

**POLİAKRİLİK ASİT VE AKRİLİDON ANYONİK POLİMER-METAL
KOMPLEKSLERİNİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Özlem YAVUZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Haziran 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Haziran 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr.A.Sezai SARAÇ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Ahmet AKAR
Prof.Dr.M.I.MUSTAFAEV

HAZİRAN 1995

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca bana her konuda destek olan ve çalışmam için her türlü olanağı sağlayan, gerek manevi gerekse bilimsel yönden yardımlarını esirgemeyen Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı sayın hocam Prof.Dr. A. Sezai Saraç'a, çalışmalarımda büyük emeği geçen ve manevi açıdan her an yanımda olan sayın Araş.Gör. Esma Sezer'e, ayrıca beni yönlendiren sayın hocam Prof.Dr. Muhammed I. Mustafaev'e ve Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'ndaki diğer arkadaşlarıma ve hocalarıma, tezi yazmadaki sabrı ve titizliği ile Uçak-Uzay Fakültesi Dekan Sekreteri Aylin Elbay'a sonsuz teşekkür ederim.

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

HAZİRAN 1995

Özlem YAVUZ

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1. Polielektrolit Çözeltilerine Genel Bir Bakış	3
2.1.1. Bağ Yapabilme Etkinliği	6
2.1.2. Sınıflandırma	7
2.1.3. Sulu Polielektrolit Çözeltileri	8
2.1.4. Karakterizasyon	13
2.1.5. Denge Özellikleri	14
2.1.6. Polielektrolitlerin Uygulama Alanları	14
2.2. Polielektrolit Kompleksleri	16
2.2.1. Polielektrolit Komplekslerin Oluşumu	16
2.2.2. Polimer-Metal Kompleks ve Polimer Metal Şelat	17
2.3. Biyolojik Polielektrolitler	18
2.3.1. Polimer-Protein-Metal Kompleksi	20
BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM	22
3.1.1. Kullanılan Maddeler	22
3.1.2. Kullanılan Aletler	22
3.1.3. Poliakrilik Asit Sentezi	23

3.1.4.	Polimerin (PAA) Molekül Ağırlığının Tayini	23
3.1.5.	Akrilidon Anyonik Polimer Çözeltilisinin Hazırlanması	24
3.1.6.	Komplekse Ait Konsantrasyon Seçiminin Önemi	24
3.2.	Polimer-Metal Kompleksleri	25
3.2.1.	PAA ve Metal Kompleksleri	25
3.2.2.	PVP ve Metal Kompleksleri	25
3.2.3.	Akrilidon Anyonik Polimerleri ve Metal Kompleksleri	25
3.3.	Polimer-Metal-Protein Kompleksleri	26
3.3.1.	PAA-Metal-Protein Üçlü Kompleksi	26
3.3.2.	Akrilidon Anyonik Polimer-Metal-Protein Üçlü Kompleksi	26
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER		27
4.1.1.	PAA'ın pH ile Değişimi ve UV-visible ile FT-IR Spektrofotometresi Sonuçları	27
4.1.2.	VP:AA Oranı 75:25 Olan Kopolimer İçin UV-visible ve FT-IR Spektrofotometrisi Sonuçları	34
4.1.3.	VP:AA Oranı 25:75 Olan Kopolimer İçin UV-visible ve FT-IR Spektrofotometrisi Sonuçları	38
4.1.4.	VP:AA Oranı 50:50 Olan Kopolimer İçin UV-visible ve FT-IR Spektrofotometrisi Sonuçları	42
4.1.5.	PVP İçin FT-IR ve UV-visible Spektrofotometrisi Sonuçları	42
4.2.1.	İletkenlik Ölçüm Sonuçları	47
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA		48
KAYNAKLAR		50
EK	FT-IR Spektrum Sonuçlarının Genel Değerlendirilmesi	52
ÖZGEÇMİŞ		53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 2.1. Polimer ve NaCl konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak %60.8'lik polivinilpiridinyum bromürün sulu çözeltideki indirgenmiş viskozitesi A=H₂O; C_{NaCl}×10⁴ mol/lt; B 02; C 10; D 25; E 60; F 100. 9
- Şekil 2.2. Farklı NaBr konsantrasyonlarından PAA'ın ayrışma derecesi ile intrinsik viskozitesi arasındaki ilişki: Δ, 0.01 M; □, 0.025 M; ○, 0.1 M; ▽, 0.5 M polielektrolitin molekül ağırlığı 5.32×10⁵ g/mol. 10
- Şekil 4.1. PAA-Cu(II) kompleksinin UV-visible spektrumları a)pH=3 b) pH=7 (1,2,3,4 sırasıyla n_{AA}/n_{Cu} molar iyonlarının 2,5,8,15 olduğu durumu göstermektedir). 28
- Şekil 4.2. PAA'ın konsantrasyona göre absorbanları
● 750 cm⁻¹ ○ 1165 cm⁻¹. 29
- Şekil 4.3. BSA (1) ve PAA (2) için FT-IR spektrumları. 30
- Şekil 4.4. PAA-Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumları. (1) n_{AA}/n_{Cu}=8 (2) n_{AA}/n_{Cu}=15. 31
- Şekil 4.5. pH=7'de n_{AA}/n_{BSA} oranlarının (1) 3:1; (2) 1:1; (3) 1:3 olduğu durum için FT-IR spektrumları. 32
- Şekil 4.6. PAA-Cu(II)-protein üçlü kompleksinin FT-IR spektrumları n_{AA}/n_{BSA}=1; (1) n_{AA}/n_{Cu}=25; (2) n_{AA}/n_{Cu}=20; 33
- Şekil 4.7. KOP25 için UV-visible sonuçları KOP25 konsantrasyonu a) pH=3 b) pH=7 ; (1) 1.3×10⁻⁴ M ; (2) 2.6×10⁻⁴ M ; (3) 3.3×10⁻⁴ M ; (4) 6.6×10⁻⁴ M. 35

Şekil 4.8. $n_{AA}/n_{BSA}=1$; $n_{AA}/n_{Cu}=25$ için, (1) KOP25-Cu(II)-BSA üçlü kompleksinin (pH=7) (2) KOP25-BSA mekanik karışımının FT-IR spektrumları.	36
Şekil 4.9. $n_{AA}/n_{BSA}=1$ ve $n_{AA}/n_{Cu}=25$ molar oranları için, (1) KOP75; (2) KOP25 üçlü komplekslerini FT-IR spektrumları.	37
Şekil 4.10. KOP75-Cu(II) kompleksinin UV-visible spektrumları. a) pH=3 b) pH=7 c) pH=9; (1) 1.3×10^{-4} (2) 2.6×10^{-4} (3) 3.3×10^{-4} (4) 6.6×10^{-4} .	38
Şekil 4.11. pH=3'de 3.17×10^{-3} M KOP75'e Cu(II) ilavesi durumunda alınan spektrumlar. (1) KOP75 (2) KOP75-Cu(II); Cu(II), 4.8×10^{-7} M.	39
Şekil 4.12. pH=7 de 3×10^{-2} M KOP75'e Cu(II) ilavesi durumunda alınan spektrumlar. (1) KOP75 (2) KOP-75-Cu(II); Cu(II) 4×10^{-7}	40
Şekil 4.13. pH=7 de $n_{AA}/n_{BSA}=1$ molar oranlarının (1) $n_{AA}/n_{Cu}=25$; (2) $n_{AA}/n_{Cu}=20$ olduğu üçlü kompleksler için FT-IR spektrumları.	41
Şekil 4.14. KOP50-Cu(II) komplekslerinin UV-visible sonuçları KOP50, 2.7×10^{-3} M a) pH=3, (1) 2×10^{-3} M; (2) 4×10^{-4} M (3) 5×10^{-4} M; b) pH=7, (1) 1.3×10^{-4} M (2) 2.6×10^{-4} (3) 3.3×10^{-4} M.	43
Şekil 4.15. Polimer-Metal-Protein üçlü kompleksinde bileşenlerin ilave edilme sırasına göre alınan spektrumları, (1) KOP50+BSA+Cu (2) KOP50+Cu+BSA $n_{AA}/n_{Cu}=20$ $n_{AA}/n_{BSA}=1$.	44
Şekil 4.16. PVP (K-30) polimerine Cu(II) iyonlarının etkisi a) pH=3 b) pH=7.	45
Şekil 4.17. Çöken PVP-Cu(II) karışımlarının FT-IR spektrumları (1) PVP; 6.74 M (2) PVP-Cu(II) (Çöken), Cu(II)= 4×10^{-3} M (3) PVP-Cu(II) (Çöken), Cu(II)= 6×10^{-3} M.	46

ÖZET

Poliakrilik asit (PAA) heterojen polimerizasyon yöntemi ile toluende dibenzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen PAA'nın molekül ağırlığı Mark-Houwink eşitliği ile belirlenmiştir.

Son zamanlarda geçiş metal iyonlarının sentetik polimerlerle kompleks bileşimleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılması sebebiyle bir polielektrolit olan PAA, akrilidon anyonik polimeri (AAP) ve polivinil pirolidonun (PVP K-30) metallerle ve proteinle kompleksleri farklı pH, konsantrasyon için incelenmiştir.

PAA-Metal komplekslerinin n_{AA}/n_{Cu} molar oranlarının 2, 5, 8, 15 olacak şekilde oluşan kompleksleri ilk olarak UV-visible spektrofotometresinde incelenmiştir. Kompleks oluşumunda -COOH grubunun etkisini görebilmek için akrilik asit ve vinilpirolidon monomerinden oluşan ve akrilidon anyonik polimer olarak adlandırılan ticari kopolimerin VP:AA oranının 25:75 (KOP75) ($M_A=250.000$ gr/mol) 50:50 (KOP50) ($M_A=80.000$ gr/mol), 75:25 (KOP25) ($M_A=250.000$ gr/mol) ve PVP (K-30) polimerlerinin metal kompleksleri de benzer şekilde UV-visible spektrofotometresinde incelenmiştir. İkili (polimer-metal, polimer-protein) ve üçlü (polimer-metal-protein) kompleksleri ayrıca FT-IR spektrofotometresi ile de incelenmiştir.

Komplekse girme eğiliminin pH 3'te daha zayıf olduğu, -COOH grubu fazlaştıkça kompleksleşmenin arttığı gözlenmiştir. PVP'un kompleks yapma özelliğinin diğerlerine göre hemen hemen olmadığı ve FT-IR spektrofotometresinin kompleks oluşumunu incelemeye uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca PAA-Cu(II) kompleksinin oluşumunun varlığı kondüktometrik ölçümlerle gösterilmiştir. Ancak titrasyon sırasında Cu^{2+} ve Na^+ iyonların yer değiştirmesi söz konusu olduğundan mekanizma hakkında ayrıntılı açıklama yapabilmek güçtür.

SUMMARY

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF POLY(ACRYLIC ACID) AND ACRYLIDONE ANIONIC POLYMERS-METAL COMPLEXES

In recent years, already several systems have been described in which binding of metal ions a polymer is of a cooperative character. It was shown that such binding must lead to an irregular distribution of the metal between the macromolecules.

It is well known that intermacromolecular complexes play an important role in many biological functions. An investigation of mechanism and the factors affecting complexation using well-characterized synthetic polymer is of importance as these systems serve as models for complex biopolymer.

A systematic study has also been recently carried out on the formation of water soluble and insoluble ternary complexes of proteins with synthetic polyelectrolytes is shown that when protein and polyelectrolyte are incapable of binding to one another metal ions can promote the formation of a stable ternary complex. These complexes reveal high immogenecity and confer high levels of immunological protection. The physico-chemical properties of these systems have not yet been investigated and therefore, the mechanism of the formation of ternary polyelectrolyte-metal-protein complexes and their remain open.

First, Polyacrylic acid (PAA)-Cu(II), Acrylidone Anionic Polymers (AAP)-Cu(II) and Polyvinylpyrrolidone (PVP-K-30)-Cu(II) complexes in aqueous solution were investigated comparatively with UV-visible, FT-IR spectrophotometric, and conductometric titration methods. The complex species in aqueous solution have been determined by spectrophotometry depending on the pH value and PAA, Cu(II) concentrations.

Complex formation of PAA, AAP with bovine serum albumin (BSA) was also studied. The contact between proteins with PAA and AAP are achieved via chelate unit formation in which the copper ions are located at the center.

Material and Methods

PAA, was obtained by radical polymerization of vacuum distilled acrylic acid by using dibenzoyl peroxide as initiator, the distribution of these configurations -the tacticity- depends on the monomer, the temperature of polymerization and the solvent.

Solubility, when poly (acrylic acid) is dried under conditions which is mild enough to prevent crosslinking these polymers are extremely soluble in water.

PAA is soluble in water, dioxane, dimethylformamide, ethanol, methanol, 2-propanol at 25°C and insoluble in acetone, propylene carbonate, ethylene carbonate, ethyl ether, benzene and cyclohexane.

In this study, molecular weight of polymer was found to be about 90,000 by using following equation.

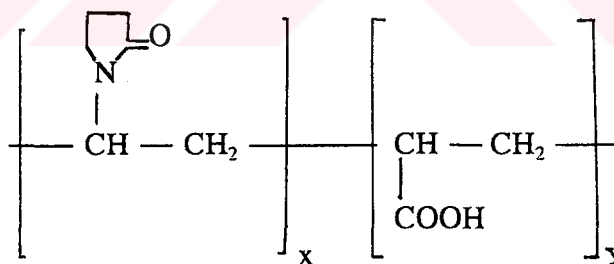
$$[\eta] = 8,5 \cdot 10^{-4} M_v^{0.5}$$

AAP have been used in these studies were obtained from International Specialty Product (ISP). As Anionic Acrylidone Polymers, COP75 (VP:AA, 25:75), COP25 (75:25) and COP50 (VP:AA, 50:50) were used.

AAP, dissolve readily when added to aqueous alkaline solutions maintained at pH 4,5 or higher. The unneutralized polymers are insoluble in water and many organic solvents, but soluble in blends of waters and water-misuble solvents e.g., ethanol, isopropanol (IPA), acetone, tetrahydrofuran, ethylene glycol and methyl cellosolve.

Acrylidone anionic polymers, linear, random copolymers of vinylpyrrolidone and acrylic acid.

Sample Structure



Solution Preparation

Acrylidone anionic polymers have been dissolved in aqueous alkaline solution according to following equation:

$$WB = \frac{AA.N.Mw}{72}$$

AA	= Percent acrylic acid in polymer
N	= Percent neutralization desired (minimum is 30%)
MW	= Molecular weight of base in grams
72	= Molecular weight of acrylic acid
WB	= Weight of base in grams

PVP or PVP-K-30, Polyvinylamides are highly polar, amphoteric polymers, which have been known since 1930s. The polymers derived from cyclic structures are more important. Poly (N-vinyl-2-Pyrrolidone), also called polyvinylpyrrolidone, povidone or PVP, is the only one available in commercial quantities.

PVP exhibits a unique combination of properties, including solubility in water and in organic solvents, very low toxicity, good film-forming characteristics and the ability to adhere to a number of substrates.

Solubility, PVP is readily soluble in cold water and the concentration is limited only by viscosity. PVP is also freely soluble in many organic solvents including alcohols, some chalcid compounds.

The other chemicals used in this work,

Bovine Serum Albumin (BSA, Mw=70.000, Fluka 96%)
 Copper Sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck)
 Hydrochloric Acid (HCl, Merck)
 Sodium Hydroxide (NaOH, Merck)
 Potassium Bromide (KBr, IR Grade-Merck)

UV-visible absorption spectra was obtained at room temperature with a Shimadzu UV-160 A, recording spectrophotometer. The FT-IR spectrum of the products were obtained acquired with, a Jasco 5300 spectrophotometer.

The pH-measurements were carried out using a WTW pH 523 digital pH-meter coupled with a WTW Type E 50 pH electrode. For conductometric measurement a WTW LF 95 digital conductometer was used.

Solubilities of Polymer-Metal and Polymer-Metal-Protein Complexes

Addition of copper ions didn't affect the solubility of PAA within a certain range of $n_{\text{AA}}/n_{\text{Cu}}$ values at pH 7. The phase separation in the system PAA-Cu(II) occurred only at some critical metal concentrations ($n_{\text{AA}}/n_{\text{Cu}}=25$).

The mixtures of BSA-Cu(II)-PAA remain in a wide range of $n_{\text{AA}}/n_{\text{pr}}$ soluble. The amount of precipitate increase in proportion with the increase in $n_{\text{AA}}/n_{\text{prot}}$. The absence of free protein molecules in matrix solution indicated that all the added protein molecules are strongly bound by the PMC, resulting in the formation soluble and insoluble ternary complexes PAA-Cu(II)-protein.

It can be said that, when the ratio $n_{AA}/n_{pr} > 1$, protein free fractions of PMC remain in matrix solution.

Synthesis of Polymer-Metal Complexes (PMC)

Polymer was dissolved in water pH 7 and solid $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was directly added to polymer solution while stirring at 20°C then pH of solution was adjusted to about 7 and 3.5 and spectrophotometric properties were determined. PAA and PVP were prepared in the same way.

AAP were dissolved in aqueous alkaline solution and then $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was added to polymer solution while stirring at 20°C .

COP50 was prepared like PAA and PVP. This copolymers dissolve readily in water since AA:VP ratio is 1:1.

Synthesis of Ternary Complexes of PE-Metal-Protein, AAP-Metal-Protein

Polymer (PAA) and COP50 were dissolved in water at pH 7 and added firstly protein then $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to solution, pH of solution was also adjusted to 7.

AAP (COP75, COP25) were dissolved in aqueous alkaline solutions and added protein then $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ to solution pH of solution was also adjusted to 7.

Results of UV-Visible and FT-IR Spectra of Polymer-Cu(II) and Polymer Cu(II)-BSA Ternary Complexes

PAA-Cu(II) complex was characterized by UV-Visible spectroscopy, absorbtion at 750 nm and 245 nm increase and solution become more and more deeply blue with increasing neutralization so the absorbance values increase with increasing pH.

The infrared spectra of, PMC and PE-Metal-Protein ternary complexes have been taken as compared with PE spectra. These results have been shown in Table 1.

As metal and BSA involve in complex structure, characteristic peaks of PAA become different and new peak occurs at about 1150 which indicate the complex formation. Similarly peak at about 1550 cm^{-1} blending BSA, disappeared as complex formes.

AAP and PVP-Cu(II) complexes were also characterized by UV-visible spectrophotometry. For all AAP, the absorbance increase linearly with increasing concentration of the copper ions and pH. For PVP the absorbance doesn't increase with increasing concentration of the copper ions either pH 4 or pH 7. This implies that cupric ions do not form complexes with PVP molecules.

Table 1. Results of FT-IR spectrophotometry.

Components	Wave numbers (cm ⁻¹)					
	-C=O	-CN	-C-OH	-CH	C-O-Me	-OH or N Me
PAA	1700	--	1420	1200-1250	--	790
BSA	1650	1550	--	--	--	--
PAA-Cu	1650	--	1425	--	1150	540
PAA-BSA	1630	--	1450	--	--	--
PAA-Cu(II)-BSA	1550-1700 b	--	1450	--	1125	620

b : broad

The infrared spectrum of AAP have been taken for comparison with AAP-Metal and AAP-Metal-BSA complexes. Results have been shown in Table 2.

Table 2. Results of FT-IR Spectrophotometry.

Components	Wave numbers (cm ⁻¹)				
	-C=O	-CO	-C-O-Me	N-Me or OH	-NH
BSA	1650	--	--	--	--
COP25	1640	1300	--	790	660
COP25-Cu(II)-BSA	1550-1650 b	1300	1125	625	--
COP75	1650	1250 b	--	--	670
COP75-Cu(II)-BSA	1700	1350	1125	--	--
COP50	1700	1250	1250 b	--	650
COP50-Cu(II)-BSA	1630	1350	1125	620	--

b : broad

The similar results were obtained as mentioned before for copolymers.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polielektrolitler özgün özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir. Son yıllarda gelişen yeni tekniklerin uygulanması ile birlikte polielektrolitler üzerindeki çalışmaların yeniden hız kazandığı görülmektedir.

Bu çalışmalardan biride proteinlerin yapısındaki antijenlerin organizmadaki bağışıklığını arttırmak için polielektrolitlerden yararlanılmasıdır [1-2]. Taşıyıcı olarak polielektrolitlerin kullanımı mikrobial ve viral antijenleri kompleks oluşturmak üzere birleştirerek bağışıklık sisteminin etkinliğini arttırmaktadır. Bir polielektrolitin bağışıklık etkileri makromolekülün oluşumuna, kimyasal değişimine ve yapısına bağlıdır [3]. Mustafaev ve arkadaşları proteinlerin kompleks formasyonlarını çalışmıştır [4-5]. Sonuçta proteinlerin antijenleri polimer-metal kompleksi ile yüksek oranda bağışık duruma geçirilmiştir. Bu sistemlerin fizikokimyasal özellikleri yeteri kadar araştırılmamıştır. En son olarak da bakır iyonları ile poliakrilamidin BSA üçlü kompleksinin özellikleri araştırılmaya başlanmıştır ve bu konudaki çalışmalar hala sürmektedir [6].

Metal iyonlarının sentetik polielektrolitlerin fizyolojik aktifliğine etki etmesi, polielektrolit metal kompleksinin (PMK) önemini arttırmaktadır. Örnek olarak %5 uç değerlikli demir PAA bileşimine ilave edildiğinde elde edilen PMK kana pıhtılaşma özelliği kazandırır. Gerçekte PMK biyotıpla ilgili ilaç aktif maddelerinde mevcuttur [7].

Bu amaçla, polimerlerin metallerle kompleks yapma özelliği ve bunların proteinlerle oluşturduğu üçlü komplekslerin biyolojik ve farmakolojik önemi nedeniyle oluşan metal polimer komplekslerinin proteinle oluşturduğu kompleksler spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Kullanılan polielektrolit -C=O grupları içerdiğinden ve IR bölgesinde bu pik çok belirgin olduğundan komplekslerin

incelenmesinde FT-IR spektrofotometresi yöntemi ağırlıklı olarak ve diğer yöntemlerle karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. Ayrıca literatürde yeterli çalışmaların bulunmaması nedeniyle bu konudaki eksiklik giderilmeye çalışılmıştır.

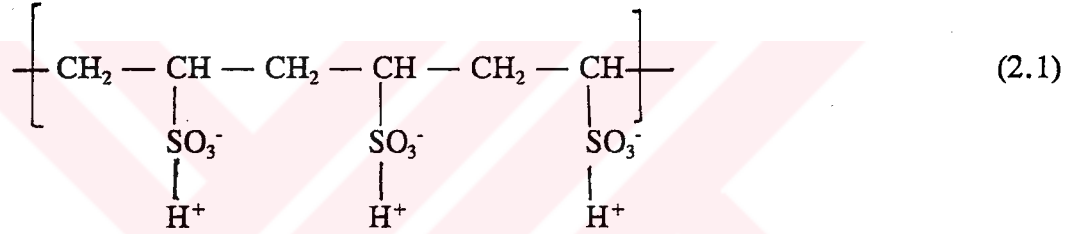
Poliakrilik asit, çeşitli oranlardaki akrilidon anyonik polimerleri ve polivinilpirolidonun metallerle oluşturduğu ikili kompleks ile polimer-metal-protein üçlü kompleks oluşumu UV-visible ve FT-IR spektrofotometresinde pH ve konsantrasyona bağlı olarak incelenmiştir.



BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

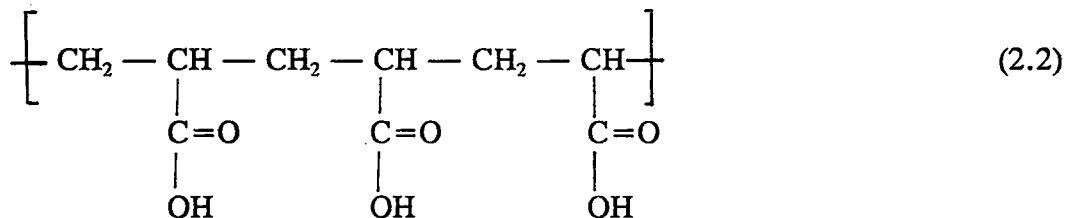
2.1. Polielektrolit Çözeltilerine Genel Bir Bakış

Polielektrolitleri uygun bir polar çözücünde, genellikle suda çözündüğünde, çok sayıda pozitif yada negatif gruplar içeren lineer makromolekül zincirleri olarak tanımlayabiliriz. Polietilen sülfonik asiti sentetik polielektrolitlere örnek olarak verebiliriz. Bu makromolekül yüksek derecede, iyonlaşabilen sülfonik asit grubu içerir.



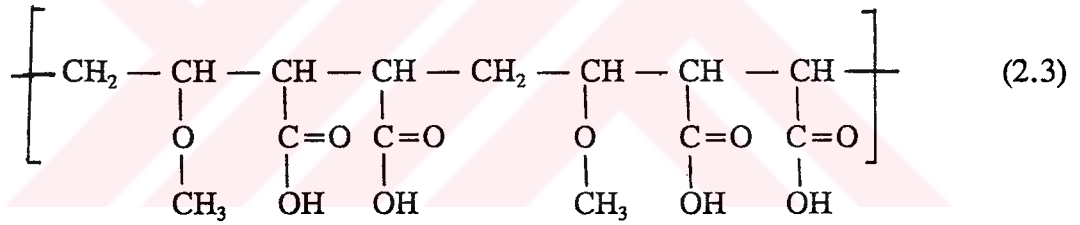
Polielektrolitler her zaman yüklü gruplar içeren bir makroiyonun eşdeğer sayıda zıt yüklü küçük iyonla bağlanması ile oluşur. Elektrostatik doğasından dolayı polielektrolitler genellikle sulu çözeltilerde çözünebilir. Daha da ötesinde doğal olarak oluşan polielektrolitler sulu çevrede oluşurlar, bu konuda yapılan kimyasal çalışmaların çoğu polielektrolitin sulu çözeltideki davranışını anlamaya yöneliktir. Elektrokimyasal olarak polielektrolit sulu çözeltideki iyonizasyonuna bağlı olarak poliasit, polibaz yada poliamfolit olarak sınıflandırılabilir.

Poliasite örnek olarak poliakrilik asiti (PAA) verebiliriz. PAA ilk olarak 1929 yılında Staudinger [8] tarafından geniş olarak araştırılarak hazırlandı.

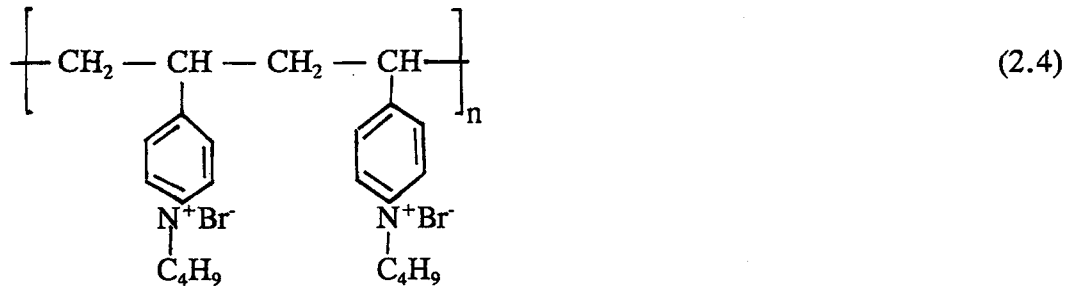


Yinelenen birimin yapısına benzeyen propiyonik asit gibi poliakrilik asit de dioxan ve dimetilformamid gibi bir kaç temel organik çözücünde çözünürlerse de, karboksil asidi grupların iyonizasyonu gerçekleşmediğinden nötral polimerlerin gösterdiği tipik fiziko-kimyasal özellikleri gösterirler. Oysa poliakrilat anyonu içeren sulu çözeltiler poliakrilik asit çözeltisine kuvvetli bir baz ekleyerek elde edilir, yüklü makroiyonlar içeren çözeltilerin tipik özelliklerini gösterirler.

Poliakrilik asitten başka bir çok sentetik poliasit incelenmiştir. Örneğin zayıf poliasitlerden, karboksimetilselülozu ve kuvvetli poliasitlerden polietilensülfonik asit, polistiren sülfonik asit ve polifosforik asit. Kuvvetli poliasitler sulu çözeltide tüm pH aralığında önemli ölçüde iyonlaşırlar. Ayrıca polidibazik adı verilen sentetik polielektrolitlerde sentezlenmiştir. Metilvinileter ve maleikasitin kopolimeri bunlara örnek olarak verilebilir. Biyolojik önemi olan ve doğal olarak bulunan birçok polimerik asit de bilinmektedir. Bakteriyal kaynaklı çeşitli poliüronik asitlerle birlikte bağlayıcı dokularda bulunan bazı poliasitler bunlar arasında sayılabilir.



Zayıf sentetik polibazlar arasında ise polivinilamin ve polivinilpridin sayılabilir. Bu makromoleküller asidik çözeltide proton alan yüklü makroiyonlardır. Zayıf baz olan poli(4-vinil piridin) butil bromür gibi bir alkali halojenür ile quarternize edildiğinde, oldukça yüksek oranda iyonlaşabilen katyonik bir polielektrolit, poli(4-vinil-N-butil pridinyum bromür) elde edilir. Bu polielektrolitin özellikleri alkil grubunun yapısı tarafından etkilenir.



N-alkil sübstitüenti yeterince hidrofobik yapıda ise (örneğin dodesil grubu) oluşan baz, sabunumsu özellikler gösterir. Böyle polielektrolitlere polisabunlar adı da verilebilir. Desil vinil eter ve maleik asit gibi vinil eterden elde edilen anyonik sabunlarda inceleme konusudur. Ayrıca polibazların poliasitlerle oluşturduğu komplekslerle polielektrolit kompleksleri bu konunun kapsamındadır.

Doğal olarak oluşan en önemli polielektrolitlerden olan proteinler ve nükleik asitler, poliamfolitler olarak tanımlanırlar. Proteinler yan zincirleri, iyonlaşabilen hem asidik hem bazik gruplar içerebilen polipeptitlerdir. Bu nedenle bir protein üzerindeki net makromoleküler yük sulu çevrenin pH'ının bir fonksiyonudur. Bir nükleik asit başlangıçta fosfat gruplarının iyonizasyonu ile kuvvetli poliasidik özellik gösterirken, düşük pH durumunda heterosiklik bazın amino grupları pozitif yüklenebilir. Bazı sentetik poliamfolit örnekleri (örneğin akrilik asit ve vinil pridinin kopolimerleri) bilinmektedir.

Bu sentetik polielektrolitlerin tümü sulu çözeltide poliyon zincirindeki yüklü grupların karşılıklı etkileşimi ile değişebilen, rastgele sarmal yumak konfigürasyonu şeklini alırlar. Bunun tam aksine, biyolojik olarak aktif olan protein ve nükleik asitler ise çözeltideki sert ve sarmal (heliks) konformasyonları ile karakterize edilirler. Bu düzenli moleküler yapılar "moleküler kristaller" olarak da adlandırılabilir. pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet gibi bazı çözelti koşullarının değişimi makroiyonun sert ve sarmal yapısının çoğu sentetik polielektrolitlerde gözlenen tipik örnek ve sarmal konfigürasyonuna gelmesine yol açabilir.

Polielektrolitler doğrusal veya çapraz bağlı olarak da sınıflandırılabilir. Divinilbenzen ile çapraz bağlanmış olan polistirenin sülfolanması ile negatif yüklerin çapraz bağlı bir matriks üzerinde sabitleştirilebildiği bir polielektrolit elde edilebilir. Bu sentetik çapraz bağlı polielektrolitler iyon değiştirici reçine olarak geniş ölçüde kullanılır.

Polielektrolitler makromoleküler maddeler olduğundan onların çözelti davranışlarını nötral polimerlerin çözeltideki davranışları ile karşılaştırılabilir,

kalitatif olarak polielektrolit çözeltilerinin bazı davranışları basit elektrolitlere bazıları da iyonik olmayan polimer çözeltilerinkine benzer.

2.1.1. Bağ Yapabilme Etkinliği

Zıt yüklü iyonların poliiyonlarla iki farklı yolla etkileştikleri varsayılır.

Bazı zıt yüklü iyonlar poliiyon üzerindeki spesifik yerlerle etkileşirler, bu noktaları yüksüz bırakanlar ise iyon çiftleri veya komplekslerdir. Diğerleri poliiyonun atmosferinde elektrostatik etkileşime girerek tutulurlar. Hangi kuramın geçerli olduğu ise tamamen ayırdedilemez.

Bazı araştırmacılar zıt iyon bağlama etkinliğinin $K^+ < Na^+ < Li^+$ sırasında arttığını ve bu artışında iyonun hidrate çapının artmasıyla orantılı olduğu sonucuna varmışlardır. Solvate olmayan alkali metal iyonlarının bağlanma sırası ise bu iyonların kristalografik çapları ile ters orantılıdır. Örneğin poliakrilat ile Na^+ , Cs^+ dan daha kuvvetle bağlanır. $K^+ < Na^+ < Li^+$ sırası poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit)'in alkali hidroksitlerle yapılan potansiyometrik titrasyonlarından da gözlenmiştir.

Yukarıda bahsedilen davranışın tersine, alkali iyonların poli(etilen sülfonat) ve poli(stiren sülfonat) gibi esnek sülfonat polimerlerine bağlanma sırası $K^+ > Na^+ > Li^+$ 'dir. Halbuki spesifik $-SO_3^-$ noktalarına katyonların bağlandığı durumlar da vardır. Sülfonat polielektrolitlerine katyon bağlanması iyon değiştirici polimerlerdeki önemli bir özelliktir. Çapraz bağlı poli(stiren sülfonat) en kuvvetli katyon değiştiricidir.

Poliiyon üzerinde spesifik yerlerle etkileşen karşıt iyonların etkileşmelerinin aşağıdaki tersinir dengeye uyduğu varsayılır.



2.1.2. Polielektrolitlerin Sınıflandırılması

Polielektrolitler değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Nötral makromoleküller için olduğu gibi, doğal makromoleküller (biyopolimerler), sentetik makromoleküller (Tablo 2.1) ve kimyasal olarak modifiye olan biyopolimerler olarak ayırtetmek mümkündür. Örnek olarak biyopolimerler için DNA, sentetik makromoleküller için PAA ve kimyasal olarak modifiye olmuş biyopolimerler için karboksi metil selülozu verebiliriz. Aynı yolla polielektrolitler lineer, dallanmış ve çapraz bağlı olarak gruplara ayrılabilirler. Diğer taraftan sınıflandırma elektrokimyasal faktörlere dayandırılır. Nötral makromoleküllere uyan buna poliasitlerde dahil, $-NH_2$ 'de olduğu gibi nötral elektrolitlerin polibazları ve pozitif bir şekilde yüklenen protonlar ile negatif olarak yüklenen poliiyonlara ayrışabilen $-COOH$, $-SO_3H$ gibi nötral elektrolit grupları taşıyarak bir proton bağlayabilirler.

Tablo 2.1. Sentetik polielektrolitler.

Polimer	Kısaltma	Yapı
Poli(akrilik asit)	PAA	$-CH_2-CH(COOH)-$
Poli(metakrilik asit)	PMA	$-CH_2-CH(CH_3)(COOH)-$
Poli(etilensülfonik asit)	PESA	$-CH_2-CH(SO_3H)-$
Poli(stirensülfonik asit)	PSSA	$-CH_2-CH(C_6H_4SO_3H)-$
Poli(vinilsülfürik asit)	PVSA	$-CH_2CH(OSO_3H)-$
Poli(vinilfenilsülfonik asit)	PVPSA	$-CH_2-CH(C_6H_4OSO_3H)-$
Poli(maleik asit-ko-alken)	PMLA-VR	$-CH_2(COOH)-CH-(COOH)-CH_2-CH(R)-$
Poli(maleik asit-ko-vinilalkileter)	PMLA-VRE	$-CH(COOH)-CH(COOH)-CH_2-CH(OR)-$
Poli(glutamik asit)	PGA	$-CO-CH(CH_2-CH_2-COOH)-NH-$
Poli(vinilamin)	PVAm	$-CH_2-CH(NH_2)-$
Poli(etilenimin, lineer)	PEI	$-CH_2-CH_2-NH-$
Poli(vinil 4-alkil pridinyum ⁺ Y ⁻) ^a	P4VRP	$-CH_2-CH(C_5H_4NR)Y-$
Poli(metilen-N,N-dimetilpiperidinyum ⁺ Y ⁻) ^b	PMDMP	$-CH_2 - CH - CH_2 - CH$ Y
Poli(stiren sulfonat X ⁺) ^b	PSS	$-CH_2-CH(C_6H_4SO_3HX^+)-$
Poli(akrilat X ⁺) ^b	PAA	$-CH_2-CH(COO X^+)-$
Poli(vinilbenziltrimetilamonyum ⁺ Y ⁻) ^a	PVBTMA	$-CH_2-CH(C_6H_4-CH_2-N^+(CH_3)_3Y)-$

^a Y⁻ = monovalent anyon

^b X⁺ = monovalent katyon

Bu sınıflandırma karışık olabilir, çünkü elektrokimyasal kavramlara göre $-\text{NH}_3^+$ gibi pozitif yüklü bir grup onun konjuge bazı olan $-\text{COO}^-$ ile dengededir. Verilebilecek diğer bir örnek de yukarıda tanımlanan poliasit ve polibazlar arasındaki sınıflandırmadır. Poliamfolitler yüksek pH'larda negatif ve düşük pH'larda pozitif yüklenen asidik ve bazik gruplara dayanıklı makromoleküllerdir. Pozitif yükün negatif yüke eşit olduğu yerde izoelektrik noktada nötraldirler. Makromolekül zinciri üzerindeki elektrolit gruplarla kimyasal olarak reaksiyon vermeyen iyonlara ayrılan olan düşük molekül ağırlığındaki (DMA) elektrolitleri içererek, çözücünde çözündüğünde kısmen yüklenen kuvvetli polielektrolitler arasında ayırma yapmak mümkündür. Son olarak HCl gibi bir asit yada NaOH gibi kuvvetli bir bazla tamamıyla yüklenerek titrasyon edilebilir. Polielektrolitler tarafından meydana getirilen toplam yükün fraksiyonu ayrılma ve birleşme dengesi ile DMA elektrolitleri durumunda çözeltide olan zayıf asit ve zayıf bazlar karakterize edilebilir.

2.1.3. Sulu Polielektrolit Çözeltileri

Nötral moleküllerde olduğu gibi polielektrolit çözeltilerinde de çözücüye ait olan viskozitenin artışı verilen bir çözücünde sabit sıcaklıkta viskozitenin artışıyla izafidir, polielektrolitin molar kütesine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Buna ek olarak eklenen inert elektrolitin konsantrasyonuna ve zincirin yüküne de kuvvetle bağlıdır. Birkaç parametre değiştirerek polielektrolit çözeltisinin viskozite artışını $n_{sp} = t - t_0 / t_0$ değiştirmek çok kolaydır. Örnek olarak, sıcaklık, çözücü, elektrolit konsantrasyonu ve zayıf elektrolit durumunda yükün derecesi (β), yüklenen elektrolit grupların toplam sayısının fraksiyonu gibi. Sabit sıcaklıkta, çözücünde ve yükün derecesinde (β) polielektrolit çözeltisinin viskozite artışı polielektrolite oranla elektrolitin aşırısının olduğu yerde nötral makromolekül gibi davranır.

C_s = Eklenen tuzun konsantrasyonu (mol/dm³ yada mol/l olarak verilir),

C_m = Makromolekülün molaritesi (mol/dm³),

C_p = Monomerin molaritesi (mol/dm³),

C_u = Makromolekül üzerindeki elementel yüklerin molaritesi,

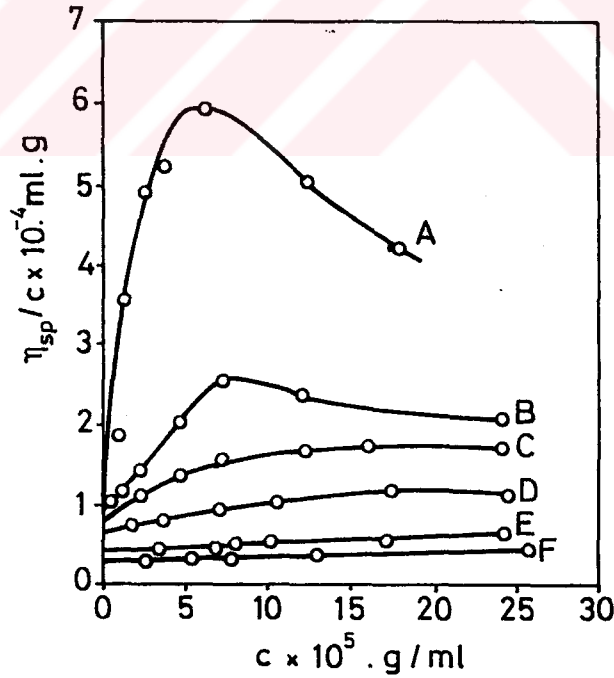
X = Makromolekölün polimerizasyon derecesi,

Z = Elementel yük sayısı.

Eğer Z'nin maksimum değeri X ise, polielektrolit için her monomerik ünite başına 1 ya da 0 yük düşer; $\left(\frac{Z}{X}\right)=\beta$ yükün derecesidir.

DMA elektrolitleri fazla ise $C_s > C_u$ olur. Ve indirgenmiş viskozitesi sayısı n_{sp}/c ile kütle konsantrasyonu (c) lineer bir şekilde artar.

$C_s < C_u$ yada $C_s = 0$ ise indirgenmiş viskozitesi sayısı konsantrasyonla değişir. Konsantrasyonun (c) çok yüksek değerlerinden başlayarak n_{sp}/c azalan konsantrasyonla artar. Şekil 2.1'de bu artış maksimum değere ulaşır. Bu maksimum değeri J.Cohen ve Z.Priel, seyreltik polielektrolit çözeltilerin viskozite davranışını sodyum klorür (NaCl), magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ve lantanyum nitrat ($La(NO_3)_3$) konsantrasyonuna bağlı olarak incelemiştir [9].



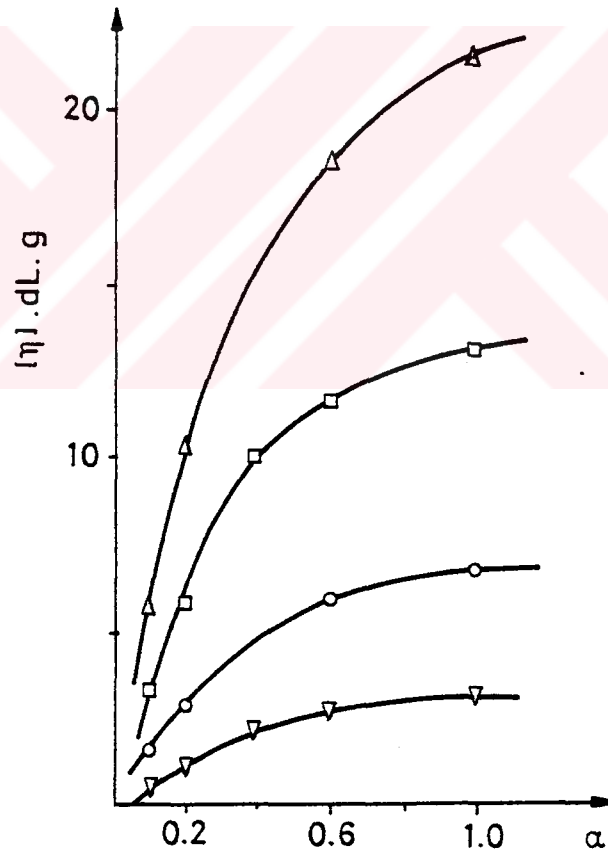
Şekil 2.1. Polimer ve NaCl konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak %60.8'lik polivinilpiridinyum bromidin sulu çözeltideki indirgenmiş viskozitesi sayısı A= H_2O ; $C_{NaCl} \times 10^4 \text{ mol/l}$; B 02; C 10; D 25; E 60; F 100.

$C_s > C_u$ durumunda, sabit sıcaklıkta saptanan $[\eta]$ değerleri, sabit sıcaklıkta nötral polimer içeren çözeltilere nispetle daha normal davranır.

Mark-Houwink ilişkisi ile molar kütle belirlenir.

$$[\eta] = K.M^a \quad (2.6)$$

Bu koşullar altında intrinsik viskozite değeri onun yük şiddetine kuvvetle bağlıdır, (örnek olarak her zincir ünitesi başına düşen elementer yüklerin sayısı). Aynı zamanda konsantrasyona da bağlıdır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Farklı NaBr konsantrasyonlarından PAA'nın ayrışma derecesi ile intrinsik viskozitesi arasındaki ilişki: Δ, 0.01 M; □, 0.025 M; ○, 0.1 M; ▽, 0.5 M polielektrolitin molekül ağırlığı 5.32×10^5 g./mol.

Bir makromolekül zinciri üzerindeki elektrolit gruplarının elektrokimyasal özelliklerinin etkisi PAA gibi zayıf poliasitlerin titrasyon eğrisi ile gösterilir. Çözeltinin pH'ının asitin ayrışma sabitine pK_o yakın olduğu yerde $\alpha' = 0.5$ olduğu tampon bölgede α' (nötralizasyon derecesi) karakterize edilir. Asitin ayrışma sabitinin çözeltinin pH'ının pK_o olduğu değere yakın yerde $\alpha' = 0.5$ olduğu tampon bölgede karakterize edilen α' gibi zayıf bir asitin titrasyon eğrisi pH eğrisini verir. Bu eşitlik

$$pH = pK_o + \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) + F(I) \quad (2.7)$$

şeklinde verilir.

$F(I)$: iyonik gerilme üzerindeki düzeltme katsayısıdır.

$\alpha' = \alpha$ olduğu anda hidroliz azalır.

Sıradan zayıf bir asit ile zayıf poliasitin titrasyonu arasındaki farkı göstermek için ayrışma sabitinin (K) logaritmik ifadesinden yararlanılır.

$$pK_o = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (2.8)$$

Zayıf bir asit varlığında ise geniş α değerlerinde pK yavaş bir artış gösterir ve pK_o 'a yaklaşır.

PAA varlığında ise pK değeri α ile birlikte artar. Ayrışma sabitinin düzenli artışı tampon etkiyi açıklar. pK zayıf bir asit durumu için negatif grup oluşması nedeniyle, yeterince iyonize olmayan ve aynı protonun (H^+) zincir üzerindeki sabit asidik grubun ayrışmasına göre kalitatif olarak karakterize edilebilir. Eğer makromolekül zinciri zaten negatif yüklenmiş gruplar içeriyorsa yeni oluşturulan anyonik gruplardan ayrı proton oluşturmak gerekebilir.

Sonuç olarak K_o , H 'nin ayrışması için Helmholtz (free) enerjisinin standart değişimi ile ilgilidir [10, 11]. Ayrışma sabiti her bir asidik grup başına düşen ek iş

ile ilgili ek katkı (ΔF)'dir. Zincir üzerindeki lineer yük yoğunluğunun artmasıyla ΔF 'nin tam değeri arttığı için pK , α ile artmaktadır. Oysaki kısmen DMA tuzların eklenmesi poliyon üzerindeki yükleri korumuştur. Ve böylece ΔF azalır.

$$pK = pK_o + 0.434 [\Delta F (\alpha, C_s) / RT] \quad (2.9)$$

ΔF için teorik ifade sabit yüklerin neden olduğu makromolekül zincirinin yüzeyinde elektrostatik potansiyele tutunarak türetilmiştir.

Zayıf elektrolitlerin titrasyon eğrisi için farklı deneysel ifadeler belirlenmiştir. Bu, Henderson Hasselbach eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$pH = pK_a + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (2.10)$$

K_a ve $n > 1$ olduğu iki parametre için α 'nın yaklaşık olarak 0.5 olduğu yerde α 'dan bağımsız olduğu bulunmuştur. Fakat C_s değerine (zayıf bir asit için $n \rightarrow 1$ ve $K_a \rightarrow K_o$ iken) kuvvetli bir şekilde bağlıdır.

Bu, Henderson Hasselbach eşitliğindeki büyüme ΔF 'nin $y=0$ civarında $y = \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$ etkisiyle genişletilmiş olan titrasyon eşitliğine karşılık gelir. Bundan dolayı $K_a \neq K_o$ (ΔF) $_{\alpha=0.5}$ 'e bağlıdır ve

$$pH = pK_a + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad \text{eşitliği} \quad (2.11)$$

$\alpha=0.5$ olduğunda geçerlidir.

α 'nın 0 olduğu yerde titrasyon eğrisi

$$pH = pK_o + \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) + b_1 \alpha + b_2 \alpha^2 + \dots \quad (2.12)$$

b_i katsayıları moleküle ve C_s 'ye bağlıdır.

Benzer eşitlikler polibazların titrasyonu için de uygulanabilir.

Bazı elektrolitler için ayrışma derecesi ile pK' 'nın değişimi maksimum ve minimum verir. α 'nın düzensiz olması makromolekülün şeklinin düzensiz olmasına dayandırılır. Poliglutomik asitin (PGA) titrasyonu sırasında oluşan helix-halka geçişi düzenli olmayan titrasyon eğrisine bir örnektir. Geçiş aynı zamanda ayrışma derecesinin diğer fiziksel özelliklerinde de gözlenir [12].

Diğer durumlara örnek olarak, polimet akrilik asit (PMA) [13] yada etilen alkil eter yada maleik asitin değişik kopolimerleri örnek olarak verilebilir. Dengede iken polielektrolitler düşük pH'lardadır. Aşırı halka haline gelen polielektrolit, zincir üzerindeki lineer yük yoğunluğunun artmasıyla ortadan kaybolur. Aşırı halka halin kararlılığı yan zincirlerdeki alkil gruplarının hidrofobik etki yaratmasıyla açıklanır [12,14,15]. %60'a kadar karboksilli asitlerin metillendirilmesi ile orjinal polielektrolitlerin hidrofobluğunun artışı deneysel bulgular göstermiştir. Yüksek pH'larda zincirlerin yeterince yüklenmiş ve elektrostatik etkilerin baskın olduğu yerlerde PMA ve PAA davranışı aynı olur. Fakat düşük pH'larda basit yapısal değişiklikler vardır. Belirli koşullarda yüklenen makromoleküller için PAA güzel bir örnektir. Böyle durumlarda makromolekülün kimyasal yapısı Kulomb etkileşimleri olduğu zamankinden daha önemlidir. PMA polielektrolit çözeltilerinin özellikleri bazı açıdan literatürde sınırlı koşullar altında gözlenerek tanımlanmıştır. Görünen özelliklerden birçokları molar kütle, konsantrasyona ve C_s 'ye bağlıdır. Fakat bu bağılıklar karşılıklı ilişkilere bağlı olabilir. Polielektrolitler için ve geçerli olabilecek sonuçlara ulaşmak için deneyler homodispers olarak dağılmış çeşitli molar kütlelerde ve geniş bir makromolekül aralığında ve DMA elektrolit konsantrasyonlarında yapılmıştır.

2.1.4. Karakterizasyon

Ortalama molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı ve diğer karakteristik ağırlık miktarlarının saptanması için genel metodlar polielektrolitlere uygulanır. Eğer

polielektrolitler iyonize olmayan çözücü içinde çözülebilirse, makromolekül yük taşınmadığı için karakterizasyon normaldir. Böyle bir yaklaşım genellikle zayıf poliasitler ve polibazlar için sınırlanmıştır. Örneğin PAA dioxan içinde 30°C’de çözünebilir[16]!. Viskoziteden molekül ağırlığı hesaplanabilir. Karakterizasyon sulu çözeltiler içinde mümkündür. Fakat bunun için çok dikkat gerekir (özellikle de yüklenmiş makromoleküller için). Kuvvetli asit yada bazın aşırısının çözeltiye eklenmesiyle polielektrolit üzerindeki yükler asılı kalabilir. Bu yüzden polivinilamin 0.01 M NaOH ve 0.1 M NaCl içeren sulu çözelti içinde osmometrik, viskozimetrik yada ışık saçılması yöntemleri ile tayin edilebilir. Suda yada sulu çözeltilerde kuvvetli poliasitler yada polibazlar, tuzlar çözündüğünde daima yüklenmiş olan makromolekülleri meydana getirir. Makromolekül karakterizasyonu için çözeltiler daima inert elektrolitin aşırısını içermelidir.

Ortalama molekül ağırlığı sayısı osmometri yada ilişkili olan termodinamik metodlarla saptanabilir.

2.1.5. Denge Özellikleri

Esnek polielektrolit çözeltisinin denge özellikleri dinamik özelliklerde olduğu gibi inert elektrolitin (DMA) aşırısına bağlı olabilir. Bu ya çözelti içinde üçüncü bir komponentin varlığıyla polielektrolit zincirinin birbiri ile etkileşmesi ile yada başka bir açıdan polielektrolitlerde çözücü bileşimi ile olur. DMA elektrolitin aşırısının varlığında polielektrolit çözeltilerinin özellikleri nötral makromolekül içeren çözeltiler birçok açıdan ilişkilidir.

2.1.6. Polielektrolitlerin Uygulama Alanları

Karboksimetil selülozu içeren selülozik polielektrolitler, çeşitli gıdalar ve günlük ürünler için kalınlaştırıcı ve jelleştirici madde olarak geniş bir uygulama alanı

bulurlar. Poliakrilik asit ve kopolimerleri gibi sentetik polielektrolitler lateks boyaların dayanıklılığını ve yayılma özelliklerini iyileştirici kalınlaştırıcılar olarak kullanılırlar. Ayrıca sentetik polielektrolitler sabun, deterjan ve çeşitli kozmetiklerin viskozitesini arttırmak için kullanılırlar.

Bir çok polielektrolit, molekül ağırlığına, makromolekülün iyonlaşabilen gruplarının konsantrasyonuna bağlı olarak dispers edici ve çöktürücü madde olarak kullanılabilirler. Örneğin, büyük miktarda karboksil grubu içeren düşük molekül ağırlıklı akrilik asit ve akrilamid kopolimerleri dispers edici madde olarak kullanılabilirken yüksek molekül ağırlıklı ve düşük karboksil içerikli kopolimerleri çöktürücü özellik gösterirler.

Sentetik polifosfatlar yumuşatıcı olarak kullanılırlar. Polifosfatların kaynar suya katılması metal yüzeyi üzerinde ince bir film tabakası oluşturmaları yolu ile korozyonu azaltır. Polimetakrilatın veya maleik anhidridin kopolimerlerinin varlığı da, sulu ortamdan CaCO_3 'ün çökmesini azaltır.

Polielektrolitler, fiberlerin boya tutuculuğunu renk açmaya, uzamaya karşı direncini arttırmak için de kullanılırlar.

Bir çok sabun ve deterjan kir ve lekelerin yeniden birikmesini önleyici madde olarak karboksimetil selüloz içerirler.

Çapraz bağlı polielektrolitlerin iyon değiştirici reçine olarak kullanımı seçici olarak geçirgen ve elektrokimyasal olarak aktif membran fabrikasyonu da en önemli olanlardan bazılarıdır.

Ayrıca emülsiyon ve boncuk polimerizasyonları için emülsiyon ve dispers edici tıbbi ürünler için de süspansiyon edici ve bağlayıcı maddelerdir.

2.2. Polielektrolit Kompleksleri

Zıt yüklü polielektrolitler önemli oranda iyonik çapraz bağ oluşturma bir üründür. Her iki polielektrolitde suda çözünbilmesine karşın oluşturdıkları kompleks suda ve elektrolit çözeltilerinde sadece bir miktar şişme gösterir. Sert ve katı halden, mat ve süngerimsi malzemeye kadar değişen polielektrolit-kompleks hidrojelleri, reaksiyon koşullarını, iyonik stokiyometriyi ve her bir polielektrolitin yapısını kontrol ederek hazırlanabilirler. Bu polielektrolit kompleksleri suya ve küçük çözünen madde moleküllerine karşı oldukça geçirgendirler. Yüksek elektriksel iletkenliğe ve kontrol edilebilen iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler.

Polielektrolit-kompleks hidrojelleri ultrafiltrasyon ve dializ membranları olarak kullanılırlar. Biyomedikal malzeme olarak kullanılması gelişme aşamasındadır. Kapasitörler için elektrolit, plastik kaplamaların nefes alabilirliğini sağlamak için ve enzimatik tepkimeler için substrat olarak kullanılmaları ise potansiyel uygulamalar arasındadır.

Bazı pH koşullarında zayıf asidik ve zayıf bazik polielektrolitler stokiyometrik olarak reaksiyon verebilirler, bu polielektrolitler polielektrolit komplekslerin oluşumuna yol açan potansiyel malzemelerdir. Ancak oluşan hidrojeller kuvvetli mekanik özelliklere sahip değildirler, hidrasyon derecelerini kontrol etmek daha zordur.

2.2.1. Polielektrolit Komplekslerin Oluşumu

Polielektrolitler relatif olarak geniş sayıda fonksiyonel gruplar (uygun koşullarda yüklü hale gelebilen) taşıyan makromoleküllerdir. Polielektrolitler potansiyal olarak birim monomer başına bir yada daha çok yük taşıyan lineer yada dallanmış koloidal partiküller ile hatta protein gibi göreceli olarak düşük sayılı yüklü gruplar taşıyan makromoleküllerdir.

Polielektrolit kompleksler ikincil bağlama kuvvetlerinin çeşitliliği nedeniyle makromoleküller arasındaki etkileşimler yoluyla şekillendirilebilir. İyonize olabilen gruplar arasındaki zıt yükler taşınarak en azından başlangıçta ilk olarak polielektrolit kompleksleri etkileşimleri oluşur. Sulu çözeltideki [PA] ve [PB] gibi iyonize olabilen makromolekül grupları arasındaki etkileşim basit olarak şu şekilde ifade edilir.



Stokiyometrik kompleksler oluşturulan ortamda çözülme eğilimi gösterirler. Bununla birlikte, yükler nötralize olduğunda düşük konsantrasyonlarda çözünebilir kompleksler elde edilebilir. Buna karşılık stokiyometrik olmayan polielektrolit kompleksler yüklerinin bir kısmı iyonize olmadığı için, çözülmüş partiküller ayrı olarak kalabilir.

Polielektrolit kompleksler yüklenen grupların etkileşerek formasyonuna yol açan olaylara bağlıdır (örnek olarak iyonizasyon- dissosiyasyon).

2.2.2. Polimer-Metal Kompleks ve Polimer Metal Şelat

Son zamanlarda geçiş metallerinin iyonlarının sentetik polimerlerle kompleks bileşimleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Metal iyonlarının sentetik polielektrolitlerin fizyolojik aktifliğine etki etmesi polimer-metal kompleksinin önemini arttırmıştır.

Makromolekül-metal kompleksleşme biyolojik etkileşimlerde önemli bir rol oynar. Küçük molekül-metal kompleksleri, polipeptidleri ve polinükleotidleri bağlayarak seçici bir rol oynar. Suda çözünebilir polimer-metal kompleksleri yada polimer-şelatları teşhis ve tedavi edici alanlarda kullanılmaktadır. Şelat ajanının kullanılmasının amacı serbest halde olan metal iyonunun toksisitesini azaltmaktır.

Geçiş metal iyonları olan mangan, kobalt ve bakır biyolojik sistemdeki

metabolizmaya katılmasıyla bilinir ve iyonların aşırısı yada eksikliği ile canlı organizmada anormal proseslerin oluşmasına ve çeşitli hastalıklara sebep olur. Metal iyonların belirli bir dengede olması ilaç için kullanım alanı getirir. Hafif metal iyonlarının toksitesini azaltmak için, düşük molekül ağırlığındaki şelatların kullanımı yada polimer-metal kompleksleri alternatif olarak önerilmektedir. Polimerik sistemler bunların plazmada kalma süresinin fazla olması nedeniyle tercih edilir.

Polimerik kompleksleşme yada şelat ajanları zincir molekülünün ortak etkisinden kaynaklanan stabilite sabitini arttırarak ek bir avantaj sağlar. Örnek olarak benzildiaminasetik asit (BDA) ile PBDA'nın geçiş metalleri ile yaptığı kompleksin stabilite sabitleri Tablo 2.2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bağlanma derecesi $\text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$ sırasında azalır. Diğer bir örnek polietilenimin (PEI) polimerleridir. Bütün stabilite sabitleri metal iyonları ile Kaboyoshi ve arkadaşları [17] tarafından ölçüldü. Ve dallanmış PEI yapısının, lineer yapıdan daha iyi kompleksleşme yapısı verdiği bulunmuştur.

Tablo 2.2. Benzildiaminasetikasidin ve polimerinin geçiş metalleri ve birlikte stabilite sabitleri.

Bileşikler	log K		
	Co^{+2}	Ni^{+2}	Cu^{+2}
PBDA	6.68	9.74	11.50
BDA	6.59	8.07	10.70

2.3. Biyolojik Polielektrolitler

Gerçekte tüm biyolojik makromoleküller (proteinler, nükleik asitler, amfipatik sıvı membran bileşenleri ve polisakkaridler) polielektrolittir ve biyolojik fonksiyonları sırasında birbirleriyle ve küçük iyonlarla etkileşirler. Elektrostatik

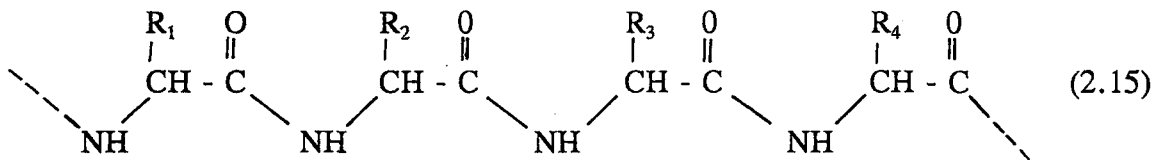
etkileşimler, biyolojik molekülün yapısal stabilizasyonuna katkı sağlar ve biyolojik proseslerin enerjetik ve kinetiklerinin ana determinantlarıdır.

Doğal olarak oluşan biyopolimerleri üçe ayırabiliriz. Bunlar polisakkaridler, proteinler ve nükleik asitlerdir. Polisakkaridlerin üç tanesi nişasta adı verilen yiyeceklerde bulunan beyaz karbonhidrat, glikojen ve selülozdur. Nişasta ve glikojen bitki ve hayvanlar için bilgi deposudur. Selüloz bitkilerin temel yapısını oluşturur. Polisakkaridler tekrarlanan ünitelerden oluşan polidispers zincirlerdir [18].

Proteinler ise, küçük benzer ünitelerin birbirine eklenmesi ile oluşur. Proteinlerin küçük üniteleri α -amino asitlerdir. Genel yapısı



Proteinlerdeki ünitelerin ana yapısı ise, karboksil ve amino grupların bağ yapması ile oluşur.



Her bir amino asit çifti arasındaki bağ amid bağı olarak adlandırılır ve kısaca peptid bağı adı verilir. Proteinin yapısını peptid zincirleri oluşturur [19].

Fiziksel değerlere yakın nötral pH'larda, çoğu proteinler ortalama yük yoğunluğuna sahiptirler. Polipeptid zincirinin amino (+) ve karboksil (-) uçları da ayrıca yüklüdür. Bu yükler diğer yüklü moleküllerle etkileşime girerler. Histidinin

pK_a değeri yaklaşık 6.2'dir. Bu nedenle pH ve yerel çevresine bağlı olarak protone olmuş (pozitif yüklü) yada unprotone (yüksüz) olabilir.

İsoelektrik noktada protein minimum çözünürlüğe sahiptir. Bu kristalizasyon açısından önemlidir. "Salting" olması veya olmamasının etkisi kristalizasyonda yüke bağlıdır [20].

2.3.1. Polimer-Protein-Metal Kompleksi

Yapısında poliaminler (polivinilpiridin, polietilen imin) ve PAA bulunan çözünen üçlü polimer metal komplekslerinin oluşumunda Cu^{+2} iyonlarının fonksiyonel etkisi son zamanlarda araştırılmıştır. Araştırmalarda üçlü komplekslerde lineer poliyon yerine makromoleküler bileşen olarak amfoter protein kürecikleri kullanılmıştır.

Üçlü komplekslerin nötral su ortamında oluşması aşağıdaki polimerlerle araştırılmıştır: PAA, PVI (Polivinilimidazol), akrilik asit, vinilpiridin, vinilpirolidon ve kopolimerleri ve protein olarak bovine serum albumin (BSA), avalbumin ve veba hastalığının proteini (FI) kullanılmıştır. Geçiş metallerin iyonları olarak Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} , Al^{3+} kullanılmaktadır.

Üçlü karışımların homojen çözeltilerinin analizi kompleks oluşumunun bazı kuramlarını ve protein partiküllerini adsorblayan polimer molekülleri arasındaki dağılımı incelemeye imkan vermiştir.

Protein-polielektrolit karışımlarında metal iyonlarının çok düşük konsantrasyonlarında proses tamamen değişir. Polimer ve proteinin kimyasal bileşimine bağlı olmaksızın çözeltinin optikçe yoğunluğu polimer/protein oranına bağlı olarak değişir. Buna göre sisteme protein ilave edildikçe oluşan çökelti miktarı artar ve bir maksimuma gelir ancak proteinin miktarı daha arttırıldıkça çökelti miktarı daha azalır. Proteinin bazı kritik konsantrasyonlarında üçlü karışımda çökelti

oluşmaz. Metal konsantrasyonu azaldıkça optikçe yoğunluğun maksimum değeri protein/polimer oranının düşük olduğunda gösterdiğini belirtmek gerekir.

Eğer sistemde metal iyonları, polikasyonlar arasında rastgele dağılırsa kompleks oluşumunun protein moleküllerini adsorblayan poliiyonlar arasında heterojen olarak dağıldığını gösterir ve sistemde de proteinin belli bir kritik konsantrasyonunda faz geçişi meydana gelir. Yüksek metal konsantrasyonlarında oluşan polimer-metal kompleksleri sistemi protein ilave ettikçe suda çözünmeyen komplekse dönüşür. Maksimum çökmeye uygun olan noktadan sonra protein ilavesi ile oluşmuş çözünmeyen üçlü komplekslerin kısmen veya tamamen çözünmesi mümkündür. Çökeltinin çözünmesine uygun oran hem metal iyonuna hem de poli-elektrolitin kimyasal yapısına bağlıdır.

Polimer/protein oranının optikçe yoğunluğu değişiminde maksimum değerden sonraki sistemde kompleks oluşumunu iki faktör etkiler:

1) Maksimum değerinden sonra sistemde protein partikülleri, heterojen olarak dağılırlar ve stokiyometrik yapılı olmayan polikompleksler oluştururlar.

2) Protein molekülünün konsantrasyonu arttıkça proteinin metal iyonlarını daha kuvvetli tutmasıyla çözünmeyen üçlü komplekslerin parçalanması mümkündür. Böylece sistemde serbest polimer ve protein metal kompleksi oluşur.

BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1.1. Kullanılan Maddeler

PAA tarafımızdan sentezlenerek hazırlanmıştır. International Speciality Products (ISP) firması tarafından hazırlanan PVP K-30 ($M_A=40.000$ gr/mol), KOP25 (ACP 1001 $M_A=250.000$ gr/mol), KOP75 (ACP 1005 $M_A=250.000$ gr/mol) ile KOP50 (ACP1041 $M_A=80.000$ gr/mol) olan kopolimer kullanılmıştır. Bovine Serum Albumin (BSA, Fluka $M_A=70.000$ gr/mol), bakırsülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck), sodyum hidroksit (NaOH, Merck), hidroklorik asit (HCl, Merck), potasyum bromür (KBr, IR Grade-Merck) kullanılmıştır.

Bütün deneyler süresince destillenmiş ve iki kez iyon değiştiriciden geçirilen su kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Aletler

Spektrofotometrik ölçümler (200-1100 nm) arasında sıcaklık kontrollü Shimadzu UV-160 spektrofotometresinde yapılmıştır. FT-IR ölçümleri Jasco 5300 spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümleri WTW pH 523 dijital pH-meter ve WTW Type E 50 pH elektrodları kullanılarak, kondüktometrik ölçümler ise WTW LF 95 dijital kondüktometrisinde yapılmıştır.

Viskosimetrik ölçmeler Ubelohhde viskozimetresi kullanılarak yapılmıştır.

3.1.3. Poliakrilit Asit Sentezi

Heterojen polimerizasyon yöntemiyle toluende dibenzoil peroksit (100 cc toluende 1 gr dibenzoil peroksit) başlatıcısı kullanılarak sentezlenmiştir. Monomer, kullanılmadan önce vakum destilasyonu ile saflaştırılmıştır. Fraksiyonlamada çöktürücü olarak etilasetat, çözücü olarak metanol kullanılarak yapılmıştır.

3.1.4. Polimerin (PAA)'ın Molekül Ağırlığının Tayini

Viskozimetrik Metod

0,5 gr polimer tartılarak dioxanda çözülmüştür. Çözeltinin 25 ml'sinin ve dioxan ilavesi ile seyreltilen çözeltilerin akış süreleri (t) ve dioxanın akış süresi (t_o) 30°C de ölçülmüştür. Aşağıdaki Mark-Houwink bağıntısı kullanılarak polimerin molekül ağırlığı tayin edilmiştir. η_{sp} ; spesifik viskozite, c(g/100 cc) konsantrasyon olmak üzere,

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_o}{t_o} \quad (3.1)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + bc \quad (3.2)$$

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad (3.3)$$

$$[\eta] = 8.5 \cdot 10^{-4} M_v^{0.5} \quad (3.4)$$

$$K = dl/g$$

3.1.5. Akrilidon Anyonik Polimer Çözeltisinin Hazırlanması

AAP'nin suda çözünebilmesi için ortalama % 30 nötralizasyon sağlanacak miktarda NaOH ilave edilmesi gerekmektedir. 1 gram polimerin nötralize olması için eklenmesi gereken NaOH miktarı şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$M_B = \frac{AA \cdot N \cdot M_A}{72} \quad (3.5)$$

AA = Polimerdeki akrilik asit yüzdesi

N = İstenilen nötralizasyon yüzdesi (min %30 olmalı)

M_A = Bazın molekül ağırlığı

72 = Akrilik asitin molekül ağırlığı

M_B = Eklenmesi gereken bazın gram ağırlığı

3.1.6. Komplekse Ait Konsantrasyon Seçiminin Önemi

pH 7'de n_{AA}/n_{Cu} oranı belli bir aralıkta olduğu zaman ortama bakır iyonlarının eklenmesi PAA'in çözünürlüğünü etkilemez. Faz ayırımı PAA-Cu(II) sistemi için metal konsantrasyonunun $n_{AA}/n_{Cu}=25$ den büyük olduğu zaman oluşur. Bu sebepten dolayı PAA-Cu(II) ikili kompleksi n_{AA}/n_{Cu} oranının 25 den küçük olduğu durumlar için incelenmiştir.

Polimer-metal-protein üçlü komplekslerin analizi yapılmış ve çözünmenin proteinin konsantrasyonuna bağlı olduğu n_{AA}/n_{prot} oranı arttıkça çökmenin arttığı görülmüştür. $n_{AA}/n_{prot} > 1$ olduğunda protein serbest olarak matriks çözeltisi içinde kalmaktadır.

3.2. Polimer-Metal Kompleksleri

3.2.1. PAA ve Metal Kompleksleri

Sentezlenen PAA (0.1 g /100 cc) pH 7'deki saf suda çözülmüştür. n_{AA}/n_{Cu} molar oranları 2,5,8,15 olacak şekilde bakırsülfat direkt olarak polimer çözeltisine ilave edilmiştir. Çözelti 20°C de magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışımın pH 3 ve pH 7 deki absorbans değerleri UV-visible spektrofotometresinde belirlenmiştir.

3.2.2. PVP ve Metal Kompleksleri

PVP (0.06 g /100 cc) pH 7 olan suda çözündükten ve farklı konsantrasyonlarda ($1 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-3}$ M) bakır sülfat ilave edilip 20°C de magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra pH 3 ve pH 7 değerlerinde UV-visible spektrofotometresinde ölçümleri alınmıştır.

3.2.3. Akrilidon Anyonik Polimerleri ve Metal Kompleksleri

KOP75 (0.06 g /100 cc) ve KOP25 (0.06 g /100 cc) oranlarındaki kopolimerler %50 nötralizasyon sağlanacak şekilde ilk olarak NaOH ilavesi ile çözülmüştür. ($4 \cdot 10^{-4}$ M - $2 \cdot 10^{-3}$ M) konsantrasyon aralığındaki bakırsülfat çözeltileri ilave edilip 20°C de magnetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra UV-visible spektrofotometresinde ölçümleri alınmıştır.

KOP50 (0.04 gr/100 cc) ise ortama NaOH ilavesi yapılmadan çözülmüştür. ($4 \cdot 10^{-4}$ - $1.4 \cdot 10^{-3}$ M) konsantrasyon aralığındaki bakırsülfatlar çözeltiye sırasıyla ilave edildikten sonra 20°C de magnetik karıştırıcı ile karıştırılıp UV-visible spektrumları alınmıştır. Ölçümler pH 3, pH 3.9 ve pH 7 değerlerinde incelenmiştir.

3.3. Polimer-Metal-Protein Kompleksleri

3.3.1. PAA-Metal-Protein Üçlü Kompleksi

BSA, n_{PAA}/n_{BSA} molar oranının 1 olacak şekilde pH 7 de çözülmüş polimer çözeltisine katıldıktan sonra aynı ortama n_{AA}/n_{Cu} molar oranı 20,25 olacak şekilde bakırsülfat ilave edilerek, çözelti 20°C de pH 7 ye ayarlanarak, hazırlanmıştır.

3.3.2. Akrilidon Anyonik Polimer-Metal-Protein Üçlü Kompleksi

KOP25 ve KOP75 olan kopolimerler bazik ortamda çözüldükten sonra n_{AA}/n_{BSA} molar oranı 1 olacak şekilde çözeltiye BSA eklenerek, n_{AA}/n_{Cu} molar oranı 20,25 olan polimer-metal-protein kompleksi hazırlanmıştır.

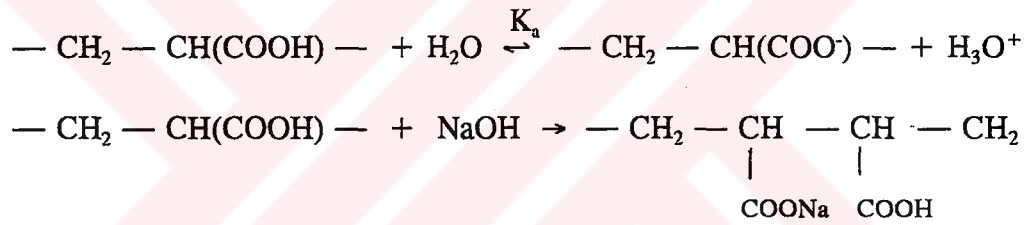
KOP50 ise direkt olarak pH 7 deki suda çözüldükten sonra yukarıdaki işlemler aynı şekilde tekrarlanmıştır.

Kopolimere diğer komponentlerin ilave edilme sırası önemli olduğundan KOP50'ye önce bakırsülfat daha sonra BSA ve önce BSA daha sonra bakırsülfat olmak üzere iki farklı şekilde üçlü kompleks hazırlanmıştır.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

4.1.1. PAA'nın pH ile Değişimi ve UV-visible ile FT-IR Spektrofotometrik Ölçüm Sonuçları

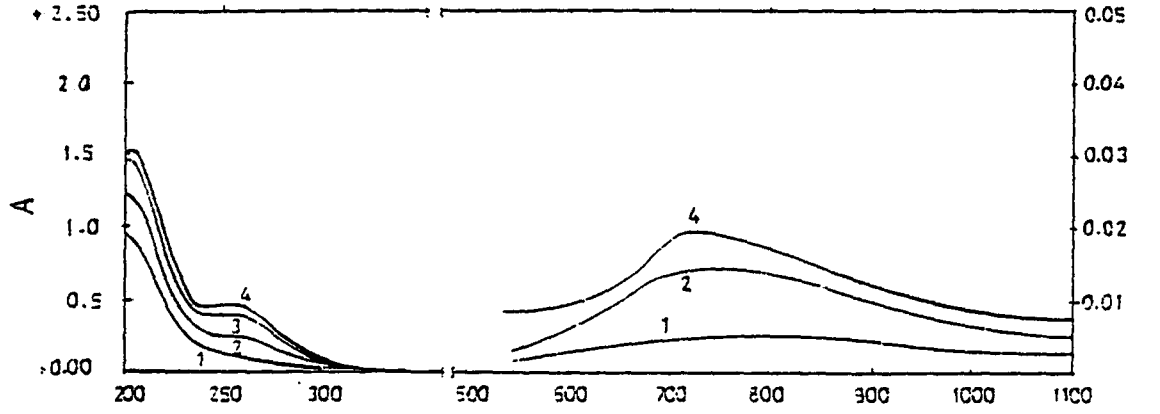
PAA ana zincir boyunca iyonize olmayan akrilik asit ve iyonize olabilen akrilat grupları ile kopolimer vermek için bazik sulu çözeltide iyonize olur. Komşu gruplardaki H bağlarının etkisiyle başlangıç iyonizasyonu hızlıdır.



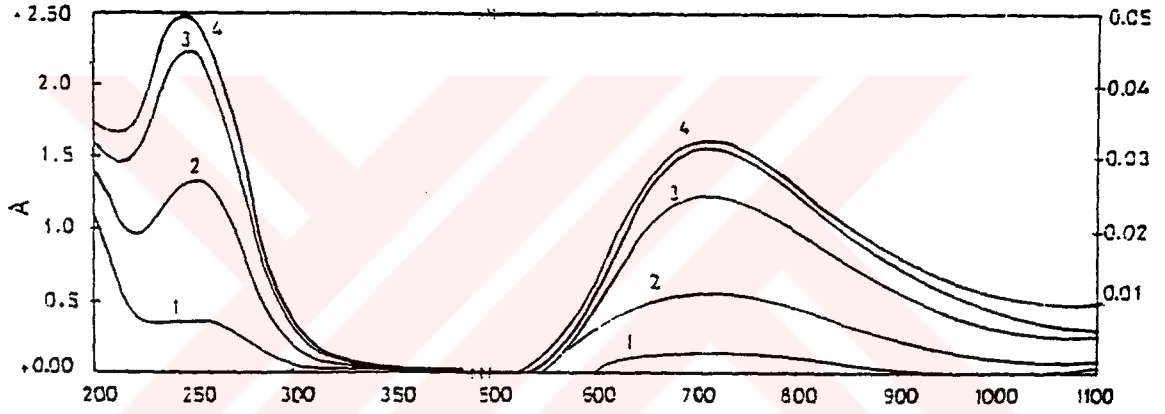
Yüksek pH değerlerinde iyonizasyon komşu grupların birbirleri ile etkileşimleri sonucu zor olur. Bu yüzden pH 3 değerlerinde kompleksleşmenin başlangıç aşaması ile ortalarındaki değerleri karşılaştırılmıştır.

n_{AA}/n_{Cu} molar oranları 2, 5, 8, 15 olacak şekilde pH 3 ve pH 7 değerlerinin UV-visible sonuçları Şekil 4.1'de görüldüğü gibidir. pH'in 3'den büyük olduğu yerde yani 7'de 750 nm'de kuvvetli absorpsiyon gözlenmektedir. Ayrıca pH 7'de 230 nm ve 255 nm değerlerinde omuz şeklinde pikler oluşmaktadır. Poliakrilik asit ve Polivinilalkol -Cu(II) komplekslerinin UV-visible spektrumları literatürde alınmıştır [21]. pH'in artması ile birlikte omuz şeklinde pikler oluşmaya başlamış ve çözeltinin rengi pH 3.5'te açık mavi iken pH 7'ye yaklaştıkça koyulaşmaya başlamıştır [22].

Bütün bu sonuçlar kompleksin oluştuğunu doğrular niteliktedir.



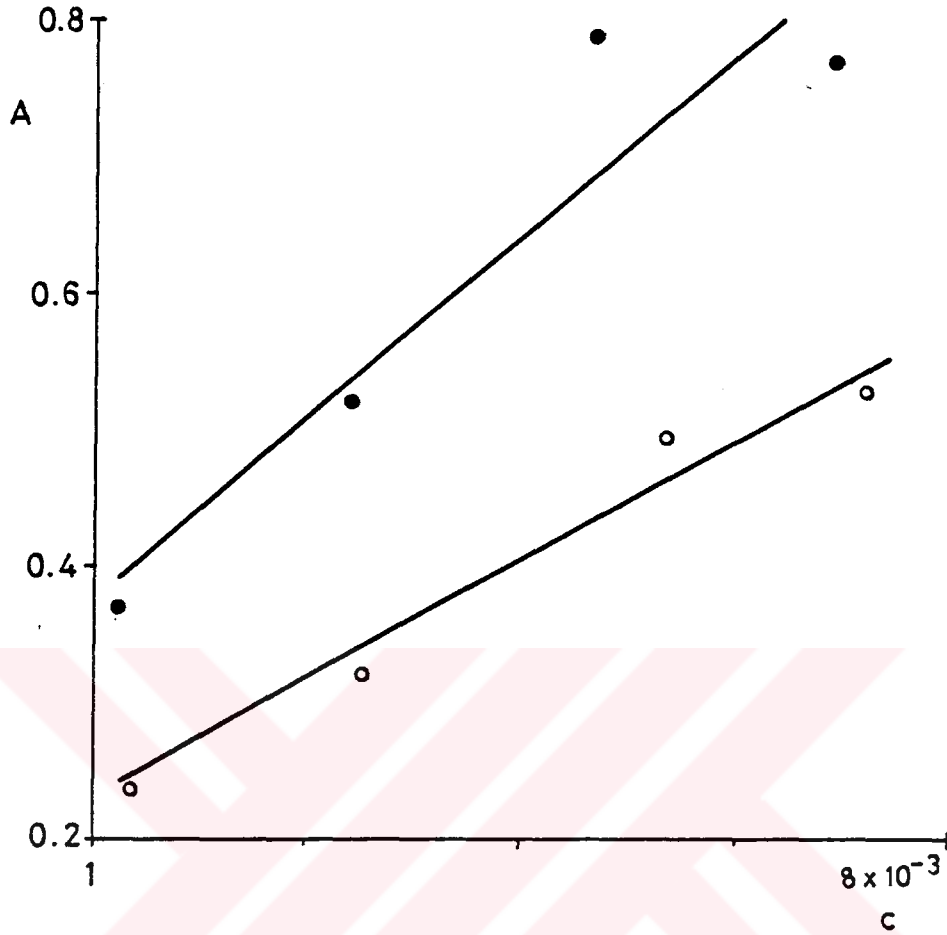
(a)



(b)

Şekil 4.1. PAA-Cu(II) kompleksinin UV-visible spekturmları a)pH=3 b) pH=7 (1,2,3,4 sırasıyla n_{AA}/n_{Cu} molar iyonlarının 2,5,8,15 olduğu durumu göstermektedir).

FT-IR spektrometresinde ise önce PAA ve BSA'nın mekanik karışımları hazırlanarak incelenebilecek pikler belirlenmiştir. Bu amaçla PAA ve BSA'nın konsantrasyonları değiştirilerek spekturmları elde edilmiştir. Daha sonra BSA ile PAA'in değişik oranlarda karışımları hazırlanarak ölçümler alınmıştır. Bu verilere göre 790, 1250 ve 1165 cm^{-1} 'de pikler karşılaştırmalı olarak yorum yapılmak üzere belirlenmiştir (Şekil 4.2).

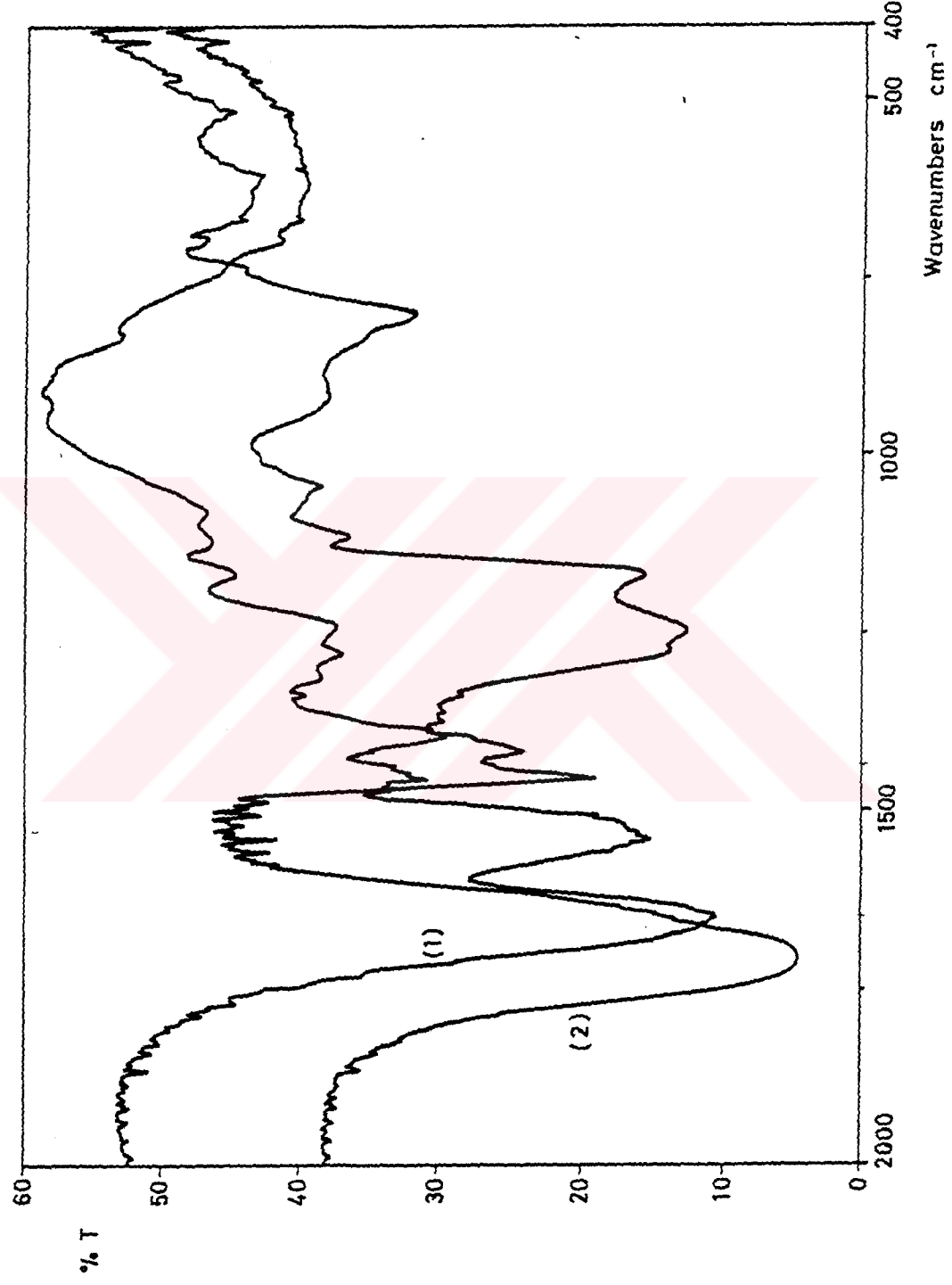


Şekil 4.2. PAA'nın konsantrasyona göre absorbanları

● 750 cm⁻¹ ○ 1165 cm⁻¹

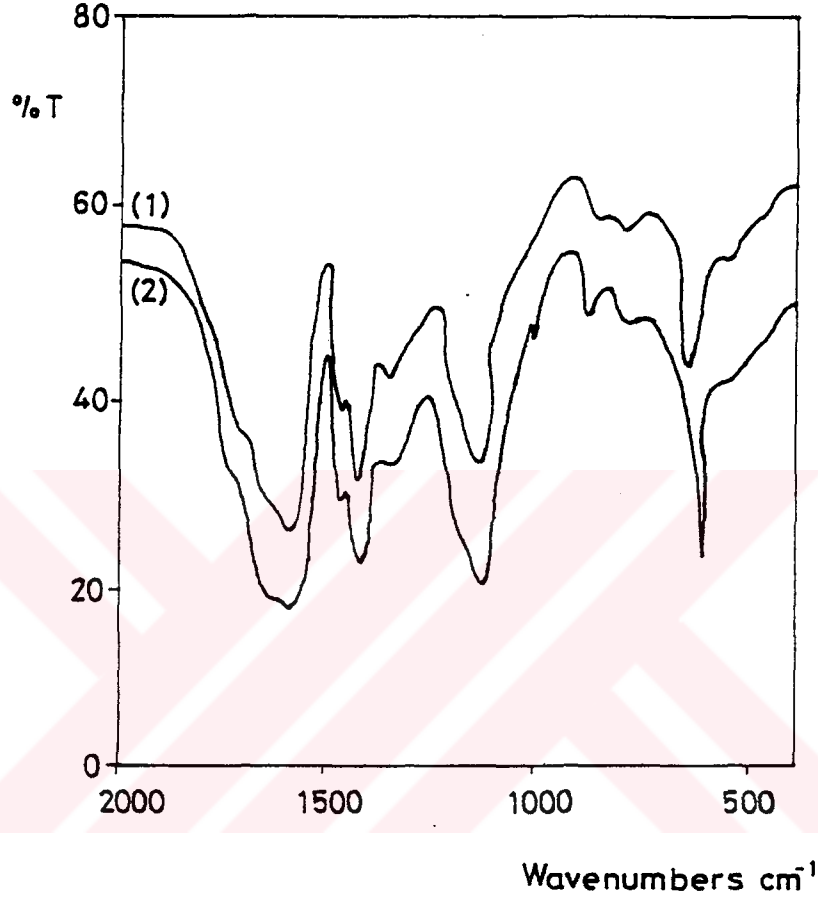
PAA'ye tek başına baktığımızda 500-1000 cm⁻¹ parmak izi bölgesinde 790 cm⁻¹ -OH düzlem dışı bandını gösteriyor (Şekil 4.3).

Bakır iyonu varlığında ise bu pik kaybolurken 540 cm⁻¹'de yeni bir pik gözlenmektedir. Bu pik muhtemelen (Me-O) bağına aittir ve literatürde benzer sonuçlar görülmüştür [23]. 1750 cm⁻¹'de görülen -C=O stretching titreşimi yaklaşık 1630 cm⁻¹'e kaymaktadır. -C=O bağındaki kaymanın literatürdeki değeri 1660 cm⁻¹'dir. PAA için 1200-1250 cm⁻¹'de görülen pik -C-O stretching titreşimine aittir. Metal varlığında ise bu pik 1150 cm⁻¹'e kaymaktadır. Bu da -(C-O-Me) bağının oluşmasıyla ilgilidir. Konsantrasyon arttıkça pik şiddetinin artması bu düşünceyi doğrulamaktadır.



Şekil 4.3. BSA (1) ve PAA (2) için FT-IR spektrumları.

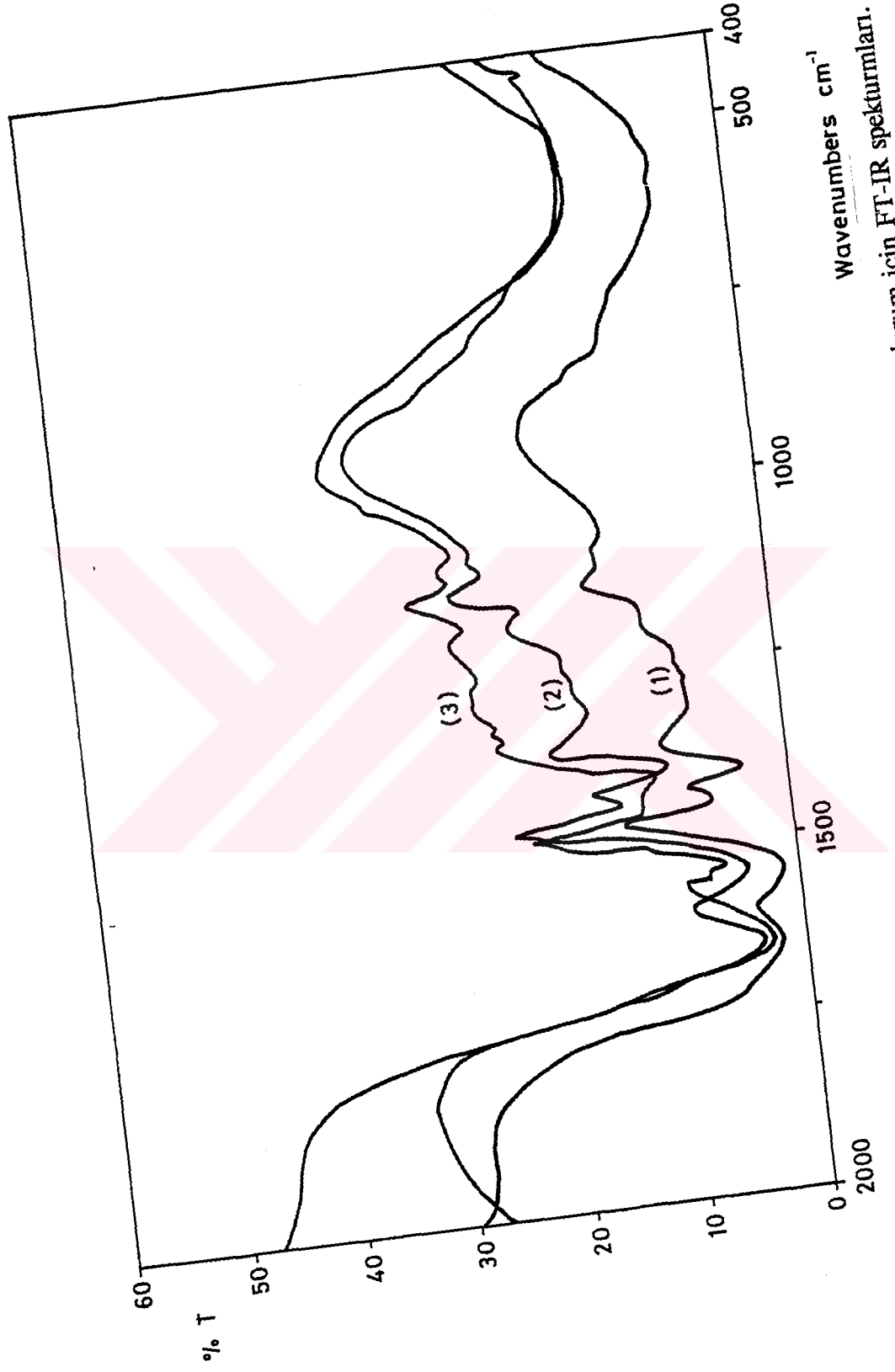
1440 cm^{-1} 'de görülen -C-OH düzlem dışı titreşimine ait pik için metal ilavesi durumunda belirgin bir fark gözlenememiştir. Bu bölgedeki kaymalar için literatürde verilen değerlerde 10 cm^{-1} 'i aşmamaktadır [23]. Şekil 4.4'de PAA-Me komplekslerinin farklı konsantrasyonlardaki değişimleri görülmektedir.



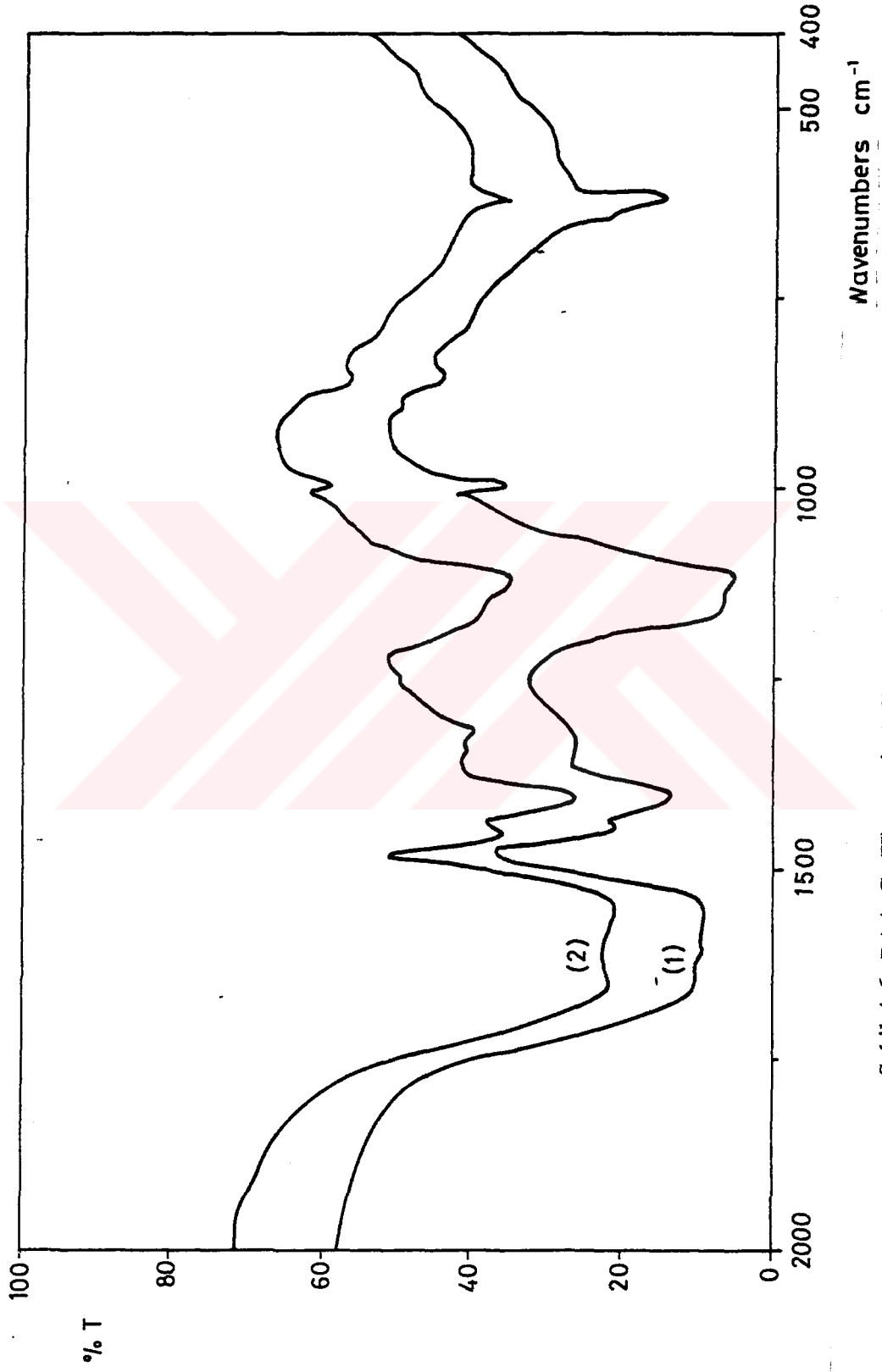
Şekil 4.4. PAA-Cu(II) kompleksinin FT-IR spektrumları.
(1) $n_{AA}/n_{Cu}=8$ (2) $n_{AA}/n_{Cu}=15$.

$n_{AA}/n_{BSA}=1$ molar oranında ve pH=7'deki karışımların FT-IR spektrumu Şekil 4.5'de görülmektedir. PAA için 795 cm^{-1} 'deki -OH düzlem dışı titreşimine ait pikin kaybolması ve 1000-500 cm^{-1} aralığında belirgin pikler gözlenmemesi PAA-BSA arasında H bağları aracılığıyla bağlanmalar olabileceğini gösterir niteliktedir.

n_{AA}/n_{BSA} molar oranının 1, n_{AA}/n_{Cu} molar oranının 20 olduğu durumda pH 7'de FT-IR spektrumları incelenmiştir ve 640 cm^{-1} 'deki pik PAA ve BSA'daki -C=O gruplarına Me'in bağlanması ile ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.5. pH=7.5'te n_{AA}/n_{BSA} oranlarının (1) 3:1; (2) 1:1; (3) 1:3 olduğu durum için FT-IR spektrumları.



Şekil 4.6. PAA-Cu(II)-protein üçlü kompleksinin FT-IR spektrumları $n_{\text{AA}}/n_{\text{BSA}} = 1$;
(1) $n_{\text{AA}}/n_{\text{Cu}} = 25$; (2) $n_{\text{AA}}/n_{\text{Cu}} = 20$

Üçlü kompleks oluşturduğu durumda PAA'e Me bağlandığı zaman görülen 540 cm^{-1} ve BSA'ya yalnızken Me-N bağı için 549 ve 620 cm^{-1} -C=O'de görülen pikler üçlü kompleks durumunda 640 bölgesinde görülmeye başlamaktadır ve 1125 ve 1150 cm^{-1} 'de komplekse ait pikler görülmektedir.

$n_{AA}/n_{BSA} = 1$ ve n_{AA}/n_{Cu} molar oranının 20 , 25 olduğu durumdaki değişimleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Cu(II) iyonlarının artması ile birlikte 620 , 1150 , 1400 - 1450 ve 1600 - 1700 cm^{-1} bölgelerindeki komplekse ait piklerde artma görülmektedir.

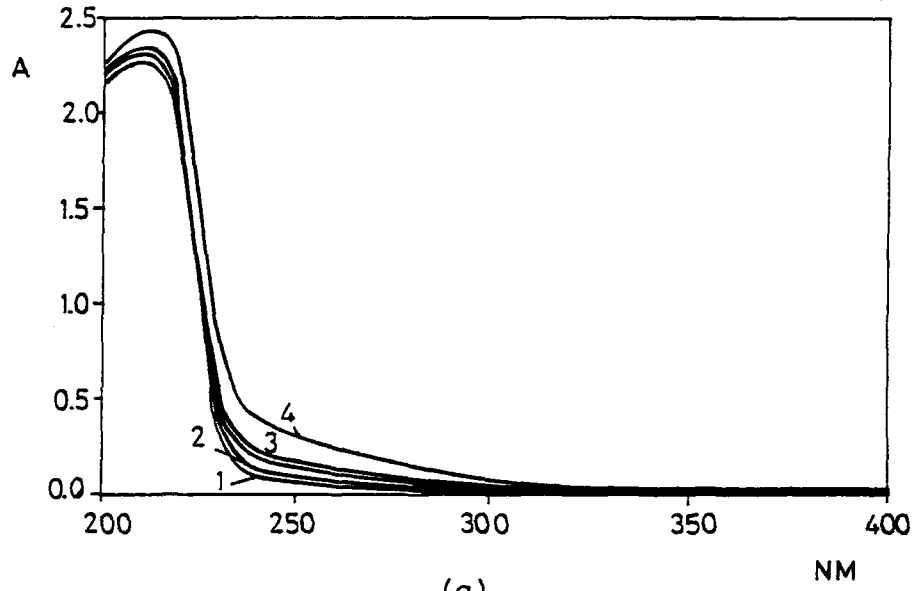
4.1.2. VP:AA Oranı 75:25 Olan Kopolimer İçin UV-visible ve FT-IR Spektrofotometrik Ölçüm Sonuçları

UV-visible sonuçlarının pH 3 ve pH 7'deki değişimleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Çözeltinin hafif kolloidal ve komplekse girme eğiliminin pH 3'de zayıf olmasından dolayı, kopolimer-Cu(II) etkileşimine ait piklerde belirgin bir değişim gözlenmezken, pH'ın artmasıyla 250 nm 'de pikler omuz şeklini almaktadır ve çözeltinin beyaz rengi maviye dönüşmektedir.

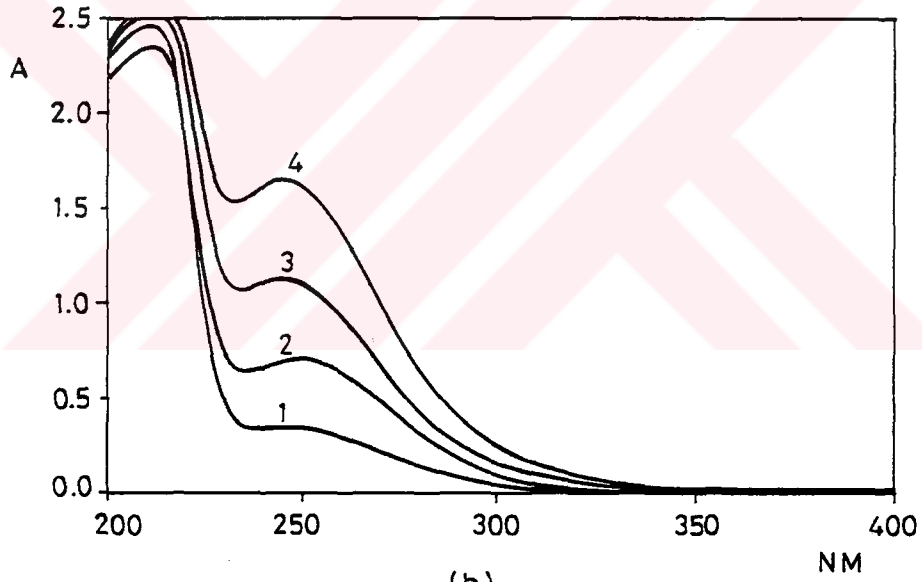
KOP25-BSA ikili ve KOP25-Cu(II)-BSA üçlü karışımları durumunda FT-IR sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.

Ancak ortama Cu^{+2} ilave edildiğinde pH 7'de 1290 cm^{-1} 'de -C-O ile -C-N str. pikleri kaybolmakta ve 1125 cm^{-1} 'de -C-O-Me bağına alt yeni bir pik oluşmaktadır. Ayrıca 625 cm^{-1} ve 1600 - 1650 cm^{-1} 'de PAA-Cu(II)-BSA üçlü kompleksinde görülen piklerin KOP25-Cu(II)-BSA üçlü kompleksinde tekrar gözlenmesi kompleks oluşumunun daha çok -C=O uçları aracılığıyla olduğunu doğrular niteliktedir.

$n_{AA}/n_{BSA} = 1$ ve $n_{AA}/n_{Cu} = 25$ molar oranında VP:AA=25:75 ve VP:AA=75:25 kopolimerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. 1250 - 1350 cm^{-1} 'de -CO-Me str. titreşimine ve 625 cm^{-1} 'de komplekse ait piklerin şiddeti 25:75



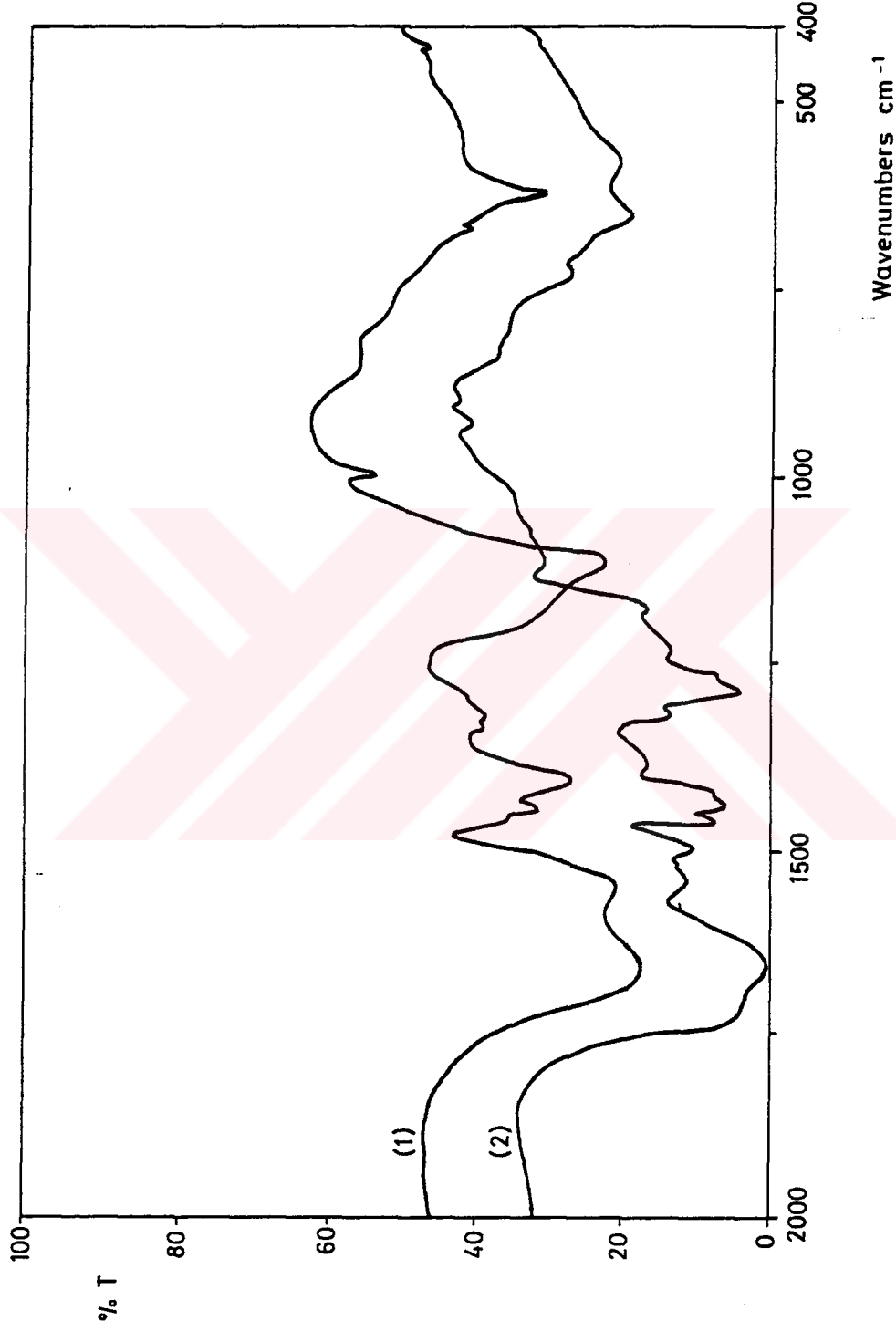
(a)



(b)

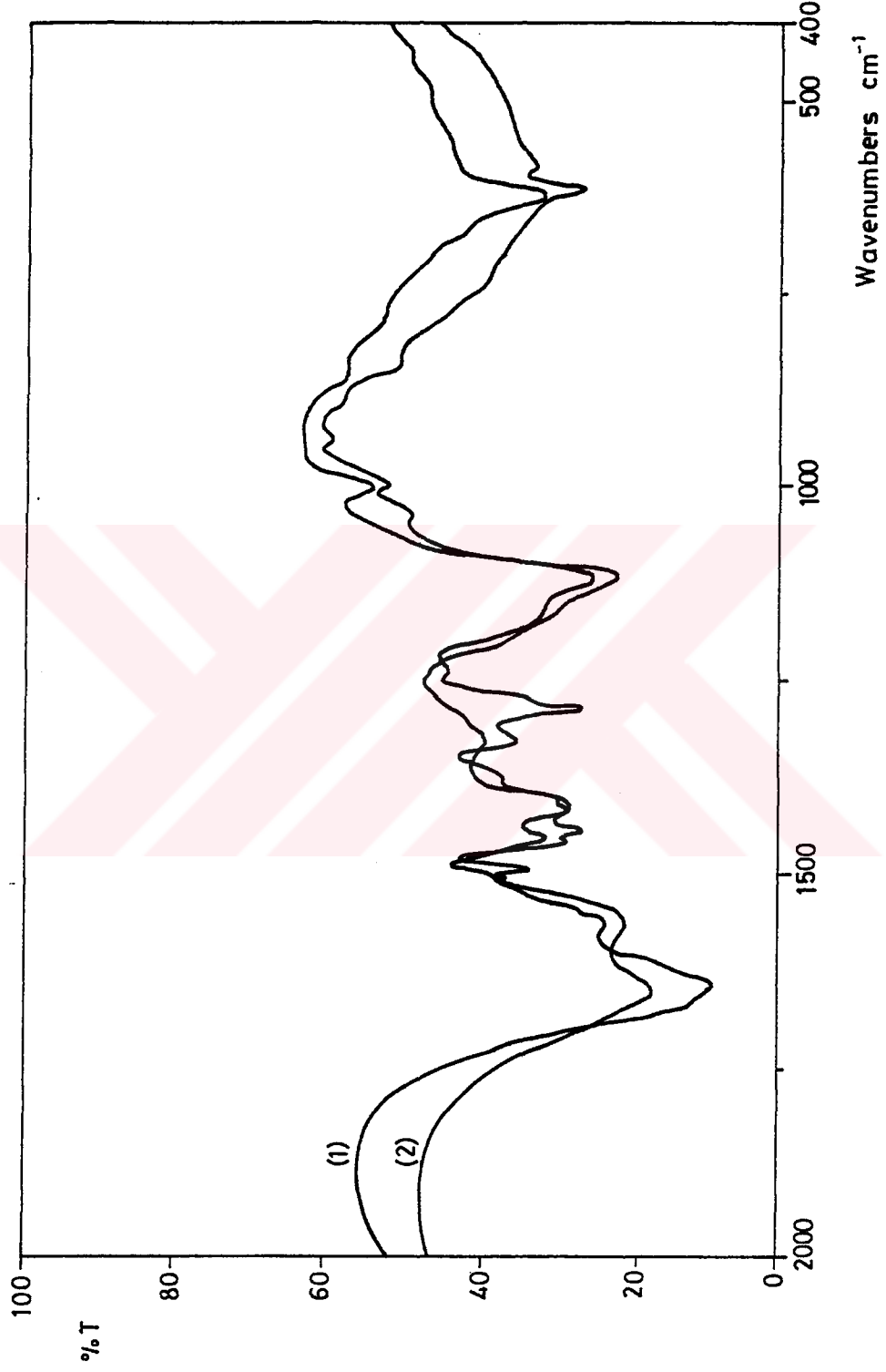
Şekil 4.7. KOP25 için UV-visible sonuçları KOP25 konsantrasyonu a) pH=3
b) pH=7 ; (1) 1.3×10^{-4} M ; (2) 2.6×10^{-4} M ; (3) 3.3×10^{-4} M ;
(4) 6.6×10^{-4} M.

kopolimerlerinde daha fazladır. Oysa 1700 cm^{-1} 'de -C=O str. titreşimine ait pik -C=O miktarı daha az olan 75:25 kopolimeri için azalma daha fazla olmaktadır. -C=O miktarı değiştikçe piklerin şiddetinde orantılı şekilde değişim yukarıdaki düşüncüyü doğrulamaktadır.



Şekil 4.8. $n_{AA}/n_{BSA} = 1$; $n_{AA}/n_{Cu} = 25$ için, (1) KOP25-Cu(II)-BSA üçlü kompleksinin (pH=7)

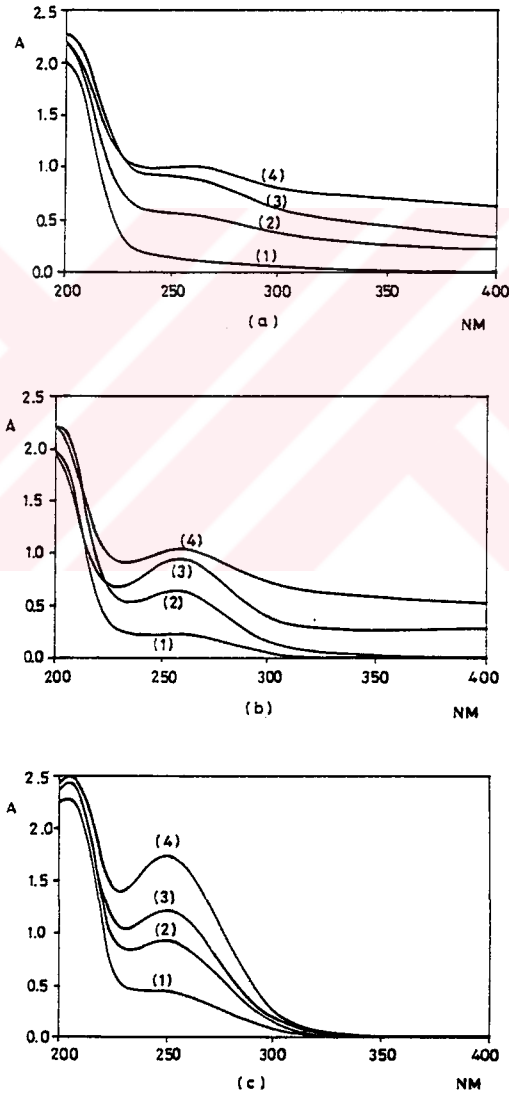
(2) KOP25-BSA mekanik karışımının FT-IR spektrumları.



Şekil 4.9. $n_{AA}/n_{BSA} = 1$ ve $n_{AA}/n_{Cu} = 25$ molar oranları için, (1) KOP75; (2) KOP25 üçlü komplekslerinin FT-IR spektrumları.

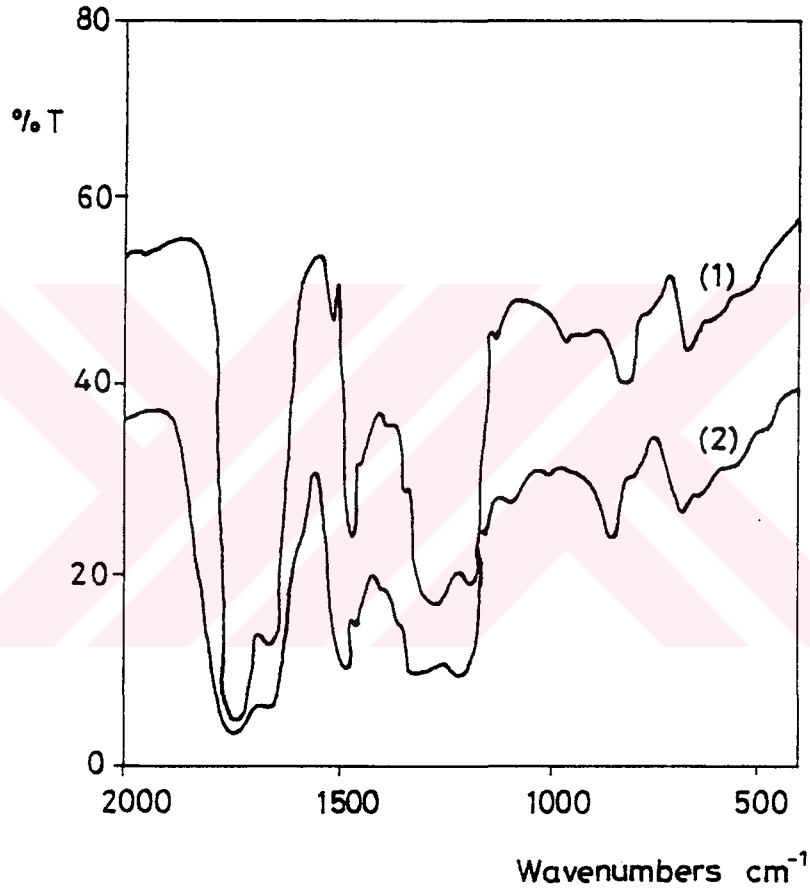
4.1.3. VP:AA Oranı 25:75 Olan Kopolimeri İçin UV-Visible ve FT-IR Spektrometrik Ölçüm Sonuçları

3×10^{-3} M KOP75 kopolimerine 1.3×10^{-4} M, 2.6×10^{-4} M, 3.3×10^{-4} M, 6.6×10^{-4} M konsantrasyonlarında Cu^{+2} iyonu ilaveleri için pH 3, pH 3,9 pH 7'de UV-visible spektrumları verilmiştir. Cu^{+2} iyonu konsantrasyonu arttıkça 250 nm'deki omuz şeklindeki pikin absorbansı artmaktadır. Ayrıca pH arttıkça bu pik daha belirgin hale gelmektedir. Düşük pH'larda çözelti açık mavi iken, pH arttıkça koyulaşmaktadır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. KOP75-Cu(II) kompleksinin UV-visible spektrumları. a) pH=3 b) pH=4 c) pH=7; (1) 1.3×10^{-4} (2) 2.6×10^{-4} (3) 3.3×10^{-4} (4) 6.6×10^{-4}

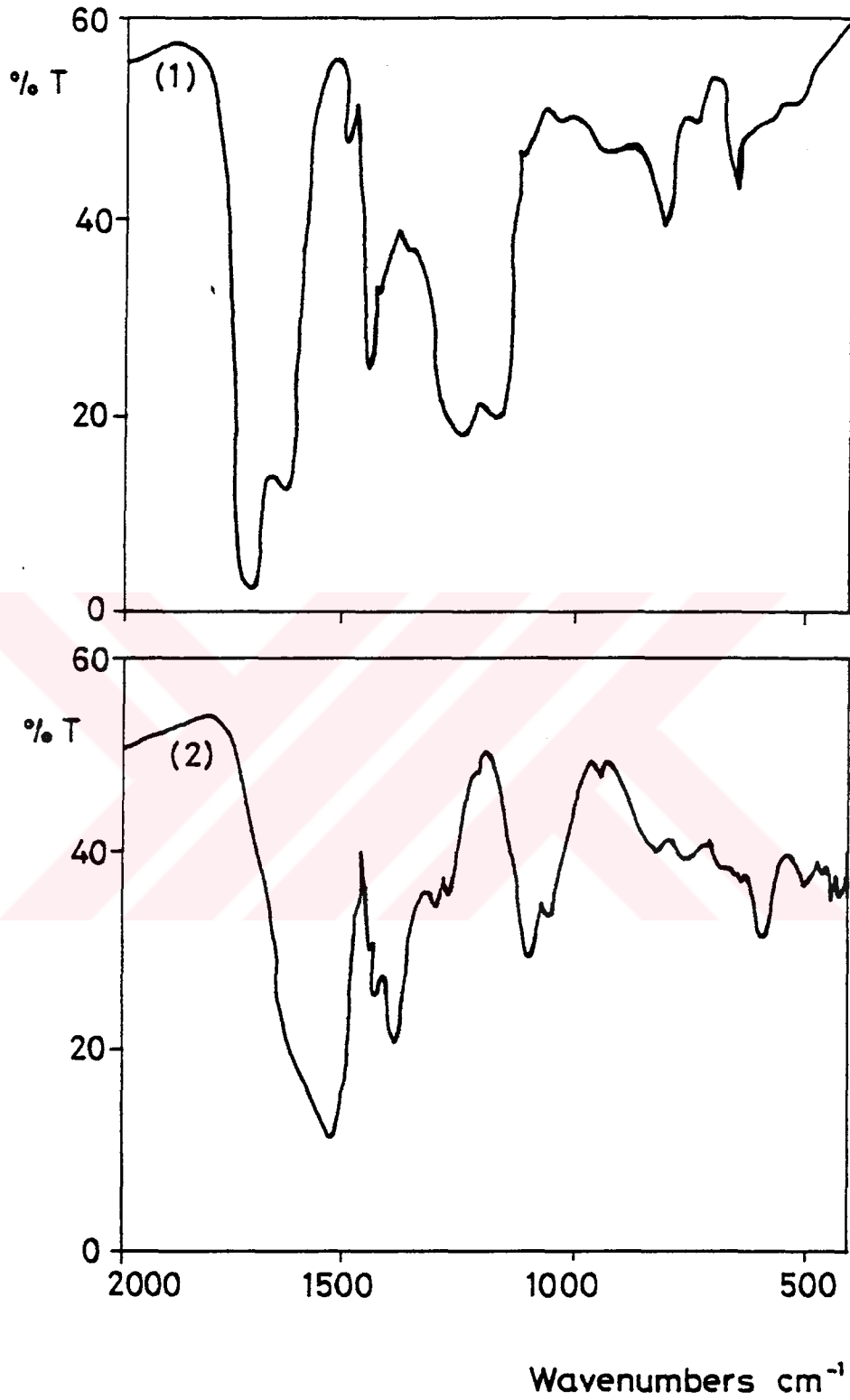
KOP75 ve Cu^{+2} iyonunun değişen konsantrasyonları için FT-IR spektrumları incelenmiştir. pH 3 iken (şekil 4.11) KOP75 tek başına ve Cu^{+2} ilavesi durumundaki piklerde çok fazla değişiklik gözlenmemektedir. Oysa pH 7’de Cu^{+2} ilave edildiğinde 1700 cm^{-1} ’de $-\text{C}=\text{O}$ str. titreşimine ait pik 1550 cm^{-1} ’e, 1250 cm^{-1} - $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ’a ait pik 1100 cm^{-1} ’e ve 790 cm^{-1} ’deki pik ise 600 cm^{-1} ’e kaymaktadır (şekil 4.12). Bu da pH 3’te ikili kompleks oluşumunun gözlenemeyecek kadar zayıf ve pH 7’de ise daha fazla olduğunu doğrulamaktadır.



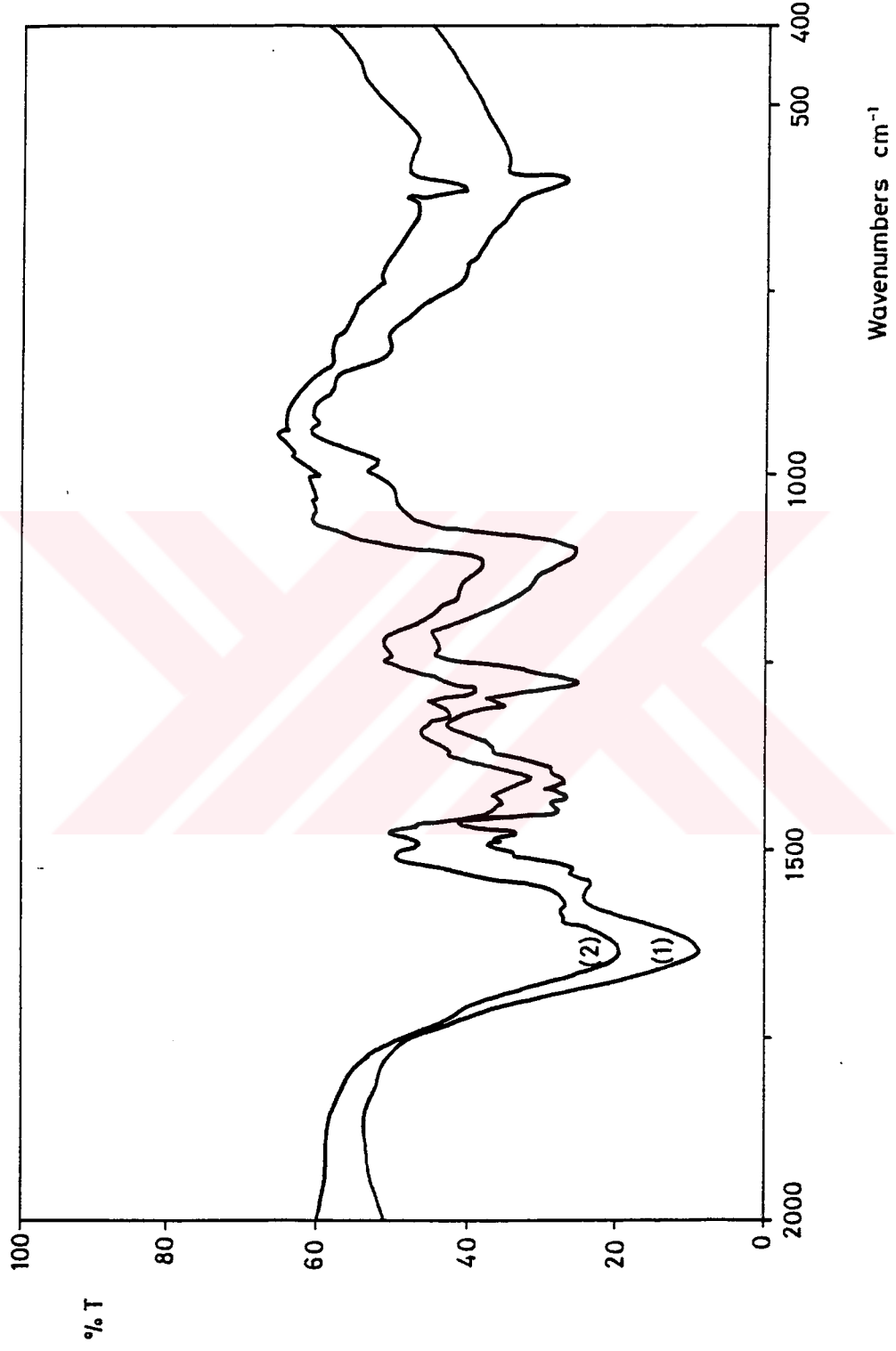
şekil 4.11. pH=3’de 3.17×10^{-3} M KOP75’e $\text{Cu}(\text{II})$ ilavesi durumunda alınan spektrumlar. (1) KOP75 (2) KOP75- $\text{Cu}(\text{II})$; $\text{Cu}(\text{II})$, 4.8×10^{-7} M.

Aynı kompleksin $n_{\text{AA}}/n_{\text{Cu}}=20$, 25 ve $n_{\text{AA}}/n_{\text{BSA}}=1$ molar oranındaki karışımlarının pH 7’deki FT-IR spektrumları şekil 4.13’de verilmiştir.

$n_{\text{AA}}/n_{\text{Cu}}$ oranı arttıkça 1125 cm^{-1} ve 625 cm^{-1} ’de komplekse ait piklerin şiddetleri artmaktadır.



Şekil 4.12. pH=7 de 3×10^{-2} M KOP75'e Cu(II) ilevesi durumunda alınan spektrumlar. (1) KOP75 (2) KOP-75-Cu(II); Cu(II) 4×10^{-3} M.



Şekil 4.13. pH=7 de $n_{AA}/n_{BSA} = 1$ molar oranlarının (1) $n_{AA}/n_{Cu} = 25$; (2) $n_{AA}/n_{Cu} = 20$ olduğu üçlü kompleksler için FT-IR spektrumları.

4.1.4. VP:AA Oranı 50:50 olan Kopolimer İçin UV-visible ve FT-IR Spektrofotometrik Ölçüm Sonuçları

Belirli konsantrasyonda KOP50 üzerinde değişen konsantrasyonlarda Cu^{2+} iyonu ilaveleri için pH 3 ve pH 7'deki UV-visible spektrumları Şekil 4.14'de verilmiştir. Diğer kopolimerlerde olduğu gibi Cu^{2+} konsantrasyonundaki ve pH'daki artışla 250 nm'deki pikin absorbanısında artışlar olmaktadır. Bu artış kopolimerde $-\text{C}=\text{O}$ grubundaki artışlarda doğru orantılıdır.

Ayrıca bileşenlerin ilave edilme sırasına göre kompleks oluşumunda farklılıklar gözlenmektedir. Bu amaçla KOP50 üzerine sırasıyla önce Cu^{2+} sonra BSA ve önce BSA sonra Cu^{2+} ilavesi durumunda FT-IR spektrumları alınmıştır (Şekil 4.15).

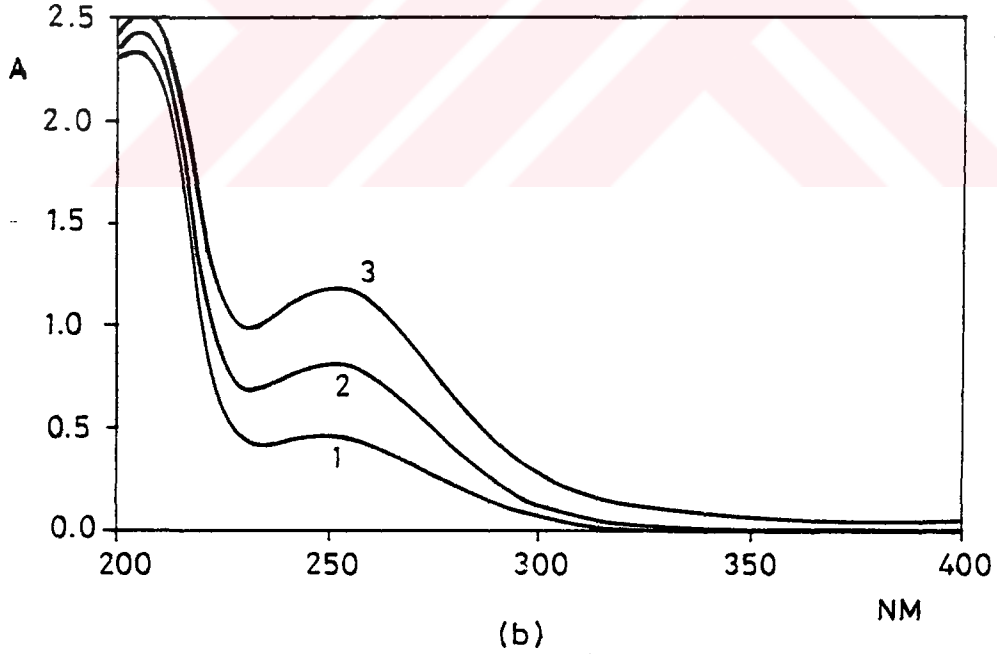
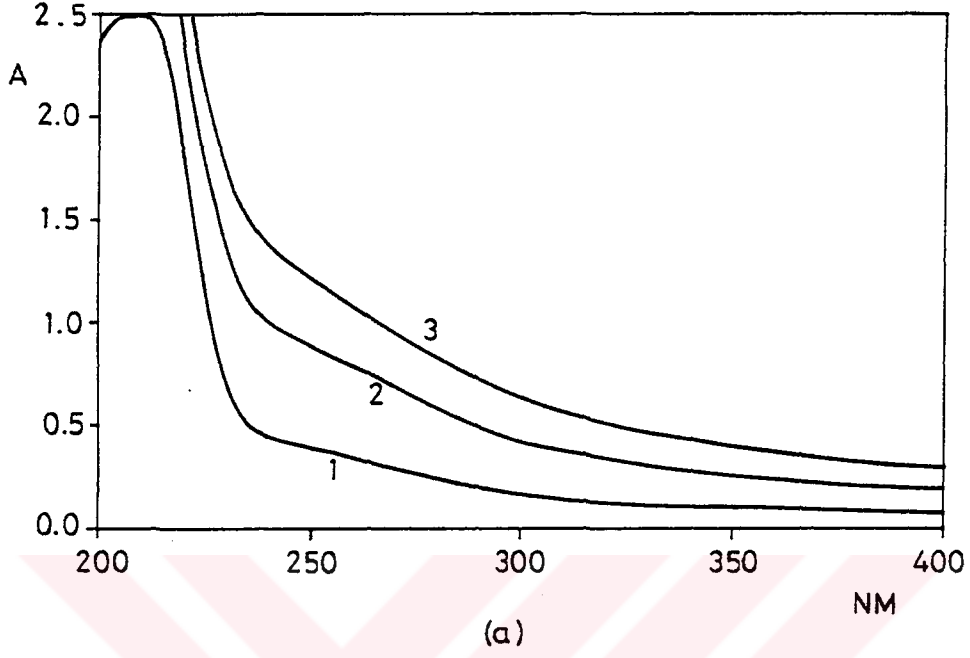
1125 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}-\text{Me}$ str. titreşimine ait pikin şiddeti önce BSA ilave edildiği durumda daha azalmaktadır. Bu da BSA'nın ortama ilave edilmesiyle bazı uç grupların kapanmasına neden olduğundan Cu^{2+} bağlanmasının az olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

4.1.5. PVP İçin FT-IR ve UV-visible Spektrofotometrik Ölçüm Sonuçları

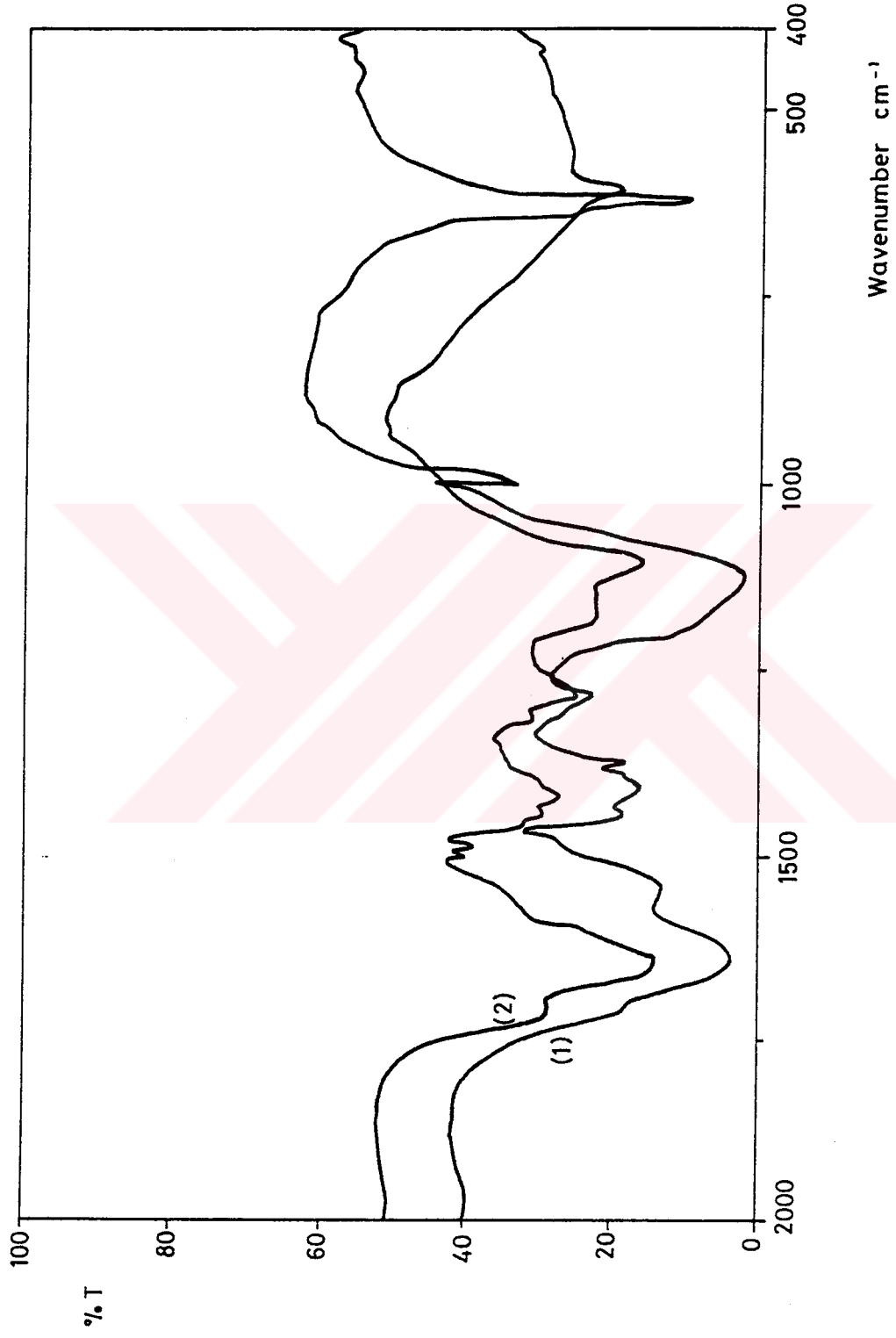
Diğer polimerlere benzer olarak PVP'a Cu^{2+} iyonun ilavesi ve pH değişimi için UV-visible spektrumları elde edilmiştir. Cu^{2+} konsantrasyonu ve pH artışıyla piklerde herhangi bir omuzlaşma ve absorbansta artış gözlenmemektedir. (Şekil 4.16)

Ayrıca ortama Cu^{2+} iyonlarının fazlası ilave edilirse çöktürüldükten sonraki çözeltinin spektrumu alındığında PVP'a ait pikler gözlenmiştir.

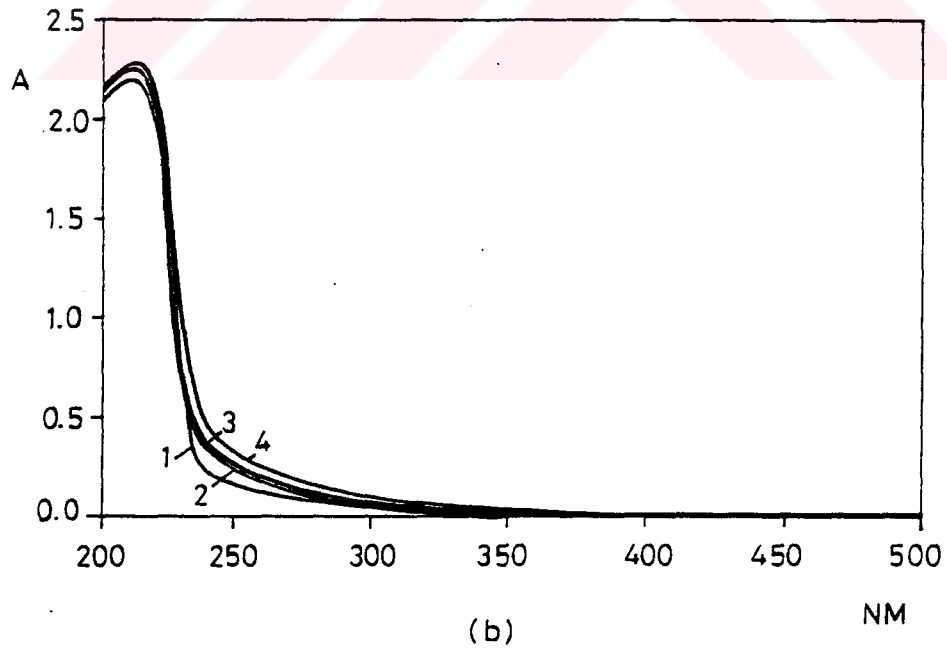
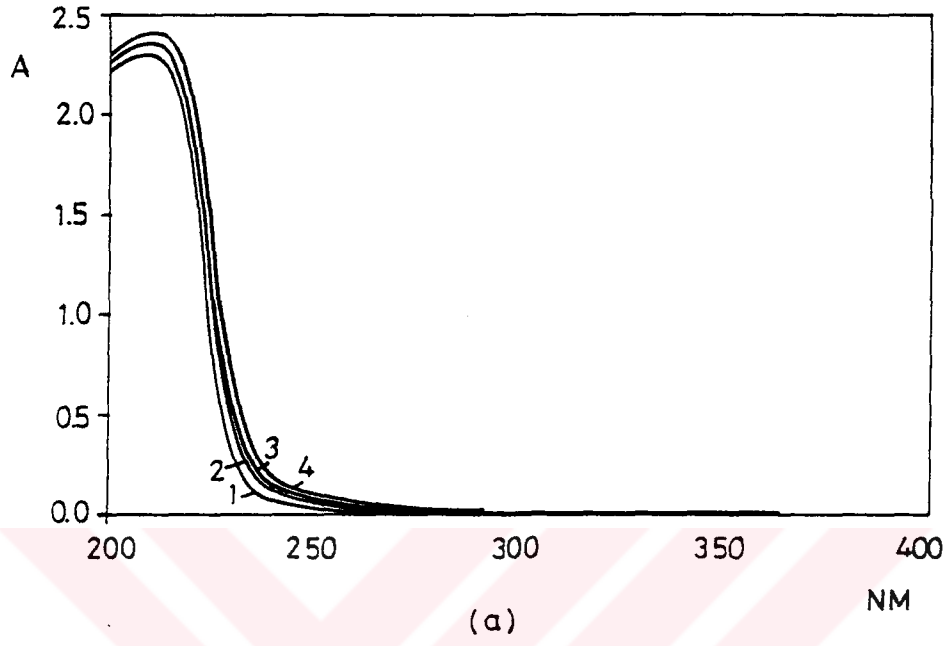
PVP-Cu(II) karışımlarının benzer şekilde FT-IR spektrumları da alınmıştır. Ortama Cu^{2+} ilave edildiğinde sadece Cu^{2+} tek başına olduğu durumdaki pikler gözlenmekte PVP'a ait pikler görülmemektedir. Bütün bu sonuçlara göre PVP-Cu(II) arasında oluşan kompleksin gözlenemeyecek kadar az olduğunu söyleyebiliriz (Şekil 4.17).



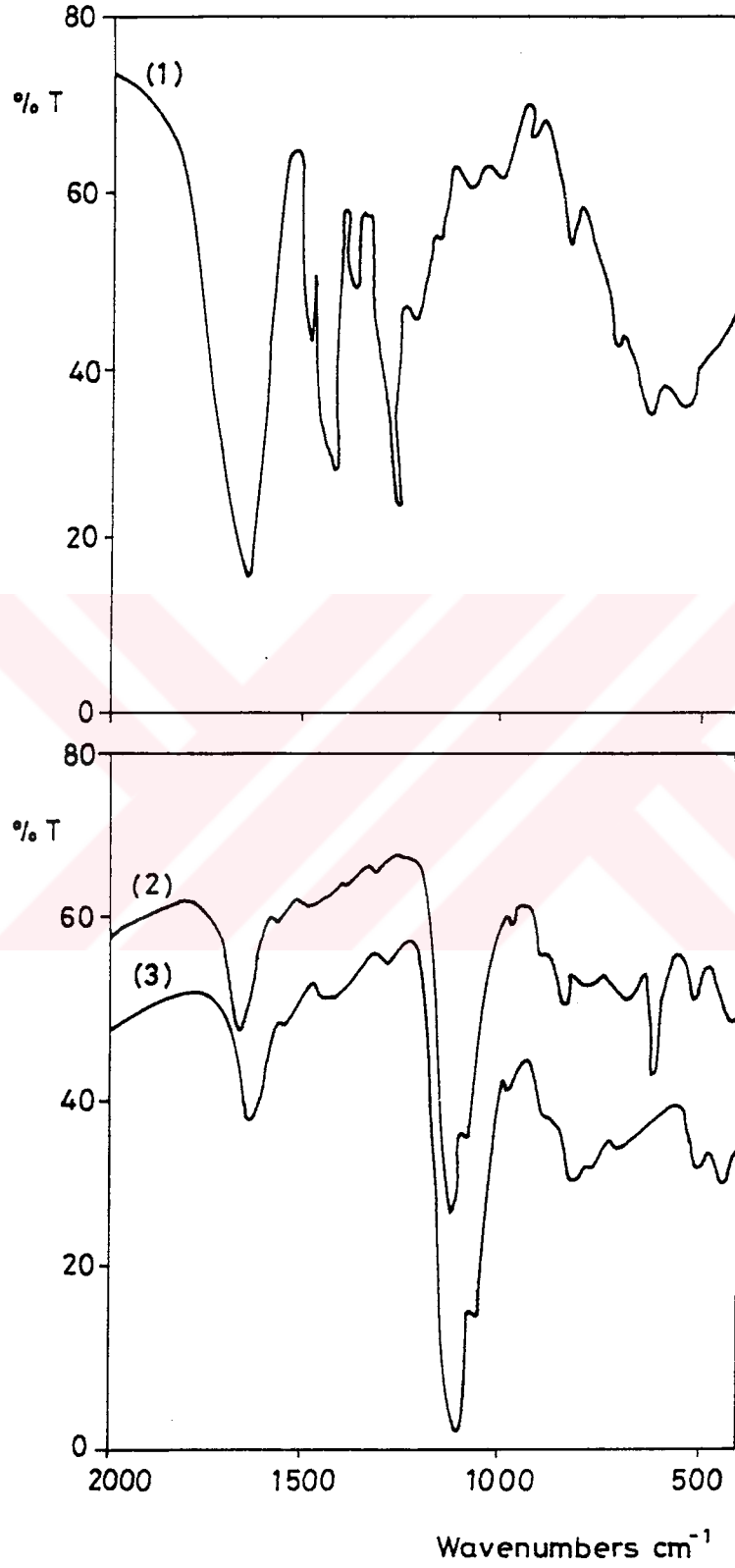
Şekil 4.14. KOP50-Cu(II) komplekslerinin UV-visible sonuçları KOP50, 2.7×10^{-3} M a) pH=3, (1) 2×10^{-3} M; (2) 4×10^{-4} M (3) 5×10^{-4} M; b) pH=7, (1) 1.3×10^{-4} M (2) 2.6×10^{-4} M (3) 3.3×10^{-4} M.



Şekil 4.15. Polimer-Metal-Protein üçlü kompleksinde bileşenlerin ilave edilme sırasına göre alınan spektrumları,
 (1) KOP50+BSA+Cu (2) KOP50+Cu+BSA, $n_{AA}/n_{Cu}=20$ $n_{AA}/n_{BSA}=1$.



Şekil 4.16. PVP (K-30) polimerine Cu(II) iyonlarının etkisi
a) pH=3 b) pH=7.



Şekil 4.17. Çöken PVP-Cu(II) karışımlarının FT-IR spektrumları, (1) PVP ; 6.74 M
 (2) PVP-Cu(II) (çöken), $\text{Cu(II)} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ (3) PVP-Cu(II) (çöken),
 $\text{Cu(II)} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$.

4.2.1 İletkenlik Ölçüm Sonuçları

1 g dm^3 PAA çözeltisinin iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi incelenmiş bir zayıf asit gibi kabul edilerek zayıf elektrolitler için geçerli olan onseger-seyreltiklik yasasından yararlanılarak $K=9.48 \times 10^{-6}$ ($\text{pK}=5.02$) bulunmuştur. Bu da literatürde potansiyometrik titrasyonla PAA için bulunan sonuçlarla çok iyi uyum göstermektedir [24].

Daha sonra aynı konsantrasyonda PAA ve PAA-Cu(II) çözeltisinin kondüktometrik titrasyonları yapılmıştır. Cu^{2+} iyonu varlığında PAA'nın tek başına verdiği dönüşümde daha önce dönüşüm noktası bulunması kompleksleşme ile bazı uç grupların azalmasıyla ilgilidir. Ancak titrasyon sırasında Cu^{2+} ve Na^+ iyonların yer değiştirmesi de sözkonusu olduğundan tam bir yorum için çok daha ayrıntılı çalışmalar gerektirmektedir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

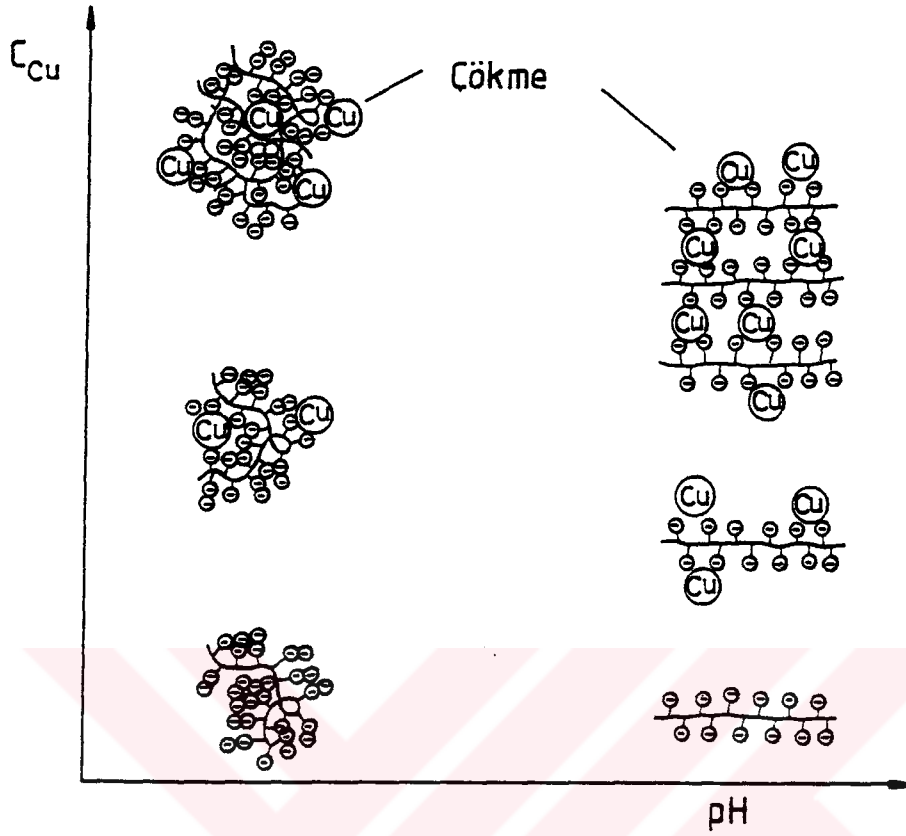
Sulu çözeltideki PAA-Cu(II), AAP-Cu(II), PVP-Cu(II) ikili ve PAA-Cu(II)-BSA, AAP-Cu(II)-BSA üçlü komplekslerin oluşumu artan nötralizasyon derecesine göre incelenmiştir.

Viskozimetrik, kondüktometrik ve spektrofotometrik ölçümlere göre kompleks oluşumu pH'a bağlı olarak değişmektedir. PAA için pH 3'de kompleks oluşumu başlama aşamasındadır. Bu durumun, pH 7'ye kadar devam ettiği gözlenmiştir. Kopolimerlerin ise yapısındaki -COOH grupların oranıyla birlikte pH 3'de COP75 > COP50 > COP25 sırasında kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. pH 7'de ise kompleks yapma eğilimi artmıştır. PAA ve kopolimerler için yüksek pH'larda bakır hidroksit çökmeksizin kompleks oluşumu pH'taki artışla artarken, PVP çözeltisine yüksek pH'larda bakır ilavesinde çökmeler gözlenmektedir. Bu da PVP ile Cu(II) arasında komplekse girme eğiliminin çok zayıf olduğunu göstermektedir.

Kompleksin yapısı n_{AA}/n_{Cu} molar oranına bağlıdır. $n_{AA}/n_{Cu} < 25$ olduğu durumda çözünen türde kompleks oluşumu söz konusudur. Oysa yüksek polimer ve bakır konsantrasyonlarında moleküller arası kompleksleşmelerin sonucu olarak çökmeler olmaktadır.

PAA ve BSA arasındaki etkileşme ise Cu^{2+} varlığında artmaktadır.

Bütün bu sonuçlara göre Cu^{2+} konsantrasyonu ve pH'a göre polimerin yapısındaki değişme ve kompleks oluşumu aşağıdaki şema ile özetlenebilir.



Şekil 5.1. Çeşitli katyon konsantrasyonlarında PAA molekülündeki yapısal değişiklikler.

Bakır yokken polimer zincirinin şeklini belirleyen hidrojen iyonlarıdır. Düşük pH'larda tam iyonizasyon olmadığından polimerin şekli yumak haline gelir. pH arttıkça iyonize olan grupların birbirini itmesi sonucu polimer zinciri lineer bir yapıya döner. Ortama bakır ilave edildikçe konsantrasyona ve pH'a bağlı olarak zincire bağlanan bakır miktarı artar. Ancak kritik değerinde üzerinde çökmeler gözlenir.

KAYNAKLAR

- [1] DIAMONSTEN, T., WAGNEN, B., BEYSE, I., ODENWALD, M.W. and SCHULZ, G., Journal of European Immunol. 1, 335 (1971).
- [2] PETROV, R., MUSTAFAEV, M. and NORIMOV, A., "Pysico-chemical Criteria for the Construction of Artificial Immunomodulators and Immunogens on the Basis of Polyelectrolyte Complexes", Sov. Med. Rev. D. Immunol 4, pp. 113, (1992).
- [3] MUSTAFAEV, M.I., NORIMOV, A.Sh., GONCHAROV, V.V. and ZAVGORODUY, S.G. Immunologiya (Immunology), 6:13-17, (1988).
- [4] MUSTAFAEV, M.I. and KABONOV, V.A., Vysocomoleculyorniye Soyedineniya (High Molecular Weight Compounds). 23A: 2271-2275, (1981).
- [5] MUSTAFAEV, M.I., MOSICO, V.M., SOCOLOVA, E.A. and GODZHIEV, R.I., Immunologiya (Immunology), pp.48-51, (1990).
- [6] SARAÇ, A.S., ÖZEROĞLU, C. and MUSTAFAEV, M.I., Journal of Bioactive & Compatible Polymers, April (1995).
- [7] KANENKO, M. and TSUCHIDA, E.J., Polym. Sci. Macromol. Rev., 16, 397 (1981).
- [8] STAUDINGER, H. and URECH, E., Helv. Chim. Acta, 12, 1107, (1925).
- [9] COHEN, J. and PRIEL, Z., Macromolecules, 22, 2356-2358, (1989).
- [10] NODA, N., TSUGE, T. and NAGASAWA, J., Phys. Chem., 74, 710, (1970).

- [11] IOAN, S., DUMITRIS, S., MOXIM, S. and CARPOV, A., Eur. Polym. J., 13, 109, (1977).
- [12] DOTY, P.M., WADO, A., YANG, J.T. and BLOUT, E., J. Polym. Sci., 23, 851, (1957).
- [13] LEYTE, J.C. and MANDEL, M., J. Polym. Sci. Part A, 2, 1879, (1964).
- [14] LIQUON, A.M., BORONE, G., CRESCENZI, J., QUADRIFOGLIO, F. and VITAGLIANO, J., J. Macromol. Chem., 1, 291, (1966).
- [15] ANUFRIEVA, E.V., BIRSHTIN, T.M., NEKROSOVA, T.N., PTITSYN, O.B. and SHEVELEVA, T.V., J. Polym. Sci. Part C, 16, 3519, (1968).
- [16] NEWMAN, S., KRIGBAUM, W.R., LOUGHLER, C. and FLORY, D.J., J. Polym. Sci., 14, 451, (1954).
- [17] NALLET, F., VANNINK, G., HAYTER, J., OBERTHAR R. and PILOT, C., J. Phys. Paris, 44, 87, (1983).
- [18] MARTIN, B.R., Introduction to Biophysical Chemistry, (1964).
- [19] Edited by FAIRLEY, J.L. and KILGOUR, G.L., Essential of Biological Chemistry.
- [20] Edited by HARA, M., Polyelectrolytes, (1992).
- [21] GODARD, P., WERTZ, J.L., BIEBUYCK, J.J. and MERCIER, J.P., Polymer Engineering and Science, Vol.29, No 2, Jan. (1989).
- [22] SUMITA, O., FUKUDA, A. and KUZE, E., Journal of Polymer Science, Vol.26, 1801-1815, (1978).
- [23] NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.
- [24] ENNASSEF, K., PERSIN, M. and DURAND, G., Analysis, Vol. 17, No 1 pp. 565-575, (1989).

EK FT-IR Spektrum Sonuçlarının Genel Değerlendirilmesi

Tablo A.1. PAA-Cu(II) ikili ve PAA-Cu(II)-BSA üçlü komplekslerin FT-IR spektrum sonuçları.

Bileşenler	dalga sayısı (cm ⁻¹)					
	-C=O	-CN	-C-OH	-CH	C-O-Me	-OH yada N Me
PAA	1700	--	1420	1200-1250	--	790
BSA	1650	1550	--	--	--	--
PAA-Cu	1650	--	1425	--	1150	540
PAA-BSA	1630	--	1450	--	--	--
PAA-Cu(II)-BSA	1550-1700 (geniş)	--	1450	--	1125	620

Tablo A.2. AAP-Cu(II)-BSA üçlü komplekslerin FT-IR spektrum sonuçları.

Bileşenler	dalga sayısı (cm ⁻¹)				
	-C=O	-CO	-C-O-Me	N-Me yada OH	-NH
BSA	1650	--	--	--	--
KOP25	1640	1300	--	790	660
KOP25-Cu(II)-BSA	1550-1650 (geniş)	1300	1125	625	--
KOP75	1650	1250 (geniş)	--	--	670
KOP75-Cu(II)-BSA	1700	1350	1125	--	--
KOP50	1700	1250	1250 (geniş)	--	650
KOP50-Cu(II)-BSA	1630	1350	1125	620	--

ÖZGEÇMİŞ

Özlem Yavuz, 1969 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokul öğrenimini Kanarya Ticaret Odası, ortaokul Yeşilyurt Muhsin Adil Binal, lise öğrenimini ise Yeşilköy 50. Yıl Lisesi'nde tamamladı. 1988 yılında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1993 Şubat döneminde mezun oldu. 1993-1994 öğretim yılında aynı bölümde yüksek lisansa başladı.

1994 Ocak ayında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmasını sürdürmektedir.