkanına kavuşur. Düz zincirli bir polimerin ana zincirinde bulunan karbonlar aynı anda dört kovalent bağ ile dört atoma bağlanarak tetrahedral bir moleküler simetri gösterirler. Bu simetrik şekil gerçekte bir üçgen prizma yani düzgün dört yüzlüdür. Bu, polietilen zincirine uygulandığında merkezde bir karbon atomunun, bu karbonun bağlandığı diğer iki karbonun iki köşesinde, hidrojenlerin de diğer iki köşede bulunduğu gözlenir. Bu durumda ana zinciri oluşturan karbon atomlarını bağlayan bağlar arasında $109,5^\circ$ lik bir açı bulunur (Basan, 2001).



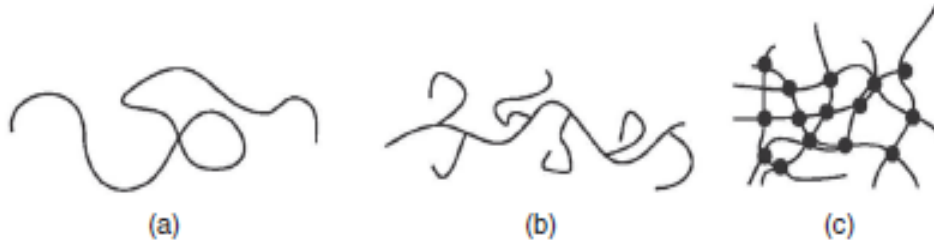
Şekil 2.2. Polietilen molekülünün zigzag dizilimi

Polimer zincirleri buldukları koşullara göre bağlar etrafındaki dönmeler ile değişik konformasyonlara girmektedir. Buna bağlı olarak, polimer zincirleri için iki uç konformasyon tanımlanmaktadır. Bunlar, zincirin tam uzamış hali ve tam büzülmüş halidir. Polimer zincirleri, tam uzamış ya da tam büzülmüş konformasyonlarda bulunabilmesinin yanında genelde bu iki uç konformasyon arasındaki geometrilere rastgele bükülmüş (Saçak, 2002).

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimerler denilmektedir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünebilmekte ve defalarca eritilip tekrar şekillendirilebilmektedir (Saçak, 2002).

Dallanmış bir polimerde, ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden üç atom ile kovalent bağ yapmaktadır. Bu üç atomun bağlandığı nokta dallanmış polimer zincirindeki dallanma noktasıdır. Dallanmış bir zincirde birden fazla dal olabilir ancak bir dal iki farklı zincire bağlı olamaz. Dallanmış polimer zincirlerindeki dallar ile yan gruplar birbirine karışabilmektedir. Bir polimerdeki bir dal polimerin ana zincirini

oluşturan atom ile aynı tür atomların aynı bağ türü ile yine bir zincir halinde birbirine bağlanmasıyla meydana gelmektedir. Yan grup ise bir alkil kökü veya hidroksil, karboksil, ester gibi bir fonksiyonel gruptur (Basan, 2001). Dallanmış polimerlerin özellikleri genellikle doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünmektedir. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır. Kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılır (Saçak, 2002).

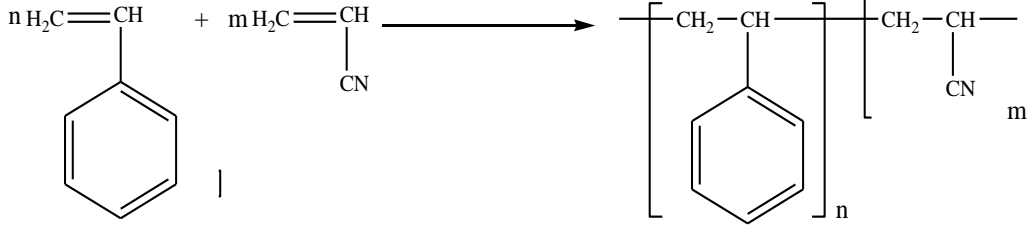


Şekil 2.3. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri; (a) doğrusal, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı

Polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilmektedir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir (Basan, 2001). Çapraz bağlı polimerler çözünmezler sadece uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalmaktadır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmemektedir (Saçak, 2002).

Polimerler, birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli olanlardan binlerce tekrarlanan birim içeren büyük molekül kütleli olan hatta kuramsal olsa bile ortamdaki tüm zincirlerin çapraz bağlar ile birbirine bağlandığı polimerik jellere kadar çok geniş bir molekül kütlesi aralığına sahiptir. Bu geniş aralık içinde, polimerleşme derecesi kriter alınarak genellikle 10^2 ile 10^5 rakamları oligomerler, polimerler ve makromoleküller arasında sınır değerler olarak öne sürülmüştür. Bu aralık içinde ortamdaki monomerlerin kovalent bağlar ile birbirine bağlanmış birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli dimer, trimer, tetramer vb. den 10^2 ye kadar tekrarlanan birim içeren moleküllere oligomerler denir (Basan, 2001).

Polimerler bileşimine bağlı olarak homopolimer veya kopolimer halinde bulunabilmektedir. Polimer zincirleri, tek bir tekrarlanan birimden oluşan polimerlere homopolimer adı verilmektedir. Polimer zincirleri iki ayrı birimden oluşan polimerlere de kopolimer adı verilmektedir. Örnek olarak, stiren ve akrilonitrilin aynı reaktör içinde polimerizasyonu gerçekleştirildiğinde oluşan kopolimer verilebilir. Şekil 2.4'te bu iki monomerin polimerizasyonundan elde edilen kopolimer gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Stiren ve akrilonitrilin polimerizasyonundan elde edilen kopolimer

Kopolimer zinciri üzerinde tekrarlanan birimler omurga boyunca farklı şekillerde düzenlenmiş olabilir. Kopolimer sistemlerinin bazı çeşitleri şunlardır:

Rastgele kopolimer, tekrarlanan birimler zincir üzerinde rastgele düzenlenmişleridir. A ve B farklı iki tekrarlanan birimi temsil ederse rastgele kopolimerizasyon, -AABABABBAAABABBA- şeklinde gösterilebilir.

Ardarda (alternatif) kopolimer, polimer zinciri boyunca iki tekrarlanan birim sıralı bir düzende bulunmaktadır. -ABABABABAB- şeklinde gösterilebilir.

Blok kopolimer, kimyasal olarak birbirine bağlı her tekrarlanan birim uzun bloklar oluşturmaktadır. -AAAAA-BBBBBBBB-AAAAAAAAA-BBBB- şeklinde gösterilebilir.

Aşı kopolimer, bir tekrarlayan birim dizisi başka bir tekrarlanan birimden oluşan omurga üzerine eklenir (Ebewele, 2000).

2.2 Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

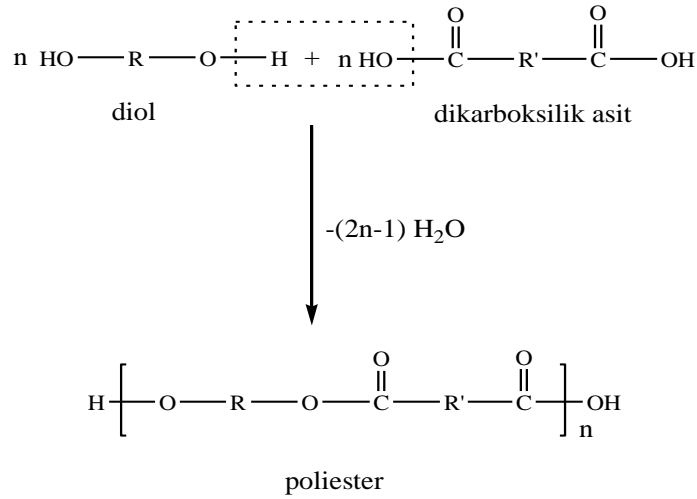
- basamaklı polimerizasyon
- katılma polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

2.2.1 Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerleri kondenzasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek mümkündür. Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun tepkimelerdir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondenzasyon polimeri kavramları da kullanılır. Kondenzasyon tepkimesinde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H_2O , NH_3 gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar.

Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve dikarboksilik asit gibi) her bir tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi $-OH$ veya $-COOH$ olabileceği gibi birisi $-OH$ diğeri $-COOH$ olabilir. Böyle bir molekül kondenzasyonu sürdürebilir ve sonuçta şekil 2.5'te verilen genel tepkimeye uygun olarak yüksek mol kütleli polimer (poliester) sentezlenir.



Şekil 2.5. Kondenzasyon tepkimesi ile poliester sentezi

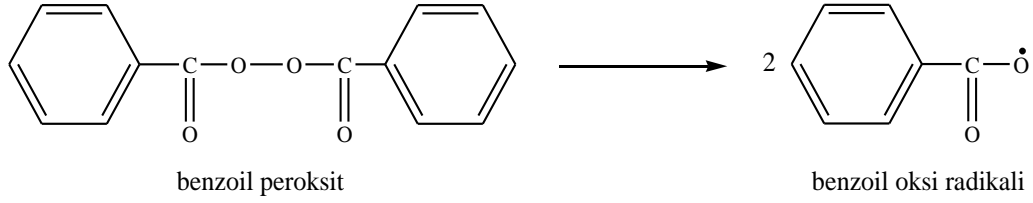
Şekil 2.5'te verilen poliester sentez tepkimesinde, farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden çıkılarak polimere geçilmiştir. Polikondenzasyon tepkimeleri, kondenzasyon tepkimesine girebilecek iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir moleküle de gerçekleştirilebilir. Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Kondenzasyon polimerizasyonundaki ilk tepkime, iki monomer molekülünün birleşmesi şeklindedir. Daha sonra bu molekül monomer molekülü veya kendisi gibi bir başka molekül ile tepkimeye girebilir. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ilerler. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir (Saçak, 2002).

2.2.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılarak başlatılabilir (radikalik katılma polimerizasyonu). Polimerizasyon ortamında farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak serbest radikaller üretmek olasıdır. Örneğin, benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril

(AIBN) gibi bazı organik maddeler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

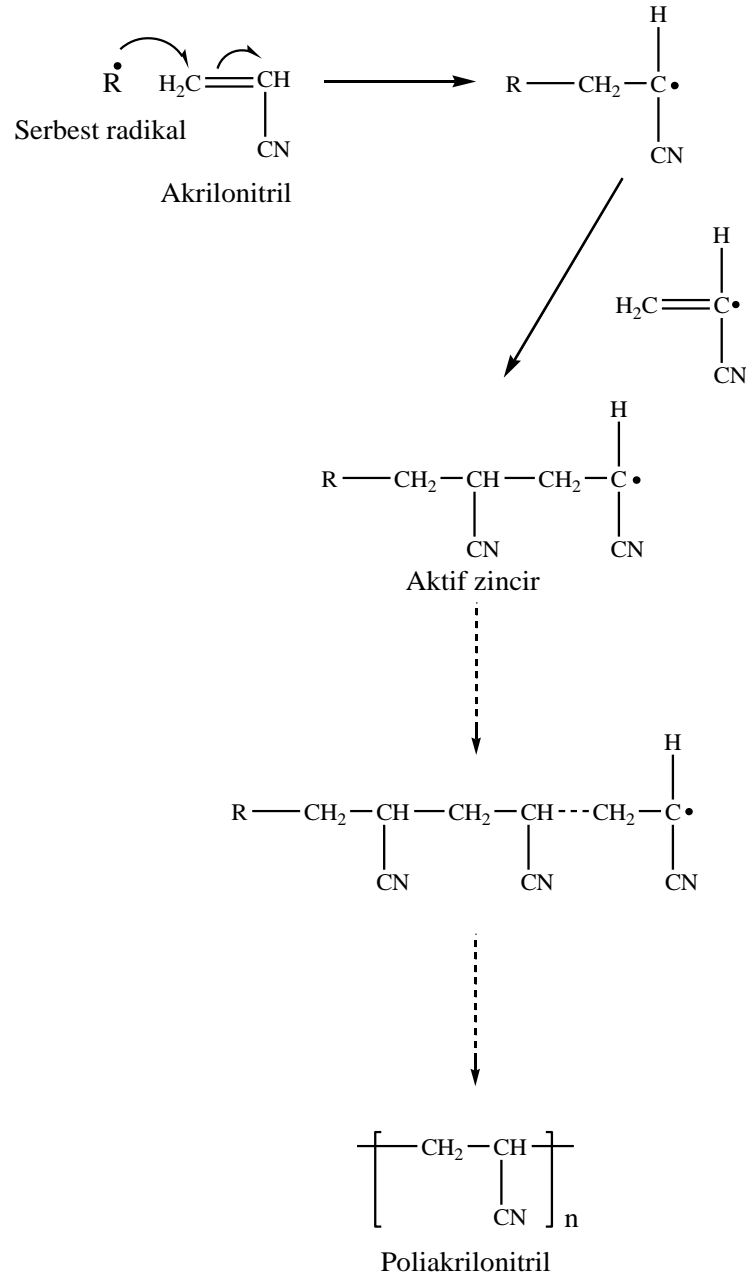


Şekil 2.6. Benzoil peroksit'in bozulması ile oluşan benzoil oksî radikali

Stiren radikalik katılma polimerizasyona yatkın bir monomerdir. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine az miktarda benzoil peroksit katılır (monomere göre kütlece yaklaşık %1) ve karışım 70–80 °C dolayında ısıtılırsa; benzoil peroksit, şekil 2.6'daki tepkimeye göre parçalanır ve iki benzoil oksî radikali verir. Benzoil oksî radikali (R•) daha sonra monomerin π -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon monomerleri radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler. Şekil 2.7'de akrilonitrilin radikalik polimerizasyonunun ilerleyişi verilmiştir.

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

Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan ölü polimer zincirine dönüşebilir. Bir zincirden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu) bir başka sonlanma türüdür.



Şekil 2.7. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna yatkındır (Saçak, 2002).

2.3 Polimerlerin Mol Kütlesi

Polimerleri diğer maddelerden ayıran en önemli özelliklerden birisi uzun zincir halinde çok büyük kütleli moleküllere sahip olmasıdır. Diğer ayırıcı özellik ise aynı polimere ait olan bu moleküllerin büyüklüklerinin birbirlerinden farklı olması yani polidispers olmasıdır. Polimerlerin mol kütleleri çok büyük sayıları ifade etmektedir. Ayrıca, mol kütlelerini ifade eden bu sayı bir polimer örneğindeki tüm zincirlerin kütlelerini değil birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama kütlelerini ifade eder. Yine aynı polimerin farklı örneklerinde ortalama mol kütlesi farklı olduğu gibi, ayrı ayrı zincirlerin mol kütleleri dağılımı da farklıdır. Doğal polimerler dışında, herhangi bir polimer örneğinde bulunan zincirlerin tümünün aynı uzunlukta olması mümkün değildir. Bu nedenle, her boyda molekül zincirleri bulunan polimer sistemleri için çok dağılımlı anlamında heterodispers; belli bir uzunluktaki zincirlerin çoğunlukta olduğu sistemler için ise tek dağılımlı anlamında monodispers polimer sistemi ifadeleri kullanılmaktadır. Polimerlerde görülen ısısal, optik ve mekanik vb. özellikler, polimerin mol kütlelerine ve mol kütlesi dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, polimerin mol kütlesi arttıkça erime noktası, yumuşama noktası ve mekanik özellikleri gibi belli fiziksel özelliklerinde artma gözlenmektedir. Tersine polimerin belli çözücülerdeki çözünürlüğü ortalama mol kütlesi arttıkça azalmaktadır. Ancak, bu özellikler ortalama mol kütlesi artışı ile sonsuza kadar artış veya azalış göstermemektedir. Bunun dışında, ortalama mol kütlesi ile değişen bu özellikler mol kütlesi dağılımı ile de değişmektedir (Basan, 2001).

Polimerlerin mol kütleleri farklı yöntemler ile bulunabilmektedir. Kullanılan yöntemlerden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgiliyse, mol kütlesi türü de o adla anılmaktadır. Bu nedenle polimerlerde,

- i) sayıca-ortalama mol kütlesi (M_n)
- ii) kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)
- iii) viskozite-ortalama mol kütlesi (M_v)

tanımları yapılmaktadır (Saçak, 2002).

2.3.1 Sayıca-ortalama mol kütlesi

Sayıca ortalama mol kütlesi, bir polimer örneği içinde bulunan molekül kütlelerinin basit bir matematiksel ortalamasıdır. Yani, polimer örneğinin toplam kütlelerinin toplam molekül sayısına oranıdır. Diğer bir deyişle, polimerin tekrarlanan birim sayısı ile sayıca ortalama polimerleşme derecesinin çarpımıdır. Eğer bir polimer örneğinde mol kütlesi M_i olan i tane tekrarlanan birim içeren molekülden N_i tane zincir varsa, o zaman bu polimer örneğinin sayıca ortalama mol kütlesi,

$$M_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir.

2.3.2 Kütlece-ortalama mol kütlesi

Kütlece ortalama mol kütlesi, bir polimer örneğinde bulunan M_i kütleli moleküllerin kütlelerinin örneğin kütlelerine oranıdır. Mol kütlesi M_i olan i tane tekrarlanan birim içeren moleküllerin kütlesi W_i olan bir polimer örneğinin kütlece ortalama mol kütlesi,

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.2)$$

eşitliği ile bulunur.

2.3.3 Viskozite-ortalama mol kütlesi

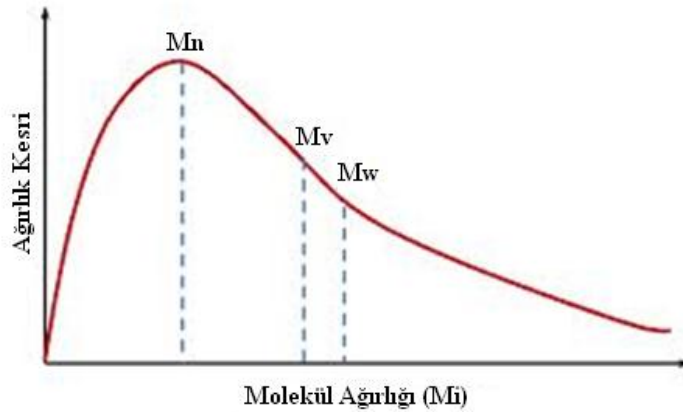
Polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesiyle elde edilen ortalama mol kütlelerine viskozite ortalama mol kütlesi denir ve M_v ile gösterilir. Viskozite ortalama mol kütlesi,

$$M_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (2.3)$$

eşitliği ile tanımlanmıştır (Basan, 2001).

2.3.4 Mol kütlesi türlerinin karşılaştırılması

Bir polimer örneği üçe bölünerek uygun yöntemlerle M_n , M_w , M_v türü mol kütleleri ölçülürse birbirinden farklı sayısal sonuçlarla karşılaşılır. Şekil 2.8’de mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi

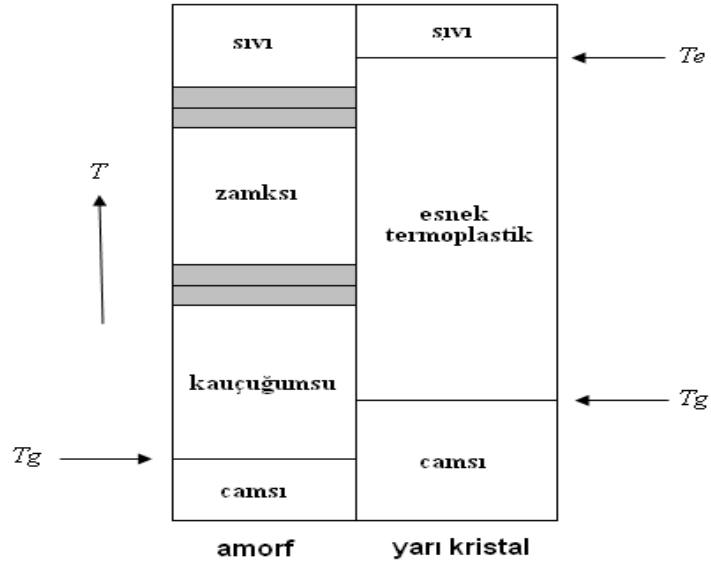
Mol kütlelerinin geniş ya da dar oluşu M_w/M_n oranıyla değerlendirilmektedir. Heterojenlik indeksi (HI) olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı bir örnekte 1 sayısal değerini alır (ideal hal). Bu durumda $M_n = M_v = M_w$ eşitliği sağlanır (Saçak, 2002).

2.4 Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf ya da kristal bölgelerin varlığına yakından bağlıdır.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilen bir sıcaklıkta yumuşar ve kauçuk özellikleri gösterirler. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir.

Yarı-kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında, amorf polimerler gibi kırılırlar. Kırılma özelliğini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Yapıdaki kristal bölgeler, amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yaparak polimer örgüsünü sıkıca bir arada tutar. Bu nedenle yarı-kristalin polimerler erime sıcaklığına kadar (T_e) esnek termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.



Şekil 2.9. Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri

Tam kristal polimerler serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığında kristal yapı yıkılır ve polimer erir.

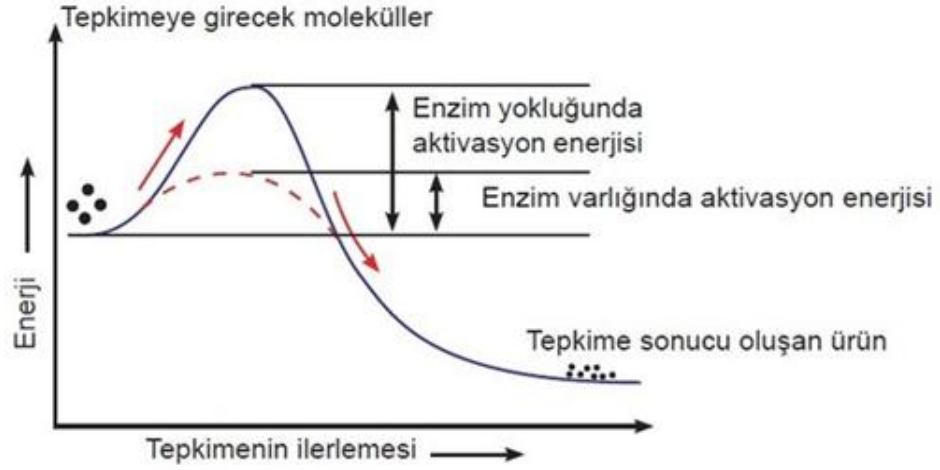
Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim gibi küçük moleküller için de geçerli olan atom hareketlerini sürdürürler. Ancak, zincirler eğilip-bükülme türü hareketleri yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri, dışarıdan yapılan mekaniksel etkiler altında biçimlerini değiştiremezler ve aşırı zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında amorf bölgelerdeki zincirlerin eğilip-bükülme

hareketleri yapabilmesi için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Bu anlamda camısı geçiş sıcaklığı, zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır. Polimerlerde camısı geçiş sıcaklığına gelinmeden önce bir dereceye kadar yumuşama gözlenebilmektedir. Tam amorf polimerlerin camısı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaları sürdürülürse, polimer zincirlerinin enerjisi dolayısıyla hareketliliği artar ve polimer kauçugumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır. Camısı geçiş sıcaklığı üzerindeki yarı-kristal polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı dışarıdan kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Erime noktası üzerinde ise zincirler bağımsız hareket edebilir (Saçak, 2002; Saçak, 2005).

2.5 Enzimler

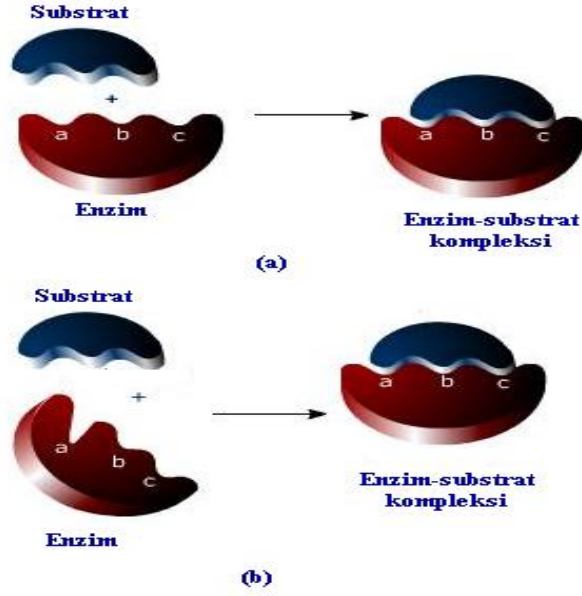
Enzimler, canlı organizmalardaki kimyasal reaksiyonları hızlandıran ve hiçbir yan ürün olmasına fırsat vermeden %100'lük bir ürün verimi sağlayan biyolojik katalizörlerdir. Katalitik RNA moleküllerinin küçük bir grubu hariç bütün enzimler protein yapısındadır (Keha ve Küfrevioğlu, 2010). Enzim katalizli reaksiyonlar, enzim katalizli olmayan reaksiyonlardan 10^3 - 10^{17} defa daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca, etki ettikleri maddeler olan substratlar için oldukça spesifiktir. Bazıları benzer yapıda bir grup substrata etki ederken bazıları sadece tek bir moleküle etki eder. Bir çok enzim ise sterospesifiktir. Yani substratın sadece tek bir stereoizomeri üzerinde etkilidir (Kalaycıoğlu vd., 2000).

Reaksiyona giren maddelerin ürünlere çevrilmeleri için bir enerji engelini aşmaları gerekmektedir. Bu enerji engeline aktivasyon enerjisi denilmektedir ve belli bir sıcaklıkta 1 mol reaktantın aktifleşmiş durumu kazanmaları için gerekli enerji miktarı olarak tarif edilmektedir. Her kimyasal reaksiyonda aktifleşme engelini üst noktasına karşılık gelen bir geçiş hali veya geçiş kompleksi adı verilen ve etkileşen moleküllerin enerjice zengin hallerini gösteren durum vardır (Keha ve Küfrevioğlu, 2010). Enzim ile katalize edilen reaksiyonlarda enzim, reaksiyona giren madde ile geçici olarak birleşir ve gerekli aktivasyon enerjisini azaltır. Şekil 2.10'da katalizlenmemiş ve enzim katalizli bir reaksiyon için enerji diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.10. Bir kimyasal reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş halleri için enerji diyagramı

Enzimler genellikle substratlardan daha büyük moleküllerdir. Enzim molekülü üzerinde kofaktör ve koenzimlerin yer aldığı, enzim substrat kompleksinin şekillendiği dar bir bölge aktif merkezi oluşturmaktadır. Bazı enzimler katalizleme fonksiyonunu yalnız protein yapılarıyla yerine getirebilirken, bazıları da protein yapısında olmayan gruplara ihtiyaç duyar. Bu gruplar, kofaktör adı verilen metal iyonu olabileceği gibi koenzim adı verilen kompleks organik bileşikler de olabilmektedir (Keha ve Küfrevioğlu, 2010; Kalaycıoğlu vd.,2000). Enzim proteinine çok sıkı olarak veya kovalent olarak bağlanan bir koenzim veya metal iyonu bir prostetik grup olarak adlandırılmaktadır (Nelson ve Cox, 2005). Aktif merkezde substrat bağlama bölgesi ve bir veya daha fazla katalitik aktivite bölgesi bulunmaktadır.



Şekil 2.11. Substrat enzim etkileşimleri: (a) anahtar kilit modeli, (b) etkinleşme sonucu uygunluk modeli

Enzimlerin aktif merkezlerde substrata bağlanması hakkında iki hipotez mevcuttur. Birincisi, anahtar-kilit modelidir ve substrat enzimin aktif merkezine tam oturabilecek şekilde sahip olmalıdır. İkincisi ise etkinleşme sonucu uygunluk modelidir. Enzim substratın bağlanması ile şekil değiştirir ve substratın şeklini alır. Bu iki model şekil 2.11’de gösterilmiştir (Kalaycıoğlu vd., 2000).

2.5.1 Enzimlerin sınıflandırılması

Enzimler, Uluslararası Biyokimya ve Moleküler Biyoloji Birliği tarafından katalizledikleri reaksiyon tipine göre altı grupta sınıflandırılmıştır (Puskas vd.,2011; Miletić vd., 2012). Bu sınıflandırma çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Enzimlerin sınıflandırılması

Enzim Sınıfı	Tipik enzimler	Tipik polimerler
Oksidoredüktazlar	Peroksidaz , Lakkaz	Polianilinler, Polifenoller, Polistiren, Polimetil metaakrilat
Transferazlar	PHA sentetaz, fosforilaz	Polistiren, Amiloz
Hidrolazlar	Selülaz, kitinaz, ksilanaz, papin, lipaz	Selüloz, kitin, ksilan, (oligo)peptitler, poliesterler, polikarbonatlar
Liyazlar		
Izomerazlar		
Ligazlar		

Oksidoredüktazlar, elektron transferi gerçekleşen redoks tepkimelerini katalizlemektedir. Bu nedenle, aromatik ve vinil monomerlerinin polimerizasyonu için kullanılmaktadır. Biyokatalitik radikal polimerizasyonu alanında peroksidazlar ve lakkazlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalitik mekanizmaları ve aktif merkezlerinin yapıları farklı olsa da her ikisi de polimerizasyon tepkimesini başlatmak için hidrojen çıkarma reaksiyonunu katalizleyerek verimli radikal türler vermektedir.

Bugüne kadar radikalik polimerizasyonun başlatılması için özellikle yaban turpu peroksidaz (HRP) ve soya fasulyesi peroksidaz (SBP) sık sık kullanılmıştır (Hollmann ve Arends, 2012). Bu iki enzimin üç boyutlu yapısı ve katalitik mekanizması çok benzerdir (Kamal ve Behere, 2008).

2.6 Enzimatik Polimerizasyon

Enzimler, diğerkatalizörlerle karşılaştırıldığında seçicilik, yüksek katalitik aktivite, yan reaksiyon vermeme ve ılımlı koşullarda gerçekleşme gibi bazı dikkate değer özelliklere sahiptir. Enzimler tarafından sentetik reaksiyonların katalizlenmesi sentetik organik kimyada ortaya çıksa da polimer reaksiyonlarında uzun zamandır kullanılmaktadır. Doğada, önemli biyopolimerlerin üretildiği tüm reaksiyonlar enzimlerle katalizlenmektedir. Bu yüzden enzimatik polimerizasyon teriminin açık bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Enzimlerin katalizlediği biyopolimer sentez yöntemleri üç grupta toplanmaktadır.

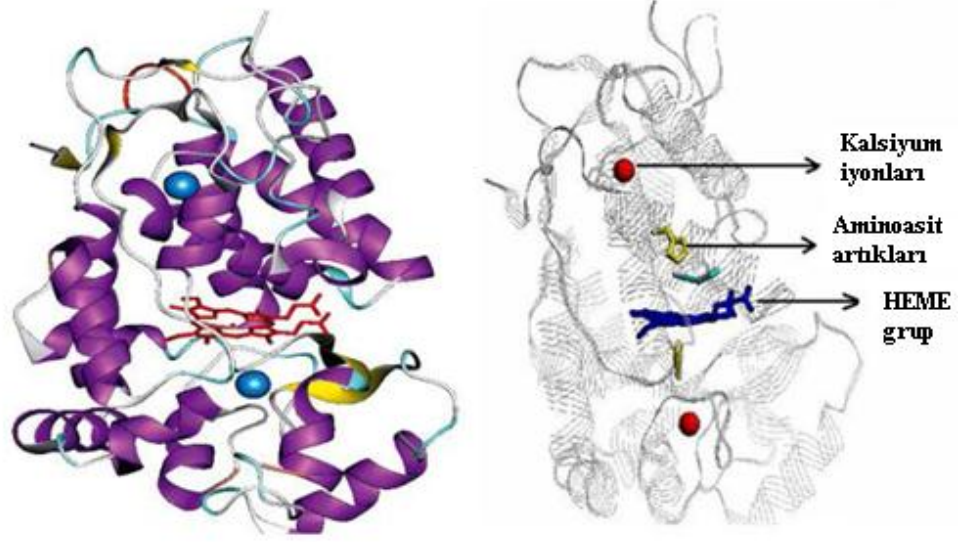
- Birincisi, biyosentetik yollarla *in vivo* (hücre içi) biyopolimer sentezidir ve bütün canlı hücrelerde doğal olarak meydana gelen reaksiyonlar bu yöntem ile sentezlenmektedir.
- İkincisi, biyosentetik yollarla *in vitro* (hücre dışı) biyopolimer sentezidir. Örnek olarak, hücre serbest özütü içerisinde polimeraz enzimi tarafından fosfat türevlerinin polimerizasyonunun katalizlenmesi verilebilir.
- Üçüncüsü ise, izole enzim tarafından biyosentetik olmayan yöntemlerle *in vitro* (test tüplerinde) katalizlenen kimyasal sentezdir.

Bu yöntemlerden üçüncüsü enzimatik polimerizasyon olarak tanımlanmaktadır. Birinci ve ikinci yöntemler yoluyla ise doğal polimerler üretilmektedir. Enzimatik polimerizasyon, doğal polimerlerin üretiminin yanı sıra sentetik polimerlerin üretiminde de kullanılmaktadır (Kobayashi vd., 1995).

2.7 Horseradish Peroksidaz (HRP)

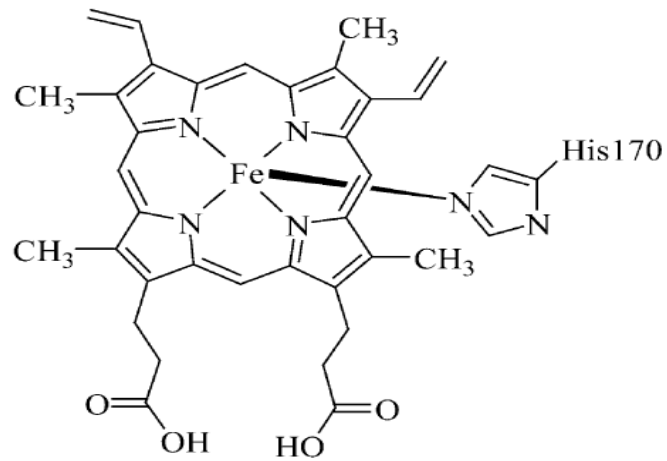
Horseradish ya da yaban turpu (*Armorcia Rusticana*), esas olarak köklerinin besin değeri sebebi ile dünyanın ılıman bölgelerinde yetiştirilen uzun ömürlü dayanıklı bir bitkidir. Bu bitkinin kökleri, peroksidaz enzimi bakımından oldukça zengindir. HRP enzimi, kararlı olması ve bitki köklerinden kolayca izole edilebilmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaban turpu peroksidaz terimi genel olarak kullanıldığı halde bitkinin kökü birkaç tane farklı peroksidaz izoenzimi içermektedir. Bunlardan en yaygın olanı

HRP C izoenzimidir. Şekil 2.12’de HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.12. 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 2.13’te dinlenme durumunda HEME grubunun yapısı verilmiştir.

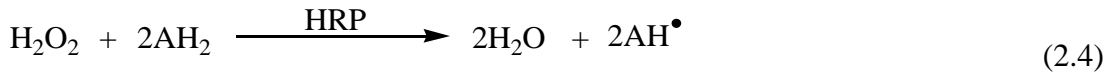


Şekil 2.13. Dinlenme durumunda HEME grup

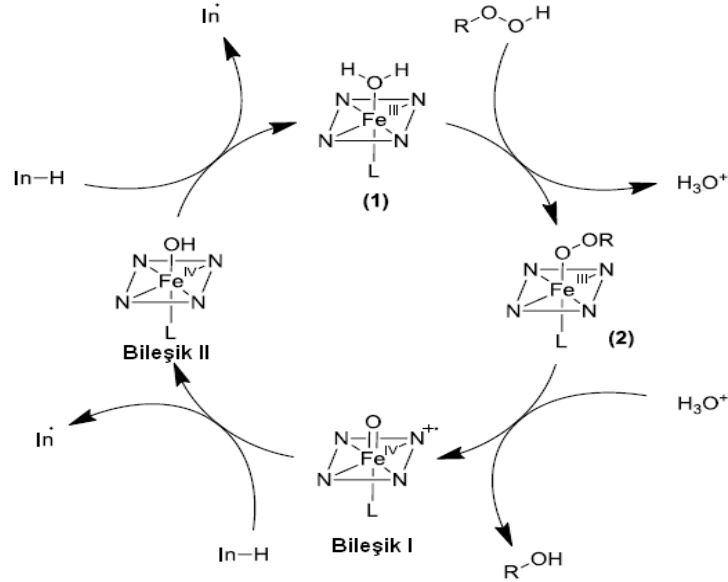
Demir, HEME grup düzleminin altında ve üstünde iki açık bağlanma yerine sahiptir. HEME grup, histidin yan zincirinde bulunan azot atomu ve demir atomu arasındaki koordinasyon bağı ile enzime bağlanmıştır (Veitch, 2004; Azevedo vd., 2003). Diğer kısım dinlenme durumunda boştur ve aktivasyon sırasında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

2.7.1 HRP enziminin katalitik mekanizması

Peroksidazların katalizleme mekanizması, bir alıcının hidrojen peroksit tarafından oksitlenerek iki su molekülü ortaya çıkmasına dayanır. HRP izoenzimleri ile katalizlenen tepkimeler denklem 2.4'deki gibi ifade edilebilir:



Denklemden AH_2 indirgen substrat ve AH^\bullet radikal üründür. Tipik indirgen substratlar aromatik fenoller, fenolik asitler, indoller, aminler ve sülfonatlardır (Veitch, 2004).



Şekil 2.14. Peroksidazların katalitik mekanizması

Şekil 2.14'te gösterildiği gibi, ilk basamakta su ligand, (ara ürün1) hidrojen peroksit (ya da diğer organik hidroperoksitler) ile yer değiştirir ve sonuçta perokso kompleksi elde

edilir (ara ürün 2). O-O bağının heterolitik kırılması üzerinden bileşik-I oluşur. Yüksek oksidasyon ara bileşiği olan bileşik I, Fe(IV) oksoferil merkez ve porfirin merkezli kation radikali içerir. Bileşik-I, indirgen substrattan (In-H) iki bağımsız hidrojen ayrılmasıyla dinlenme durumuna döner. Sonuçta polimerizasyonu başlatabilecek iki radikal 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; Veitch, 2004; Azevedo vd., 2003).

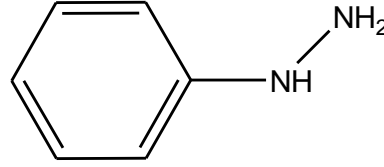
BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

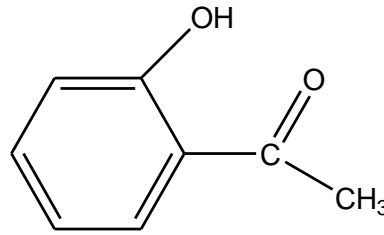
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

3.1.1.1 Fenilhidrazin (FH): Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda çıkış maddesi olarak kullanılmıştır (M_A : 108,14 g/mol, E.N.: 19,6 °C). Şekil 3.1’de FH’in molekül yapısı verilmiştir.



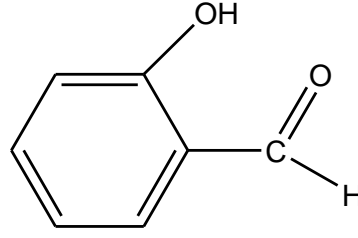
Şekil 3.1. Fenilhidrazinin molekül yapısı

3.1.1.2 2-Hidroksifeniletanon (2-HFE): Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda çıkış maddesi olarak kullanılmıştır (M_A : 136,15 g/mol, E.N.: 4-6 °C). Şekil 3.2’de 2-HFE’nin molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.2. 2-Hidroksifeniletanonun molekül yapısı

3.1.1.3 2-Hidroksibenzaldehit (2-HBA): Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda çıkış maddesi olarak kullanılmıştır (M_A : 122,12 g/mol, E.N.: -7 °C). Şekil 3.3’te 2-HBA’nın molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.3. 2-Hidroksibenzaldehitin molekül yapısı

3.1.1.4 Horseradish peroksidaz (HRP): Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.

3.1.1.5 Hidrojen peroksit (H₂O₂): Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda oksitleyici olarak kullanılmıştır (35 %, d:1,13 g/mL).

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

DMF, DMSO, THF, aseton, metanol, etanol, kloroform, toluen, 1,4-dioksan, KOH ve H₂SO₄; monomerlerin ve sentezlenen polimerlerin çözünürlük testi için kullanılmıştır.

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

3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar

3.1.2.1 Infrared spektrumları (FT-IR)

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Spectrum BXII (4000-400 cm⁻¹) cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.2 ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker 400 cihazıyla, çözücü olarak dötoro kloroform (CDCl₃) ve standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

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 gerçekleştirilmiştir. UV-vis spektrumu alınırken, örnekler THF'de çözülerek, 200-800 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. Absorbans yüksekliği fazla olması durumunda 10 kat seyreltilerek tekrarlanmıştır.

3.1.2.4 GPC analiz çalışması

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Series 200 GPC cihazıyla gerçekleştirilmiştir. 0,01 M LiCl DMF çözücüsü içerisinde 25 mg numune çözüldükten sonra 0,45 µm gözenekli filtreden geçirilmiştir. Daha sonra 1 mL/dk çözücü akış hızında cihaza verilmiştir.

3.1.2.5 Tarama hızı çalışması

Tarama hızı çalışması Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan CH Instruments 600B cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma, üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde yürütülmüştür. Çalışma ve karşıt elektrot olarak platin veya karbon elektrotlar, referans elektrot olarak da Ag/Ag⁺ elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak ise lityumperklorat (LiClO₄) kullanılmıştır. Tarama hızı çalışması, -1,5 V, +1,5 V aralığında dönüşümlü voltametri ile 100-1000 mV/s aralığında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.6 Termal analiz çalışması (TGA)

Termal analiz çalışmaları (TGA) Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Perkin Elmer Pyrisdiamond 6.0 model Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) cihazı ile yapılmıştır. Termal analiz çalışması azot gazı altında tarama sıcaklığı 10 °C/dak olarak ayarlanmış 25-1000 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.

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 Isıtıcıli manyetik karıştırıcı

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Velp-Scientifica Arex marka ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.1.2.9 Erime noktası tayin cihazı

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Electrothermal 9100 cihazı kullanılmıştır.

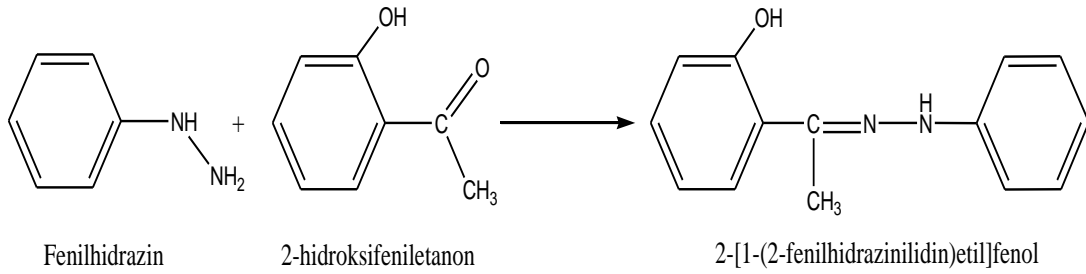
3.1.2.10 pH metre

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Hanna pH 211 microprocessor pH meter cihazı kullanılmıştır.

3.2 Metod

3.2.1 2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenol (FHEF) sentezi

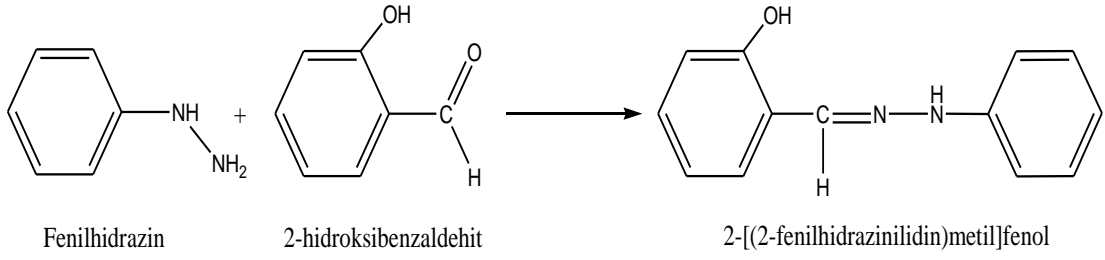
Reaksiyon manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde yağ banyosu içerisinde iki boyunlu 250 mL'lik balonda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Su tutucu olarak balonun içerisine 10 tane moleküler sieves ilave edilmiştir. 1,08 g (10 mmol) fenilhidrazin ve 1,36 g (10mmol) 2-hidroksiasetofenon 50'şer mL etanol içerisinde çözülerek reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Daha sonra karışım oda sıcaklığında 5 saat reflaks edilmiştir. Ürünü saflaştırmak için hegzan/aseton (9:1) çözücü sisteminde flash kolon kromatografisi (SiO₂ kolon, diklorometan çözücü) uygulanmıştır. Daha sonra etüvde 60° C kurutulmuştur. FHEF'in reaksiyon şeması şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. 2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenolün (FHEF) sentezi

3.2.2 2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenol (FHMF) sentezi

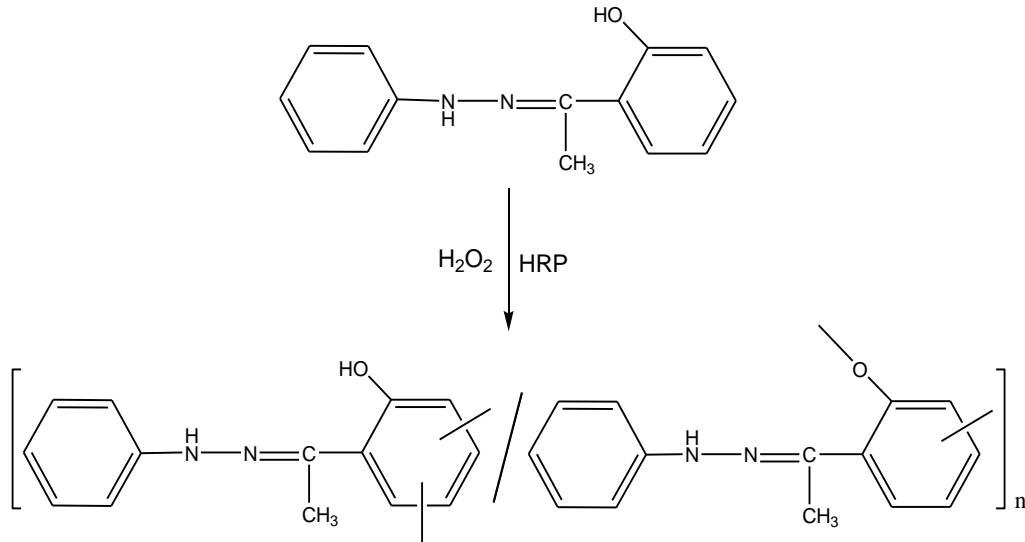
Reaksiyon manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde yağ banyosu içerisinde iki boyunlu 250 mL'lik balonda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Su tutucu olarak balonun içerisine 10 tane moleküler sieves ilave edilmiştir. 1,08 g (10 mmol) fenilhidrazin ve 1,22 g (10 mmol) 2-hidroksibenzaldehit 50'şer mL etanol içerisinde çözülerek reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Daha sonra karışım oda sıcaklığında 5 saat reflaks edilmiştir. Ürünü saflaştırmak için hegzan/aseton (9:1) çözücü sisteminde flash kolon kromatografisi (SiO₂ kolon, diklorometan çözücü) uygulanmıştır. Daha sonra etüvde 60° C kurutulmuştur. FHMF'nin reaksiyon şeması şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. 2-[(2-phenilhidrazinilidin)metil]fenolün (FHMF) sentezi

3.2.3 2-[1-(2-fenilhidrazinilidin)etil]fenol (FHEF)'in enzimatik oksidatif polimerizasyonu

Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde 50 mL'lik bir reaksiyon balonunda, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 10 mL metanol içerisinde 0,05 g (0,22 mmol) FHEF ve 10 mL pH:3 fosfat tamponu içerisinde 0,001 g HRP enzimi çözülmüştür. Daha sonra karıştırılarak manyetik karıştırıcı üzerine alınmış ve oda sıcaklığında magnet yardımıyla sürekli karıştırılmıştır. 15'er dakika ara ile bir mikropipet yardımıyla 0,004 mL H₂O₂ ilave edilerek toplamda 0,028 mL H₂O₂ ilave edilmiştir. Reaksiyona, 24 saat devam edildikten sonra sonlandırılmıştır. Daha sonra, santrifüj edilip süzölmüştür. Enzimin uzaklaştırılması için saf su ve reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için metanol kullanılarak yıkanmıştır.

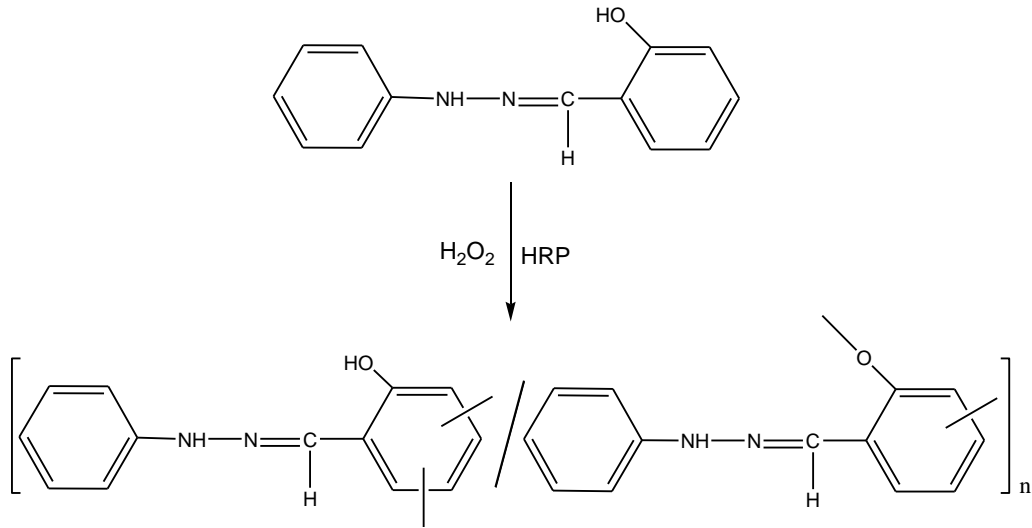


Şekil 3.6. Poli(FHEF)'in sentezi

Aynı metot kullanılarak, reaksiyon için farklı çözücüler (aseton, metanol, 1,4-dioksan, metanol+1,4-dioksan) ve farklı pH tamponları (pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8) kullanılarak optimum polimerizasyon şartları tespit edilmiştir.

3.2.4 2-[(2-fenilhidrazinilidin)metil]fenol (FHMF)'nin enzimatik oksidatif polimerizasyonu

Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde 50 mL'lik bir reaksiyon balonunda, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 10 mL metanol içerisinde 0,050 g (0,23 mmol) FHMF ve 10 mL pH:3 fosfat tamponu içerisinde 0,001 g HRP enzimi çözülmüştür. Daha sonra karıştırılarak manyetik karıştırıcı üzerine alınmış ve oda sıcaklığında magnet yardımıyla sürekli karıştırılmıştır. 15'er dakika ara ile bir mikropipet yardımıyla 0,004 mL H₂O₂ ilave edilerek toplamda 0,028 mL H₂O₂ ilave edilmiştir. Reaksiyona, 24 saat devam edildikten sonra sonlandırılmıştır. Daha sonra, santrifüj edilip süzölmüştür. Enzimin uzaklaştırılması için saf su ve reaksiyona girmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için metanol kullanılarak yıkanmıştır.



Şekil 3.7. Poli(FHMF)'nin sentezi

Aynı metot kullanılarak, reaksiyon için farklı çözücüler (aseton, metanol, 1,4-dioksan, etanol) ve farklı pH tamponları (pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8) kullanılarak optimum polimerizasyon şartları tespit edilmiştir.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 FHEF ve Poli(FHEF)'in Yapı ve Özellikleri

FHEF kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenmiştir ve beyaz toz halde ürün elde edilmiştir. FHEF'in erime noktasının 107,5 °C olduğu belirlenmiştir. Poli(FHEF)'in sentezi ise oksidant olarak H₂O₂, katalizör olarak HRP enzimi kullanılarak farklı pH ve farklı organik çözücülerde gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Poli(FHEF)'in sentezi için yapılan deneylerin reaksiyon koşulları

Deney no	Monomer (FHEF)	H ₂ O ₂	Çözücü	pH Fosfat Tamponu	HRP	t	T (°C)
1	0,22 mmol	28 µL	Metanol (10 mL)	pH:3 (10 mL)	1 mg	24	25
2	0,22 mmol	28 µL	Metanol (10 mL)	pH:4 (10 mL)	1 mg	24	25
3	0,22 mmol	28 µL	Metanol (10 mL)	pH:5 (10 mL)	1 mg	24	25
4	0,22 mmol	28 µL	Metanol (10 mL)	pH:6 (10 mL)	1 mg	24	25
5	0,22 mmol	28 µL	Metanol (10 mL)	pH:7 (10 mL)	1 mg	24	25
6	0,22 mmol	28 µL	Metanol (10 ml)	pH:8 (10 mL)	1 mg	24	25
7	0,22 mmol	28 µL	1,4-dioksan (10 mL)	pH:4 (10 mL)	1 mg	24	25
8	0,22 mmol	28 µL	Aseton (10 mL)	pH:4 (10 mL)	1 mg	24	25
9	0,22 mmol	28 µL	Aseton / 1,4dioksan (5mL / 5mL)	pH:4 (10 mL)	1 mg	24	25

Daha sonra, bu koşullarda elde edilen ürünlerin verimleri, rengi, erime noktaları ve molekül kütleleri karşılaştırılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen ürünlerin sonuçları çizelge 4.2'de verilmiştir. Poli(FHEF) için pH:4 fosfat tamponu / metanol çözücü karışımında %78,5 verimle ve M_w: 2153 g/mol molekül kütlesi olan kahverengi renkli polimerin elde edildiği ortam optimum koşul olarak

belirlenmiştir. Polimerin tüm karakterizasyon işlemleri bu koşullarda sentezlenen ürün kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2. Poli(FHEF)'in sentezi için yapılan deneylerin sonuçları

Deney no	Renk	Verim	Erime Noktası	M _w	M _n	HI
1	Beyaz	59,7	104	639	282,0	2,26
2	Kahverengi	78,5	151	2153	2078	1,03
3	Sarı	65,1	99	832	309	2,68
4	Sarı	50,9	103	829	326	2,53
5	Sarı	49,4	104	857	396	2,16
6	Sarı	37,1	105	837	262	3,19
7	Kahverengi	1,8	-	-	-	-
8	Kahverengi	44,7	98	677	322	2,10
9	Kahverengi	52,8	99	624	254	2,45

4.1.1 FHEF ve poli(FHEF)'in çözünürlük özellikleri

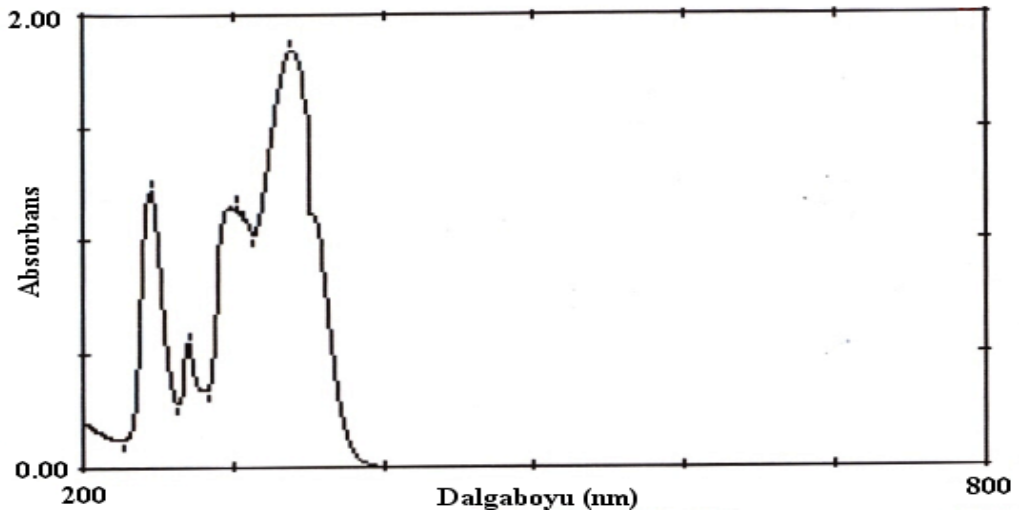
FHEF, metanol, DMF, DMSO, THF, 1,4-dioksan, aseton, kloroform, etanol, KOH, H₂SO₄ ve toluende tamamen çözünürken suda çözünmemektedir. Poli(FHEF), DMF, DMSO, THF, aseton, H₂SO₄ ve kloroformda tamamen çözünmekte, metanol, etanol ve suda çözünmemektedir. KOH ve toluende ise kısmen çözünmektedir. FHEF ve poli(FHEF)'in çözünürlük özellikleri çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. FHEF ve poli(FHEF)'in çözünürlük özellikleri (++: çözünür; +: kısmen çözünür; -: çözünmez)

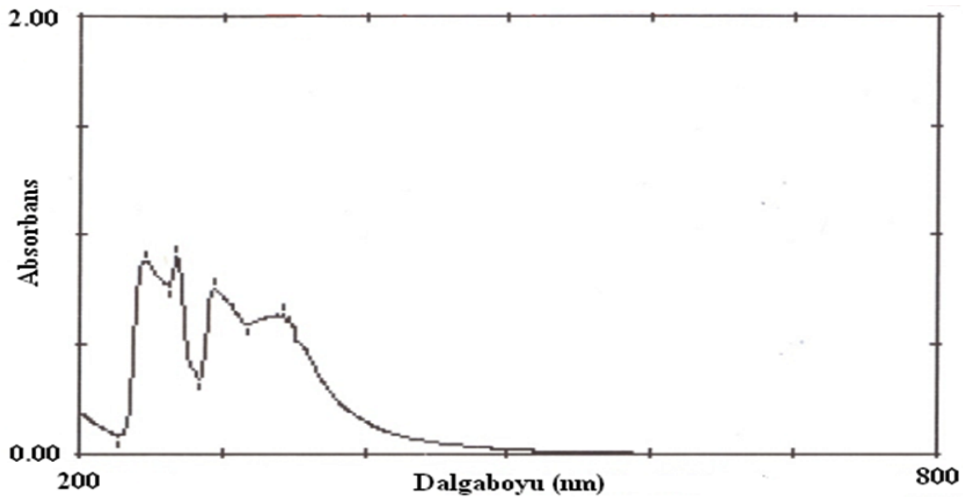
	DMF	THF	DMSO	Metanol	Etanol	1,4-dioksan	Aseton	Kloroform	Toluen	KOH	H ₂ SO ₄	Su
FHEF	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	--
Poli(FHEF)	++	++	++	--	--	++	++	++	+	+	++	--

4.1.2 FHEF ve poli(FHEF)'in UV-vis spektrumları

FHEF ve poli(FHEF)' in UV-vis spektrum çalışması, örnekler THF içerisinde çözülerek incelenmiştir. FHEF'in UV-vis spektrumunda, 245, 271, 302 ve 339 nm'lerde bandlar gözlenmektedir. 246 ve 271 nm'deki bandlar sırasıyla, benzen halkasındaki $-C=C-$ ve $-C=N-$ (azometin) çift bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 302 ve 339 nm'deki bandlar ise sırasıyla, $-C=N-$ (azometin) ve fenolik $-OH$ gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. FHEF'in UV-vis spektrumu şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. FHEF'in UV-vis spektrumu



Şekil 4.2. Poli(FHEF)'in UV-vis spektrumu

Poli(FHEF)'in UV-vis spektrumunda (şekil 4.2), 246, 268, 295 ve 343 nm'lerde bandlar gözlenmektedir. 246 ve 268 nm'deki bandlar sırasıyla, benzen halkasındaki $-C=C-$ ve $-C=N-$ (azometin) çift bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 295 ve 343 nm'deki bandlar ise, $-C=N-$ (azometin) ve fenolik $-OH$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir.

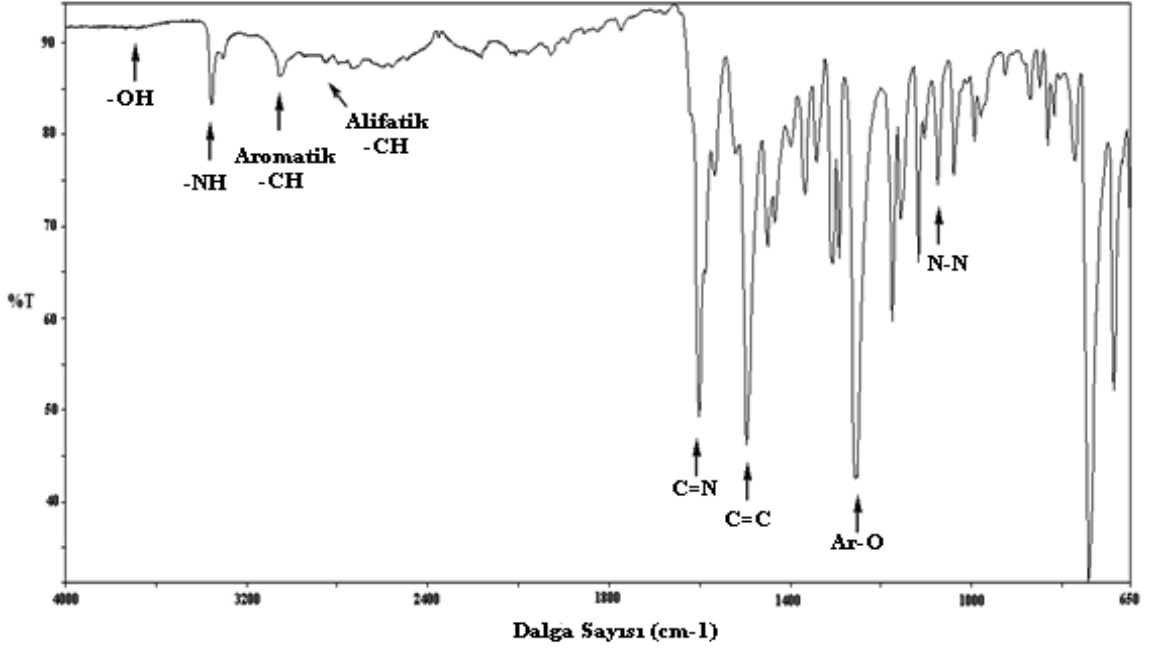
FHEF ve poli(FHEF)'in UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında, absorbans değerlerinin yaklaşık aynı olduğu gözlenmektedir. Bu, monomer ve polimer yinelenen birimlerin benzerliğinden kaynaklanmaktadır. Bunun dışında, poli(FHEF)'in UV-vis spektrumunda piklerin yayvanlaştığı ve yaklaşık 600 nm'ye kadar ışını absorbe ettiği gözlenmektedir. Literatürde kırmızıya kayma (batokromik etki) olarak adlandırılan bu durum, benzen halkasına π elektronları içeren bir substituent bağlandığını göstermektedir (Erdik, 1993). Bu da polimer molekülünde aromatik halkaların birbirleri ile bağlanıp uzun poliaromatik konjuge sistem meydana getirdiğini göstermektedir.

4.1.3 FHEF ve poli(FHEF)'in FT-IR spektrumları

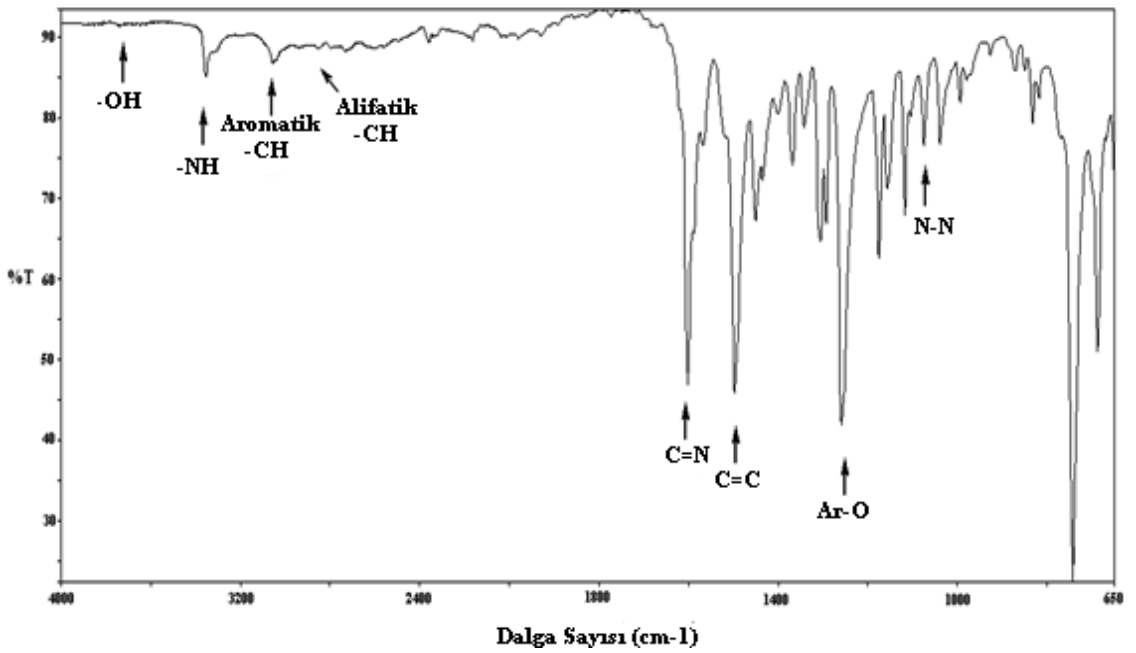
FHEF'in FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3650 cm^{-1} 'de $-OH$ grubuna ait pik, 3360 ve 1571 cm^{-1} 'de $-NH$ grubuna ait pikler, 3063 cm^{-1} 'de aromatik $-CH$ piki, 2859 , 1439 ve 1371 cm^{-1} 'de ise $-CH_3$ grubuna ait $-CH$ pikleri görülmektedir. 1499 ve 1455 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait $-C=C-$ gerilme titreşimleri ve 1605 cm^{-1} 'de $-C=N-$ titreşim pikleri görülmektedir. 1252 cm^{-1} 'de $Ar-O$, 1292 cm^{-1} 'de $-C-N-$ ve 1074 cm^{-1} 'de $-N-N-$ gerilme pikleri görülmektedir. Ayrıca, 686 ve 739 cm^{-1} 'de görülen pikler benzil halkası üzerindeki beş komşu hidrojen atomuna aittir. 772 cm^{-1} 'de görülen pik ise komşu dört aromatik hidrojen atomuna aittir. FHEF'in FT-IR spektrumu şekil 4.3'te verilmiştir.

Poli(FHEF)'in FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4), 3623 cm^{-1} 'de $-OH$ grubuna ait pik, 3352 ve 1565 cm^{-1} 'de $-NH$ grubuna ait pikler, 3054 cm^{-1} 'de aromatik $-CH$ piki ve 2846 , 1431 ve 1367 cm^{-1} 'de $-CH_3$ grubuna ait $-CH$ pikleri görülmektedir. 1493 ve 1446 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait $-C=C-$ ve 1599 cm^{-1} 'de $-C=N-$ gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1297 cm^{-1} 'de $Ar-O$, 1259 cm^{-1} 'de $-C-N-$ ve 1075 cm^{-1} 'de $-N-N-$ pikleri görülmektedir (Erdik, 1993). 687 ve 743 cm^{-1} 'de görülen pikler benzil halkası üzerindeki beş komşu hidrojen atomuna aittir. FHEF'in FT-IR spektrumunda görülen 772 cm^{-1} 'deki pikin poli(FHEF)'in spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Komşu

dört hidrojen atomuna ait bu pikin kaybolması polimerleşmenin fenol halkası üzerindeki dört karbon atomundan birinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, poli(FHEF)'in spektrumunda 1100-1250 cm^{-1} arasında C-O-C ait yeni bir pik gözlenmemesi polimerin fenilen birimlerden oluştuğunu göstermektedir (Demir vd., 2013).



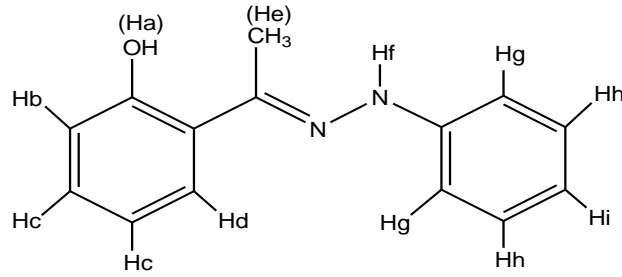
Şekil 4.3. FHEF'in FT-IR spektrumu



Şekil 4.4. Poli(FHEF)'in FT-IR spektrumu

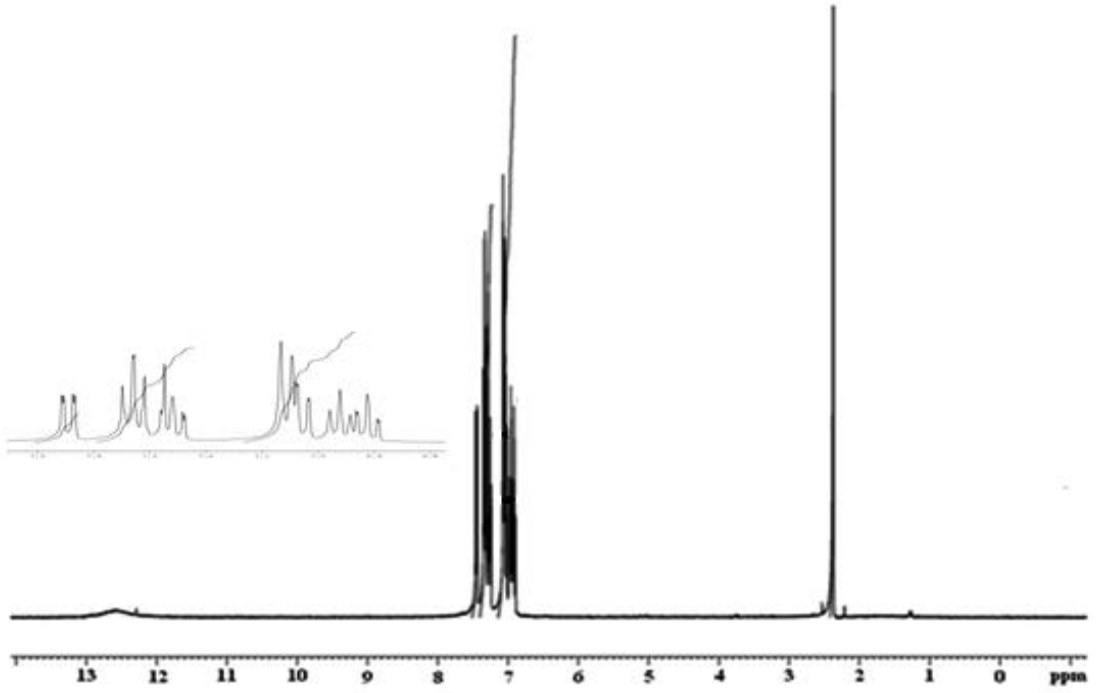
4.1.4 FHEF ve poli(FHEF)'in ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

FHEF'in ^1H -NMR spektumunda (şekil 4.6) görüldüğü gibi Ha protonu 12,58 ppm'de singlet, Hd protonu 7,45 ppm'de dublet, Hc protonları 7,33 ppm'de triplet, Hh protonları 7,26 ppm'de triplet, Hf protonu 7,07 ppm'de singlet, Hb protonu 7,04 ppm'de dublet, Hi protonu 6,96 ppm'de dublet, Hg protonu 6,91 ppm'de dublet ve He protonu 2,37 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. 7,02 ppm'de görülen pik ise çözücüye (CDCl_3) aittir.

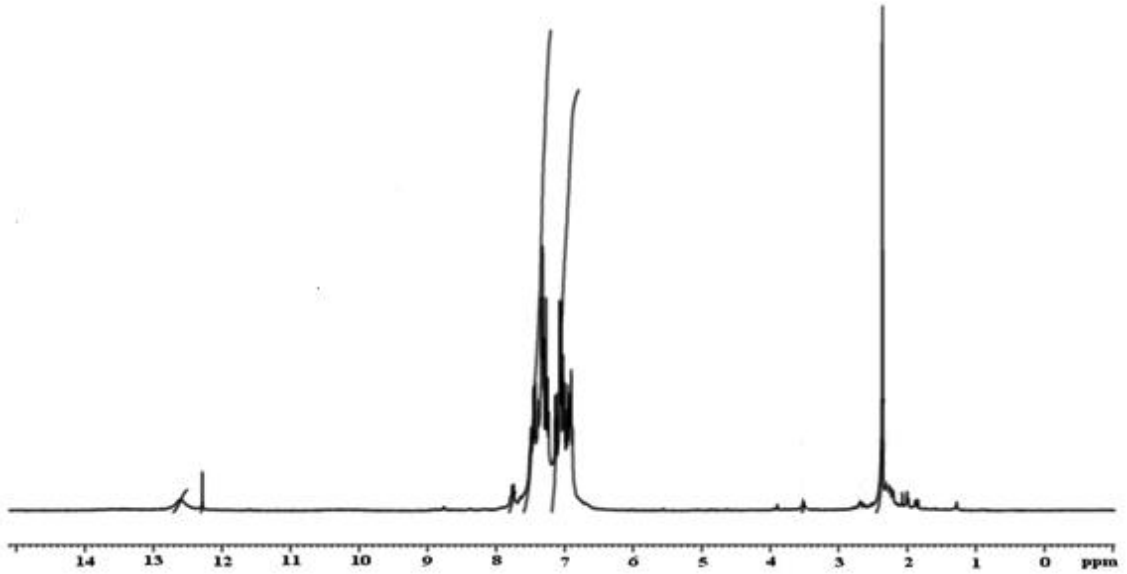


Şekil 4.5. FHEF'in protonlarının gösterimi

Poli(FHEF)'in ^1H -NMR spektrumunda (şekil 4.7), Ha protonu 12,61 ppm'de ve He protonu 2,32 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik halka protonları Hb, Hc, Hd, Hg, Hh, Hi protonları ve Hf protonu 6,90-7,77 ppm aralığında multipl olarak gözlenmiştir. Poli(FHEF)'in ^1H -NMR spektrumundaki piklerin, FHEF'in ^1H -NMR spektrum piklerinden daha yayvan olması literatürde polimerleşmeye atfedilmektedir (Kriz vd, 2009).



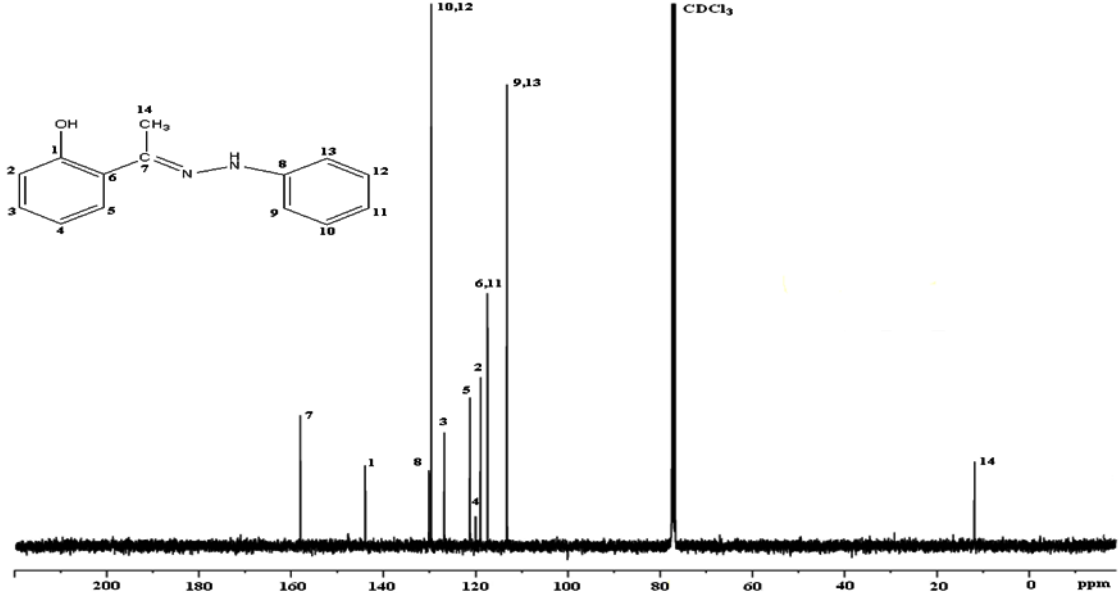
Şekil 4.6. FHEF'in ^1H -NMR spektrumu



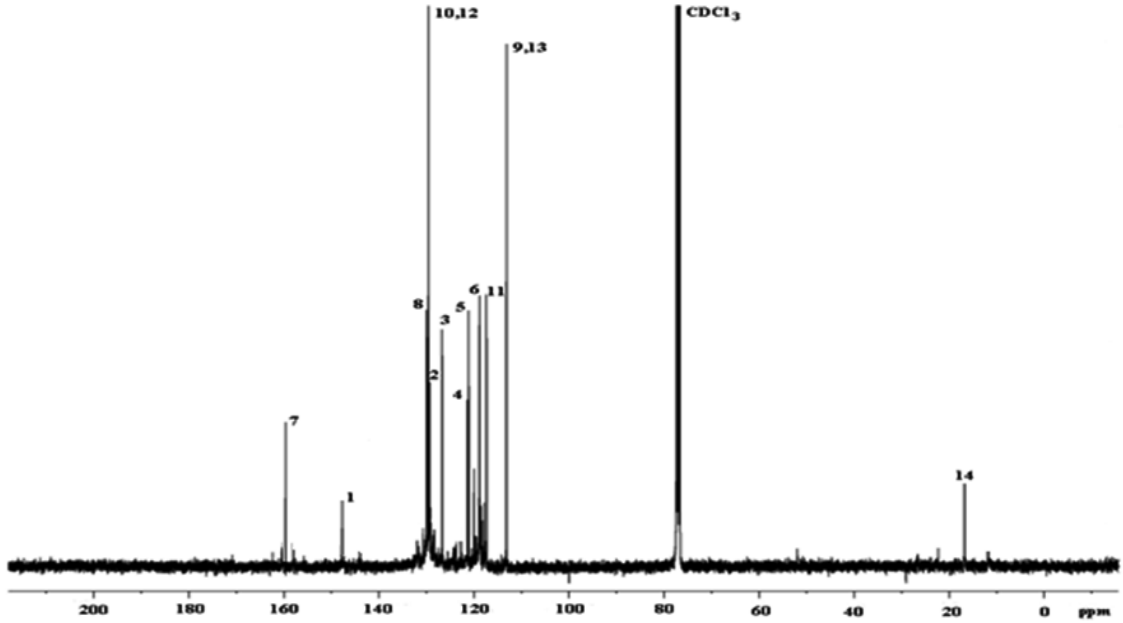
Şekil 4.7. Poli(FHEF)'in ^1H -NMR spektrumu

FHEF'in ^{13}C -NMR spektrumu şekil 4.8'de verilmiştir. FHEF'in ^{13}C -NMR spektrumunda, 11,75, 113,15, 117,38, 118,87, 119,95, 121,18, 126,73, 129,59, 130,04, 143,88 ve 157,97 ppm'de karbon atomuna ait pikler gözlenmiştir. Poli(FHEF)'in şekil 4.9'da verilen ^{13}C -NMR spektrumunda ise, 16,73, 117,57, 118,85, 120,49, 123,78, 124,04, 128,76, 129,96, 130,28, 130,72, 147,39 ve 159,43 ppm'de karbon atomuna ait

pikler gözlenmiştir. Her iki spektrumda 77,02 ppm’de görülen pikler ise CDCl_3 ’e ait piklerdir. FHEF ve poli(FHEF)’in ^{13}C -NMR spektrum sonuçları, ^1H -NMR spektrumlarını desteklemektedir.



Şekil 4.8 FHEF’in ^{13}C -NMR spektrumu



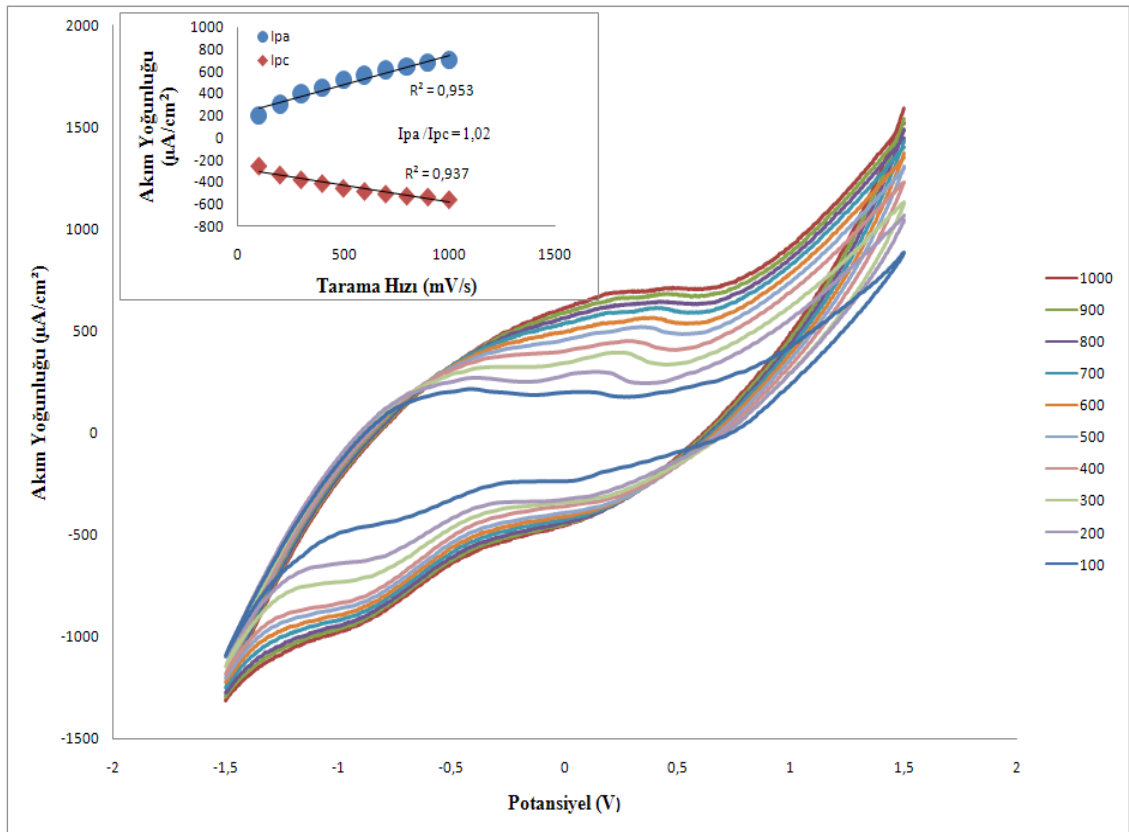
Şekil 4.9 Poli(FHEF)’in ^{13}C -NMR spektrumu

4.1.5 Poli(FHEF)'in molekül kütlesi çalışması

Poli(FHEF)'in GPC cihazı ile gerçekleştirilen molekül kütlesi çalışması sonucu, kütlece ortalama molekül kütlesi (M_w): 2153 g/mol, sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n): 2078 g/mol, heterojenlik indeksi (HI): 1,03 olarak bulunmuştur.

4.1.6 Poli(FHEF)'in tarama hızı çalışması

Platin levha elektrot üzerine kaplanan polimerin akıma karşı potansiyel ve akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik akım değerlerindeki değişim incelenmiştir. Tarama hızı çalışması dönüşümlü voltametre ile -1,5, +1,5 aralığında poli(FHEF)'in 100 ile 1000 mV/s arasında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Poli(FHEF)'in elektrokimyasal çalışmasında anodik pik 0,35 V ve katodik pik -0,87 V değerlerinde gözlenmiştir.



Şekil 4.10. Poli(FHEF)'in tarama hızı çalışması

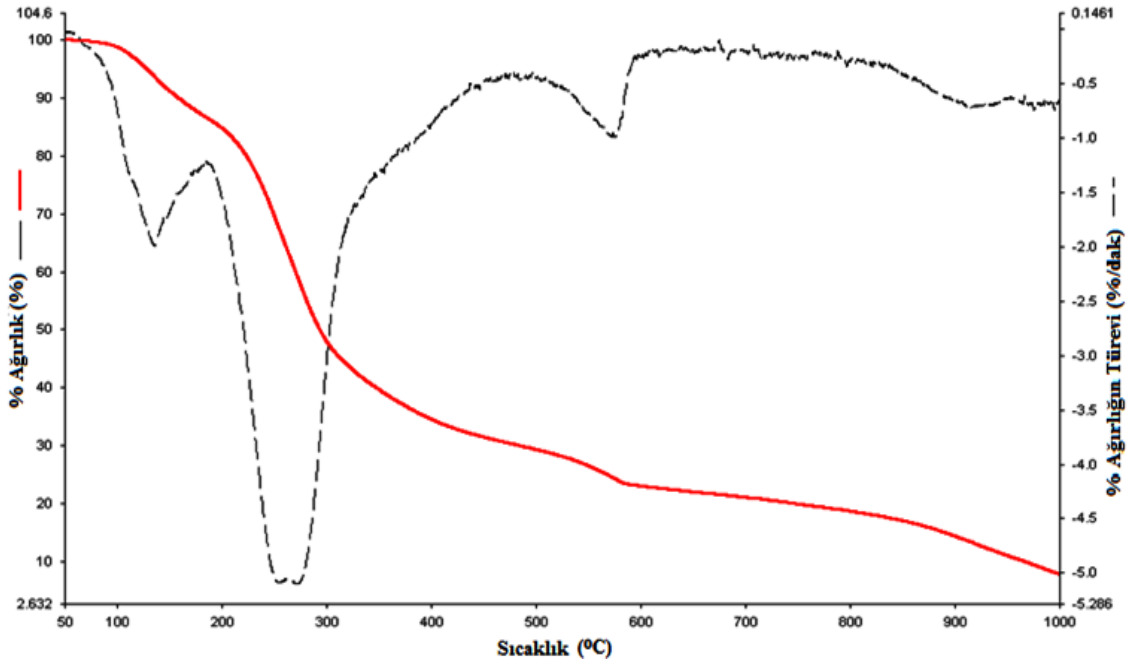
Şekil 4.10’da poli(FHEF)’in tarama hızı çalışması verilmiştir. Poli(FHEF)’in anodik ve katodik lineer değerleri polimerin elektroaktivesini göstermektedir. Anodik ve katodik piklerin lineer olarak artması iletkenliğin difüzyon ile değil polimer üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Akım yoğunluğu, Randles-Sevcik eşitliği ile açıklanmaktadır (Eşitlik 4.1).

$$\dot{I}_p = (2,687 \times 10^5) n^{1/3} v^{1/2} D^{1/2} A C \quad (4.1)$$

Eşitlikte, \dot{I}_p , akım yoğunluğu; n, elektron sayısı; v, potansiyel tarama hızı; D, difüzyon katsayısı; A, elektron yüzeyi; C, derişimdir (Abeysekera ve Grimshaw, 1987).

4.1.7 Poli(FHEF)’in termal özellikleri

Poli(FHEF)’in şekil 4.11’de verilen TGA/DTG eğrileri incelendiğinde, $T_{5\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 128 °C, $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 293 °C olarak gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta ise yapının %7’si kalmıştır. Bu sonuçlar, poli(FHEF)’in termooksidatif bozunmaya karşı fazla dirençli olmadığını göstermektedir (Román vd., 2012; Dubey vd., 1998).



Şekil 4.11. Poli(FHEF)’in TGA/DTG eğrileri

4.2 FHMF ve Poli(FHMF)'nin Yapı ve Özellikleri

FHMF kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenmiştir ve açık sarı toz halde ürün elde edilmiştir. FHMF'nin erime noktasının 141,2 °C olduğu belirlenmiştir. Poli(FHMF)'nin sentezi ise oksidant olarak H₂O₂, katalizör olarak HRP enzimi kullanılarak farklı pH ve farklı organik çözücülerde gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Poli(FHMF)'nin sentezi için yapılan deneylerin reaksiyon koşulları

Deney No	Monomer (FHMF)	H ₂ O ₂	Çözücü	pH Fosfat Tamponu	HRP	t	T (°C)
1	0,23 mmol	28 µL	Metanol (10 ml)	pH:3 (10 ml)	1 mg	24	25
2	0,23mmol	28 µL	Metanol (10 ml)	pH:4 (10 ml)	1 mg	24	25
3	0,23 mmol	28 µL	Metanol (10 ml)	pH:5 (10 ml)	1 mg	24	25
4	0,23 mmol	28 µL	Metanol (10 ml)	pH:6 (10 ml)	1 mg	24	25
5	0,23 mmol	28 µL	Metanol (10 ml)	pH:7 (10 ml)	1 mg	24	25
6	0,23 mmol	28 µL	Metanol (10 ml)	pH:8 (10 ml)	1 mg	24	25
7	0,23 mmol	28 µL	1,4-dioksan (10 ml)	pH:3 (10 ml)	1 mg	24	25
8	0,23 mmol	28 µL	Aseton (10 ml)	pH:3 (10 ml)	1 mg	24	25
9	0,22 mmol	28 µL	Etanol (10 ml)	pH:3 (10 ml)	1 mg	24	25

Daha sonra, bu koşullarda elde edilen ürünlerin verimleri, rengi, erime noktaları ve molekül kütleleri karşılaştırılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen ürünlerin sonuçları çizelge 4.5'te verilmiştir. Poli(FHMF) için pH:3 fosfat tamponu / metanol çözücü karışımında %51,3 verimle ve M_w: 2964 g/mol molekül kütlesi olan Kahverengi renkli polimerin elde edildiği ortam optimum koşul olarak belirlenmiştir. Polimerin tüm karakterizasyon işlemleri bu koşullarda sentezlenen ürün kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.5. Poli(FHMF)'nin sentezi için yapılan deneylerin sonuçları

Deney no	Renk	Verim	Erime Noktası	M _w	M _n	HI
1	Kahverengi	51,3	217	2964	2924	1,02
2	Kahverengi	83,4	206	1427	1273	1,12
3	Sarı	53,2	213	558	521	1,07
4	Sarı	54,4	211	624	608	1,02
5	Sarı	66,8	212	980	860	1,13
6	Sarı	75,5	210	849	770	1,10
7	Sarı	1,58	209	1167	1053	1,11
8	Sarı	5,38	214	840	818	1,03
9	sarı	11,76	<100	1466	1400	1,04

4.2.1 FHMF ve poli(FHMF)'nin çözünürlük özellikleri

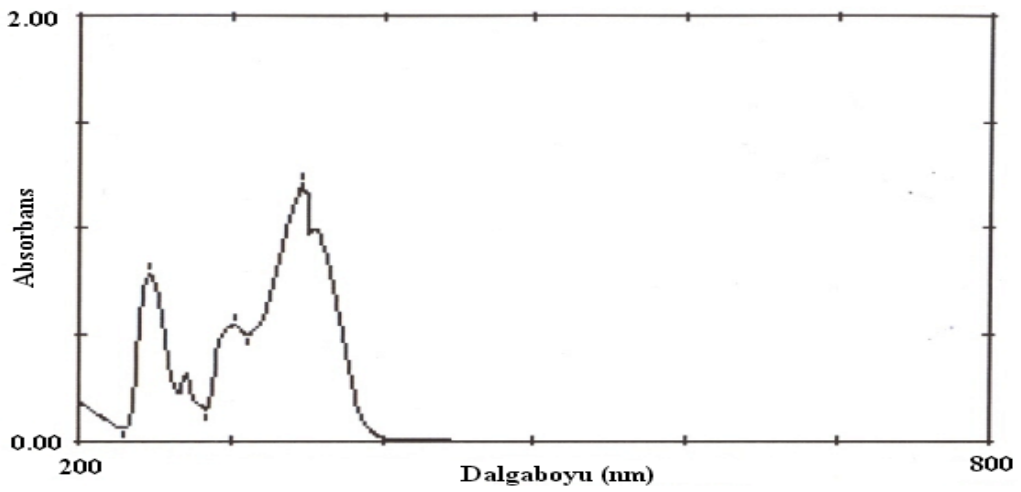
FHMF, metanol, DMF, DMSO, THF, 1,4-dioksan, aseton, kloroform, etanol, KOH, H₂SO₄ ve toluende tamamen çözünürken suda çözünmemektedir. Poli(FHMF), DMF, DMSO, THF, aseton, H₂SO₄ ve kloroformda tamamen çözünmekte, metanol, etanol ve suda çözünmemektedir. KOH ve toluende ise kısmen çözünmektedir. FHEF ve poli(FHEF)'in çözünürlük özellikleri çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. FHMF ve poli(FHMF)'nin çözünürlük özellikleri (++: çözünür; +: kısmen çözünür; -:çözünmez)

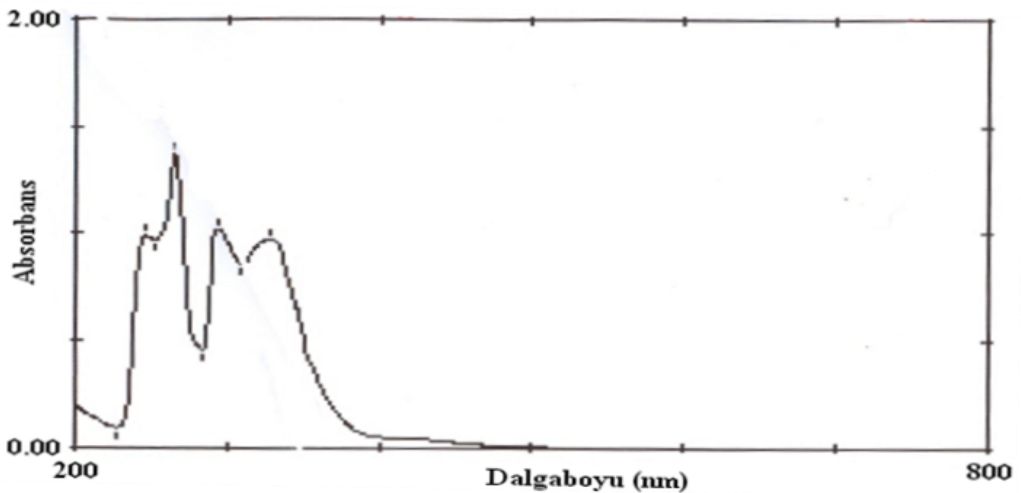
	DMF	THF	DMSO	Metanol	Etanol	1,4-dioksan	Aseton	Kloroform	Toluen	KOH	H ₂ SO ₄	Su
FHMF	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	--
Poli(FHMF)	++	++	++	--	--	++	++	++	+	+	++	--

4.2.2 FHMF ve poli(FHMF)'nin UV-vis spektrumları

FHMF ve poli(FHMF)'nin UV-vis spektrum çalışması, örnekler THF içerisinde çözülerek incelenmiştir. FHMF'nin UV-vis spektrumunda, 246, 257, 302 ve 346 nm'lerde bandlar gözlenmektedir. 246 ve 257 nm'deki bandlar sırasıyla, benzen halkasındaki $-C=C-$ ve $-CH=N-$ (azometin) çift bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 302 ve 346 nm'deki bandlar ise sırasıyla, $-CH=N-$ (azometin) ve fenolik $-OH$ gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. FHMF'nin UV-vis spektrumu şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. FHMF'nin UV-vis spektrumu



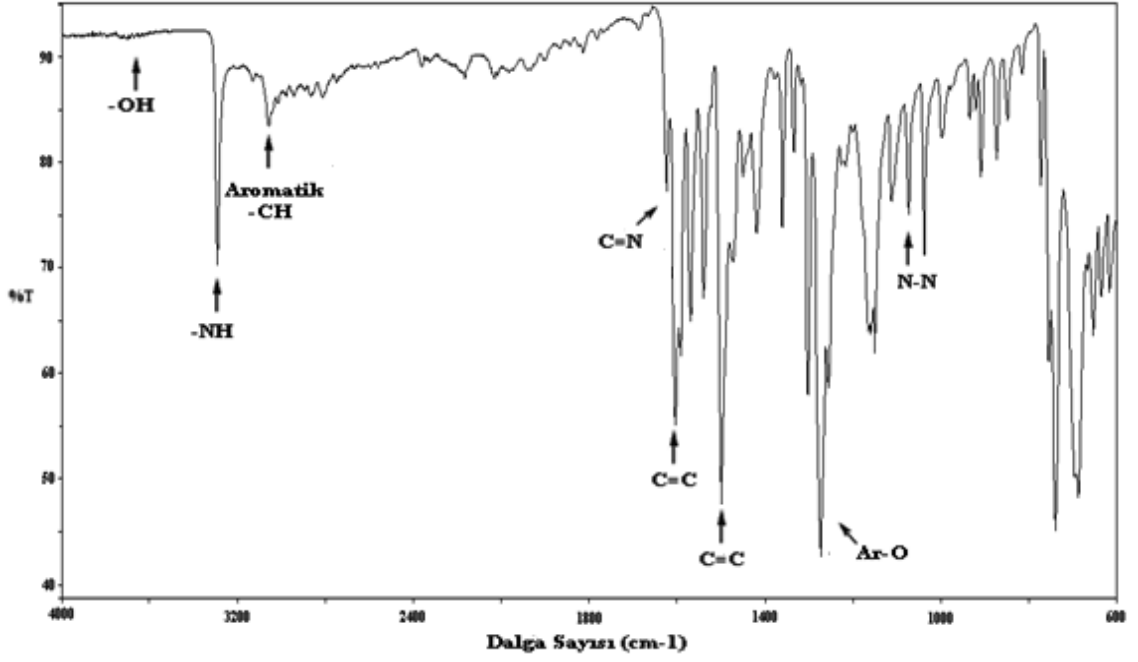
Şekil 4.13. Poli(FHMF)'nin UV-vis spektrumu

Poli(FHMF)'in UV-vis spektrumunda (şekil 4.13), 246, 265, 294 ve 327 nm'lerde bandlar gözlenmektedir. 246 ve 265 nm'deki bandlar, benzen halkasındaki $-C=C-$ ve $-CH=N-$ (azometin) çift bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 294 ve 327 nm'deki bandlar ise, $-CH=N-$ (azometin) ve fenolik $-OH$ grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir.

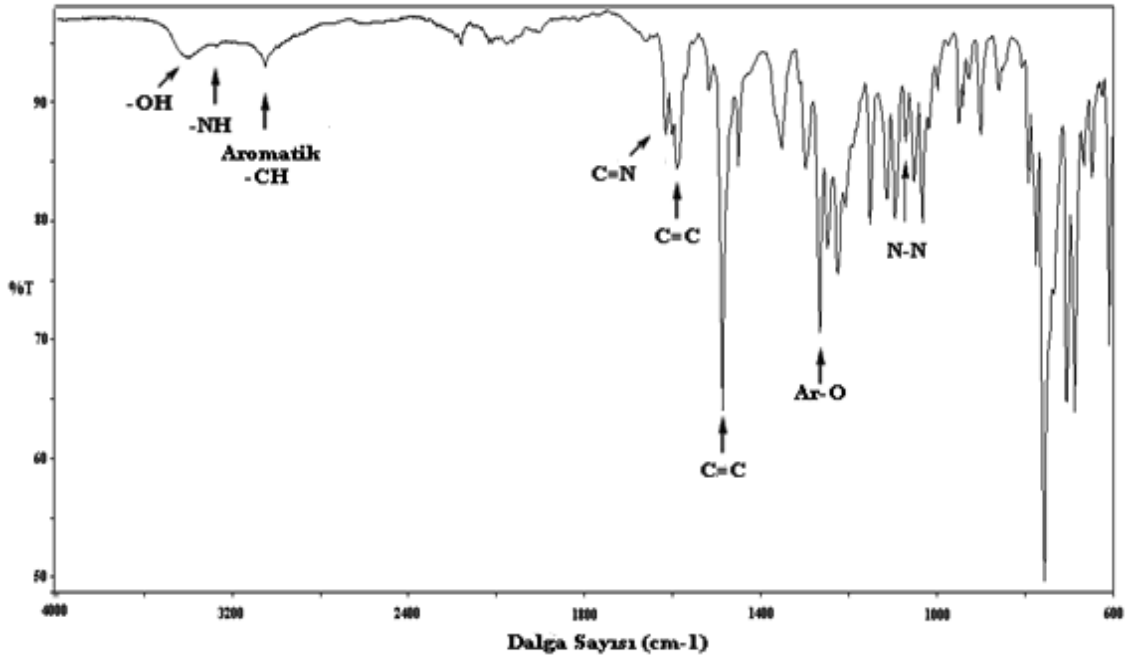
FHMF ve poli(FHMF)'nin UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında, absorbans değerlerinin yaklaşık aynı olduğu gözlenmektedir. Bu, monomer ve polimer yinelenen birimlerinin yapısal benzerliğinden kaynaklanmaktadır. Bunun dışında, poli(FHMF)'nin UV-vis spektrumunda absorpsiyon piklerinin yayvanlaştığı ve 500 nm'ye kadar ışını absorbe ettiği gözlenmektedir. Literatürde kırmızıya kayma (batokromik etki) olarak adlandırılan bu durum, benzen halkasına π elektronları içeren bir substituent bağlandığını göstermektedir (Erdik, 1993). Bu da polimer molekülünde aromatik halkaların birbirleri ile bağlanıp uzun poliaromatik konjuge sistem meydana getirdiğini göstermektedir.

4.2.3 FHMF ve poli(FHMF)'nin FT-IR spektrumları

FHMF'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3666 cm^{-1} 'de $-OH$ grubuna ait pik, 3287 ve 1567 cm^{-1} 'de $-NH$ grubuna ait pikler, 3054 cm^{-1} 'de aromatik $-CH$ piki görülmektedir. 1602 , 1497 ve 1447 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait $-C=C-$ gerilme titreşimleri ve 1622 cm^{-1} 'de $-C=N-$ titreşim pikleri görülmektedir. 1272 cm^{-1} 'de Ar-O, 1301 cm^{-1} 'de $-C-N-$ ve 1072 cm^{-1} 'de $-N-N-$ gerilme pikleri görülmektedir. Ayrıca, 685 ve 753 cm^{-1} 'de görülen pikler benzil halkası üzerindeki beş komşu hidrojen atomuna aittir. 739 cm^{-1} 'de görülen pik ise komşu dört aromatik hidrojen atomuna aittir. FHMF'nin FT-IR spektrumu şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. FHMF'nin FT-IR spektrumu



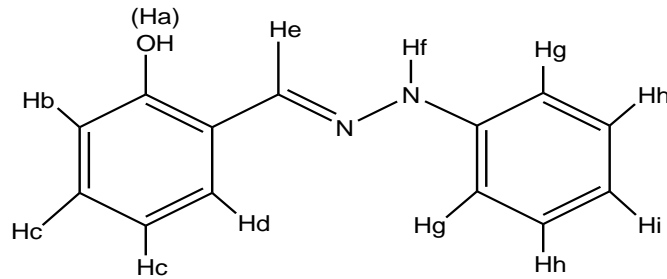
Şekil 4.15. Poli(FHMF)'nin FT-IR spektrumu

Poli(FHMF)'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.15), 3402 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ grubuna ait pik, 3272 ve 1565 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ grubuna ait pikler, 3052 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{CH}$ piki görülmektedir. 1591 , 1488 ve 1451 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait $-\text{C}=\text{C}-$ ve 1616 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1299 cm^{-1} 'de Ar-O , 1267 cm^{-1} 'de $-\text{C-N}-$ ve 1072 cm^{-1} 'de $-\text{N-N}-$ pikleri görülmektedir (Erdik, 1993). 688 ve 757

cm^{-1} 'de görülen pikler benzil halkası üzerindeki beş komşu hidrojen atomuna aittir. FHMF'nin FT-IR spektrumunda görülen 739 cm^{-1} 'deki pikin poli(FHEF)'nin spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Komşu dört hidrojen atomuna ait bu pikin kaybolması ve 793 cm^{-1} 'de komşu üç hidrojen atomuna ait pikin gözlenmesi polimerleşmenin fenol halkası üzerindeki dört karbon atomundan gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, poli(FHMF)'nin spektrumunda 1226 cm^{-1} 'de görülen yeni pik C-O-C aittir ve polimerin yapısında oksifenilen birimlerin bulunduğunu göstermektedir (Demir vd., 2013).

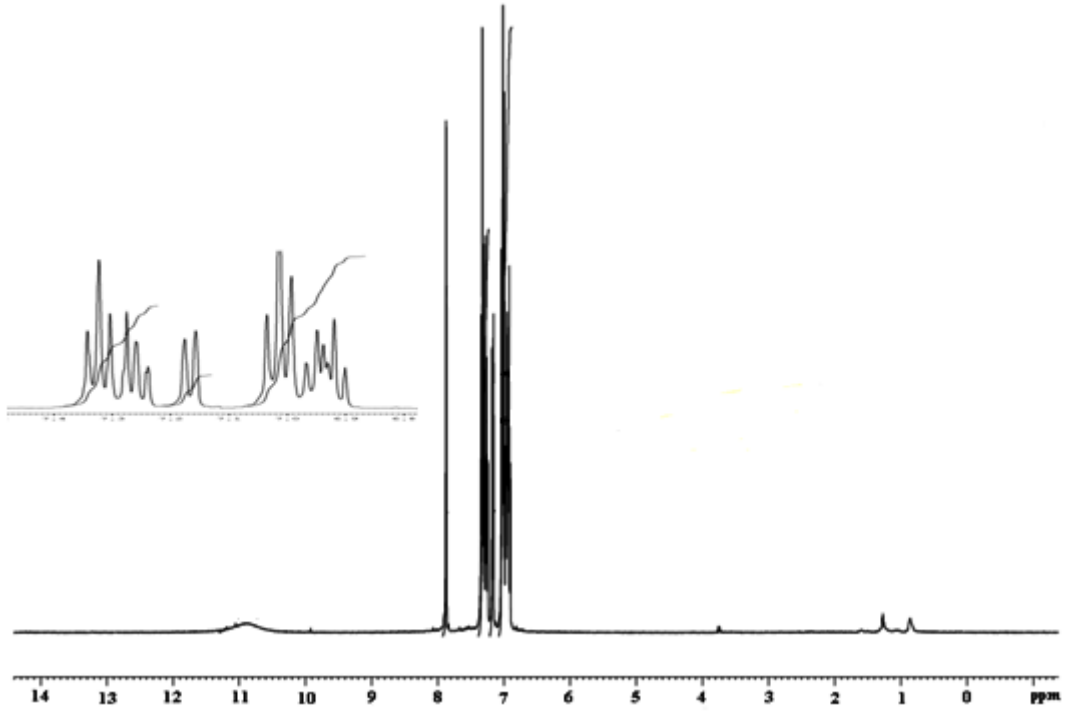
4.2.4 FHMF ve poli(FHMF)'nin $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

FHMF'nin $^1\text{H-NMR}$ spektumunda (şekil 4.17) görüldüğü gibi Ha protonu $10,91 \text{ ppm}$ 'de singlet, He protonu $7,87 \text{ ppm}$ 'de singlet, Hc protonları $7,32 \text{ ppm}$ 'de triplet, Hh protonları $7,26 \text{ ppm}$ 'de triplet, Hd protonu $7,18 \text{ ppm}$ 'de dublet, Hf protonu $7,04 \text{ ppm}$ 'de singlet, Hb protonu $6,97 \text{ ppm}$ 'de dublet, Hi protonu $6,95 \text{ ppm}$ 'de dublet ve Hh protonu $6,92 \text{ ppm}$ 'de dublet olarak gözlenmiştir. $7,01 \text{ ppm}$ 'de görülen pik ise çözücüye (CDCl_3) aittir.

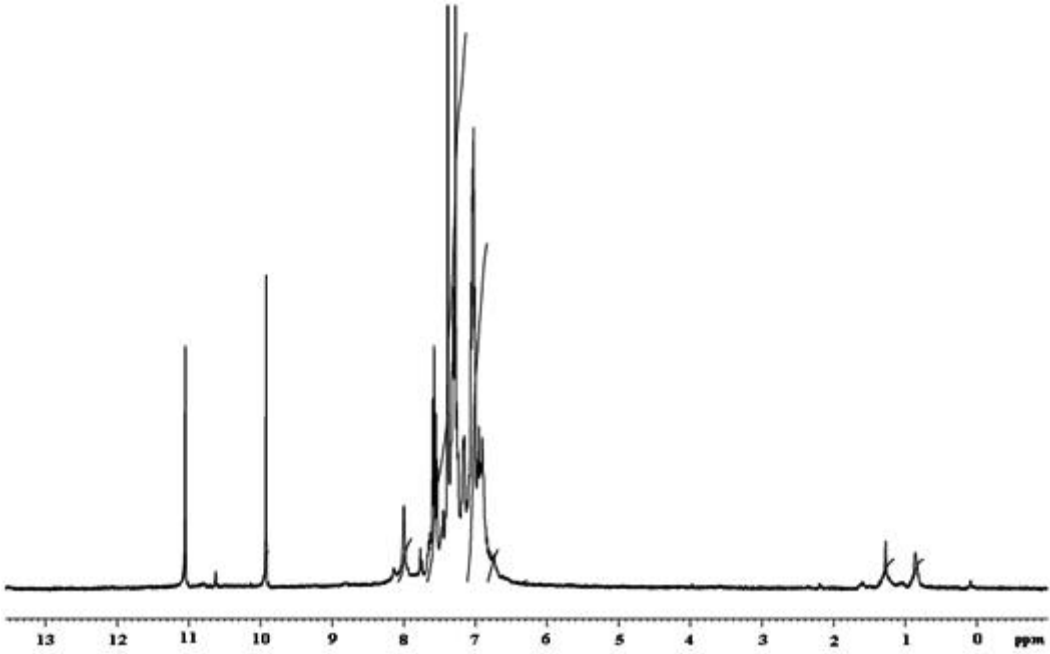


Şekil 4.16. FHMF'nin protonlarının gösterimi

Poli(FHMF)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (şekil 4.18), Ha protonu $10,91 \text{ ppm}$ 'de ve Hf protonu $9,92 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik halka protonları Hb, Hc, Hd, Hg, Hh, Hi protonları ve He protonu $6,88-8,01 \text{ ppm}$ aralığında multipler olarak gözlenmiştir. Poli(FHMF)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki piklerin, FHEF'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrum piklerinden daha yaygın olması literatürde polimerleşmeye atfedilmektedir (Kriz vd, 2009).



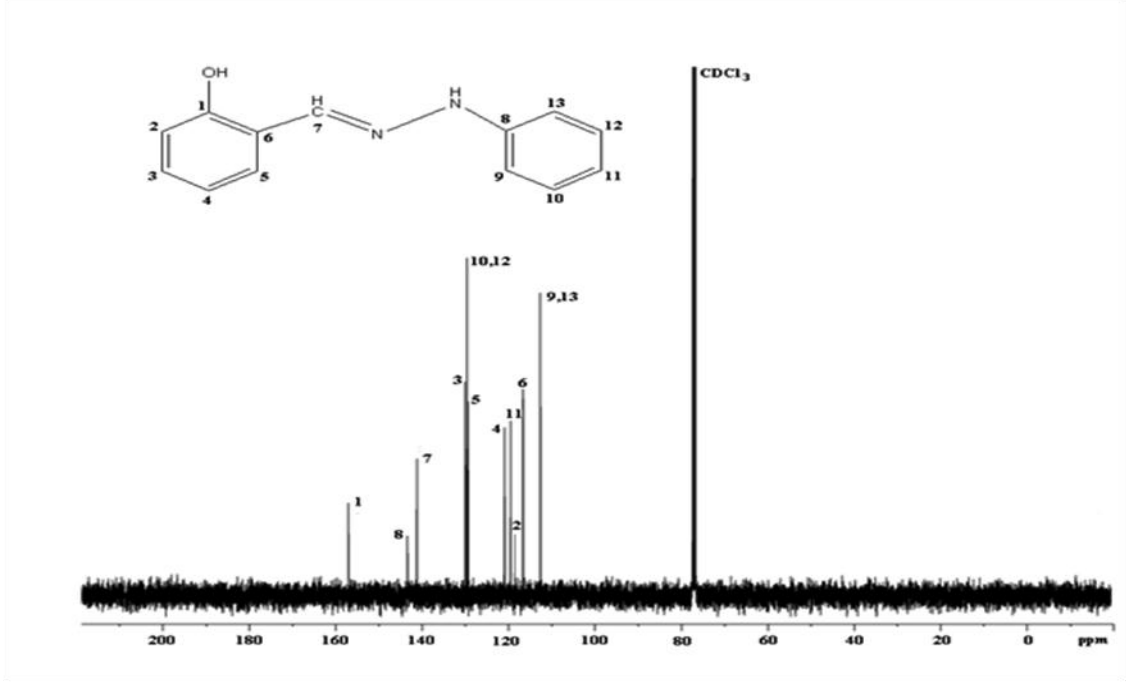
Şekil 4.17. FHMF'nin ^1H -NMR spektrumu



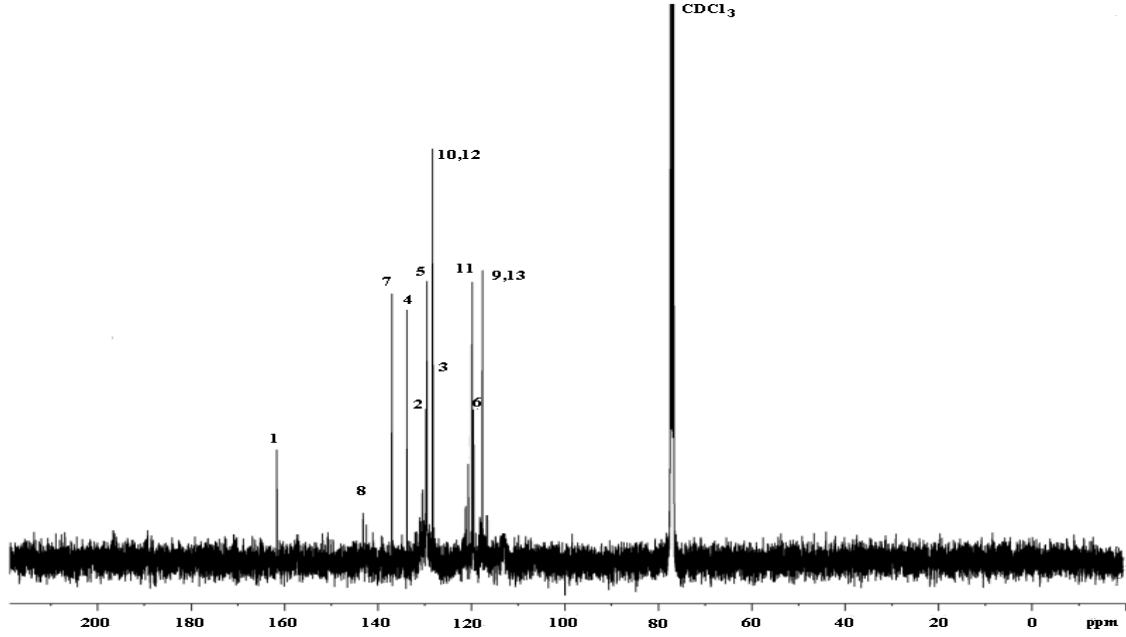
Şekil 4.18. Poli(FHMF)'nin ^1H -NMR spektrumu

FHMF'nin ^{13}C -NMR spektrumu şekil 4.19'da verilmiştir. FHMF'nin ^{13}C -NMR spektrumunda, 112,64, 116,61, 118,49, 119,48, 120,92, 129,36, 129,56, 130,05, 141,20, 143,37 ve 157,04 ppm'de pikler gözlenmiştir. Poli(FHMF)'nin şekil 4.20'de verilen ^{13}C -NMR spektrumunda ise, 113,30, 117,63, 118,18, 128,22, 128,33, 129,55, 129,71,

133,74, 137,01, 143,14 ve 161,65 ppm'de pikler gözlenmiştir. Her iki spektrumda 77,04 ppm'de görülen pikler ise CDCl_3 'e ait piklerdir. FHEF ve poli(FHEF)'in ^{13}C -NMR spektrum sonuçları, ^1H -NMR spektrumlarını desteklemektedir.



Şekil 4.19. FHEF'nin ^{13}C -NMR spektrumu



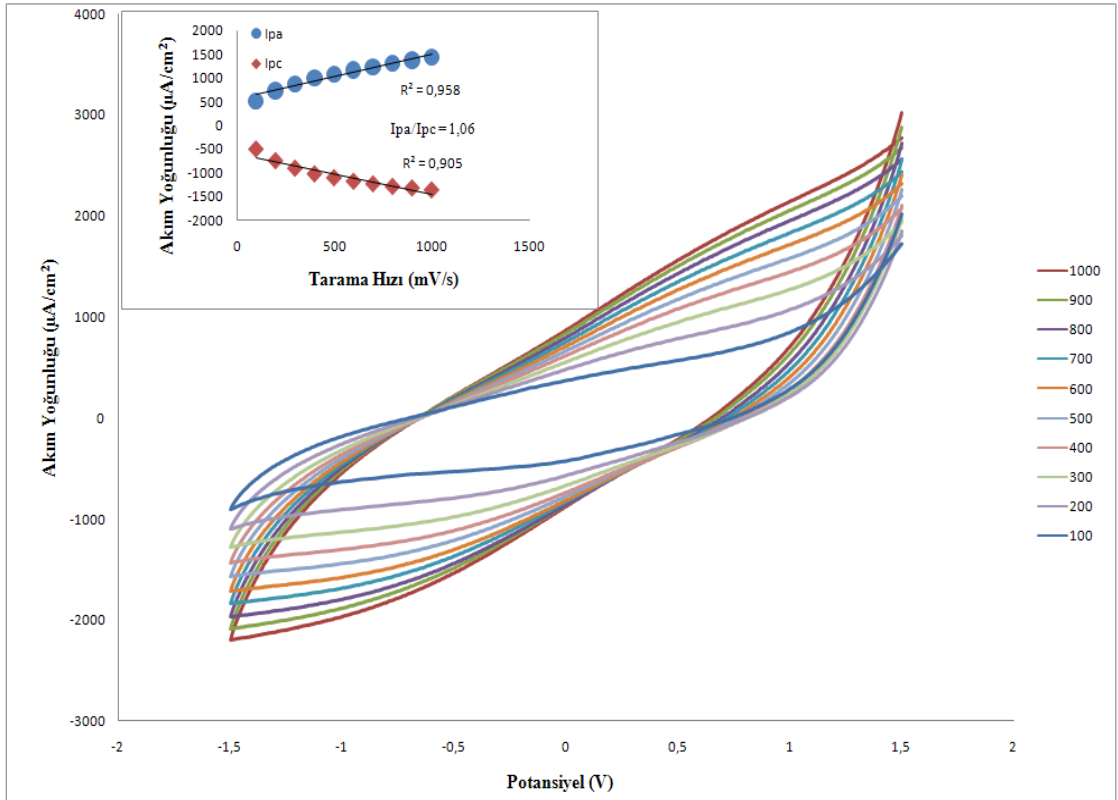
Şekil 4.20. Poli(FHEF)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

4.2.5 Poli(FHMF)'nin molekül kütlesi çalışması

P(FHMF)'in GPC cihazı ile gerçekleştirilen molekül kütlesi çalışması sonucu, kütlece ortalama molekül kütlesi (M_w): 2964 g/mol, sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n): 2924 g/mol, heterojenlik indeksi (HI): 1,01 olarak bulunmuştur.

4.2.6 Poli(FHMF)'nin tarama hızı çalışması

Karbon elektrot üzerine kaplanan polimerin akıma karşı potansiyel ve akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik akım değerlerindeki değişim incelenmiştir. Dönüşümlü voltametre ile -1,5, +1,5 aralığında poli(FHMF)'nin 100 ile 1000 mV/s arasında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Poli(FHMF)'nin elektrokimyasal çalışmasında anodik pik 0,65 V ve katodik pik -0,30 V değerlerinde gözlenmiştir. Şekil 4.21'de poli(FHMF)'nin tarama hızı çalışması verilmiştir.

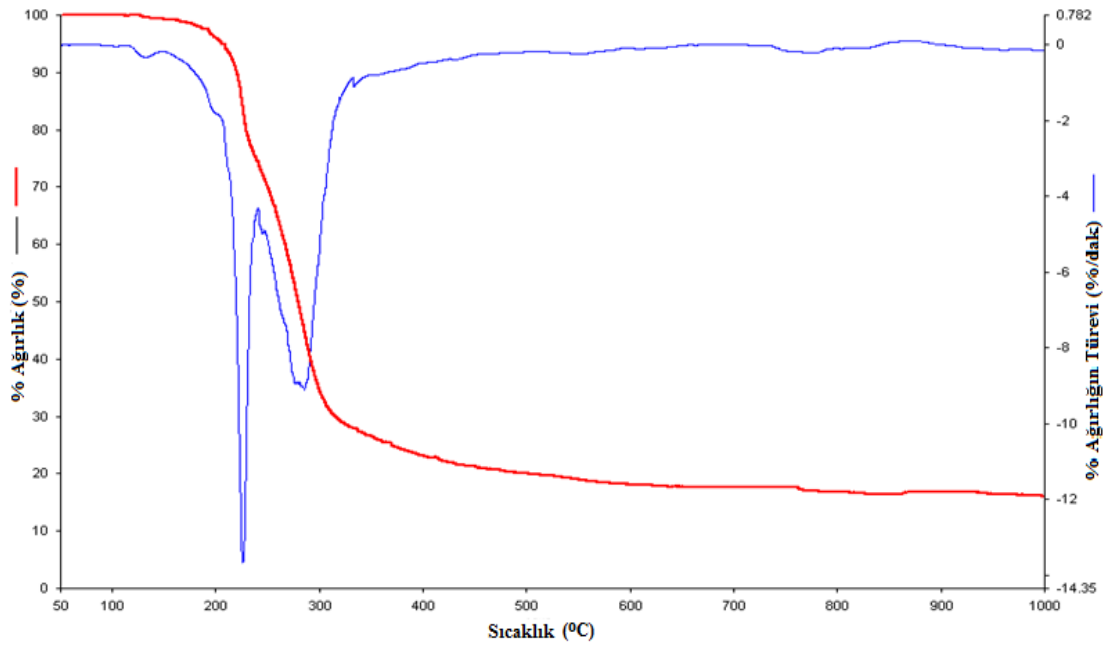


Şekil 4.21. Poli(FHMF)'nin tarama hızı çalışması

Poli(FHMF)'nin anodik ve katodik lineer değerleri polimerin elektroaktivesini göstermektedir. Anodik ve katodik piklerin lineer olarak artması iletkenliğin difüzyon ile değil polimer üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Akım yoğunluğu, eşitlik 4.1'de verilen Randles-Sevcik eşitliği ile açıklanmaktadır.

4.2.7 Poli(FHMF)'nin termal zellikleri

Poli(FHMF)'nin Şekil 4.22'te verilen TGA/DTG eğrileri incelendiğinde, $T_{5\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 205 C, $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 279 C olarak gözlenmiştir. 1000 C sıcaklıkta ise yapının %16'sı kalmıştır. Bu sonuçlar, poli(FHMF)'nin termooksidatif bozunmaya karşı fazla dirençli olmadığını göstermektedir (Román vd., 2012; Dubey vd., 1998).



Şekil 4.22. Poli(FHMF)'nin TGA/DTG eğrileri

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

FHEF'in asidik ve bazik ortamda pH:3-8 arası enzimatik oksidatif polimerizasyon şartları incelenmiştir ve poli(FHEF)'in pH:4 fosfat tamponu / metanol içerisinde en yüksek verimle optimum şartları elde edilmiştir. FHEF'in FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen poli(FHEF)'in karakterizasyonu FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA ve GPC yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca, poli(FHEF)'in farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. FHEF asidik ortamda H₂O₂ oksidantı ile enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonu vermektedir.
2. Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda farklı pH tamponları (3, 4, 5, 6, 7, 8) ve çözücü türleri (aseton, metanol, 1,4-dioksan, metanol+1,4-dioksan) gibi parametreleri değiştirilmesi sonucunda H₂O₂ oksidantı kullanılarak poli(FHEF)'in optimum şartı; asidik ortamda pH:4 fosfat tamponu / metanol çözücüsünde 25 °C ve 24 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.
3. Optimum şartlarda H₂O₂ oksidantı kullanılarak %78,5 verimle elde edilen poli(FHEF)'in kütlece ortalama molekül kütlesi (M_w): 2153 g/mol, sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n): 2078 g/mol, heterojenlik indeksi (HI): 1,03 olarak bulunmuştur ve dar bir molekül kütle dağılım özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.
4. Poli(FHEF)'in termogravimetrik analiz sonucu; T_{5%} kütle kayıp sıcaklığı 128 °C, T_{50%} kütle kayıp sıcaklığı 293 °C olarak gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta ise yapının %7'si kalmıştır. Bu sonuçlar, poli(FHEF)'in, termooksidatif bozunmaya karşı fazla dirençli olmadığını göstermektedir.

FHMF'nin asidik ve bazik ortamda pH:3-8 arası enzimatif oksidatif polimerizasyon şartları incelenmiştir ve poli(FHMF)'nin pH:3 fosfat tamponu /metanol içerisinde en yüksek verimle optimum şartları elde edilmiştir. FHMF'nin FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen poli(FHMF)'nin karakterizasyonu FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA ve GPC yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca, poli(FHMF)'nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. FHMF asidik ortamda H₂O₂ oksidantı ile enzimatif oksidatif polimerizasyon reaksiyonu vermektedir.
2. Enzimatif oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda farklı pH tamponları (3, 4, 5, 6, 7, 8) ve çözücü türleri (aseton, metanol, 1,4-dioksan, metanol+1,4-dioksan) gibi parametreleri değiştirilmesi sonucunda H₂O₂ oksidantı kullanılarak poli(FHMF)'nin optimum şartı; asidik ortamda pH:3 fosfat tamponu / metanol çözücüsünde 25 °C ve 24 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.
3. Optimum şartlarda H₂O₂ oksidantı kullanılarak %51,3 verimle elde edilen poli(FHMF)'nin kütlece ortalama molekül kütlesi (M_w): 2964 g/mol, sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n): 2924 g/mol, heterojenlik indeksi (HI): 1,01 olarak bulunmuştur ve dar bir molekül kütle dağılım özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.
4. Poli(FHMF)'nin T_{5%} kütle kayıp sıcaklığı 205 °C, T_{50%} kütle kayıp sıcaklığı 279 °C olarak gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta ise yapının %16'sı kalmıştır. Bu sonuçlar, poli(FHMF)'nin, termooksidatif bozunmaya karşı fazla dirençli olmadığını göstermektedir

5.2 Öneriler

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

Başlıca nedenleri;

- Polimerleştirme esnasında kullanılan enzimin, enzimatik oksidatif polimerizasyon işleminde kullanılan oksitleyiciler aromatik yapıları polimerleştirirken; ihtiyaç duyulan yüksek sıcaklık ihtiyacını ortadan kaldırması,
- Reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi,
- Çözelti ortamında radikalik ürün bırakmaması,
- İnsan sağlığına olumsuz etkilerinin az olması,
- Ekonomik ve kolay bulunabilir oksidant kullanımını,
- Çevre dostu reaksiyonu,
- Çözünür polimer eldesi,
- Molekül kütlesi kontrolü,
- Yüksek termal kararlılıklı polimer eldesidir.

Bu çalışma kapsamında, yeni tip azometin fenol türevi olan iki adet monomerinin çevreyle dost olan enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar diğer azometin fenol türevlerinin de bu metodla polimerizasyon reaksiyonunun incelenebileceğini göstermiştir. Azometin fenol türevi polimerler, paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı azometin fenol türevi polimerler yüksek sıcaklığa dayanıklı inhibitör ve ısı stabilizatörlerin hazırlanmasında, grafit materyaller, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin sentezinde, yapıştırıcı olarak, fotorezist ve antistatik materyal olarak kullanılabilirler.

Ayrıca, enzimatik oksidatif polikondenzasyon metoduyla hidrojen peroksit varlığında en temiz ve saf yapılı oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Dolayısıyla bu deneylerin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abeysekera, A. M. and Grimshaw, J., “Reversible Conformational Changes in a Poly(amino acid) Film Electrode with Attached Electroactive Groups”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1000-1002, 1987.

Akkara, J. A., Ayyagari, M. S. R. and Buruno, F. F., “Enzymatic synthesis and modification of polymers in non aqueous solvents”, *TIBTECH* 17, 67-72, 1999.

Al-Ansari, M. M., Modaressi, K., Taylor, K. E., Bewtra, J., K. and Biswas, N., “Soybean Peroxidase-Catalyzed Oxidative Polymerization of Phenols in Coal-Tar Wastewater: Comparison of Additives”, *Environmental Engineering Science* 27, 967-975, 2010.

An, E. S., Cho, D. H., Choi, J. W., Kim, Y. H. and Song B. K., “Peroksidase-catalyzed copolymerization of syringaldehyde and bisphenol A”, *Enzyme and Microbial Technology* 46, 287-291, 2010.

Azevedo, A. M., Martins, V. C., Prazeres, D. M. F., Vojinović, 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 Arıca, M. Y., “Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetic beds”, *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., Ağırçötüren, 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, 709-719, 2013.

Dubey, S., Singh, D., and Misra, R. A., “Enzymatic synthesis and various properties of poly(catechol)”, *Enzyme and Microbial Technology* 23, 432–437, 1998.

Ebewele, R. O., Polymer Science and Technology, *CRC Press*, New York, 2000.

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.

Hollmann, F. and Arends, I. W. C. E., “Enzyme Initiated Radical Polymerizations”. *Polymers* 4, 759-793, 2012.

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

Kalaycıoğlu, L., Serpek, B., Nizamlıoğlu, M., Başpınar, N. ve Tiflik, A. M., Biyokimya, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 2000.

Kamal, J. K. A and Behere, D. V., “Kinetic stabilities of soybean and horseradish peroxidases”, *Biochemical Engineering Journal* 38, 110–114, 2008.

Kawakita, H., “Metal Recovery Using Polyphenol Prepared by Enzymatic Reactions of Horseradish Peroxidase”, *Science and Technology* 2, 25-29, 2012.

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

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., “Enzymatic Polymerization: A New Method of Polymer Synthesis”, *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.* 37, 3041-3056, 1999.

Kobayashi, S., Uyama, H., Tonami, H., Oguchi, T., Higashimura, H., Ikada, R. and Kubota, M., “Regio- and Chemo-Selective Polymerization of Phenols Catalyzed by Oxidoreduktase Enzyme and Its Model Complexes”, *Macromol. Symp.* 175, 1-10, 2001.

Koutsos, V., *Polymeric Materials: an Introduction; ICE Manual of Construction Materials*, Editörü, Forde, M., *Thomas Telford Publishing*, London, 2009.

Kriz, J., Starovoytova L., Trchova, M., Konyushenko, E. N. and Stejskal, J., “NMR investigation of aniline oligomers produced in the early stages of oxidative polymerization of aniline”, *J. Phys. Chem. B* 113, 6666-6673, 2009.

Liu, W., Bian, S., Li, L., Samuelson, L., Kumar, J. and Tripathy, S., “Enzymatic Shnthesis of Photoactive Poly(4-phenylazophenol)”, *Chem. Matter.* 12, 1577-1584, 2000.

Liu, W., Cholli, A. L., Kumar, J. and Tripathy, S., “Mechanistic Study of the Peroxidase-Catayzed Polmerization of Sulfonated Phenol”, *Macromolecules* 34, 3522-3526, 2001.

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

Mondrzyk, A., Mondrzik, B., Gingter, S. and Ritter, H., “New enzymatically polymerized copolymers from 4-tert-butylphenol and 4-ferrocenylphenol and their modification and and inclusion complexes with β -cyclodextrin”, *Beilstein J. Org. Chem.* 8, 2118-2123, 2012.

Nabid M. R., Golbabaee M., Moghaddam A. B., Dinarvand R. and Sedghi R., “Polyaniline/TiO₂ Nanocomposite: Enzymatic Synthesis and Electrochemical Properties”, *Int. Electrochem. Sci.* 3, 1117-1126, 2008.

Nelson, D. L. and Cox, M. M., *Lenhninger Biyokimyanın İlkeleri*, Çeviri Editörü, Kılıç, N., *Palme Yayıncılık*, Ankara, 2005.

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

Oshima T., Sato M., Ohto K., Inove K. and Baba Y., “enzymatic polymerization of o-phenylenediamine with cytochrome c activated by a calixarene derivative in organic media”, *Biochemical Engineering Journal* 35, 66-70, 2007.

Park, S. Y., Kim, Y. H., Won, K. and Song, B. K., “Enzymatic synthesis and curing of polycardol from renewable resource”, *Journal of Molecular Catalysis B: enzymatic* 57, 312-316, 2009.

Peng, Y., Liu, H., Zhang, X., Li, Y. and Liu, S., “CNT Templated Regioselective Enzymatic Polymerization of Phenol in Water and Modification of Surface of MWNT thereby”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 47, 1627-1635, 2009.

Pradeep, N. V., Anupama and Hampannavar, U. S., “Polymerization of Phenol Using Free and Immobilized Horseradish Peroxidase”, *Journal of Environment and Earth Science* 2, 31-36, 2012.

Puskas, J. E., Seo, K. S. and Sen, M. Y., “Green polymer chemistry: Precision synthesis of novel multifunctional poly(ethylene glycol)s using enzymatic catalysis”, *European Polymer Journal* 47, 524-534, 2011.

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.

Román, P., Cruz-Silva, R. and Vazquez-Duhalt, R.,” Peroxidase-mediated synthesis of water-soluble fully sulfonated polyaniline, *Synthetic Metals* 162, 794–799, 2012.

Saçak, M., Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2002.

Saçak, M., Polimer Teknolojisi, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2005.

Shumakovich G., Streltsov A., Gorshina E., Rusinova T., Kurova V., Vasil'eva I., Otrokhov G., Morozova O. and Yaropolov A., "Laccase-catalyzed oxidative polymerization of aniline dimer (N-phenyl-1,4-phenylenediamine) in aqueous micellar solution of sodium dodecylbenzenesulfonate", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 69, 83-88, 2011.

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.

Turac E. and Sahmetlioglu E., "Oxidative polymerization of 4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish Peroxidase", *Synthetic Metals* 160, 169–172, 2010.

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

Yıldırım, M., 4-[(o-tolilimino)metil]fenol ve 4-[(p-tolilimino)metil]fenol'ün azometin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, s. 1-2, 2007.

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

Zhang, L., Zhang, Y., Xue, Y., Duan, H. and Cui, Y., "Enzymatic synthesis of soluble phenol polymer in water using anionic surfactant as additive", *Polymer International* 62, 1277-1282, 2013.

ÖZ GEÇMİŞ

1986 yılında Burdur iline bağlı Gölhisar ilçesinde doğdu. İlkokul eğitimini Gölhisar ilçesine bağlı Yeşildere Köyü'nde tamamladıktan sonra Ortaokul eğitimini, Burdur Türk Hava Kurumu İlköğretim Okulu ve Lise eğitimini, Burdur Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde başladığı Lisans eğitimini 2010 yılı bahar döneminde tamamladı. 2011 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.