

POLİENONLARA AMİN VE AMİNO ASİTLERİN KATILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Tuğrul YARBAŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18 Ocak 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 1996

Tez Danışmanı

: Prof. Dr. Niyazi BIÇAK

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Ahmet AKAR

Prof. Dr. M. MUSTAFAEV

OCAK 1996

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca bana her konuda destek olan sayın danışmanım Prof. Dr. Niyazi Bıçak'a, çalışmalarımda bana büyük emeği geçen ve manevi açıdan her an yanımda bulunan Sayın Araş. Gör. Filiz Senkal'a, ayrıca beni yönlendiren Prof. Dr. Ahmet Akar ve Yard. Doç. Dr. Bahattin Soydan'a, yardımlarını esirgemeyen Kimya Yük. Müh. Sevim Karaoğlu'nun, Doç. Dr. Güneş Koza, Araş. Gör. Esmâ Sezer, Dr. Belkıs Ustamehmetoğlu ve Araş. Gör. Bekir Karlığa'ya ve tezi yazmamdaki sabrı ve titizliği ile Araş. Gör. Ayşe Gorbun'a sonsuz teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanması sırasındaki gösterdikleri hoşgörü ve destek için aileme teşekkür ederim.

Tuğrul YARBAŞ

Ocak 1996

İÇİNDEKİLER

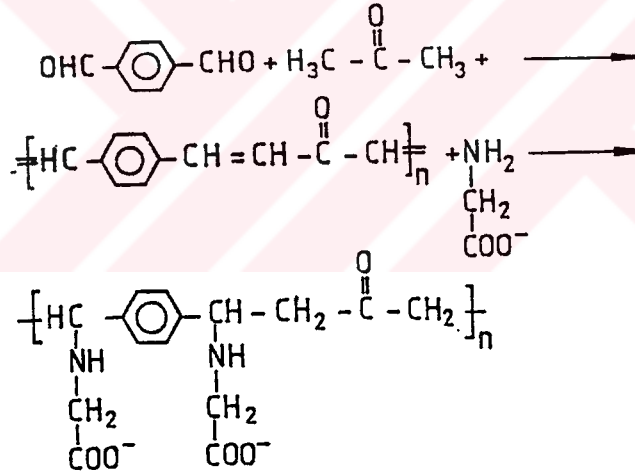
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1. Amino Asitler ve Amino Asit İçeren Polimerler	3
2.1.1 Solid Faz Peptid Sentezi	7
2.2. Yan Zincirlerde Amino Asit İçeren Polimerler	10
2.3. Enonlara Amin Katılma Reaksiyonları	12
2.4. Polienonlar	14
2.5. Aseton- Tereftalaldehit Polimerine Amino Asit Katılması	15
BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM	17
3.1. Kullanılan Aletler	17
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
3.3. Benzalaseton Sentezi	18
3.4. Benzal Asetona Glisin Katılması	18
3.5. Benzal Asetona L-Alanin Katılması	19

3.6. Aseton- Tereftalaldehit Polimerinin Sentezi	19
3.7. Çözünen Polimere Glisin ve L-Alanin Katılması	20
3.8. Çözünmeyen Polimere Etanolamin Katılması	20
BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve YORUM	22
4.1. Model Bileşiğe Amino Asit Katılması	22
4.2. Aseton- Tereftalaldehit Polimerinin Yapısı	22
4.3. Yan Reaksiyon Olasılıkları	25
4.4. Çözünmez Polimerin Etanolaminle Reaksiyonu	26
4.5. Aseton- Tereftalaldehit Polimerine Amino Asit Katılması	27
4.6. Sonuç ve Yorum	28
EK A FT-IR, GPC ve NMR Spektrumları	29
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	38

ÖZET

Dialdehitlerin aseton veya aktif metilen içeren başka bileşiklerle kondensasyonu ile elde edilen polidienonlar çözünmezlikleri yüzünden çok az ilgi görmüşlerdir. Polidienonların tam eşlenmiş bir sistem elde etmek amacıyla incelenmelerine rağmen, ortaya çıkan maddelerin elektriksel iletkenliğinin çok az olduğu bildirilmiştir. Bu maddeler genellikle düşük birleşmeye işaret eden açık veya koyu kahverengi rengindedirler. Diğer yandan, enonların karbon-karbon çift bağları nükleofilik katılma reaksiyonlarına uygundur. Örneğin, aminlerin Michael tipi katılması amino ketonları oluşturur. Amonyagın mesitiloksit ile reaksiyonu 2 amino izopropil metil keton verir.

Bu çalışmada, tereftalaldehidin asetonla kondensasyonu sırasında oluşan çift bağlara amino asit gruplarının katılmasını inceledik.



Ortaya çıkan polimerin ilginç bir özelliği, amino asitlerin zwitter iyonik karakterini belirten asidik ve bazik su çözeltilerinde çözünabilirliğidir. Amino asitlerin katılması kullanılan koşullara bağlıdır. Yüksek NaOH (katalizör) konsantrasyonunda, fonksiyonlaştırılması neredeyse nicelikseldir.

Aldehitlerin amino grubuyla aldimin ve aldehitamin oluşturan reaksiyonları yoğun NaOH çözeltileriyle devam ettirilirler. Bu yolla, glisin ve alanin gibi, amino asit taşıyan, 1500-6500 molekül ağırlıklı poliketonlar elde edilmiştir.

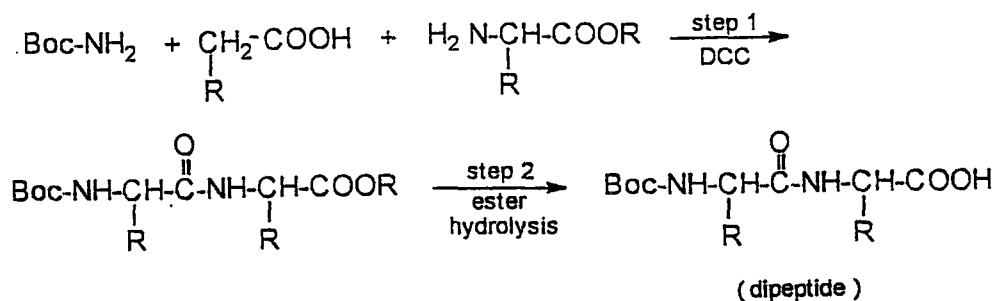
INCORPORATION OF AMINES AND AMINO ACIDS INTO POLYENONES

SUMMARY

Amino acid containing polymers have found substantial interest in medical applications such as polymeric drugs, electrodialysis membranes, enzyme carriers, etc. α -amino acids are, by far, the most important, since they are essential building units of all proteins. With the exception of glycine, all the α -amino acids possess asymmetric carbon atom, and are optically active in nature.

Except glycine, all the α -amino acids possessing *L*- configurations are obtained by acid or enzymic hydrolysis of proteins. Proteins are naturally occurring polymers which are built up of various α -amino acids. These polymers are formed in body by enzymic dehydration of amino acids, in which molecular weights range from 5000 to a million. Laboratory preparation of proteins, which are called polypeptide, is somewhat difficult. For instance, thermal dehydration of α -amino acids does not give polypeptide, instead this process results in cyclodimerization to give 1,4 diketopiperazines.

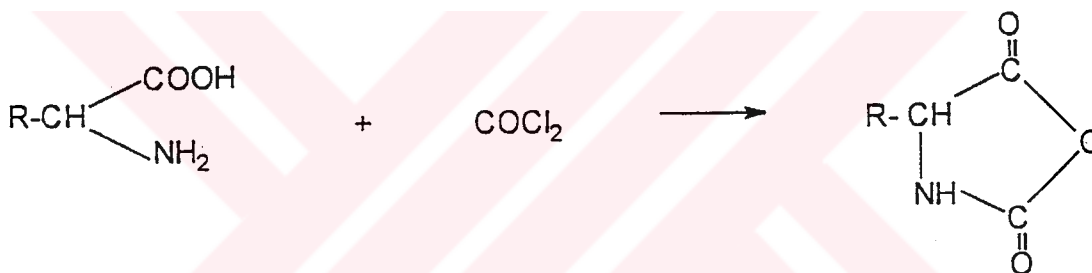
Laboratory preparation of polypeptide is achieved by stepwise condensation of N- or C-protected amino acids. Thus, an α -amino acid, which is N-protected by t-butyloxy carbonyl group, is interacted with another α -amino acid, which is C-terminated by esterification in the presence of a dehydrating agent such as DCC. This procedure gives a dipeptide. Then, ester group is removed by regioselective hydrolysis with $\text{HBr}-\text{CH}_3\text{COOH}$ and peptide linkage is extended from this end.



Step 1 and step 2 are repeated with dipeptide and C- terminated amino acid to obtain tripeptide. Thus, a peptide chain can be built up from one end by repeated interaction with esterified amino acid. This requires a final removal of N- protecting group. By this way, Fisher (1901-1907) was able to prepare 18-membered polypeptide chain.

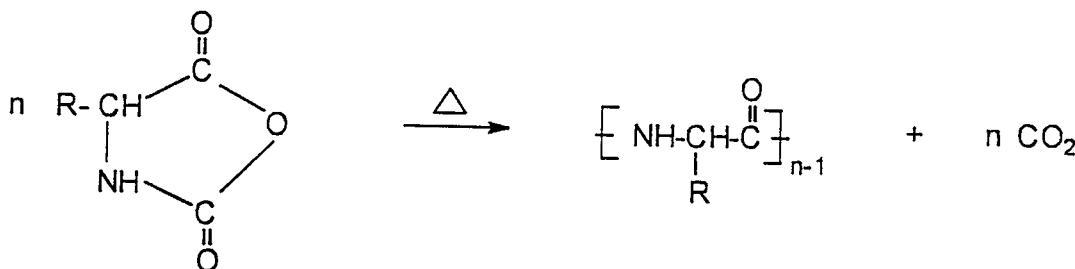
Structurally, polypeptides can be regarded as Nylon-2's. Many protecting groups have been introduced. Among them, five amino protecting groups are important. These are benzyloxy carbonyl, t- butoxy carbonyl (Boc), triphenylmethyl (trityl), p-toluene sulfonyl (Tosyl, Ts-) and phthaloyl. A common protecting group for carboxyl group is its methyl or ethyl esters.

It is important that protecting group should be easily introduced and removed under mild conditions, so that the peptide bond is not hydrolysed and that no racemisation occurs. A different approach to peptide synthesis is N-carboxyanhydride (NCA) method. In this method, an α -amino acid is first treated with phosphene in aprotic solvents to give a cyclic carbamic acid anhydride.



The resulting NCA derivative is polymerized by heating in an organic solvent such as dimethylformamide, dioxane, etc., in the presence of a catalyst, e.g. amines, water, etc.

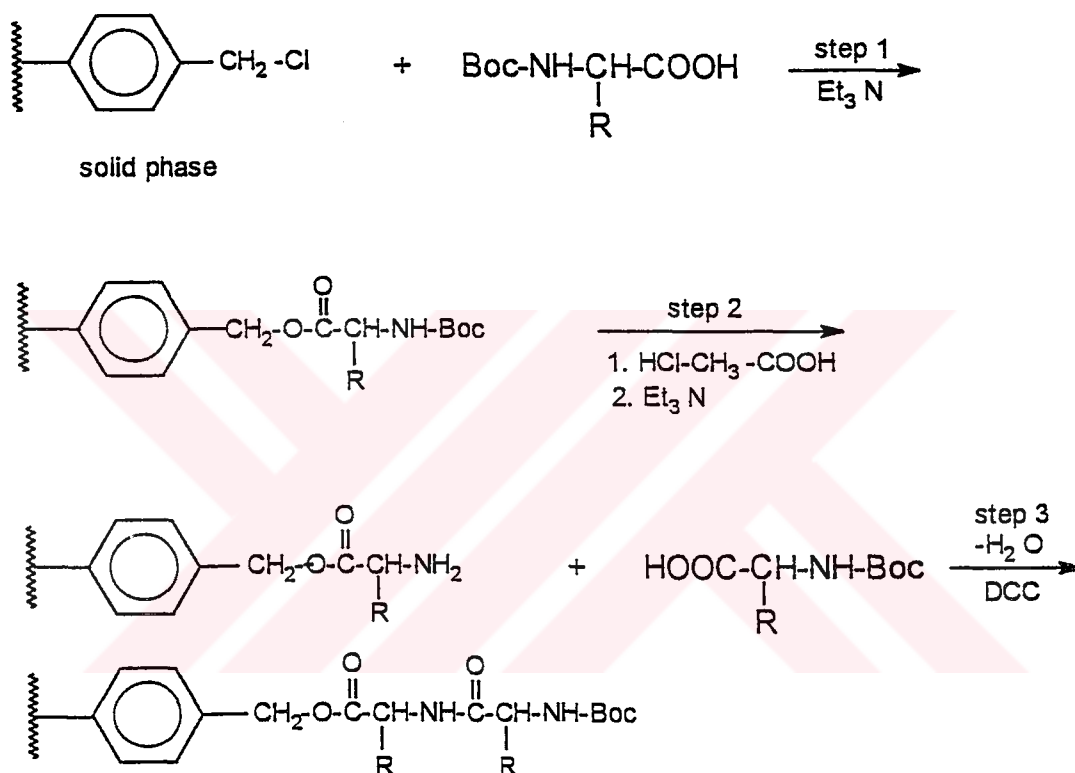
The polymerization proceeds via CO_2 evolution



The resulting polypeptide consists of one type of amino acid. If a mixture of different anhydrides is used, the product is a polymer containing different residues in random distribution.

Recently, polyglutamide membrane obtained by this procedure has been demonstrated to be very efficient in electrodialysis for enantioselective separation of rasemic mixtures of amino acids.

Perhaps, the most elegant approach to prepare polypeptides is solid-phase synthesis, which was first introduced by Merrifield in 1963. In solid-phase synthesis, an amino acid or a peptide is bound chemically to an insoluble chloromethyl styrene-divinyl benzene resin. Then the chain is built up by the procedure in accordance with the method given above. The method may be illustrated as follows:



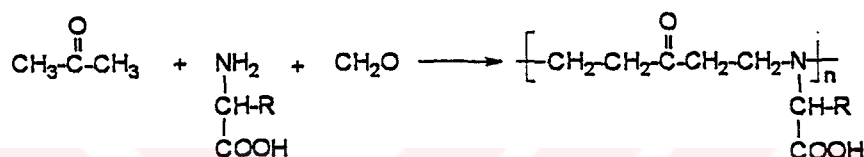
By repeating the steps 2 and 3, a desired length of polypeptide is prepared. When the desired peptide has been synthesized, the esterbound linking it to the resin can be split by dry HBr in trifluoro acetic acid.

This method has been automated, that each addition of the appropriate amino acid is carried out automatically at a predetermined time. Some outstanding advantages of the solid-phase method are:

- i) Because of the use of an insoluble solid support, purification of the products is easily performed by a simple filtration, and washing with a suitable solvent.

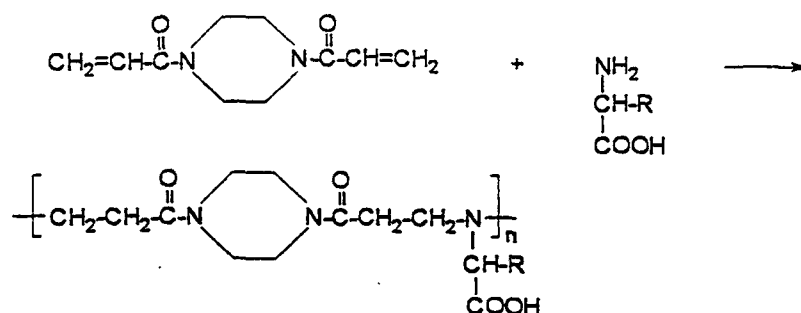
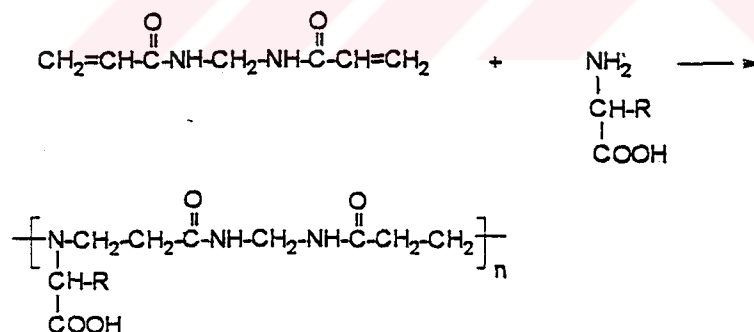
- ii) The yields are generally high.
- iii) The time has been considerably shortened.
- iv) The order of amino acid sequences and the number of the repeating units can be predetermined.

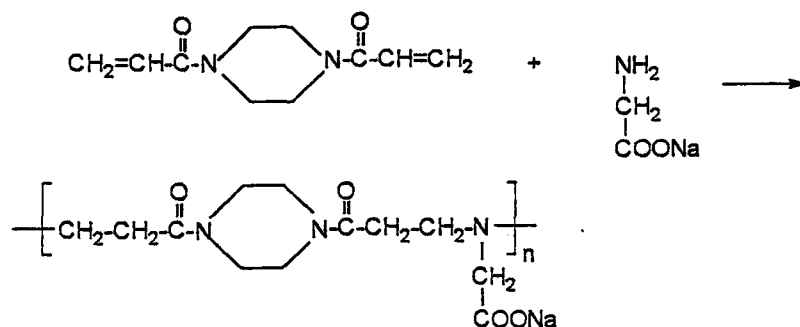
A brief insight which we have been concerned so far is devoted to the polymers consisting of amino acids in the main chain. There are few successful models to prepare the polymers with the amino acids as pendant units. One of the all well-known procedure is Mannich reaction of amino acids with formaldehyde and a suitable proton donor such as acetone or malonic acid derivatives.



By this procedure, low molecular weight peptides, in which nitrogen of amino acid is a member of the chain, are obtained.

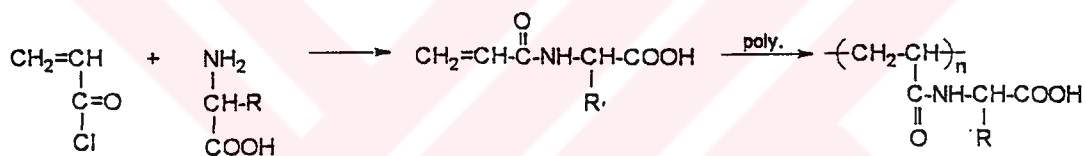
Another approach for the direct incorporation of amino acids into polymers is Michael condensation of amino acids via amino groups to the activated double bonds in bisacryl amides.



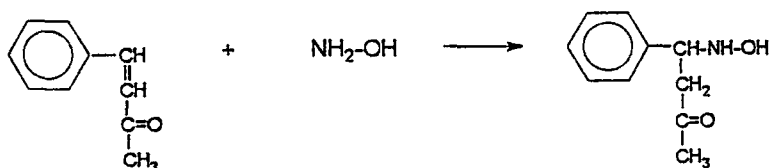


By this method, low molecular weight water soluble amino acid polymers are obtained.

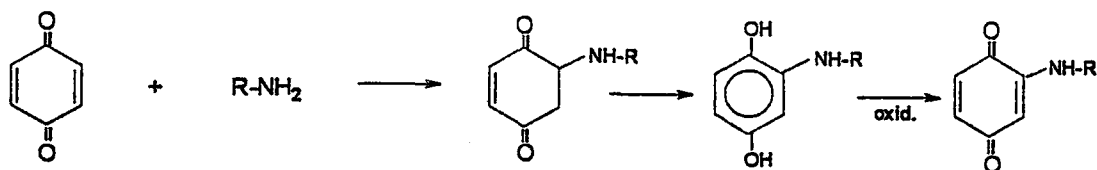
A different method involves preparation of N-acryloyl amino acids and their radical polymerization to give high molecular weight polymers.



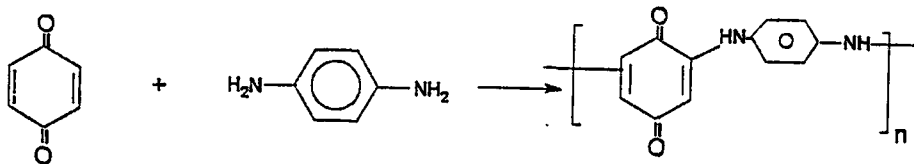
In the present study, we have described a new method for incorporation of amino acids into polymer. This method is based on Michael-type of addition of amino groups of amino acids to the activated double bonds in polychalones. Generally, ethylenic bonds in enones are known to be susceptible to the addition of amines, thiols and hydrocyanic acid. For instance, benzal acetone readily reacts with hydroxyl amine to form corresponding hydroxyl amine.



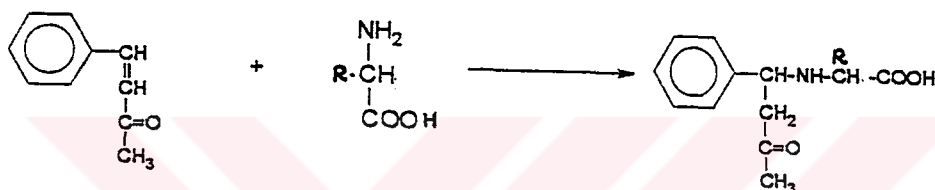
This reaction seems to be general for all enones. A simple dienone, 1,4 benzoquinone also reacts with amines to give amino substituted quinone.



The intermediate hydroquinone is reduced by unreacted quinone in the mixture to form aminoquinone. This reaction has recently been used to obtain thermally stable polyquinones, starting from 1,4 benzoquinone and a suitable aromatic diamine.



In the study, benzalacetone was chosen as the model compound and, its amino acid addition capability was tested by interacting with glycine and L-alanine.



H-NMR spectra and potentiometric titration of the resulting product establish the proposed addition compound.

At the second step of the study, acetone-terephthalaldehyde polymer was prepared. By adjusting the amount of the catalyst NaOH, we were able to prepare soluble acetone-terephthalaldehyde polymer which has molecular weight 4600. The higher amounts of NaOH in different solvents resulted in formation of insoluble polymers.

H-NMR spectra of the soluble polymer represent a similar pattern with those given by Kaul and Fernandez. In the spectra, the peak around δ , 10 ppm, has been assigned as proton of enolate form by these authors. However, no evidence has been indicated on this point. The same peak is also observed in our case. However, we also observed additional aliphatic proton peaks between 2,5–3,5 ppm. Also the signals of enolate protons are not observed at so much lower frequencies. For this reason, the signal at about 10 ppm cannot be assigned to enolate proton. Instead, it must belong to aldol proton which forms at the first step of interaction with acetone. Because of this fact, aliphatic proton signals are also observed. This signals must represent aldol proton prior to dehydration step.

Attempts to addition of glycine and alanine to the acetone-terephthalaldehyde polymer gave different degree of additions ranging from 36–62%, depending on the reaction time and the solvent used.

It is interesting to note that, after addition of amino acids, the poly-

mer becomes totally soluble in water. This is also another clear evidence of amino acid addition to the polymer.

Moreover, we have treated the insoluble acetone-terephthalaldehyde polymer with excess of ethanol amine. Ethanol amine behaves both as reagent and solvent. After addition of ethanol amine, the product surprisingly becomes soluble in ethanol amine itself and it is also soluble in acidified water. This observation clearly indicates that insoluble acetone-terephthalaldehyde polymer is not in crosslinked form.

As a consequence, active ethylenic groups in acetone-terephthalaldehyde polymer is suitable for addition of amino acids and various amino compounds, including proteins.

And the method presented here offers a new route to prepare amino acid containing polymers. These new polymers are expected to find various applications in medicine and physical chemistry, etc.

BÖLÜM 1 GİRİŞ ve AMAÇ

Dialdehitlerle aktif metilen gruplu moleküllerin kondensasyonundan elde edilen polienonlar konusunda literatürde çok az sayıda çalışma vardır. Bunun nedeni, bunların çözünürlüklerinin olmayışdır. Polikalgonlar genel adıyla da bilinen bu polimerlerin bazılarının hekza metilfosforamit ve DMSO gibi çözücülerde çözündükleri belirtilmekle beraber, bu çözünürlüğün nispeten düşük molekül ağırlıklı polikalgonlar için geçerli olduğu daha sonra ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmaya konu olan polienon, tereftalaldehit ile asetonun bazı katalizli kondensasyonundan değişik çözücü ve şartlarda elde edilmiştir. Bu polimerin yarı-iletken olarak kullanımını hedef alan iki patent [1,2] çalışmasında, bunun ince film olarak hazırlanabildiği belirtilmektedir. Kaul ve Fernandez tarafından yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise [3], bu polimerin kademeli olarak hazırlanması şartları incelenmiş, ancak sonuçta çözünmez bir madde elde edilmiştir.

Bu çalışmada kataliz konsantrasyonu ayarlanarak hem çözünebilen düşük molekül ağırlıklı, hem de çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı aseton-tereftalaldehit polimeri elde edilmiştir.

Enonlardaki etilenik çift bağın aktif bir bağ olduğu ve bu yüzden aminlerin Michael katılmasının yapılabileceği ileri sürülmüştür [4]. Bu çalışmanın amacı, polienon yapısındaki aseton-tereftalaldehit polimerine amino asitlerin katılmasının mümkün olup olmadığını ortaya koymaktır.

amino asitlerin katılmasının mümkün olup olmadığını ortaya koymaktır. Bunun için önce benzal aseton model bileşik olarak seçilmiş ve bunun amino asit katma özelliği incelenmiştir. Daha sonra katılma reaksiyonu aseton-tereftalaldehit polimer üzerinde gerçekleştirilmiştir.

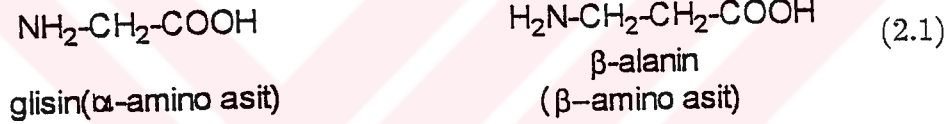
Çalışma sonuçları göstermiştir ki, çözünmeyen aseton-tereftalaldehit polimeri bile amino asitlerle ve etanolaminle reaksiyon sonucunda, beklenmedik bir şekilde suda çözünür hale dönüşmektedir. Bu da göstermiştir ki, kondensasyonda ele geçen çözünmez aseton-tereftalaldehit polimerinin kendisi çapraz bağlı olmayıp, etanolaminle ve glisinle suda tamamen çözünen polimer haline dönüşmektedir.

Sonuç olarak, polienonlara amino asitlerin ve etanol aminin yeterli reaksiyon süresinde %100'e yakın oranlarda katılabileceği ortaya konmuştur. Bu sonuç göstermiştir ki, polienonlar enzim immobilizasyonu, enantioselektif membran hazırlanması, vs., gibi amaçlarla yakın gelecekte önemli uygulama alanları bulacaktır. Amino asitlerin polimerik yapıya hidroliz olmayan bağlarla bağlanmış olması elde edilen yeni maddeleri benzerlerinden üstün kılan özelliklerinden birisidir.

BÖLÜM 2 TEORİK BÖLÜM

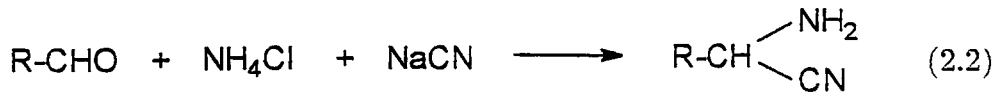
2.1. Amino Asitler ve Amino Asit İçeren Polimerler

Yapısında NH_2 ve COOH grubu içeren tüm bileşiklere kimyada amino asit denmekle beraber, canlı organizmalar için önemli olan amino asitler α -amino asitlerdir.

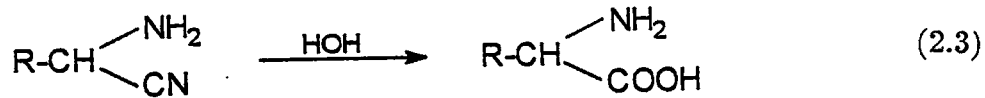


Canlı organizma için önemli olan 20 tane α -amino asit vardır. Bunlardan glisin hariç diğerleri asimetrik C atomu içerirler ve optikçe aktiftirler. Canlı organizmada olanlar, polarize ışığı sola kıran L- amino asitlerdir.

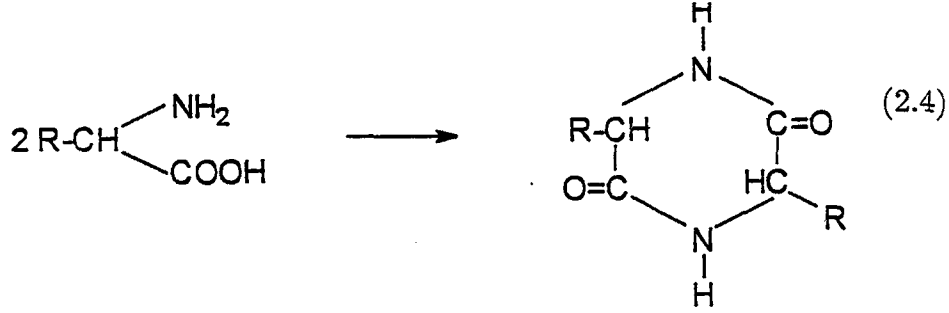
Amino asitlerin sentezi için 5 önemli ana yol vardır. Bunlardan en önemlisi Strecker yöntemidir. Bu yöntemde bir aldehit önce NH_4Cl ile, daha sonra NaCN ile reaksiyona sokulur.



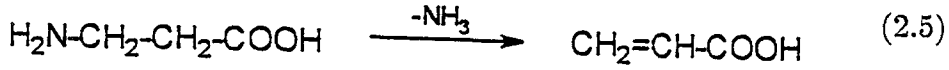
Oluşan 1,amino 1,siyano bileşiği hidrolize uğratarak α -amino asit elde edilir.



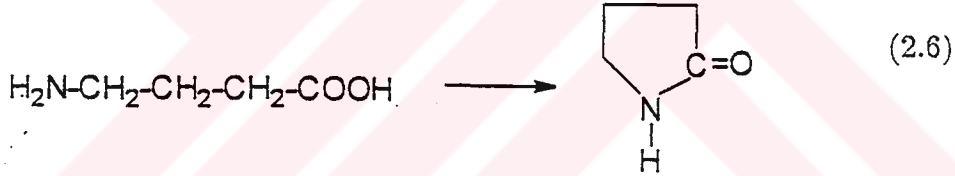
Amino asitlerin kimyasal-özellikleri şunlardır: α -amino asitler ısıtıldıklarında yüksek verimle 1,4 diketo piperazin oluştururlar.



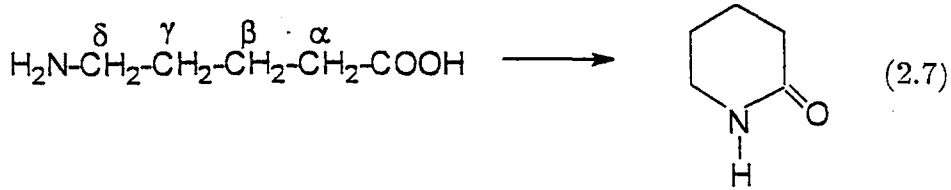
β -amino asitler ısıtıldığında, NH_3 çıkışı ile akrilik asitleri verirler.



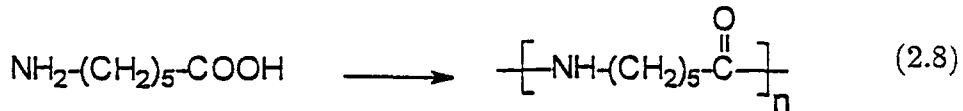
γ -amino asitler ısıtılınca, beşli halkalı laktam prolidon verirler.



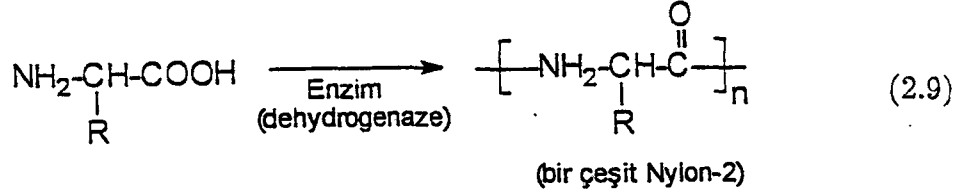
δ -amino asitler ısıtıldığında ise, altılı halkalı laktam verirler.



W ve daha ileri amino asitler ısıtıldığında ise poliamidleri verirler.

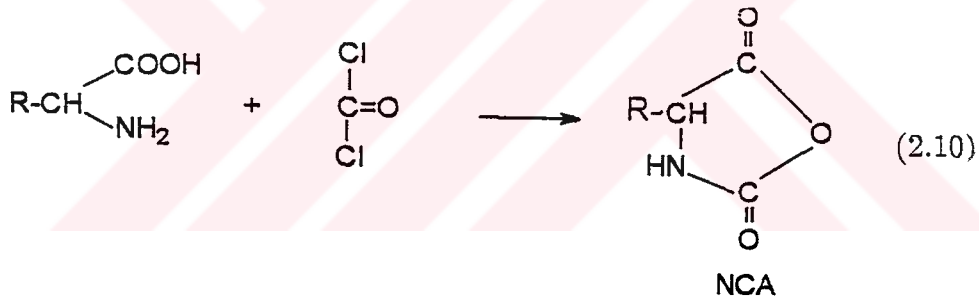


Aslında, α -amino asitler de, insan vücudunda, enzimlerin etkisiyle poliamidleri (ki bunlara poli(peptid) denir) verir. Bu şekilde bir nevi Nylon-2'ler oluşmaktadır.

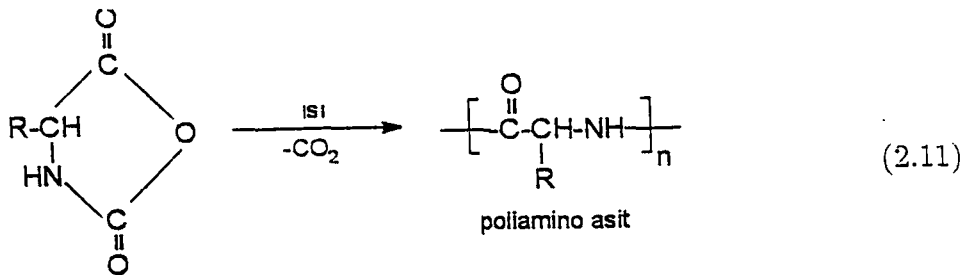


Bu reaksiyon, N-karboksianhidrid (NCA) yöntemi denilen bir yolla laboratuvar da gerçekleştirilebilmektedir.

Bu yöntemde, amino asit önce fosgenle muamele edilerek N- karboksianhidriti (NCA) oluşturulur.



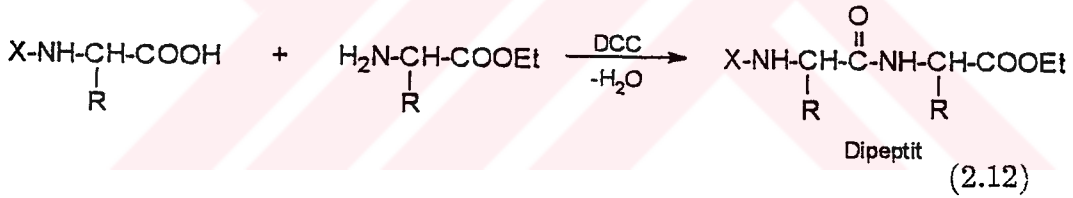
Bunun ısıtılmasıyla da, CO_2 çıkışıyla, molekül ağırlığı $M_w=2000-20000$ olan polipeptit (poliamino asit) elde edilir [5].



Yakın zamanda, glutamik asidin (2-amino glutarik asit) karboksianhidridi kullanılarak elde edilen membranın elektrodializle rasem karışımından amino asitlerin saf enansiyomerlerinin kesin olarak ayrılmasında kullanılabileceği gösterilmiştir [6].

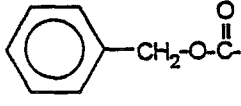
Ancak, insan vücudundaki proteinler tek bir amino asidin homopolimeri olmayıp, birden çok sayıdaki α -amino asit segmentlerinden oluşan ve diziliş sırası önemli olan polipeptitlerdir.

İstenilen diziliş sırasında amino asit içeren polipeptid elde edilmesi 1901-1907 yılları arasında Fischer tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonra çeşitli araştırmacılar tarafından da uygulanan bu yöntemde, genel olarak, amin grubu, belirli bir X^- grubuyla korunmuş bir amino asitle, karboksil grubu etil ya da metil esteri şeklinde korunmuş ikinci bir amino asitle THF çözücünde DCC (disiklohegzilkarboimid) varlığında kondanase edilerek dipeptid elde edilir.

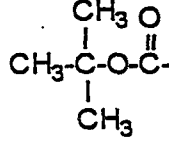


İkinci adımda, ester grubu $HBr-CH_3COOH$ karışımı vasıtasıyla seçimli olarak hidrositlenerek, karboksil grubu serbest hale geçirilir. Bu hidroliz işleminde, başlangıçtaki amino grubunu koruyan X^- grubu hidrolize uğramaz. Bundan sonra, bir ucu serbest karboksil haline gelen dipeptid, üçüncü adımda, ilk adımda olduğu gibi, esterleşmiş bir amino asitle aynı şekilde reaksiyona sokulur ve bunu takiben, ikinci adımdaki hidroliz kademesi aynen uygulanır. Bu şekilde tripeptid elde edilmiş olur. Bu işlemler arka arkaya tekrarlanarak, 18 üyeli polipeptit zinciri elde edilebilmiştir. Bu işlemlerin sonunda, başlangıçtaki amino grubunu koruyan grup seçimli olarak hidrolizlenerek, başlangıç ucu serbest karboksil grubu olan polipeptit zinciri elde edilmiş olur. Amino grubun koruyan X^- grubu

olarak

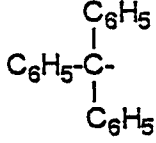


Benzil oksikarbonil

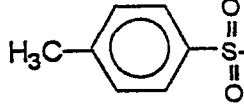


T-butoksikarbonil(BOC)

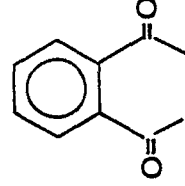
(2.13)



Trifenil metil (trityl)



P-toluen sulfonil (tosil)



Ftalol (phthal)

grupları en yaygın kullanılan gruplardır.

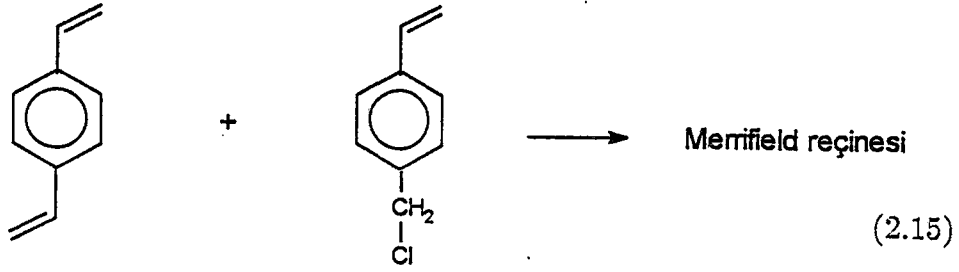
(2.14)

1963 yılında yayınlanan Merrifield'in "solid faz peptit sentezi" yöntemi, yukarıdaki yöntemin çapraz bağlı polimer üzerinde daha kolay ve çabuk yürüyebileceğini göstermiştir [7].

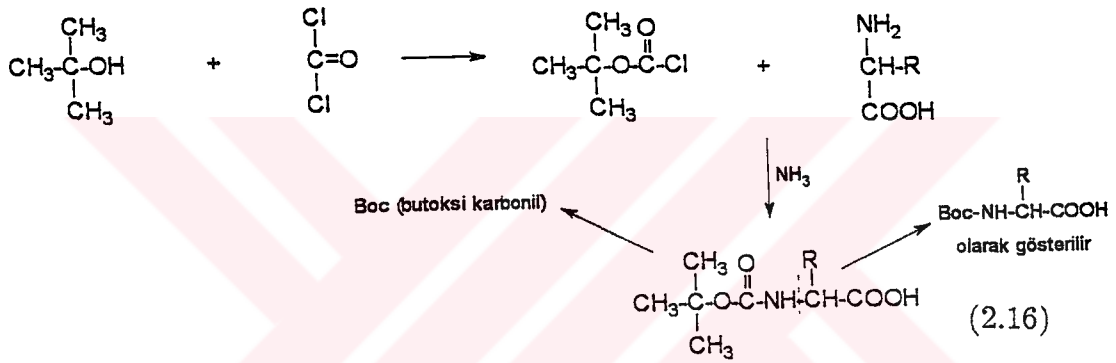
Yayınlandığı tarihlerde pek ilgi çekmeyen Merrifield'in makalesi, 1970'li yıllardan itibaren gittikçe artan bir dikkat çekti. Çünkü bu makalede tarif edilen yolla, istenilen diziliş sıralı polipeptit sentezi mümkün olabiliyordu.

2.1.1. Solid Faz Peptid Sentezi

Bu sentezde %2-10 divinil benzenle çapraz bağlanmış vinil benzil klorür kopolimeri kullanılır, ki buna Merrifield reçinesi adı verilir.

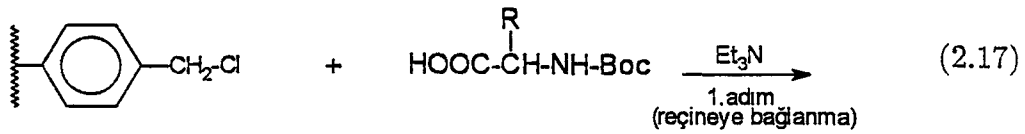


Bu reçine üzerinde sentez yapabilmek için kullanılacak amino asitler, önce butil kloroformatla üretan haline getirilir.

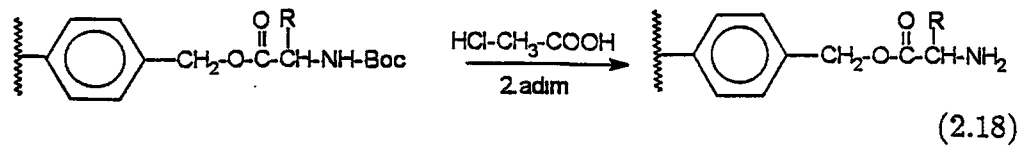


Adım adım peptit sentezi aşağıdaki gibi yapılır:

Birinci adım: Boc'lanmış amino asit trietilamin varlığında klorometil grupları üzerinden reçineye bağlanır.

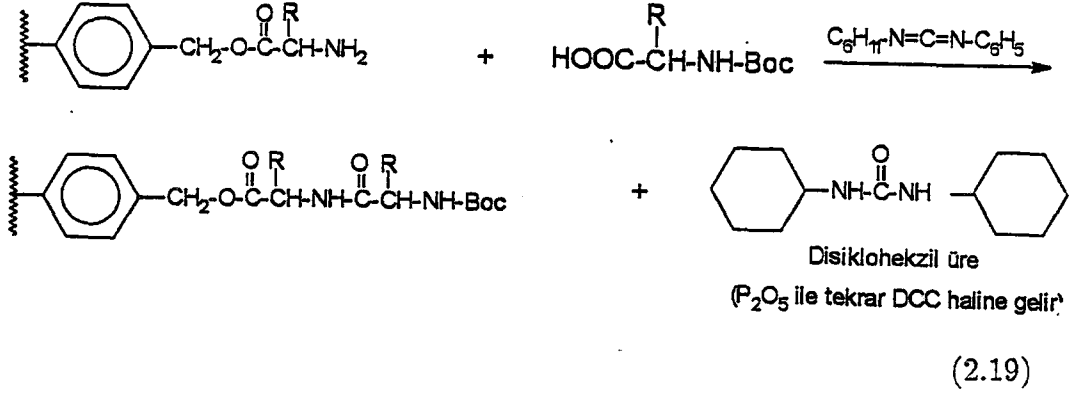


İkinci adım:



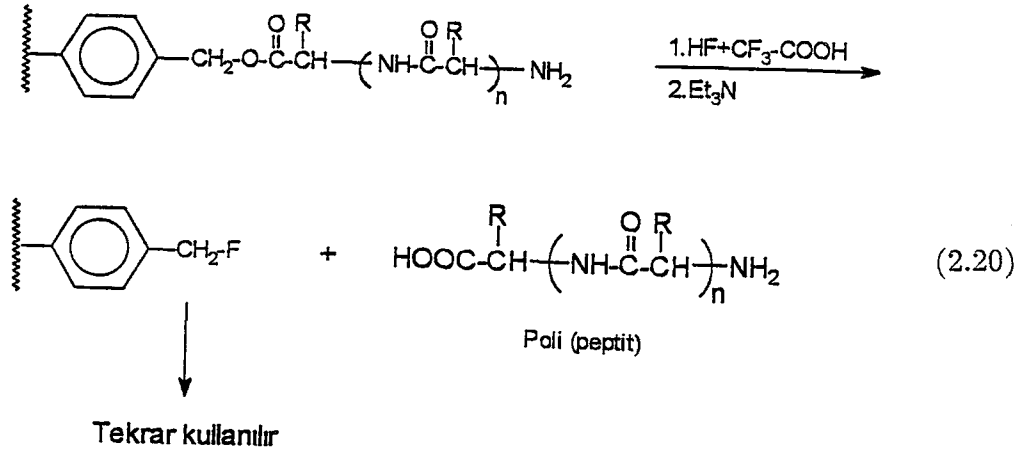
Tretilaminle ve suyla muamele edilerek amino grubu serbest hale geçirilir.

Üçüncü adım: Bu adımda, amino asit bağlanmış reçine, su çekici bir madde olan DCC (disikloheksilkarbodiimid) varlığında Boc'lanmış bir amino asitle muamele edilir.



Sonraki adımlar: Bundan sonra, Boc grubu ikinci adım tekrarlanarak uzaklaştırılır. Daha sonra üçüncü adım tekrarlanarak, üçüncü bir amino asit bağlanır. Bu şekilde, artık ikinci ve üçüncü adımlar sürekli tekrarlanarak, istenilen tekrarlamaya sayılı ve istenilen sıraya uygun polipeptit (polimere bağlı olarak) elde edilir.

Son adım: Bu adımda, polipeptit polimerden koparılır. Bu iş amid bağına dokunmayan, fakat ester bağını parçalayan HF + CF₃COOH ile seçimli olarak hidroliz edilerek yapılır.



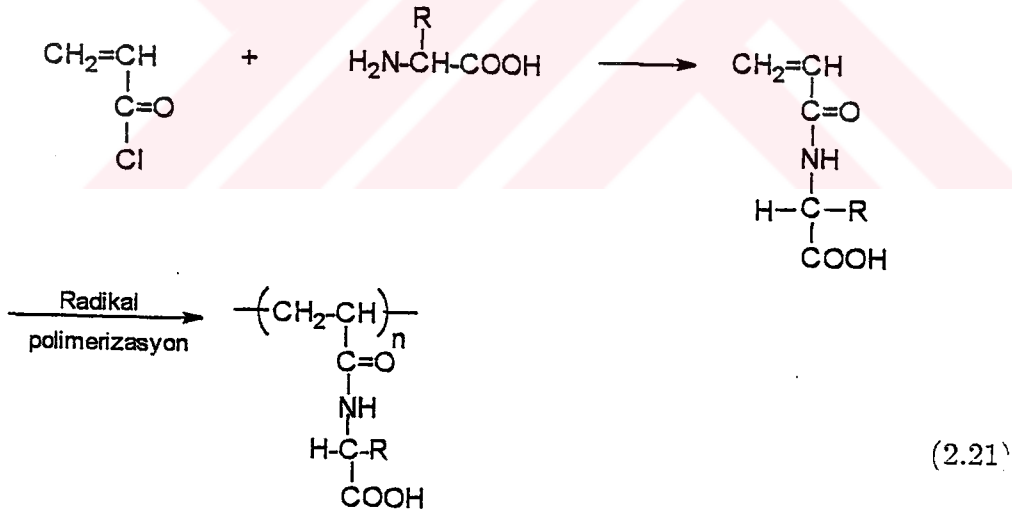
Sonuç olarak, bu yolla istenilen polimerleşme derecesinde ve istenen sırada polipeptid elde edilmiş olur.

Şimdi, bu reaksiyon aşamalarını otomatik olarak gerçekleştiren ve şu anda Merrifeld makinası denen aletler geliştirilmiştir. Şu andaki Merrifeld makinalarında, yılda 20-50 g kadar polipeptit elde edilebilmektedir. Buradaki kapasite tekrarlanan ünite sayısı arttıkça düşmektedir.

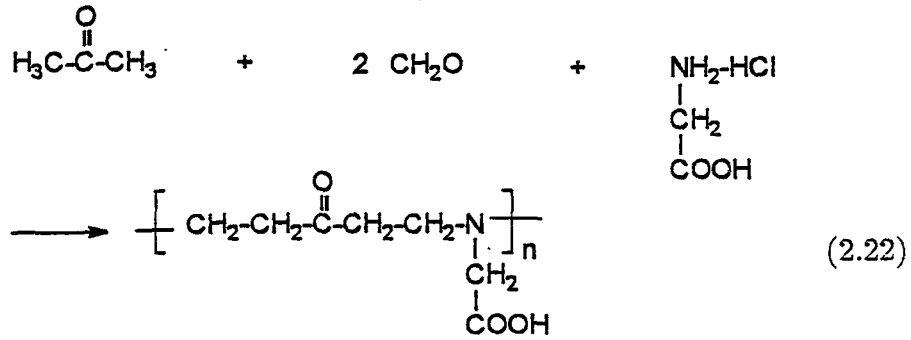
2.2. Yan Zincirde Amino Asit İçeren Polimerler

Buraya kadar, ana zincirde amino asit içeren polimerlerden, polipeptitlerden söz ettik. Yan zincirde amino asit içeren polimerler de sentelenmiştir. Bunlar, özellikle, rasem karışımlarından amino asitlerin enantiyomerlerinin ayrılmasında, kolonlarda stasyoner faz olarak kullanılmaya adaydırlar.

Bu amaçla, akriloil klorür, amino asitle muamele edilerek karboksimetil akrilamid elde edilmiştir [8].

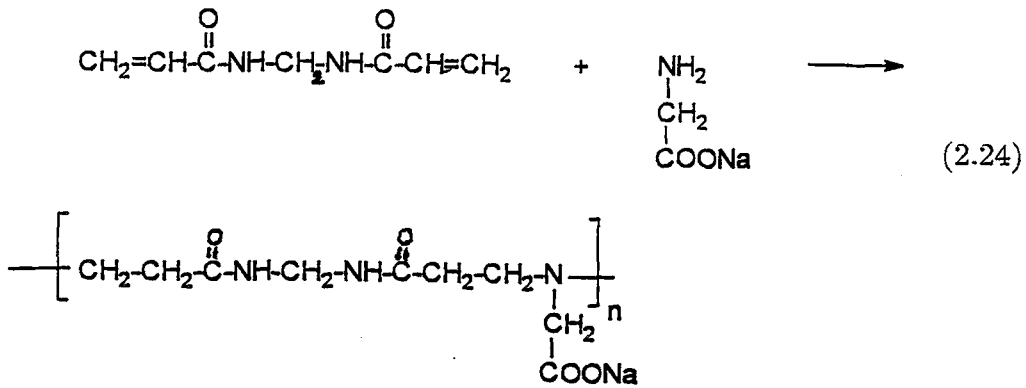
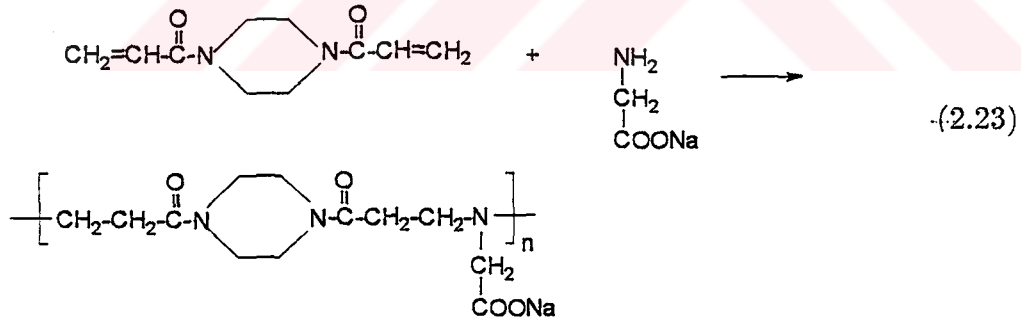


Yan zincirde amino asit içeren sentetik polimerlere diğer bir örnek, Mannich reaksiyonu ile yapılan ve düşük molekül ağırlıklı polimer veren yöntemdir. Bu yöntemde, aseton veya uygun bir proton donör formaldehitte amino asit varlığında kondenzasyona uğrattılır [9, 10].



Burada, molekül ağırlığının küçük olmasının en muhtemel sebebi, halkalı ürünlerin de olmasıdır.

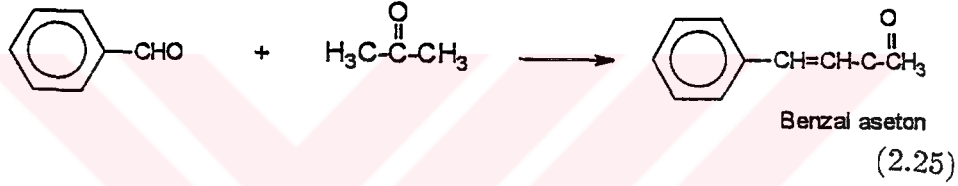
Bir diğer yöntemde ise, diakriloil grupları içeren moleküllere amino asitlerin amino gruplarının Michael katılması ile de amino asit yan gruplu polimerler elde edildiği kaydedilmiştir [9]. Örneğin, diakriloil piperazin veya metilen bisakrilamid sulu çözeltide, sodyum glisinat ile katılma sonucu, ana zinciri poliamid-aminler olan polimerleri verirler.



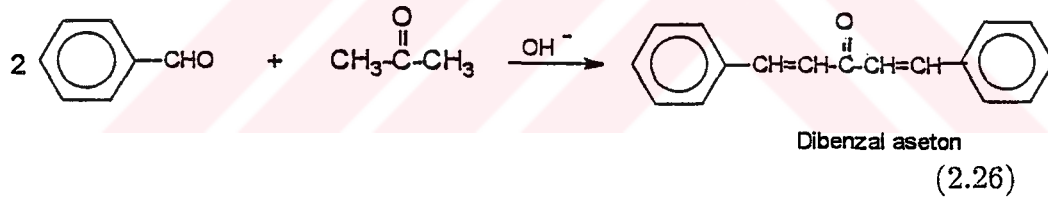
Her iki polimer suda çözünür. Bu polimerlerin biyolojik amaçlı kullanımları ile ilgili çalışmalar, Mustafaev ve Kabanov tarafından yapılmıştır.

2.3. Enonlara Amin Katılma Reaksiyonları

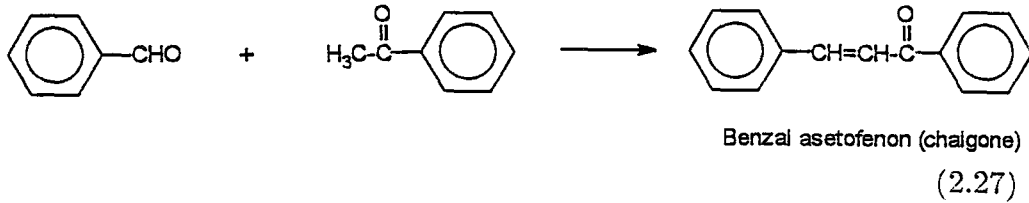
Enonlar, aromatik aldehytlerle metil ketonların baz katalizli kondensasyonununun elde edilirler. Bunların en basit üyesi, benzaldehitin aseton fazlasındaki reaksiyonu ile oluşan benzal aseton ya da benzidilen aseton denilen bileşiktir [11].



Aldehyt fazlasında ise, bu reaksiyondan dibenzal aseton ele geçer.



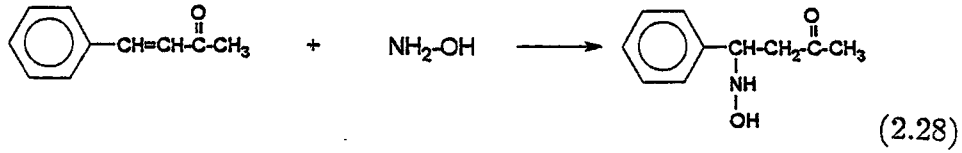
Aynı şekilde, benzaldehit asetofenonla, benzal asetofenonu oluşturur.



Buradaki karbon-karbon çift bağı, karbonil grubunun elektron çekici etkisiyle aktifleştirilmiştir. Bu yüzden, enon yapısındaki çifte bağı aktifleşmiş etilenik bağı da denilmektedir.

Nitekim, bu bağı hidroksilamin katılabileceği Harries ve Jablonski

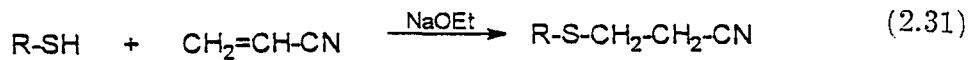
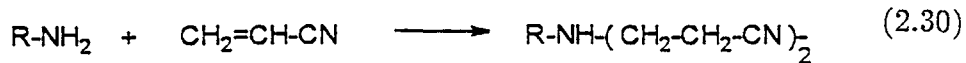
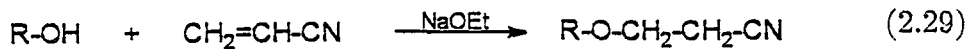
tarafından gösterilmiştir [12, 13]. Bu çalışmaya göre, reaksiyon aşağıdaki şekilde yürümektedir.



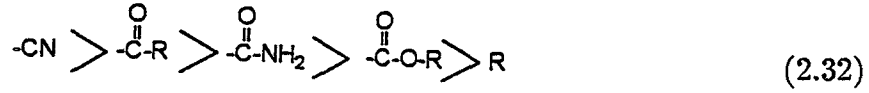
Her ne kadar hidroksilamin katılması sırasında, hidroksilaminin karbonil grubuna nasıl olup da etki etmediği bir soru işareti olarak kalmaktaysa da, bu katılma reaksiyonunun karbonil grubuyla kondenzasyon reaksiyonundan daha hızlı yürüdüğü biçiminde yorumlanabilir. Aynı bileşiğe etilen diamin katılmasının da mümkün olduğu rapor edilmiştir [14, 15]. Buradaki amin katılmasını mümkün kılan şey, bitişik karbonil grubunun C=C'na aktifleyici etki yapmasıdır.

C=C bağına karbonilden daha elektron çekici bir grubun bağlı olması halinde, bu tür baz katalizli katılma reaksiyonlarının daha hızlı yürüyeceği beklenmelidir. Nitekim, C=C bağına CN grubunun bağlı olduğu akrilonitrilde ($\text{CH}_2=\text{CH-CN}$) bu katılma çok daha hızlı yürür, ki bu reaksiyona özel olarak siyanoetillendirme reaksiyonu adı verilir [16].

Siyanoetillendirme reaksiyonları, bu yüzden, hemen hemen kantitatif bir şekilde yürür. Aşağıda bu siyanoetillendirme reaksiyonları verilmiştir.

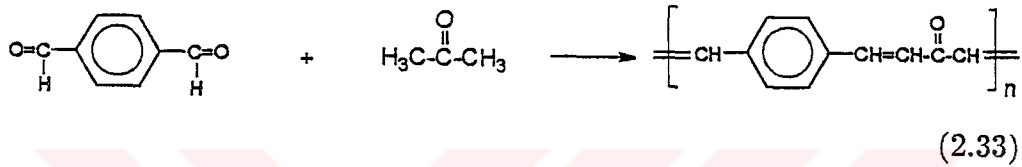


Dolayısıyla, siyanoetillendirme reaksiyonu da bir tür aktifleşmiş çift bağa katılma reaksiyonudur. Çift bağa yaptıkları etki bakımından bu gruplar şöyle sıralanabilir:



2.4. Polienonlar

Polienonlar, dialdehit ile asetonun kondenzasyonundan elde edilirler. Bunların en basiti, tereftalaldehit ile asetonun kondenzasyonundan elde edilenidir.



Bu reaksiyon, ilk kez Loew tarafından [17] 1885'de rapor edilmiştir. Elde edilen polimerin hiçbir çözücünde çözünmeyişi çok eskiden beri bilinmesine rağmen, kullanım alanı bulunmamış olmasının belki de en önemli sebebidir. 1968 tarihli bir Fransız patentinde tarif edilen reçeteye göre hazırlanan polimerin, hegzametil fosforamidde çözündüğü ve bundan yarı iletken özellikli, esnek, kahverengi-siyah filmlerin hazırlanabileceği ileri sürülmüştür [1]. Ancak, daha önemli bir Rusça literatürde [18] öne sürüldüğüne göre, yarı iletken özelliği gösteren bu polimer hiçbir organik çözücünde çözünmez ve erimez. Bu çözünmezlikten dolayı, polimerin yukarıdaki formülde verilen yapısı hipotetiktir.

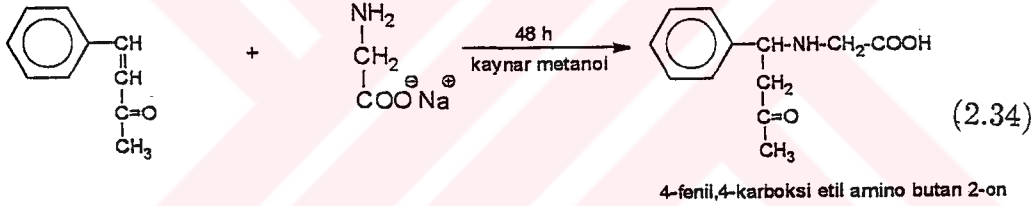
Polimerin yapısını ortaya koymak için 1991'de Kaul ve Fernandez [3] tarafından yapılan bir çalışmada, tereftaldialdehit önce aseton fazlasında reaksiyona uğratarak iki uçta aseton bakiyesi bulunan trimer elde edilmiştir. Bunun tereftaldialdehit aşırısında etkileştirilmesiyle bu defa iki ucu aldehit olan bir pentamer elde edilmiştir. İşlem bu şekilde adım adım sürdürülerek, aseton-tereftalaldehit oligomerleri elde edilmiş ve bunların NMR'ı yardımıyla yapısı açıklanmak istenmiştir. Burada verilen ^1H -NMR spektrumlarının gösterdiğine göre, aromatik ve etilenik

protonlar δ (7.5–8 ppm) aralığında gözlenmekte, fakat bunların yanısıra, 10 ppm civarında, daha düşük şiddette bir pik daha gözlenmektedir. Aynı literatürde, bu pikin enol yapısından kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

2.5. Aseton–Tereftalaldehit Polimerine Amino Asit Katılması

Benzal aseton ve mesitil oksitteki aktif çift bağlara aminlerin katılabilirliğinin biliniyor olması, bizi, aseton–tereftalaldehit polimerindeki aktif çift bağlara, aynı biçimde amino asitlerin amin grupları üzerinden katılıp katılamayacağını araştırmaya yöneltti.

Bu amaçla, bu çalışmada önce benzalaseton model bileşik olarak seçilip, buna glisin katılma reaksiyonunun şartları belirlendi.



Glisinin benzalasetona katılabilirliğinin anlaşılmasından sonra, aynı katılma reaksiyonunun aseton–tereftalaldehit polimerine uygulanabilirliği araştırıldı. Bunun için, önce pridin–metanol karışımında asetonla tereftalaldehitten kataliz NaOH miktarı ayarlanarak, çözünebilir bir polimer ($M_w=4600$) elde edildi. Bunun aynı şartlarda glisin ve alaninle reaksiyonundan amino asit katılmış yapılar elde edildi. Aynı reaksiyonun çözünmez aseton–tereftalaldehit polimerine uygulanabilirliği ve titrasyonla katılan amino asit katılma yüzdeleri belirlendi,

Sonuç olarak, bu çalışmayla, amino asitlerin polimer yapısına katılması ile ilgili yepyeni bir yol ortaya konuldu. Bu yolla elde edilen yeni polimerlerde, amino asitler yapıya hidroliz olmayan bağlarla bağlı olup, bunlar amino asitlerin optik izomerlerinin ayrılmasında kullanılabilecek

membran elde edilmesinde, vs., uygulama alanı bulmaya adaydırlar.



BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Aletler

FT-IR ölçümleri, Mattson 1000 FT-IR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. NMR spektrumları ise 200 Mhz Bruker spektrometrede ölçülmüştür. GPC spektrunu ise GPC Knauer ile gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümler WTW pH 523 dijital pH-meter ve WTW Type E 50 pH elektrodlar kullanılarak, kondüktometrik ölçümler ise WTW LF 95 dijital kondüktometresinde yapılmıştır.

Vizkozimetrik ölçümler Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak yapılmıştır. Erime noktaları ise Electrothermal erime noktası cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tereftalaldehit (Merck), benaldehit (Merck), DMSO (Fluka), aseton (Merck), NMP (Fluka), DMF (Fluka), pridin (Fluka), etanol (Teknik), metanol (Teknik), THF (Merck).

Benzaldehit uygun şekilde distillenerek kullanılmıştır.

3.3. Benzalaseton Sentezi

Benzalaseton, benzaldehit ve asetonadan itibaren literatürde tarif olunduğu [11] biçimde sentezlendi.

3.4. Benzal Asetona Glisin Katılması

Bu madde, glisinin benzalasetona katılmasıyla aşağıdaki şekilde sentez edildi.

3.4 g (2.3 mmol) benzalaseton 30 ml metanolde çözülerek, üzerine 1.74 g (23.0 mmol) glisin sodyum tuzunun 5 ml sudaki derişik çözeltisi ilave edilerek, karışım 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulan çözeltiden meydana gelen çökelek, az miktar N-metil pirrolidonda çözündürülerek 80 ml suya karıştırılarak boca edildi. Hafifçe bulanık çözelti süzülüp, süzüntünün pH'si 0.1 N HCl çözeltisi yardımıyla 4.2'ye getirilerek çöktürölüp süzölldü. Kurutulan ham ürün verimi 1.6 g (%31)'dir. CHCl_3 , alkol, THF, DMF ve DMSO'da çözünür. Esterde çözünmez.

Etanolden yeniden kristallendirilen ürün, ince tabaka kromatografide tek bir bileşik olarak görülür. En: 148°C 'dir. Kondüktometrik titrasyonla karboksil grup içeriğı 4.3 mmol bulunur, ki bu teorik olarak beklenen 4.33 mmol değeriine deneysel hata sınırları içinde tam olarak uymaktadır.

Bileşigin CDCl_3 'de alınan proton NMR'ında, $\delta=7.3$ ppm'de aromatik protonları gösteren 4 protonluk multipler ile 3 ppm'de ortalanmış bir multipler bulunur. Bu multipler CH_3 hariç diğeri alifatik protonlarla NH protonunu gösterir. 1.6 ppm'de görölün singlet, CH_3 protonlarına ait olmalıdır.

3.5. Benزالasetona L-Alanin Katılması

2 g (13.7 mmol) benزالasetonun 10 ml metanoldeki çözeltisine 1.22 g (13.7 mmol) L-alaninin 5 ml sudaki sodyum tuzu çözeltisi ilave edilerek 10 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Suya dökülen karışımın pH'sının 4'e ayarlanmasından meydana gelen çökeltiden, bileşik, yukarıda glisin için verilen reçeteye uygun olarak izole edildi. Verim: 0.8 g (%25). En: 80°C

3.6. Aseton-Tereftalaldehit Polimerinin Sentezi

Aseton-tereftalaldehit polimeri aşağıdaki üç methodla, aseton ve tereftalaldehitin NaOH katalizörlüğünde kondenzasyonuyla elde edildi.

Metod A: 3 g (22.0 mmol) tereftalaldehit 30 ml metanol-bridin (1:1) karışımında çözülerek üzerine 1.64 ml (22.0 mmol) aseton ilave edildi. Reaksiyon karışımına 0.3 g NaOH'ın 2 ml sudaki çözeltisi ilave edilerek, 16 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı karışım, HCl ile asitlendirilmiş sulu çözeltide dispers edilerek süzüldü ve kurutuldu. Açık sarı renkli ürünün verimi 2.5 g (%72) olup, hiçbir organik çözücünde çözünmez. En > 280°C

Metod B: Bu methodda, aseton-tereftalaldehit polimeri literatürde [10] tarif edilen yönteme göre %83 verimle sentezlendi. ürün yine hiçbir çözücünde çözünmez. En > 280°C. (Not: Bu methodla elde edilen polimerin DMSO'da çözünür olduğu belirtilmesine rağmen, polimerin bu çözücünde tamamen çözünmediği, ancak şiştiği belirlenmiştir.)

Metod C: Bu methodda elde edilen polimer metanol, etanol, THF, DMF ve DMSO'da çözünür. Suda ve eterde çözünmez. 2 g (15.0 mmol) tereftalaldehit 15 ml metanolde çözülüp, üzerine 1.1 ml (15.0 mmol) ase-

ton ilave edilir. Çözeltiye 0.1 g NaOH'ın 1 ml sudaki çözeltisi ilave edilerek, 16 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Karışım suya boca edilerek çöktürüldükten sonra, az alkolde yıkanıp, vakum etüvünde 50°C'da 24 saat kurutulur. Verim 1.6 g (%48). En: 110°C.

Ürünün THF'deki çözeltisinde alınan jel geçirgenlik kromatogramı (GPC), (Şekil 6), sayıca ortalama molekül ağırlığının (polistiven standartta göre) $\overline{M}_n$: 2978 ve ağırlıklı ortalama molekül ağırlığının $\overline{M}_w$: 4632 olduğunu göstermektedir. Polimerin sudaki viskozitesi ν_{inh} = 0.323 dl/g (30±0.2°C) olarak ölçüldü.

3.7. Çözünen Polimere Glisin ve L-Alanin Katılması

0.5 g (3.2 mmol) polimer 15 ml etanolde çözülerek üzerine 0.48 g (6.4 mmol) glisinin sodyum tuzunun 3 ml sudaki derişik çözeltisi elde edilerek ilave edilerek karışım soğukta karıştırıldı. 10 dakikada oluşan çökelek süzülerek sodyum tuzu halinde alındı. Vakumda 50°C'de 4 saat kurutuldu. Verim: 0.6 g (%66). En> 330°C.

L-alaninin polimere katılması ise yukarıdaki prosedürde yapılmıştır. Verim: 0.25 g (%20). En> 300°C.

3.8. Çözünmeyen Polimere Etanolamin Katılması

Metod B'ye göre hazırlanan çözünmez polimerden 0.5 g alınarak, üzerine 30 ml etanolamin ilave edilir. 70- 80°C sıcaklıkta 3 saat boyunca yapılan devamlı karıştırma sonunda polimer çözünür hale gelir. 100 ml suya boca edilen karışımdan ilk anda herhangi bir çökme olmaz. İki saat kadar bekletilme sonunda oluşan hacimli çökelek süzülerek alınıp kurutulur. Verim: 0.45 gr. Elde edilen ürün 0.1 M HCl'de renk hafif pembeye dönüşerek çözünür. Polimer bu ortamdan ancak baz ilavesiyle

tekrar çöktürülebilir. Kondümetrik titrasyon için alınan küçük bir örnek (0.2 g) üzerinde yapılan işlem, katılmanın hemen hemen %83 oranında gerçekleştiğini kanıtlar.



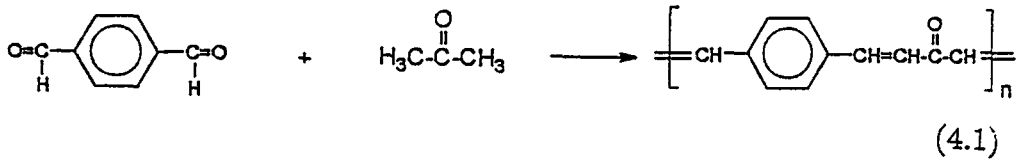
BÖLÜM 4 SONUÇLAR ve YORUM

4.1. Model Bileşiğe Amino Asit Katılması

Model bileşik olan benzalasetona amino asit katılması, alkollü çözücüde glisinin sodyum tuzu ile uzun süre kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Soğutulan reaksiyon karışımından çöken glisin katılmış ürün süzülerek ayrıldıktan ve soğuk alkolle yıkandıktan sonra suya alınmış ve suda tamamen çözündüğü görülmüştür. Sulu çözeltinin pH'ının 4.2'ye ayarlanmasıyla çöktürülmüş ve alkolden kristallendirilmiştir. Kristallendirilen ürünün amino asit içeriği kondüktometrik (iletkenlik) titrasyonu ile belirlenmiş ve yapıya bağlanan amino asidin gram başına 4.3 mmol olduğu anlaşılmıştır. Bu da, amino asidin uygulanan reaksiyon şartlarında benzalasetona katılmış olduğunu kanıtlamaktadır.

4.2. Aseton-Tereftalaldehit Polimerinin Yapısı

Aseton-tereftalaldehit polimeri hiçbir çözücüde çözünmediği için, yapısı ile ilgili literatürde herhangi bir bilgi yoktur. Yapısının aşağıdaki hipotetik formül olduğu ileri sürülmüştür.



Biz çalışmamızda, bu polimeri sentezlerken, kataliz olarak kullanılan

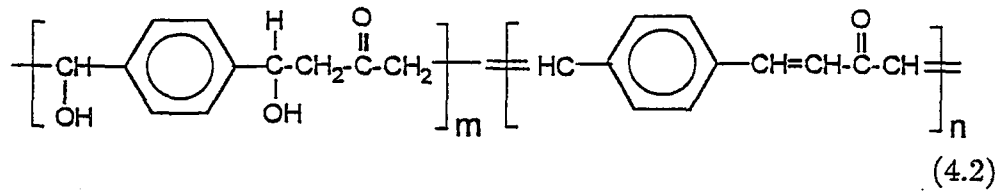
NaOH miktarını çok küçük tutarak, etanol, THF, DMSO ve DMF gibi çözücülerde kolay çözünebilen, düşük molekül ağırlıklı polimer elde etmeyi başardık. Bu polimerin DMSO_{d-6}'daki ¹H- NMR spektrumu (Şekil A.7) yardımıyla yapısını açıklamak istedik. NMR spektrumu üç ayrı proton grubu göstermektedir.

Tablo 4.1. Çözünen Polimerin NMR Spektrum Verileri

δ (ppm)	Katlılık (multiplicity)	proton oranı
10.0	multiplet	4.2
7.50	multiplet	24
3.25	multiplet	14

$\delta = 10$ ppm'deki bu pik, Kaul ve Fernandez'in aseton ve tereftalaldehitten kademeli bir şekilde elde ettikleri oligomerde de gözlenlenmiş, fakat bu pik adı geçen yazarlar tarafından enolik protonlara atfolunmuştur.

Ancak, α - β doymamış keton yapılarında enolik tautomerleşme elektronik bakımdan imkansızdır. Literatürde de böyle bir örnek bulunmamaktadır. Bu proton, aldehitin asetonla kondanzasyonunun birinci kademesindeki, yani dehidrasyondan önceki kademeye ait karbinol protonu olmalıdır. Yani, polimer, aşağıdaki gibi su ayrılma kademesi tamamlanmış ve tamamlanmamış grupların birarada bulunduğu yapıda olmalıdır.



Buna göre $\delta = 10$ ppm'deki OH protonlarının diğer alifatik protonlara

oranı $4.2/14 \simeq 1/3$ olup, bu oran yukarıdaki formüle göre $2/6$ olmalıdır ki integral oranı yaklaşık olarak buna eşittir.

Diğer taraftan, alifatik protonların sayısının aromatik ve vinilik protonlara oranı $14/24$ olduğundan

$$\frac{6m}{4m + 8n} = \frac{14}{24}$$

yazılabilir. Buradan,

$$\frac{m + 2n}{m} = \frac{24 \times 6}{14 \times 4} \rightarrow 1 + 2\frac{n}{m} = \frac{18}{7} \rightarrow \frac{n}{m} = \frac{11}{14}$$

bulunur. Buna göre,

$$\frac{m + n}{n} = \frac{m}{n} + 1 = \frac{11}{14} + 1 = \frac{25}{14} \text{ ve } \frac{n}{m + n} = \frac{11}{25} = \%44$$

elde edilir.

Aynı oranlama, OH protonlarıyla aromatik ve vinil protonları arasında yapıldığında ise,

$$\frac{2m}{4m + 8n} = \frac{4.24}{24}$$

Aynı işlemler sonucu buradan,

$$\frac{n}{m + n} = \frac{13}{27} = \%48$$

sonucu elde edilir. Buna göre, su ayrılması tamamlanmış segmentin mol oranı ortalama

$$\frac{\%44 + \%48}{2} \simeq \%46$$

alınabilir.

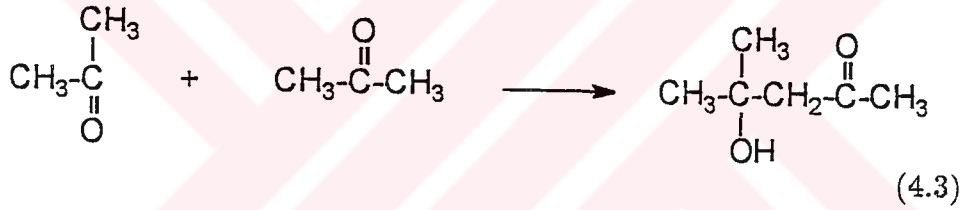
Ancak, bu kondenzasyon polimerleşmesi, ısı veren bir reaksiyonla ilerler ve reaksiyon ısısı dehidrasyonda önemli rol oynamalıdır. Buzla soğutulmuş ortamda ve az miktar NaOH kullanılarak yapılan işlemde, su ayrılma işleminin tamamlanmamış olması beklenmedik bir şey değildir.

Ancak, normal yollardan elde edilen ve yüksek molekül ağırlıklı olması beklenen çözünmez polimerde aynı karbinol yapılarının aynı dağılımda olması beklenemez.

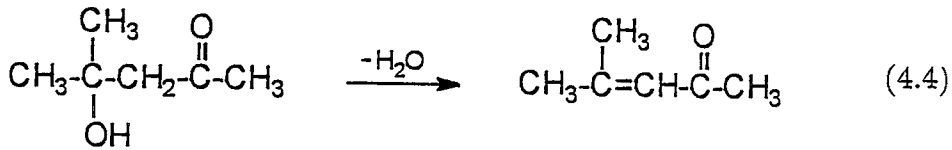
4.3. Yan Reaksiyon Olasılıkları

Aseton ile tereftalaldehitin kondenzasyonu sırasında beklenebilecek yan reaksiyonlar, aseton ve tereftalaldehitin kendi kendilerine baz katalizli reaksiyonlarıdır.

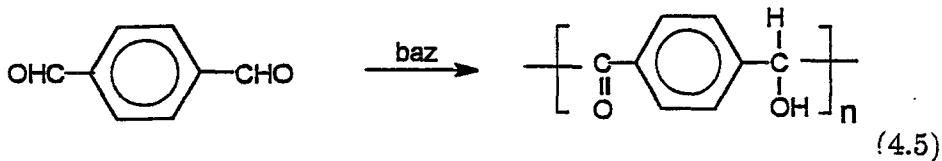
Asetonun baz katalizli ortamda kendi kendine diaseton alkol veren katılma reaksiyonu enolik forma



proton katılmasıyla gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu maddenin su ayrılmasıyla mesitil oksit verdiği bilinmektedir.



Tereftalaldehitin kendi başına baz katalizli reaksiyonu ise benzoin kondenzasyonu olup, bu reaksiyonla polibenzoin meydana geldiği 1963'de Yokota ve Ishii tarafından gösterilmiştir [19].

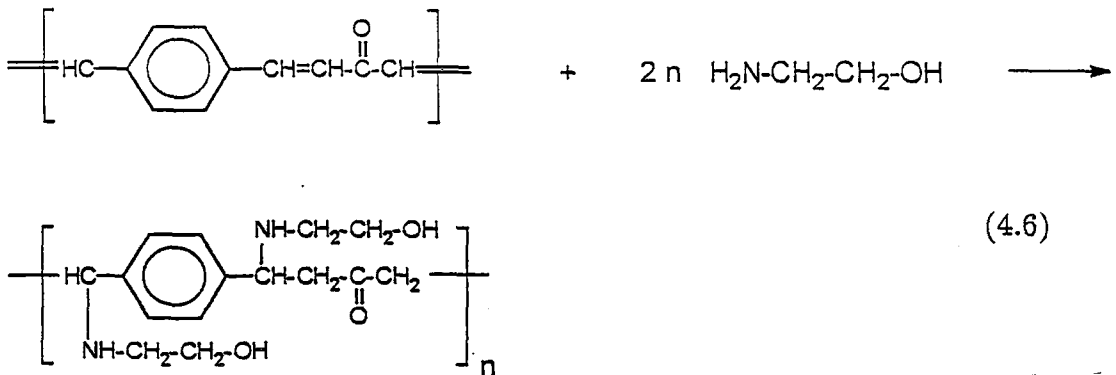


Buradaki polibenzoin yapısı ve diaseton alkol oluşumu üzerinden yürüyen yan reaksiyon, polimerleşme derecesini azaltan yönde etki etmelidir. Belki de, çözünen polimer oluşumu ile sonuçlanan (az miktar baz kataliz varlığında) polibenzoin oluşması kondenzasyonla birlikte yürümektedir. Bu polimerin ^1H -NMR spektrumundaki 10 ppm'deki sinyalde, benzoin yapısının OH'nın da katkısının olması muhtemeldir. Çünkü bu sinyal bir singlet değil, bir multipllettir.

4.4. Çözünmez Polimerin Etanol Aminle Reaksiyonu

Çözünmez polimerin yapısındaki enon gruplarına etanol aminin amin grubunun katılıp katılmadığını incelemek ve yapıya hidrofillik sağlamak amacıyla yapılan denemede, beklenmedik bir sonuçla karşılaşmıştır. Çözünmez polimerin etanol aminin aşırısı ile yapılan muamelesinde, 2-3 saat hafifçe ısıtma ve karıştırma sonunda polimer tamamen çözünür hale gelmiş; aşırı suya boca edilen karışımdan ani bir çökme olmamış, ancak 1-2 saat bekletilmekle hacimli bir çökeltinin ayrıldığı görülmüştür. Hidroklorik asit katılmasıyla kaybolan ve berrak hale gelen çözeltiden polimer yine baz ilavesiyle çöktürülmüştür.

Bu deneme iki gerçeği ortaya koymuştur. Asetonla tereftalaldehitin reaksiyonundan ele geçen çözünmez polimer çapraz bağlı değildir. Enon gruplarına önemli miktarlarda katılma olmuş; etanol aminin katıldığı yeni polimerik yapı etanol aminde çözünür hale gelmiştir.



Oluşan etanol amin katılmış polimerin sudaki viskoz çözeltisinden çoğu, amin polimerinde görülen faz ayrılması sebebiyle çökmeye uğramıştır.

Kurutulan polimer örneğinin, ayarı belli HCl çözeltisiyle muamele edilmesi ve asit aşırısının NaOH ile geri titrasyonu, amin içeriğinin yaklaşık molce %83 olduğunu gösterir, ki burada hidrasyon suyunun varlığı dikkate alınmamıştır. Ele geçen etanol amin katılmış polimerin $^1\text{H-NMR}$ 'ı henüz elde mevcut değildir.

4.5. Aseton-Tereftalaldehit Polimerine Amino Asit Katılması

Polimere amino asit katılması, çözünen polimerin alkoldeki çözeltisine glisin ve L-alaninin sodyum tuzlarının çok az miktardaki sudaki çözeltisi ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Glisin takdirinde, oda sıcaklığında birkaç dakika içinde beyaz bir çökelek meydana gelmiştir. Çökeltinin asit fazlası ile muamele edilmesi ve fazla asidin NaOH çözeltisiyle geri titrasyonu, katılmanın denenen reaksiyon şartlarında molce %36 oranında gerçekleştiğini göstermiştir. Başlangıç polimerinin suda çözünmediği halde, glisinle muameleden sonra suda çözünür hale gelmesi amino asit katılmasının en önemli delilidir. Amino asit katılmış polimerler derişik asitte çözündükleri halde, $\text{pH}=3.8-5.6$ aralığında suda çökerler, ki bu da amino asit katılmış polimerik yapıların izoelektrik noktalarının $\text{pH}=3.8-5.6$ olduğunu ortaya koyar.

Bundan başka, çözünmez polimerin DMSO'da bekletilerek şişirilmesinden sonra, glisin aşırısının Na tuzu ile etkileştirilmesi sonunda, suya dökülen karışımın çoğunun suda çözünür hale geçtiği görülmüştür. Bu da, glisinin de tıpkı etanol amin gibi polimerik yapıya bağlandığını, ancak reaksiyonun kinetik bakımdan difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koyar.

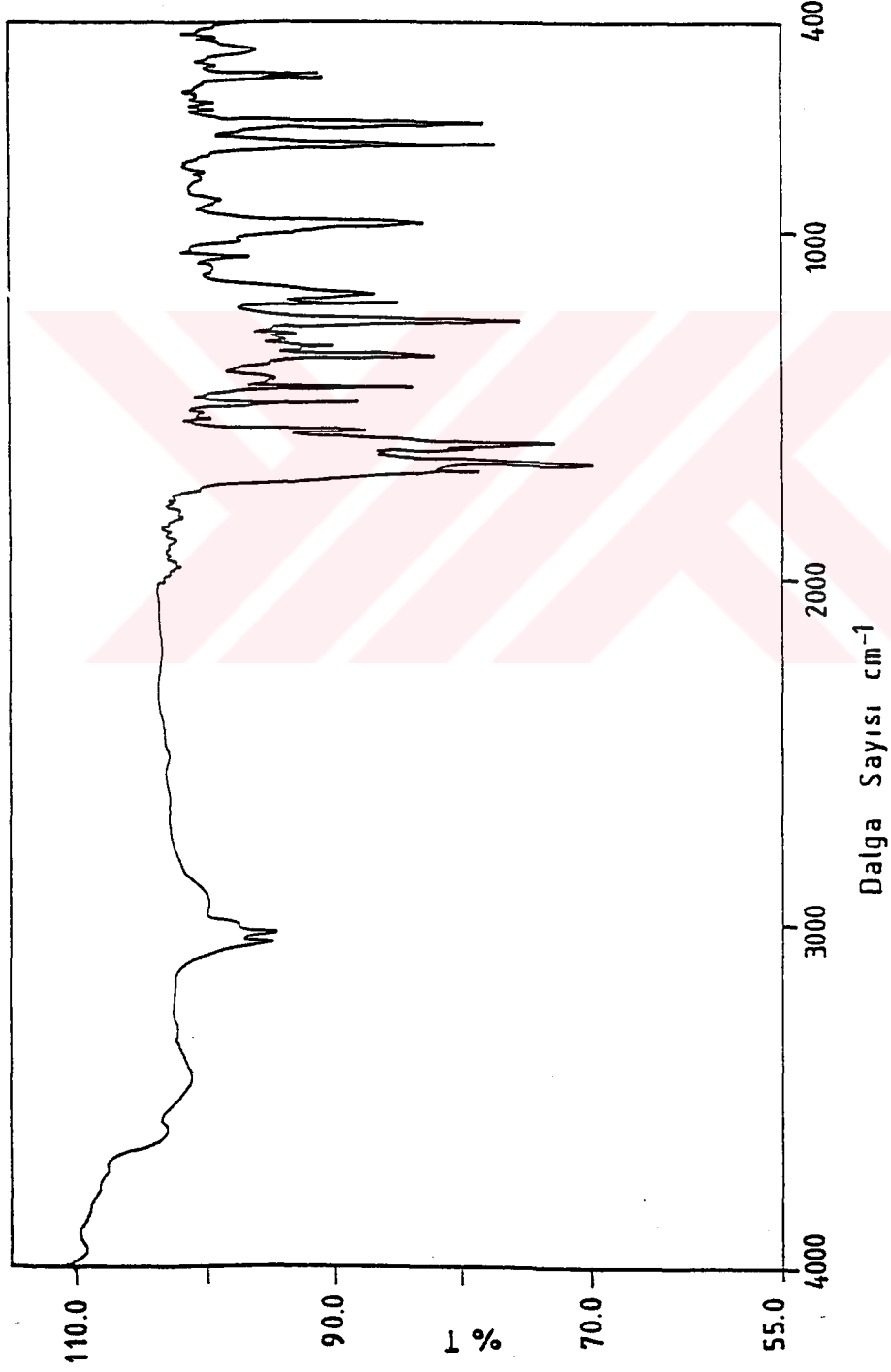
4.6. Sonuç ve Yorum

Sonuç olarak, aseton-tereftalaldehit polimeri çapraz bağlı olmayıp, yapısındaki enon gruplarına amino asit molekülleri, amin grupları üzerinden katılabilirler. Çözünmez polimerde bu katılma difüzyon kontrollü olup, reaksiyon şartlarına (çözücü ve zamana) bağlıdır.

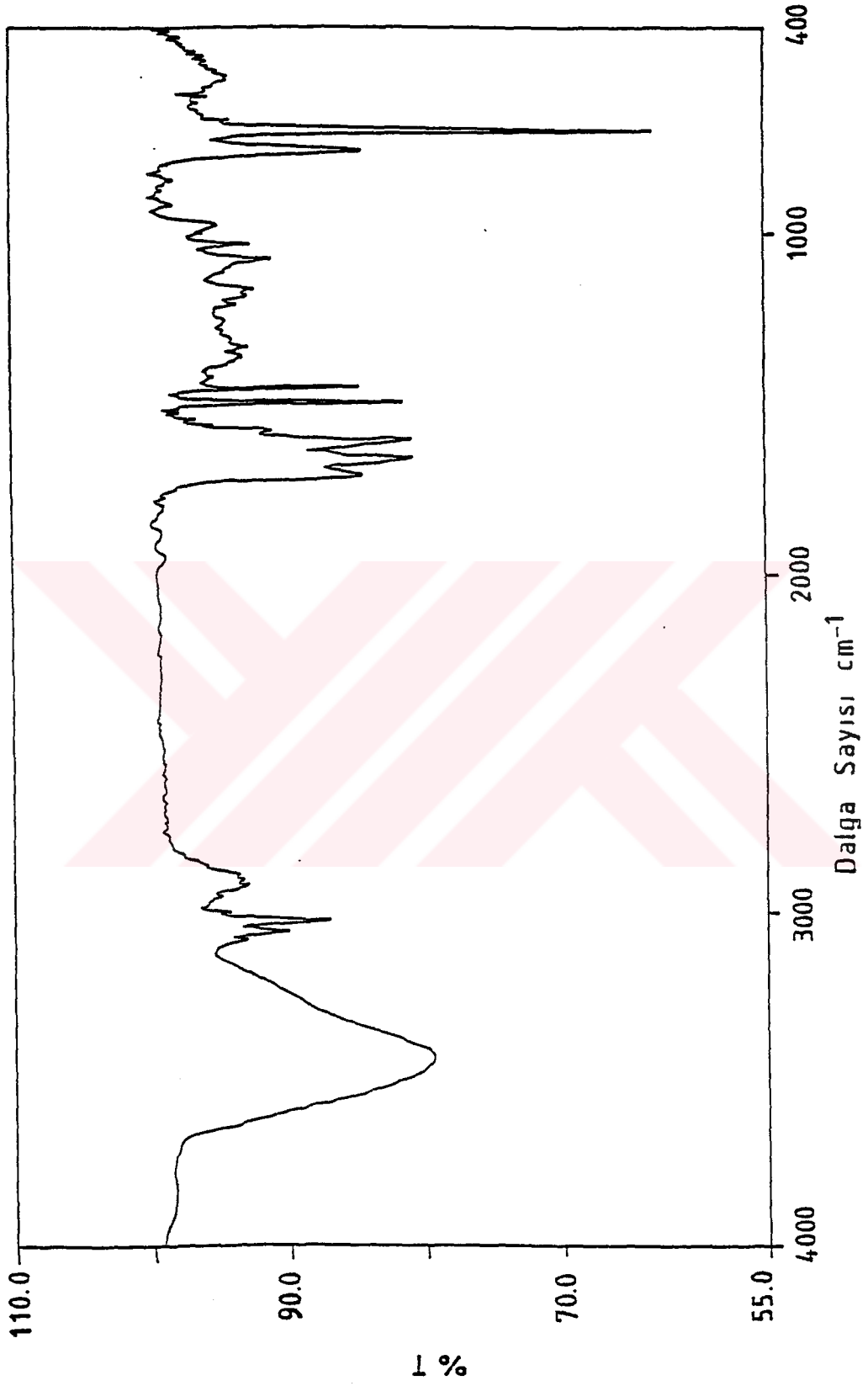
Bu çalışma, amino asitlerin polimerik yapıya katılması ve bağlanmanın hidrolize uğramayan bağlarla meydana gelmesi bakımından önemlidir. Elde edilen amino asitli polimerlerin enansiyoselektif membran hazırlanması, vs., gibi alanlarda önemli uygulamalar bulması beklenmektedir.

Konuyla ilgili araştırmalar sürdürülmektedir.

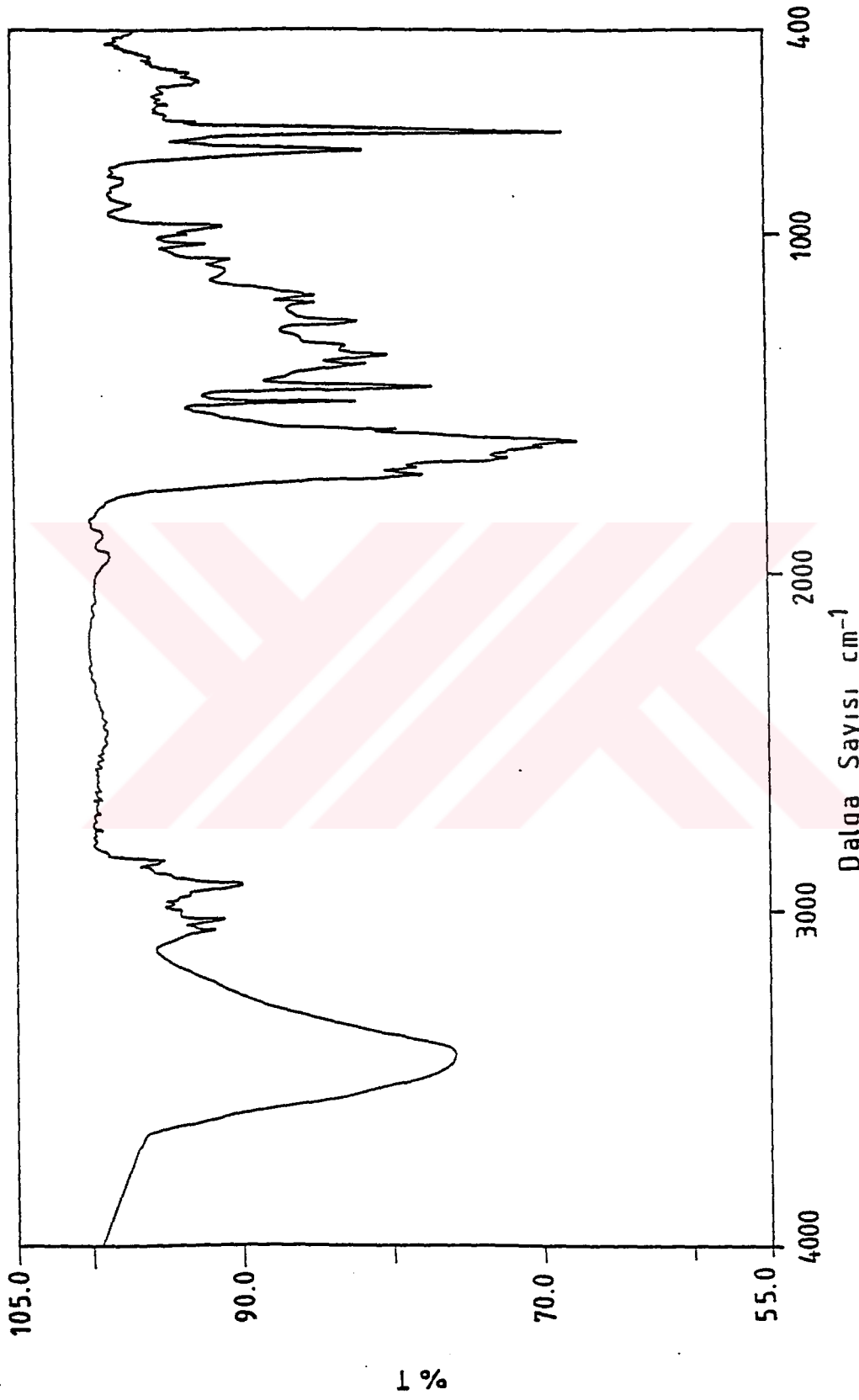
EK A FT-IR, GPC ve NMR SPEKTRUMLARI



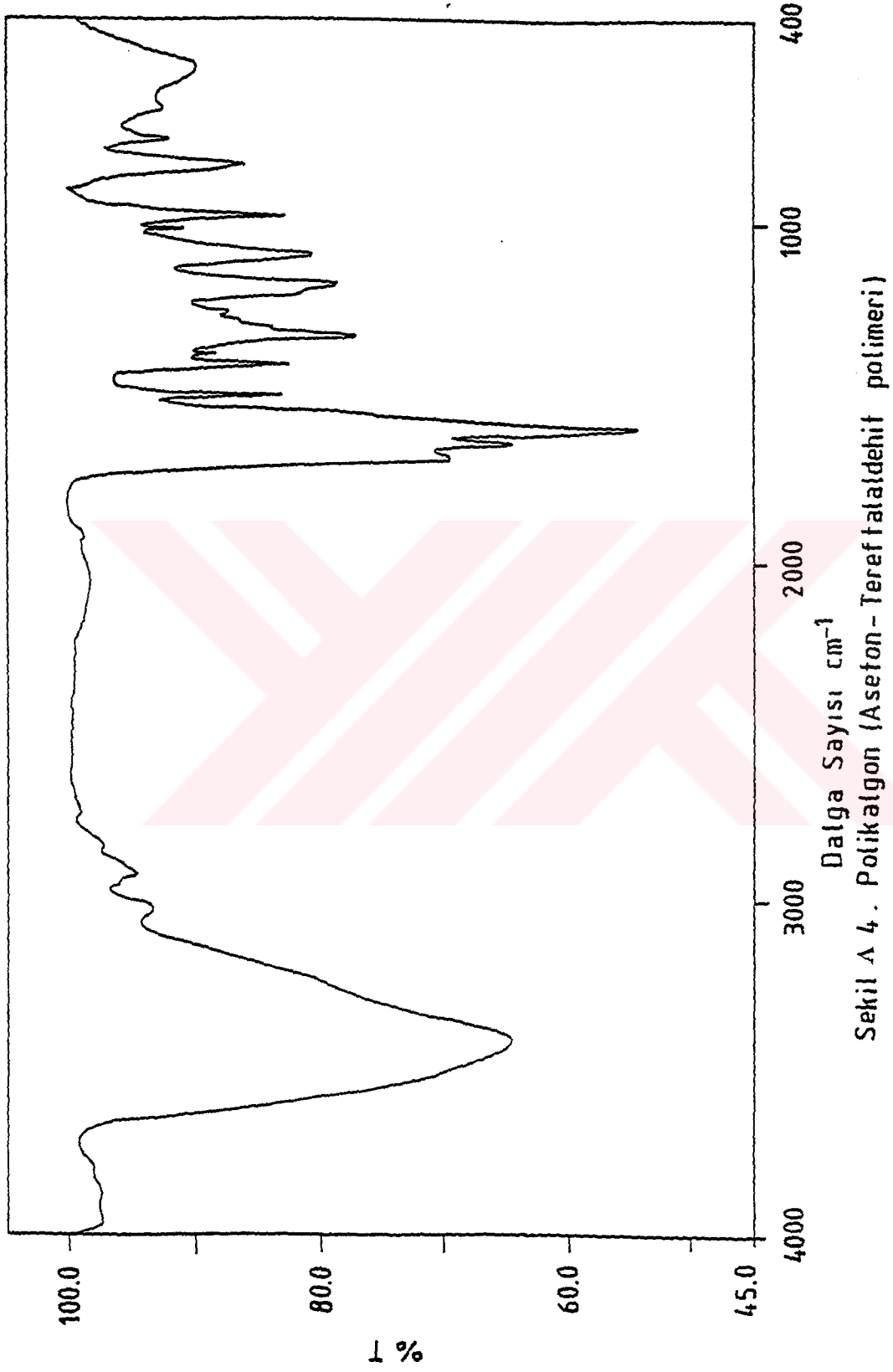
Sekil A 1. Benzol Aseton FT-IR spektrumu

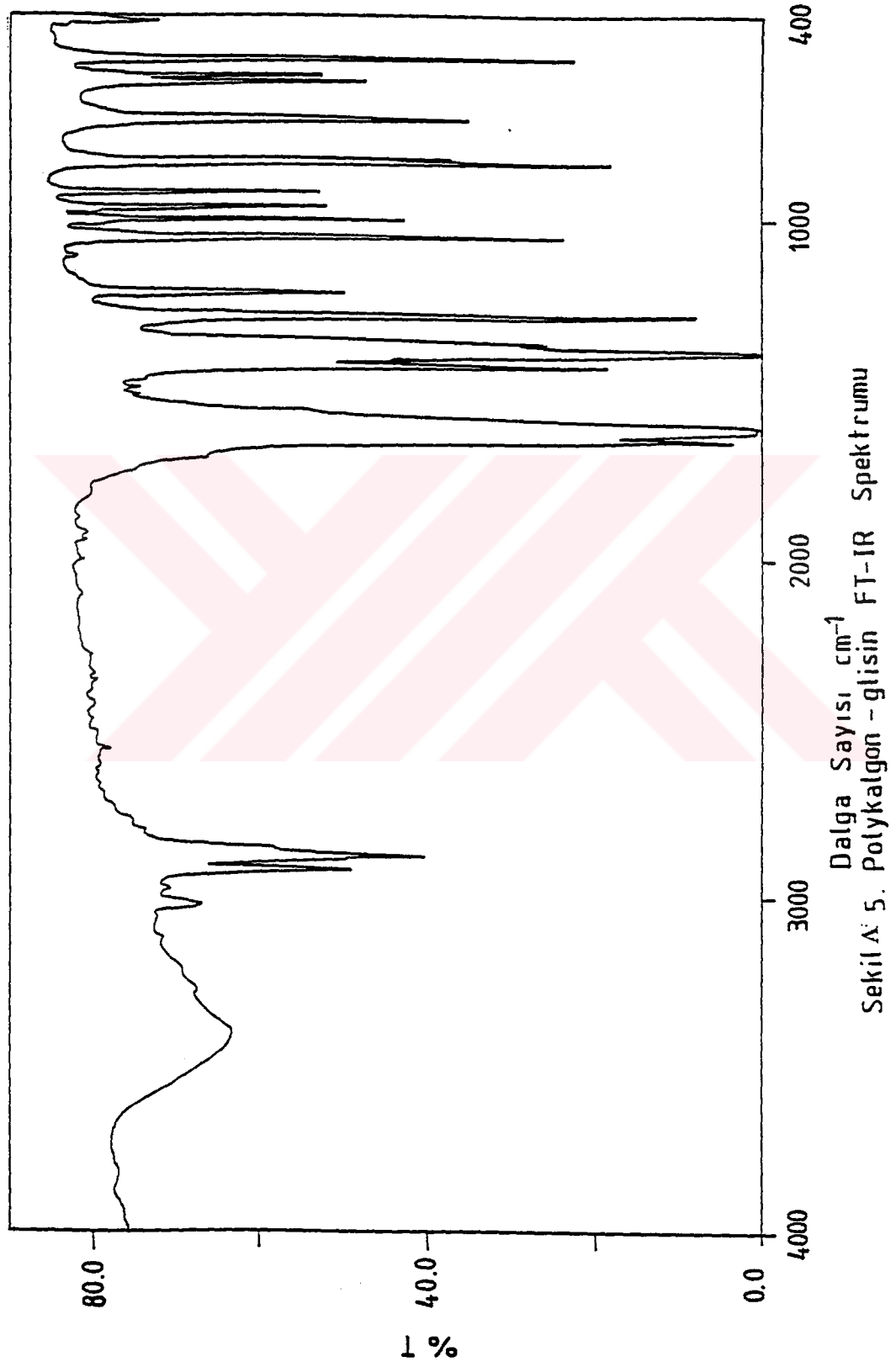


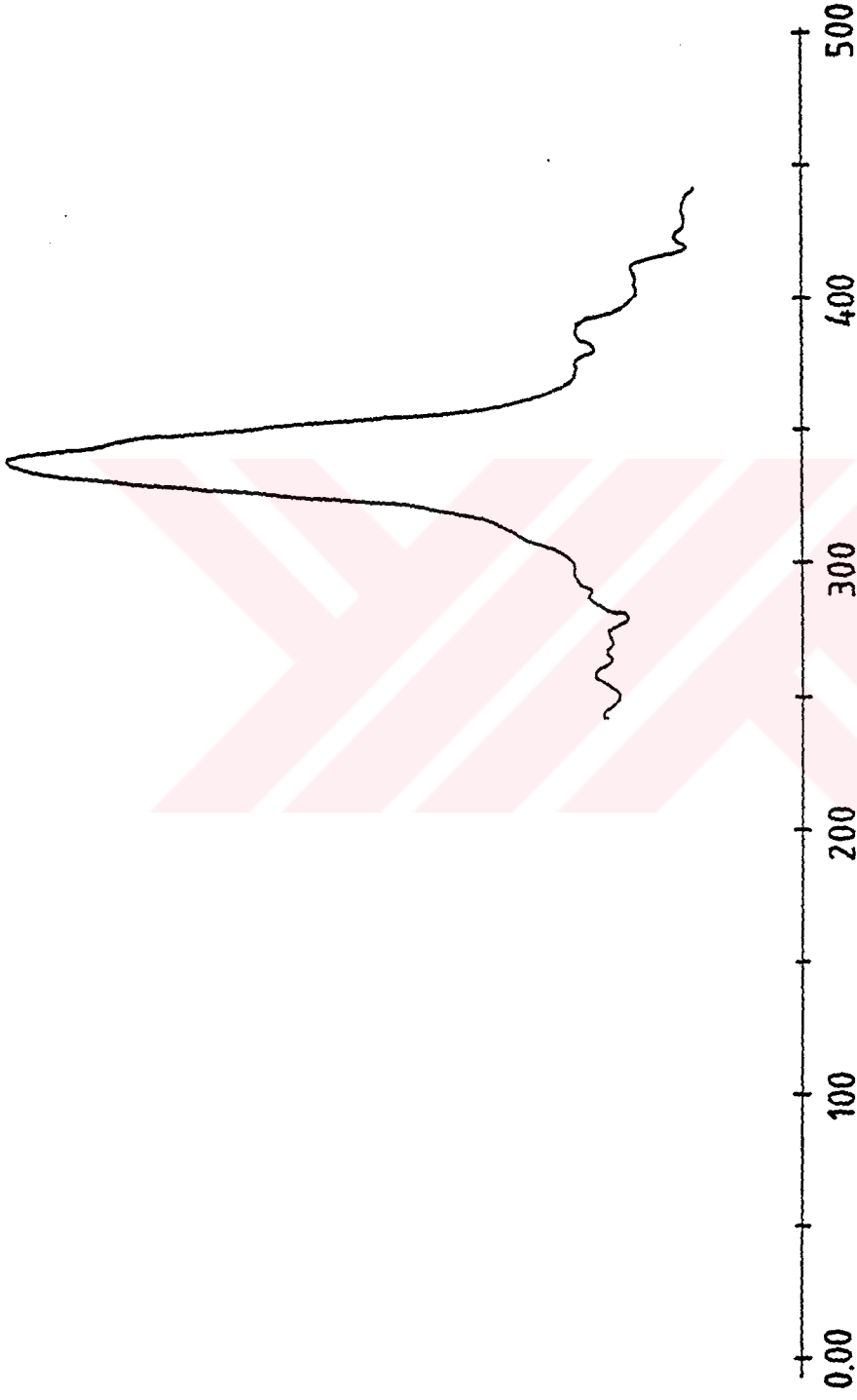
Şekil A 2. Benzal Aseton Glisin FT-IR Spektrumu



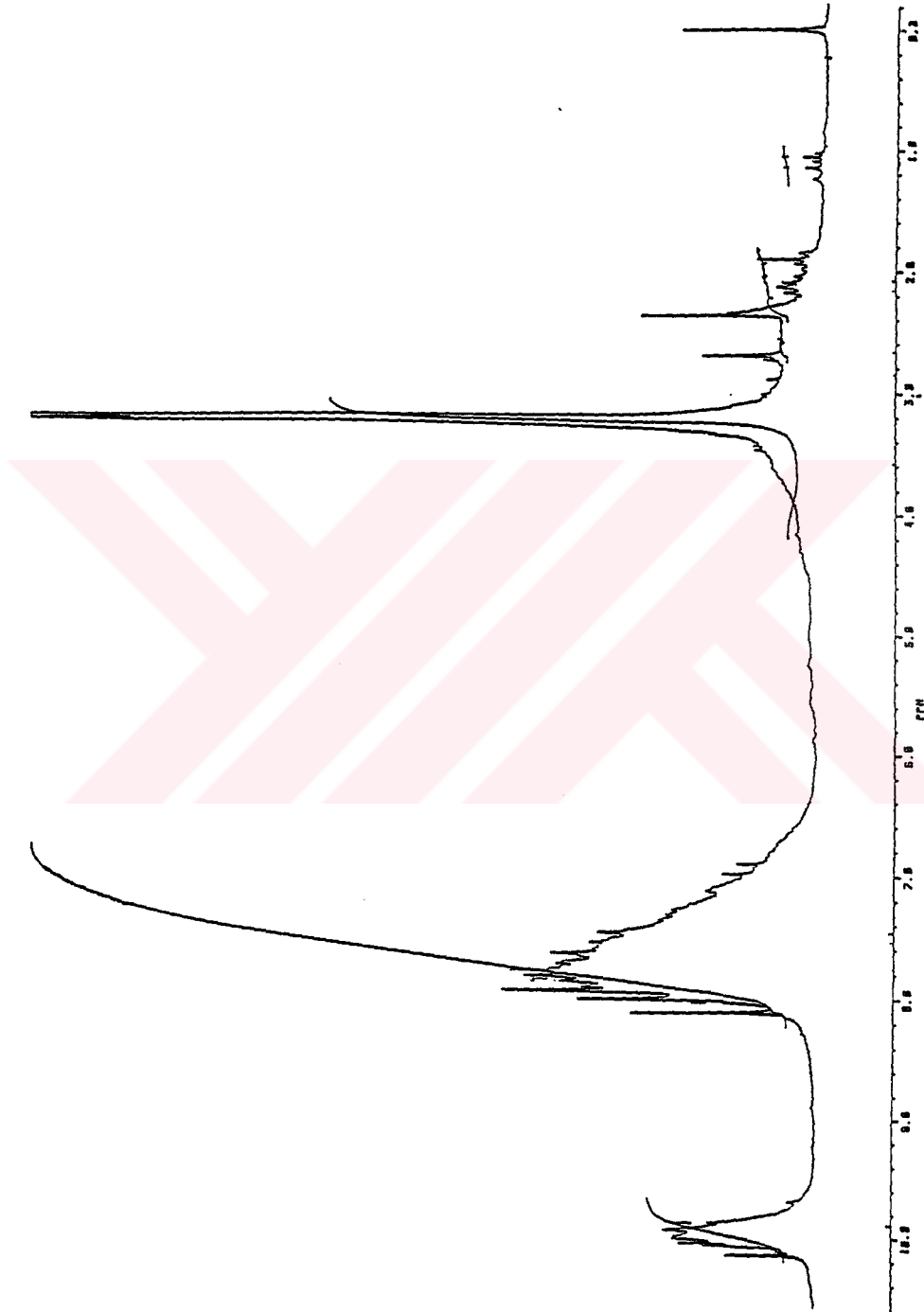
Dalga Sayısı cm^{-1}
Şekil A 3. Benzal Aseton L-alanin FT-IR Spektrumu







Şekil A6. Polikalgonun GPC spektrumu $\bar{M}_n = 2978$, $\bar{M}_w = 4632$



Şekil A 7. Poliketalonun NMR Spektrumu.

KAYNAKLAR

- [1] QUENTIN J. P., RUAUD M., Societe des Usines Chimiques Rhone Poulenc 1, 528, 830 (1968).
- [2] QUENTIN J. P., RUAUD M., Societe des Usines Chimiques Rhone Poulenc 1, 568, 994 (1969).
- [3] KAUL S. N., FERNANDEZ J. E., Macromol. Rep. A 28, 273 (1991).
- [4] ADAMS R., CLARKE H. T., ADKINS H., MARVEL C. S., WHITMORE F. C., (eds), Organic Chemistry, Vol.1 (John Wiley, New York), (1947).
- [5] ASTBURY W. T., Nature 162, 576 (1948), COLEMAN D., J. Chem. Soc, 3222 (1950).
- [6] Macro Acron '94 35th IUPAC Int. Sym. on Macromolecules, 390 (1994).
- [7] MERRIFELD B., Solid Phase Synthesis Science, 232 (1986).
- [8] SHERRINGTON D. C., CORMAC P., Basilmamış.(1993)
- [9] ANGOLONI A. S., FERRUTI P., LAUS M., TRAMONTINI M., CHIELLINI E., GALLI G., Polym. Comm. 24, 84 (1983).
- [10] ANDREANI F., ANGOLONI A. S., ANGIOLONI L., COSTA BIZZARI P., DELLA CASA C., FINI A., GHEDINI N., TRAMONTONI M., FERUTTI P., J. Polym, Sci. Lett. Ed. 19, 443 (1981)

- [11] VOGEL A. I., Practical Organic Chemistry (Chapmann-Hall, London) (1986).
- [12] HARRIES C., JABLONSKI L., Ber 37, 1371 (1898).
- [13] POSNER T., Ann 389,1 (1912),
- [14] HEALTH R. L., ROSE J. D., J. Chem. Soc., 1486 (1947).
- [15] WIELAND H., SAKELLARIOS E., Ber. 52, 898 (1919).
- [16] ADAMS R., BAHMANN W. E., BLATT, GIESER L. G., JOHNSON J. R., SAYDER H. R., Organic Reactions (John Wiley and Sons, New York) (1986).
- [17] LOEW W., Ann. Chem. 231, 361 (1885)
- [18] LEBSADZE T. N., NAKASHIDZE G. A., ELIGULASHVILI I. A., TALAKVADZE M. V., TERAGIYA E. M., Soebsh Akad, Nauk Gruz SSR 39(1) 75-9 (1965).
- [19] YOKOTA K., ISHII Y., Kogyo Kagaku Zasshi 66, 130-2 (1963).

ÖZGEÇMİŞ

Tuğrul Yarbaş, 1971 yılında Adana'da doğdu. İlköğrenimin Adana Gazeteci Adem Yavuz, orta ve lise öğrenimlerini ise Özel Darüşşafaka Lisesi'nde tamamladı. 1990 yılında, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 1994 Haziran döneminde mezun oldu. 1994- 1995 öğretim yılında aynı bölümde yüksek lisansa başladı.

1995 Mart ayında, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fiziksel Kimya Anabilim Dalına araştırma görevlisi olarak girdi. Halen aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.