

*66824*

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNEN METİLENBİSAKRİLAMİD PİPERAZİN KOPOLİMERİNİN  
METAL VARLIĞINDA PROTEİN İLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kamyager Hayal ASLAN

Tezin Enstitüye Veriliş Tarihi : 20 Ocak 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Şubat 1997

Tezin Danışmanı : Y.Doç.Dr. A. Bahattin SOYDAN

Diğer Juri Üyeleri : Prof.Dr. M.I. MUSTAFAEV

Prof.Dr. A.Sezai SARAÇ



## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans ve lisans dönemlerinde beni her konuda destekleyen ve yönlendiren, laboratuvar çalışmamızın her aşamasında yardımcılarını esirgemeyen başta Sayın Yrd. Doç. Dr. A. Bahattin SOYDAN'a, bilgi ve tecrübelerini aktararak tezin yönlendirilmesini sağlayan Sayın Prof.Dr. Muhammed I. MUSTAFAEV'e teşekkür ederim.

Ayrıca birlikte çalıştığım sevgili dostum Sema BAYRAKTAR'a ve benden hem maddi, hem de manevi desteğini esirgemeyen ağabeyim Zeki ASLAN'a teşekkür ederim.

İstanbul, Şubat 1997

Hayal ASLAN

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ .....	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM .....	3
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....	3
2.2. Polimerizasyon Türleri .....	3
2.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu .....	3
2.2.2. Katılma Polimerizasyonu .....	4
2.2.2.1. Radikalik Polimerizasyon .....	6
2.2.2.2. Anyonik Polimerizasyonlar .....	9
2.2.2.3. Katyonik Polimerizasyonlar .....	9
2.2.2.4. Stereospesifik Polimerizasyonlar .....	10
2.3. Polimer Terimleri .....	10
2.4. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılım .....	12
2.5. Polimerlerin Kristallenmesi .....	12
2.6. Polimerlerin Çözünürlüğü .....	12
2.7. Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi ve Polimerlerin Molekül Ağırlığı .....	13
2.8. Kopolimerizasyon .....	14
2.8.1. Kopolimerizasyon Denklemi .....	15
2.8.2. Monomer Reaktiflik Oranları ve Kopolimerizasyon Çeşitleri .....	16
2.9. Aminler .....	18
2.9.1. Yapısı ve Bağları .....	20
2.9.2. Dipol Momentleri .....	21
2.9.3. Aminlerin Tanınma Reaksiyonları .....	21
2.9.4. Fiziksel Özellikleri .....	24
2.9.5. Aminlerin Bazikliği .....	24
2.10. Amidler .....	27
2.11. Proteinler .....	32
2.11.1. Asit-Baz Özellikleri .....	37
2.11.2. Proteinlerin Fonksiyonları .....	38
2.11.3. Proteinlerin Sınıflandırılması .....	39
2.11.4. Proteinlerin Yapısı .....	40
2.11.5. Protein Hidrolizi ve Denatürasyonu .....	42
2.11.6. İmmunoglobulinler .....	44

2.12. Peptidlerin Metal Kompleksleri.....	46
2.13. Biyolojik Sistemlerde Bakır.....	49
2.14. Biyolojik Sistemlerde Demir .....	51
2.15. Polielektrolitler.....	51
2.16. Metal İlavesi ile İnterpolimer Kompleksin Eldesi.....	55
<b>BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>57</b>
3.1. Kullanılan Maddeler .....	57
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	58
3.3. Kullanılan Maddelerin Özellikleri .....	58
<b>BÖLÜM 4. DENEYSEL YÖNTEMLER .....</b>	<b>63</b>
4.1. Piperazin ve N,N'-Metilenbisakrilamid Kopolimerinin Eldesi.....	63
4.1.1. Polimerin Viskozitesinin Ölçümü .....	63
4.2. Alkil Aminlerin Polimerizasyona Katılması .....	64
4.2.1. Setil Amin Eklenmesi .....	64
4.2.2. Oktıl Amin Eklenmesi .....	70
4.3. Polimer Özelliklerinin Belirlenmesi .....	71
4.3.1. Elde Edilen Ürün Miktarları .....	71
4.3.2. Polimerlerin Çözünürlükleri .....	71
4.3.3. Viskozimetrik Ölçümler .....	72
4.3.4. Polimerin FTIR Çekimleri .....	72
4.4. Polimer-Cu <sup>2+</sup> Etkileşiminin İncelenmesi .....	78
4.4.1. UV Ölçümleri .....	78
4.4.2. FTIR Ölçümleri .....	78
4.5. Polimer-Fe <sup>2+</sup> Etkileşiminin İncelenmesi .....	86
4.5.1. UV Ölçümleri .....	86
4.5.2. FTIR Ölçümleri .....	86
4.6. Polimerlerin Hidrolizi .....	94
4.6.1. MBA-PP Kopolimerinin Hidrolizi .....	94
4.6.2. MBA-PP-OA Kopolimerinin Hidrolizi .....	94
<b>BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve YORUMLAR.....</b>	<b>96</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>102</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>105</b>

## ÖZET

Bu çalışmada, N,N'-metilenbisakrilamid ile piperazinin oluşturduğu kopolimere üçüncü farklı alkilaminler eklenip, elde edilen polimerlerin çeşitli özelliklerini incelemiştir. Kopolimerdeki MBA miktarı sabit bırakılmış; %50, piperazin miktarı azaltılmış (%40), yerine setil amin ve oktil amin (%10) katılarak değişimler araştırılmıştır.

Alkilamin katılarak elde edilen kopolimerlerin suda çözünürlükleri incelendiğinde, oktilaminle oluşturulan kopolimerin suda çözündüğü, setil aminin hidrofob yapısı dolayısıyla kopolimerin suda çözünmediği görüldü. Ayrıca suda çözünen oktilamin kopolimerinin çeşitli konsantrasyonlardaki NaOH ile hidroliz şartları tespit edildi.

Elde edilen polimerlerin özellikleri viskozimetrik IR ve UV ölçümleriyle belirlendi. Bu polimerlerin  $Cu^{2+}$  ve  $Fe^{2+}$  ile oluşturdukları kompleksler, absorbans ve pH ölçümleriyle incelendi.

## SUMMARY

### THE INVESTIGATION OF INTERACTION OF WATER SOLUBLE MBA+PP COPOLYMER WITH PROTEINS IN THE PRESENCE OF THE METALS

Polymer that are dissolved in water have been studied in theoretical polymer chemistry and in practical application areas. This is so important for the polymers, which have been used as physiological active substances in immunology. Therefore, studies in this area have been continuing to have more information about the polymeric structures by using physico-chemical methods.

The synthetic polymers that contain nitrogen atoms in its structure have been used in medicine and biological sciences. As an example, effects of synthetic polymer are; the adjuvant effect (Secondary Chemical substances that enter to the organism to increase the immunity of organism with antigens), dissolving of sediments that prevent circulation of blood, antimicrobial effect, drug delivery system etc.

There must be two different structures of polymers in order to use them in the medium of organism

1) Polymer must be resistant to enzymatic degradation to stay for a long time in the organism. For this reason, polymers must be combined with C-C sigma bonds

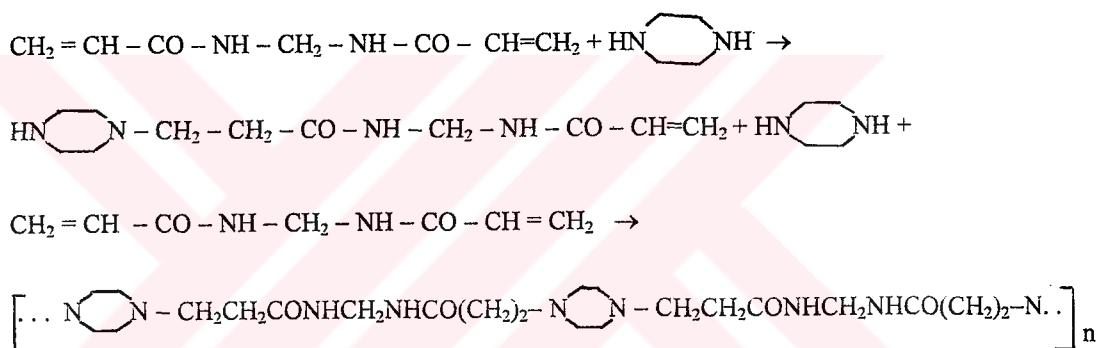
2) Polymers must have easily biodegradable bonds (C-N, C-S, C-O, C-P) to stay in an organism for a short time.

The main aim in this study is to synthesize polymers that are biodegradable in the organism. On the other hand the new kind of physiological active polymers that contain C-N bonds in its structure will be synthesized and physico-chemical properties will be investigated.

The importance of the copolymer with two components MBA-PP as a biologically active synthetic one is increasing rapidly, because of having C-N bonds and being of biodegradable in the medium of organism. However, there is no functional groups in the structure of the species so the molecule itself cannot give reactions with the proteins. It seems unreactive toward the proteins.

To solve this problem, Copolymers with three components that consist of MBA, PP and primary alkyl amines (number of C>8, more hydrophobic character) are synthesized and their structures are investigated in IR, UV and viscozimetric measurements. And also the copolymers with two components (MBA-PP) may form complexes with several transition metal ions which have a mediator role between copolymer and protein to solve the reactivity problem.

Piperazine-methylenebisacrylamide copolymer was obtained by using equal mole of each monomer. 2.1325 g N,N'-methylenebisacrylamide and 1.19 g piperazine were mixed with 7 m water. Polymerization was carried out under nitrogen and air atmosphere at 50°C. Properties at this copolymer have been investigated by using viscozimetric and IR measurement. The resulting polymer is water soluble. Polymerization occurs by migration of active H atoms of piperazine to the double bond of methylenebisacrylamide. The bond is broken down and monomers are bound to each other.

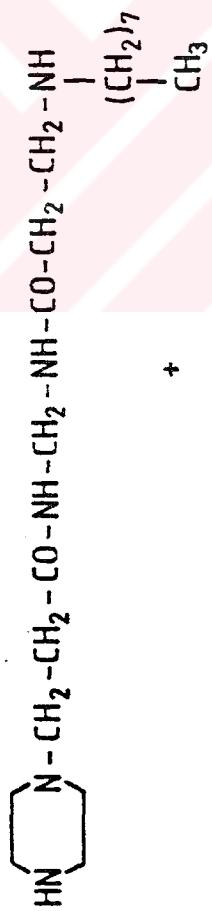
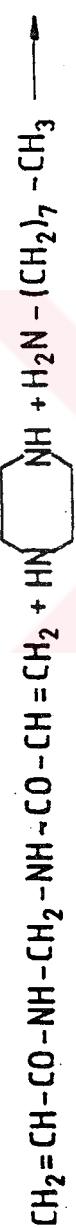


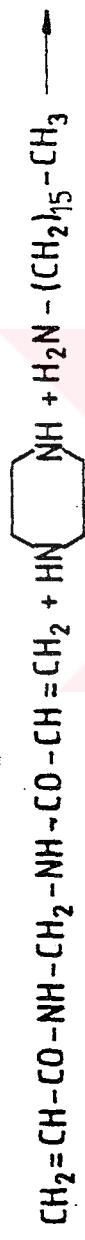
Addition of amine groups to above system that contain active hydrogen atom causes reaction between amine hydrogen with double bond of methylenebisacrylamide at the same time with piperazine. Thus, piperazine and other amine reacts with methylenebisacrylamide by means of competitive reaction.

On the basis of this knowledge, two kinds of primary alkyl amines (octyl and cetyl) are introduced to the mixture of methylenebisacrylamide and piperazine. Selection of these amines is based on their higher number of atoms. So the amines that contain different C atoms have different hydrophobic effect.

The monomer ratio of MBA/PP is 1/1 at this polymerization reaction. When octylamine and cetylamine were introduced into polymerization, mole ratio of MBA is kept constant at 50%, piperazine is at 40% and alkylamine is 10%.

Polymerization that occur by adding octylamine and cetylamine was done at the same conditions. Polymerization reaction could be represented schematically as follows.





FT-IR results of obtained copolymers and their monomers were taken. IR spectrum of different copolymer are similar to each other (at N<sub>2</sub> and air atmosphere). Polymerization of alkyl amines was carried out by using either water+alcohol mixture or water. When viscozimetric results of different copolymers are comprehended we cannot find differences between copolymers. IR spectrum of polymers and  $\eta_{sp}/C$  values for different copolymers were very near to each other. The copolymer of cetylamine is not water soluble, because of higher hydrophobic character of cetylamine, so only IR result were obtained for water insoluble polymers.

Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> were introduced into polymer solution. Our polymer contains hetero N and O atoms which have lone pairs of electrons on their valence shells. These lone pairs are used to form coordination bonds between Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup>. Because of this type of bond formation, polymer-Cu<sup>2+</sup> complex was formed and precipitated with time. Fe<sup>2+</sup> polymer complexes have the same results as in the Cu<sup>2+</sup>-polymer complexes.

The conditions of our laboratories were not available to complete the experiments with proteins. But it will be studied soon by improving the conditions.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Suda çözünen polimerler son zamanlarda gerek teorik polimer kimya sahasında, gerekse pratik uygulama olarak geniş çalışma alanı bulmuştur. Özellikle, bu tip polimerlerin, fizyolojik aktif maddeler olarak kullanılmasının düşünülmesi, immonolojik açıdan büyük bir kazanç görülmektedir. Bu amaçla fizikokimyasal yöntemler aracılığıyla bu polimerlerin yapısı hakkında geniş bilgi elde edebilmek için çalışmalar sürdürmektedir.

Yapısında azot olan bu tip sentetik polimerler ise adjuvant etkisi (organizmanın bağışıklığını artırmak için antijenlerle birlikte organizmaya girebilen yardımcı kimyasal maddeler) göstermesi dolayısıyla tip ve biyolojinin ilgisini çekmektedir.

Bir polimerin organizma şartlarında amaca uygun olarak kullanılabilmesi için iki farklı yapıda olması gereklidir. 1) Polimerin uzun süre organizmada kalabilmesi için, enzimatik parçalanmaya karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Bunu sağlamak için polimerin C-C sigma bağlarıyla oluşmuş olması gereklidir. 2) Polimerin organizmada kısa süre kalabilmesi için yapısında biyolojik parçalanabilir bağların (C-N, C-S, C-P, C-O) bulunması gereklidir.

Bu çalışmada ikinci amaç doğrultusuna uygun bir polimer elde edebilmek için N,N'-metilenbisakrilamid, piperazin ve primer, yüksek karbonlu (hidrofob karakterli) aminlerin iştirakiyle üç komponentli polimer sentezlenmiş ve çeşitli fizikokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

Metilenbisakrilamid, piperazin kopolimeri yapısında C-N bağları olduğundan organizma şartlarında kolaylıkla hidroliz olmakta, bu kolay biyodegradable özelliği nedeniyle biyolojik aktif sentetik polimer olarak önem taşımaktadır.

Ancak yapısında aktif fonksiyonel gruplar olmadığından proteinlerle reaksiyona girmeden dolayı kullanımda bir takım zorluklar ortaya çıkmaktadır. Bu problemin ortadan kaldırılması için kopolimerin çeşitli metal iyonları ile oluşturduğu kompleksler incelenmiştir. Polimerin bakır ve demir iyonları ile oluşturduğu komplekslerin proteinlerle etkileşmesi yoluyla üçüncü kopolimer-metal-protein yapıları da bu konuda önem kazanmaktadır. Bu tip komplekslere ise gelecekte yüksek immunolojik aktiviteye sahip yeni tipli kimyasal bileşim gibi bakılabilir.



## **BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM**

### **2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler**

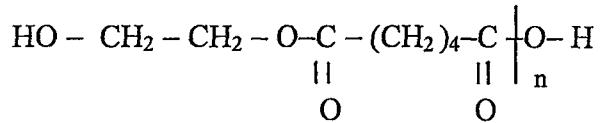
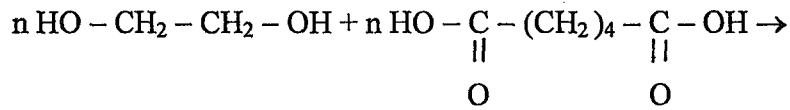
Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [1].

### **2.2. Polimerizasyon Türleri**

Sentetik polimerik maddeler Carothers'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre iki tür polimerizasyon reaksiyonu verirler: Kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu.

#### **2.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonlara, basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda; iki veya daha fazla fonksiyonel grupları olan moleküller, kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülli oluşturulur. Reaksiyon sırasında çok kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Örnek olarak, polyesterlerin, poliamidlerin, poliüretanların, polikarbonatların polimerleşme reaksiyonları gösterilebilir [2].



Bir polyesterleşme reaksiyonu

### 2.2.2. Katılma Polimerizasyonları

Zincir reaksiyonları ile monomerlerin, doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir  $e^-$ ’nu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur.

#### Polimerizasyonun Genel Özellikleri

Bir zincir polimerizasyonu 3 aşamadan oluşur [3]:

1. Monomer üzerinde, başlangıç reaksiyonu aktif bir uç oluşturur.
2. Aktifleşmiş monomerden başlayarak, yeni monomerlerin ilavesi ve büyümeye prosesinin her aşamasında aktif noktanın rejenerasyonuyla zincir adım adım büyür.
3. Bir sonuç reaksiyonuyla aktif uç yoktur. Bu durumda, makromolekül tamamen oluşturulmuştur.

Bir zincir reaksiyonu, kullanılan başlatıcıların tipine göre, radikalik, anyonik, katyonik veya stereospesifik olabilir. Ayrıca reaksiyon çözeltilerde gerçekleşebildiği gibi, yoğun, süspansiyon ve emülsiyon halinde de olabilir. Prosesin iyi kontrol edilebilmesi için uygun sıcaklığı seçmek gereklidir.

**a) Yiğin Polimerizasyonu :** İstenilen sıcaklık ve basınçta çok saf polimerlerin eldesinde kullanılan yöntemdir. Sıvı monomere çok az başlatıcı eklenmesiyle başlatılır. Prosesin sonunda ayrıca bir saflaştırma ve ayırma işlemine gerek yoktur. Ekonomik bir prosesdir, ancak aktivasyon enerjisi yüksek ve oldukça ekzotermik olduğundan reaksiyon hızının kontrolü zordur. Kesikli ve sürekli olmak üzere iki çeşittir.

**b) Süspansiyon Polimerizasyonu :** İnci veya tane polimerizasyonu da denir. Monomer, uygun bir dağıtıcı ortamda süspansiyon hale getirilir. Dağıtıcı ortam olarak su kullanılır. Başlatıcı suda dağılmış halde bulunan monomer damlacıklarının içerisinde çözünmüştür. Ortam sürekli karıştırılarak ve stabilizatörler (Yüzey Aktif Maddeler) ilave edilerek süspansiyonun kararlı olması sağlanır. Polimer taneciklerinin boyutları  $10 \mu$ - $12$  mm arasındadır. O halde her bir monomer taneciğinde yiğin polimerizasyonu gerçekleşir ve her tanecik diğerinden bağımsız olarak polimerleşir. Polimerizasyon hızı yiğin polimerizasyonuna göre daha fazladır. En önemli avantajı, düşük ortam viskozitesi nedeni ile çok rahat karıştırma ve ısı transferi sağlamasıdır. Dağıtıcı ortam olarak suyun kullanılması patlamalara engel olur. Oluşan ürün için ayırma ve saflaştırma gerekmektedir. Kullanılan stabilizatörlerin ürünü kirletmesi en büyük dezavantajıdır.

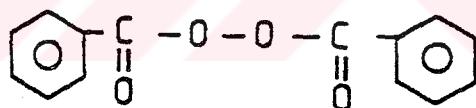
**c) Emülsiyon Polimerizasyonu :** Monomer sulu emülsiyon içindedir ve polimerizasyon misellerde gerçekleşir. Tanecik boyutu  $0.05$ - $5 \mu$  arasındadır. Elde edilen ürün direkt kullanılır. Polimerizasyon sıcaklığı diğerlerine göre daha düşüktür ve reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilir. Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre viskozitesi daha düşük olduğundan karıştırma ve ürün transferi daha kolaydır. Polimerizasyon sırasında birçok katkı maddesi kullanılır.

**d) Çözelti Polimerizasyonu :** Bu tür polimerizasyonlar yiğin proseste ortaya çıkan, sıcaklık kontrollerindeki zorluğu ortadan kaldırmak için getirilmiş bir yaklaşımındır. Polimerizasyon bir çözücü veya seyrelticili içerisinde yürütülür. Hatta bazı durumlarda monomerlerin kendisi de bir çözücü gibi davranışır veya seyrelticili olarak sıcaklık kontrolüne yardımcı olur. Reaksiyon, katı, sıvı, gaz fazlarının

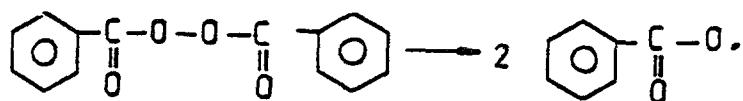
bulunduğu homojen veya heterojen ortamda yürütülür. Viskozitenin düşük olması dolayısıyla sıcaklık kontrolünün yapılması en önemli avantajıdır. Çözücüye zincir transferi nedeniyle molekül ağırlığının azalması ve polimerizasyon hızının yavaşlaması, elde edilen ürünün saf olmaması dezavantajlardır.

### 2.2.2.1. Radikalik Polimerizasyon

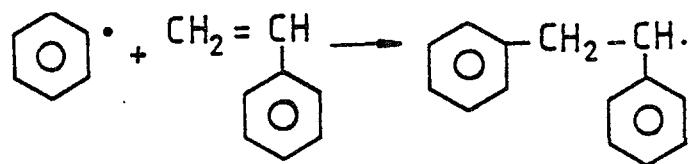
Radikalik polimerizasyon yaygın olarak kullanılır. Reaksiyon için aktif uç, bir çifteleşmemiş  $e^-$  içeren atomdur. Başlatıcı spontan olarak homolitik yarılan bir organik materyaldir. Bu yol, monomere atak edebilecek radikalleri üretebilir ve proses başlar. Başlatıcı olarak peroksitler ( $R'-O-O-R''$ ), hidroperoksitler ( $R-O-OH$ ); örneğin hidrojen peroksit  $H_2O_2$ , alifatik azoikler ( $R'-N\equiv R''$ ) kullanılabilir. Her başlatıcı için, uygun bir hızlı homolitik dekompozisyonun olduğu genelde dar sıcaklık aralığı (yaklaşık 10 derece) vardır. En yaygın başlatıcılardan biri benzoik anhidridtir.



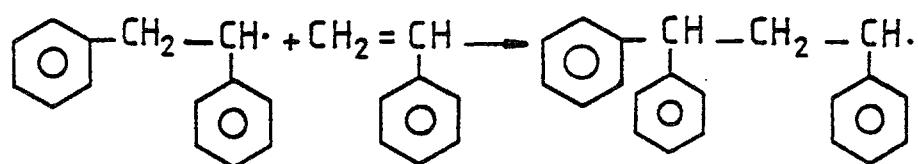
Örneğin, bu başlatıcı polistiren hazırlanışı için kullanılır.  $70^\circ C$  civarında benzoil peroksit radikallere parçalanır.



radikalî monomer ile reaksiyon verir.



Bu yöntemle oluşturulan molekül diğer bir monomer ile reaksiyon verir.



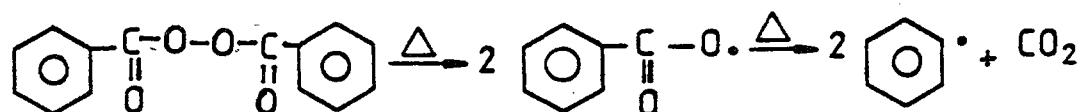
Genel reaksiyon şöyle yazılabilir :



$\text{R}\cdot$  primer radikali, M de monomeri gösterir.

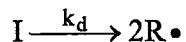
### Radikalik Polimerizasyon Mekanizması

#### Serbest Radikaller

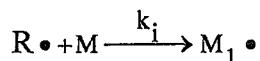


**Reaksiyon Mekanizması :** Vinil radikal polimerizasyonu, bir zincir reaksiyonu olup; başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden yürürlü.

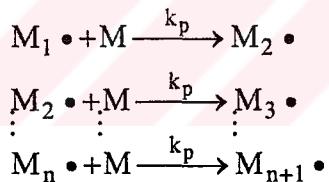
**a) Başlama :** Başlatıcının parçalanması ile elde edilen radikaller monomer ile tepkimeye girerek aktif merkezleri oluşturur. Başlatıcıyı I, bozunma hız sabitini  $k_d$ , serbest radikali  $R\cdot$  ile gösterirsek:



Radikale ilk monomerin katılımıyla



**b) Çoğalma :** Başlama basamağında meydana gelen zincir radikalı monomer moleküllerinin katılımıyla büyür.



**c) Sonlanma :** Sonlanma basamağı iki türlü olabilir:

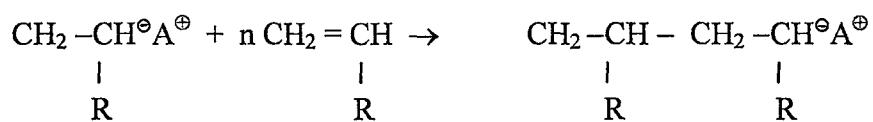
Birleşme ile sonlanma; iki radikalın birbirine bağlanması ile:



Orantısız sonlanmada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.

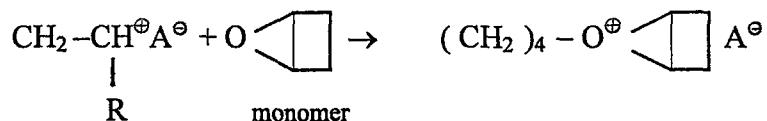
### 2.2.2.2. Anyonik Polimerizasyonlar

Anyonik polimerizasyonlar 1955'den beri, M.Swarc tarafından endüstri ve bilimdeki öneminden dolayı geliştirilmiştir. Aktif uç bir karbon-metal bağı (bazen bir oksijen-metal veya bir sülfür-metal bağı)dır. Bu bağ güçlü polarize olur. ( $C^\ominus - Me^\oplus$ ), fakat organik ortamda zayıf iyonize olur. Genel reaksiyon şöyle ifade edilebilir:



### 2.2.2.3. Katyonik Polimerizasyonlar

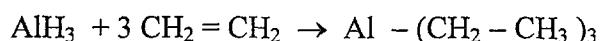
Katyonik polimerizasyonlar, 12. y.y.'ın başı, hatta daha öncesinden beri bilinmektedir. Buna karşın bu tip reaksiyon için önerilen mekanizmalar yavaş yavaş geliştirilmiştir. Karbon-metal bağı aktif ve çok polar bir bağdır:  $C^\oplus - A^\ominus$  ( $A^\ominus$  bir anyondur). Bu anyon genelde kompleks bir yapıya sahiptir  $[(SbF_6)^\ominus]$ . Bu yapı iyonun stabilitesini sağlamak amacıyla oldukça simetrik olmak zorundadır ( $SbF_6$ 'da, florlar, Sb etrafında bir oktaedron oluşturur). Bu yüzden başlıticılar asitler veya  $(SbF_6)^\ominus$  veya  $BF_4^\ominus$  iyonları veren  $SbF_5$ ,  $BF_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  gibi maddelerdir. Reaksiyon sırasında, zincirin aktif ucu anyonik sentezlerde olduğu gibi monomerlerle birleşmek ve zincir ucunda aktif noktayı yeniden oluşturmak amacıyla monomerlerle reaksiyon verir. Katyonik reaktiflik, anyonik reaktiflikten daha güçlündür. İzobutene,  $BF_3$  ile  $100^\circ\text{C}'de$ , 5 dakikada, yüksek moleküler kütleye polimer oluşturur. İzomerizasyon transferleri gibi sekonder reaksiyonlar oluşur ve bunlar zincir reaksiyonlarını sonlandırmaya yardım ederler:



#### 2.2.2.4. Stereospesifik Polimerizasyonlar

Ziegler tarafından 1950'de yapılan çalışmalar göstermektedir ki;

a) Aluminyum hidrür, 60-90°C'de etilen ile trietilaluminyum vermek üzere reaksiyona girer :



b) Metalik alkil katalizör ile bir polimerizasyon başlatılır. Tipik kombinasyon  $\text{TiCl}_4 + \text{Al} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_3)_3$  şeklindedir. Daha sonra bu metodla üretilen polietilene göre stereoregular, idis veya syndio olabileceğini göstermiştir. Bu önemli keşif 1963 yılında Nobel ödülünü getirmiştir.

### 2.3. Polimer Terimleri

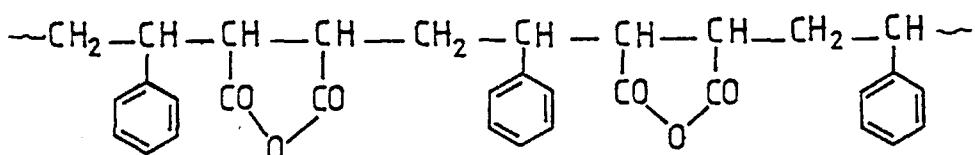
Tek bir monomerden oluşan polimere homopolimer denir. Homopolimer lineer (doğrusal) olabileceği gibi dallanabilir ya da üç boyutlu bir ağ (şebekе) yapısı gösterebilir. İki farklı monomerden oluşan polimerlere kopolimer denir.

#### Kopolimer Tipleri

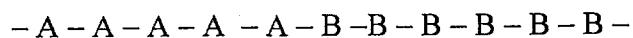
1) Ard arda alternatif kopolimer



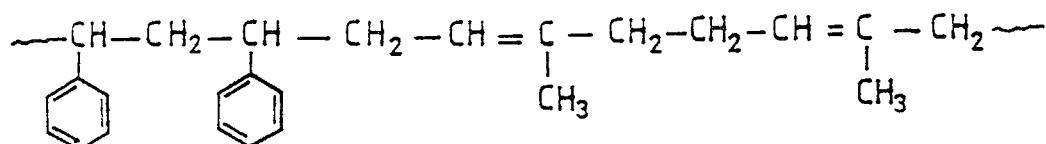
Örnek; stiren ve maleik anhidrit böyle kopolimer verir.



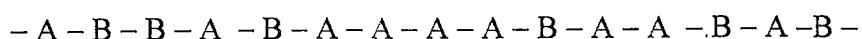
## 2) Blok kopolimer



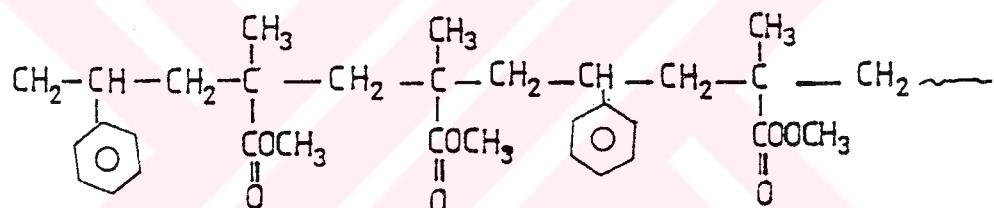
Örnek; stiren ve izopren böyle kopolimer verir.



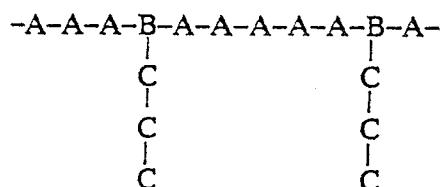
## 3) Rastgele kopolimer



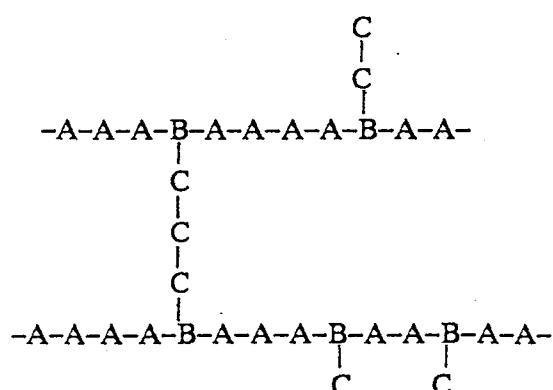
Örnek; stiren ve metil metakrilat böyle kopolimer verir.



## 4) Graft kopolimer



## 5) Çapraz bağlı kopolimer



## 2.4. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılımı

Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özelliklerini, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmasına dayanır. Polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar.

$$\text{- Molekül ağırlığı sayı ortalaması } (M_n) = \sum X_x M_x$$

$X$ =Mol kesri,  $M$ =Polimerin ağırlığı

$$\text{- Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması } (M_w) = \sum W_x M_x$$

$W$ =Ağırlık kesri,  $M$ =Polimerin ağırlığı

$$\text{- Molekül ağırlığı viskozite ortalaması } (M_v) = \left[ \sum W_x M_x^a \right]^{1/a}$$

$a=0.5-0.9$

$$M_w > M_v > M_n$$

## 2.5. Polimerlerin Kristallenmesi

Bazı polimerler kristallenebilir, bazıları ise amorfür. Polimerlerin çoğu, bir kristal katı düzenindeki katı ile, viskozitesi çok yüksek sıvı halinin amorf karışımından oluşur. Polimer kristalinde yerel yapı oldukça basittir. Gerilmiş zigzag ya da sarmal düzendeki paralel polimer zincirleri düzgün bir yapıda biraraya gelirler. Bu yerel yapıyı “kristal birim hücresi” simgeler. Polimer ana zincirine bağlı sübstansiyonlar  $-C-C-$  bağı dolaylarındaki dönmemeyi engelleyerek zinciri sertleştirirler.

## 2.6. Polimerlerin Çözünürlüğü

Bir polimerik maddenin çözünmesi iki aşamada gerçekleştirilen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki etkileşimler kuvvetli ise, ikinci aşamada polimer çözücü içinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözünebilir.

## 2.7. Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi ve Polimerlerin Molekül Ağırlığı

**Viskozimetrik Yöntemler İle Tayin :** Viskozite; sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Viskozite yöntemi molekül ağırlığı tayininde endüstride de kullanılan en basit yöntemdir.

Bir sıvinin viskozitesi; molekülün büyüklüğüne, şekline, sıvinin yapısına ve sıcaklığına bağlıdır. Mutlak viskozite ölçümü zor olduğundan polimerlerin molekül ağırlığı belirlenirken relative viskozite saptanır. Relative viskozite; bir sıvinin mutlak viskozitesinin örnek bir başka sıvinin aynı sıcaklıktaki mutlak viskozitesine oranıdır. Polimerler; uygun bir çözücüde çözüldüğünde çözücünün viskozitesi artar. Çözücü ve polimer moleküllerinin akış süreleri oranı viskozitelerinin oranına eşittir. Relative viskozite tanımından;

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$\eta$  = Çözeltinin viskozitesi;  $\eta_0$  = Çözücünün viskozitesi

Çözelti hacmi ve kapiler yarıçapı sabit kabul edildiğinde relative viskozite akış süresi ile orantılıdır.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

$t$  = Çözeltinin akış süresi,  $t_0$  = Çözücünün akış süresi

$$\text{Spesifik viskozite } \eta_{sp} = \eta_{r-1} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

Spesifik viskozitenin konsantrasyona oranı  $\eta_{sp}/C$  indirgenmiş (reduced) viskozite denir. İndirgenmiş viskozite ile intrinsik viskozite arasındaki bağıntılardan en tanınmışı Huggins eşitliğidir.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [n] + k'[\eta]^2 C$$

Burada  $k'$ ; Huggins sabiti,  $C$ ; konsantrasyon (g/dl çözelti) gösterir. İstrinsik viskozite yukarıdaki eşitlige göre;

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Bir polimerin intrinsik viskozitesi molekül ağırlığı ve moleküler boyutları ile orantılıdır. Çok seyreltik polimer çözeltilerinde bile polimer zincirlerinde etkileşme olduğundan, viskozite konsantrasyondan etkilenir. Çözelti konsantrasyonları sağlamlı çözeltiler elde etmek için  $r=1-1.5$  arasında, sıcaklık  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  hassalıkta olmalıdır.

İndirgenmiş viskozitenin  $C$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde, kayım intrinsik viskoziteyi verir. İstrinsik viskozite değeri Mark Haukins denkleminde yerine konursa, molekül ağırlığı bulunur.

$$(\eta) = KxM_n^a \quad (\text{Mark Haukins denklemi})$$

$M_n$  = Viskozite yöntemiyle saptanan molekül ağırlığı

$K, a$  = Polimere, sıcaklığa ve çözücüye bağlı sabitler.

## 2.8. Kopolimerizasyon

İki yada daha çok monomer birimlerinin bir yüksek polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayılarının birbirlerine göre hep aynı oranda olması zorunlu değildir. Ancak, kopolimerlerin iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmadığını ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimlerinin kimyasal bağlarla bağlandıklarını belirtmek gerekir.

Basamak polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilen polimerlerin çoğu, iki farklı monomer kullanılmalıdır. Kondenzasyonla elde edilen polimer, zincir boyunca iki farklı yapı gösterecektir. Zincir reaksiyonları ile elde edilen polimerlerde ise sadece bir monomerin reaksiyona girmesi ile polimer elde edilmektedir. Zincir polimerizasyonları iki monomerin karışımı ile yapılrsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar ve bir kopolimer elde edilir.

Kopolimerizasyon teknolojik bakımından da büyük önem taşır. Polimer kimyası, bu işlemden yararlanarak, istenilen özellikteki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü; kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerin yapılması olanağını getirmektedir.

### 2.8.1. Kopolimerizasyon Denklemi

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin kimyasal reaktifliği (bu zincir bir serbest radikal, bir karbonyum iyonu ya da karboniyon olabilir) sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin kopolimerizasyonunu ele alalım. Reaksiyon süresince büyümekte olan iki tür radikal bulunacaktır. Bunlardan birinin son birimi  $M_1$  öbürünün ise  $M_2$  olur. Bu zincir radikallerini  $M_1^*$  ve  $M_2^*$  ile gösterebiliriz. Bu radikallere yeni monomer moleküllerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul edersek, dört türlü çoğalma reaksiyonu olabileceğini görürüz.

Reaksiyon	Hız
$M_1^* + M_1 \rightarrow M_1^*$	$k_{11} [M_1^*][M_1]$
$M_1^* + M_2 \rightarrow M_2^*$	$k_{12} [M_1^*][M_2]$
$M_2^* + M_1 \rightarrow M_1^*$	$k_{21} [M_2^*][M_1]$
$M_2^* + M_2 \rightarrow M_2^*$	$k_{22} [M_2^*][M_2]$

$k_{11}$ ; son grubu  $M_1$  olan polimerik zincir radikalinin  $M_1$  monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hız sabitini,  $k_{12}$  ise son grubu gene  $M_1$  olan polimerik zincir radikalinin  $M_2$  monomeri ile reaksiyon vererek çoğalma hızı sabitini gösterir.

$M_1^*$  türündeki radikaller yukarıdaki dizide üçüncü reaksiyonla ve ayrıca başlama reaksiyonu ile oluşur. İkinci reaksiyonla ve radikal sonlanma reaksiyonu ile yok olur. Kararlı halde bu tür radikallerin meydana gelme ve yok olma hızları eşit olacaktır. Kararlı hal koşulu;

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \text{ dir.}$$

$M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin harcanma hızları;

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

bağıntısı elde edilir.

$$r_{11} = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{ve} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} \text{ dir.}$$

$r_1$  ve  $r_2$  parametreleri monomer reaktiflik oranlarını gösterir.  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$  denklüğine kopolimerizasyon denklemi veya kopolimer bileşimi denklemi denir.

### 2.8.2. Monomer Reaktiflik Oranları ve Kopolimerizasyon Çeşitleri

Monomer reaktiflik oranlarını tanımlayan  $r_1$  ve  $r_2$  parametreleri; verilen bir radikalın kendi monomerini katma hız sabitinin öbür monomeri katma hız sabitine

oranını gösterir. Bu nedenle  $r_1 > 1$  verilen  $M_1^*$  radikalinin  $M_1$  monomerini katmayı yeğlediğini,  $r_1 < 1$  ise  $M_2$  monomerini katmak istedigini gösterir.

Yukarıda verilen kopolimerizasyon denklemelerinde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığında, kopolimerin bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı kalmaz. Birçok hallerde, reaktiflik oranlarının sistemde bulunan önleyici, zincir transfereksi gibi maddelerden yada çözücüden etkilenmediği bulunmuştur.

**a) İdeal Kopolimerizasyon :** Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan  $M_1^*$  ve  $M_2^*$  radikal türlerinin iki monomerdenden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimer elde edilir. Bu durumun gerçekleşmesi için;

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad r_1 = \frac{1}{r_2} \quad r_1 r_2 = 1 \text{ olmalıdır.}$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir katkısı olmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktifliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar.

**b) Seçenekli Kopolimerizasyon :** Bu kopolimerizasyon sisteminde; büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister.  $r_1=r_2=0$  ( $r_{1,2}=0$ ) yazılabilir. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirine girmesi, başlangıç bileşimine bağlı değildir. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Kopolimerizasyon denklemi

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

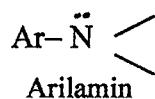
Monomer karışımlarının çoğu ideal ve seçenekli kopolimerizasyon arasında değişen bir davranış gösterirler. Bir başka deyişle reaktiflik parametreleri arasındaki bağıntı  $0 < r_1 r_2 < 1$  olur.  $r_1 r_2$  çarpımı birden sıfıra doğru küçüldükçe seçenekli kopolimer oluşturma eğilimi artar.

Monomerlerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra oluşan kopolimerde reaktifliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.

**c) Blok Kopolimerizasyon :**  $r_1$  ve  $r_2$  reaktiflik parametrelerinin her ikisi de birden büyükse ( $r_1 r_2 > 1$ ) bir blok kopolimer oluşması eğilimi beklenir. Kopolimer zincirinde her bir monomerden oluşan parçalar birbirine bağlanır. Blok kopolimer verme eğilimi sınırlı sayıdaki kopolimerizasyon sistemlerinde gözlenmiş olup, koordinasyon katalizörleri ile başlatılan reaksiyonlarla elde edilmiştir.  $r_1$  ve  $r_2$ 'nin her ikisi de birden çok büyük değerler alırlarsa, her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.

## 2.9. Aminler

Azot içeren bileşikler yaşamsal fonksiyonları olan bileşiklerdir ve atmosferik azottan elde edilir. Azot fiksleştirme diye bilinen bir proses ile atmosferik azot amonyağa indirgenir, sonra organik azot bileşikleri ile amonyak türevlerine dönüştürülür. Bu bölüm aminlerin kimyasını tanımlar. Aminler; alkilamin ve arilamin olarak sınıflandırılır. Alkil aminler  $sp^3$  hibriti yapan C'a bağlı azot, arilaminler ve benzen veya benzene benzer halkanın  $sp^2$  hibriti yapan karbonuna bağlı azot içerir.

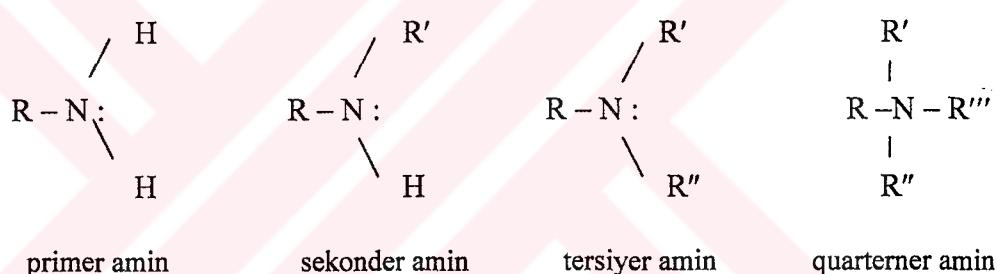


Amonyak gibi aminler zayıf bazdır. Buna karşılık, bunlar fizyolojik şartlar altında önemli miktarlarda bulunan en güçlü bazlardır. Aminler genellikle, biyolojik

asit-baz reaksiyonlarıyla ilgili maddelerdir. Genelde biyolojik nükleofilik sübstansiyonlarda nükleofil olarak davranışları.

Vitamin kelimesi 1912'de bulunmuş ve iskorpit, beriberi, pellegra, kırba gibi hastalıkları engelleyen diyette bulunduğu karar verilen maddelere "vitalaminler" denilmiştir. Birçok durumda da bu kararın doğruluğu ispatlanmış ve vitaminlerin amin oldukları doğrulanmıştır. Buna rağmen birçok durumda da bunların, amin olmadıkları düşünülmüştür [4].

**Aminlerin Sınıflandırılması :** Aminler; azot atomlarına sübstansiyon derecesine göre sınıflandırılırlar. Amin; azota bağlı bir karbon atomu içeriyorsa primer amin, iki karbon atomu içeriyorsa sekonder amin, üç karbon atomu içeriyorsa tersiyer amindir. Dört karbon atomu içeriyorsa quarterner amindir.



R (alkil) grupları aynı olabildiği gibi farklı da olabilir.

1) Azota bağlı gruplar; alkil veya aril gruplarının bileşimi olabilir. Aminler prensipte iki şekilde isimlendirilir. Aminler; alkil aminler olarak isimlendirildiğinde, amin eki azot içeren alkil grubuna eklenir. Aminler; alkanamin olarak isimlendirildiğinde, alkil grup bir alkan olarak isimlendirilir.

2) Arilaminler ayrıca arenaminler olarak isimlendirilebilir. Böylece benzenamin alternatif hale gelir, fakat anilin için nadir kullanılır. İki amin grubu içeren bileşikler alkan diamin kelimesinin eklenmesiyle isimlendirilirler.

Örnek :  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$  1,2 propandiamin

3) Sekonder ve tersiyer aminler; primer aminlerin N sübstütye türevleri olarak isimlendirilir. Dört sübstüent içeren azot atomu pozitif yükülüdür ve amonyum iyonu olarak adlandırılır.

Örnek :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  metil amonyum klorit

4) Azot atomuna bağlı dört alkil grubu içeren amonyum tuzları quarter amonyum tuzları olarak adlandırılırlar.

Örnek :  $\text{R}_3\text{N} + \text{R}-\text{Cl} \rightarrow \text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  quarter amonyum tuzu

### 2.9.1. Yapısı ve Bağları

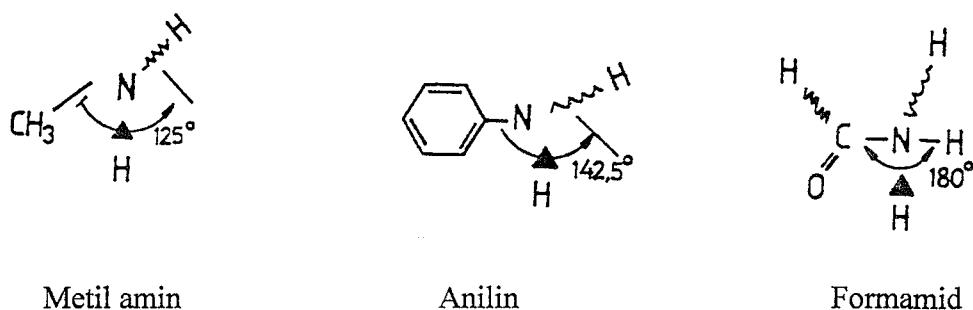
**Alkilaminler :** Alkilaminlerin yapısı referans olarak seçilen metilaminin örnek seçilmesiyle incelenebilir. Metilaminin, amonyak gibi, azota bağlı sübstüentlerinin bir promidal yapıya sahip olduğunu biliyoruz. Bu yapının H–N–H açısı  $106^\circ$ dir ve tetrahedral yapıdaki  $109.5^\circ$ den ufaktır. (C–N–H açısı  $112^\circ$  olduğunda) C–N bağ uzunluğu (147 pm), alkanlardaki tipik C–C bağ uzunluğu (153 pm) ve alkollerdeki bağ uzunluğu (143 pm) arasındadır.

Aminler promidal inversiyon ürünleri verirler.



Promidal inversyon aşırı derecede hızlıdır. Alkilaminlerde piromidal inversiyonun aktivasyon enerjisi sadece 24-42 kJ/mol (6-10 kcal/mol)'dır. Üç farklı grup içeren aminler çiralıdır. Fakat iyi enantiyomerin dönüşümleri oda sıcaklığında gerçekleşmeyecek kadar çok hızlıdır.

**Arilaminler :** Anilin; alkilaminler gibi, azot etrafında bir promidal yapıya sahiptir. Bu piromidin düzlemselliğinin bir ölçüsü, H–N–H açısının açı ortayı ve C–N bağları arasındaki açı ile açıklanabilir.



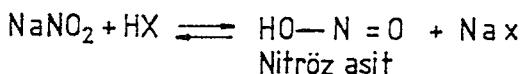
$\text{sp}^3$  hibriti yapan azot için bu açı (C–N–H bağ açısından aynı değil)  $125^\circ$ dir ve basit alkilaminlerdeki açı ölçümleri bu değere yakındır. Bağların düzlemsel yapısıyla, azottaki  $\text{sp}^2$  hibritleşmesine karşılık gelen açı amitlerdeki gibi  $180^\circ$ dir. Bu açının aminler gibi ölçülen değeri  $142.5^\circ$ dir.

### 2.9.2. Dipol Momentleri

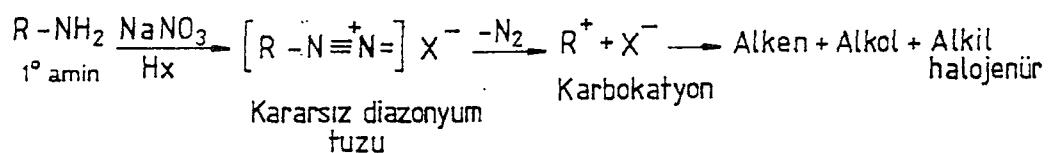
Alkil aril aminlerin dipol momentleri büyükçe benzerdir, fakat zıt yönlüdür. Azot; alkil aminlerde dipolin negatif ucu, aril aminlerde pozitif ucudur. Polarizasyon yönü; dipol moment ölçümleriyle doğrudan açıklanır, fakat sübstittenlerin etkisi denenerek sonuç çıkarılabilir. Örneğin; p-(triflormetil) anilinin dipol momenti, anilin ve triflormetil benzenin ayrı ayrı dipol momentlerine eşittir.

### 2.9.3. Aminlerin Tanınma Reaksiyonları

Aminler; primer, sekonder ve tersiyer oluşlarına göre, nitröz asitle farklı reaksiyon ürünü verir. Nitröz asit; kararsız bir bileşik olduğu için, reaksiyon ortamında anorganik asitlerin, sodyum nitrite etkisiyle oluşturulur.

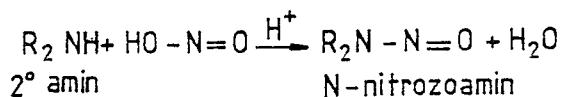


Primer aminler; nitröz asitle önce kararsız diazonyum tuzunu oluşturur. Bu tuz parçalanarak, azot gazı çıkışıyla birlikte, alkol, alkan ve alkil halojenüründen oluşan bir karışım verir.



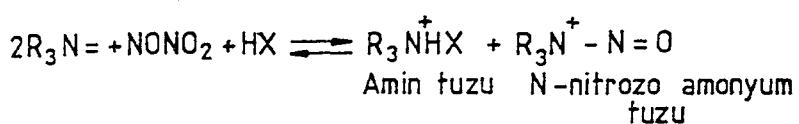
Alken + Alkol + Alkil halojenür

Sekonder aminler, nitröz asitle genellikle sarı yağımsı bir sıvı olarak oluşan N-nitrozoamin verirler.



Bu sarı yağ asitlerde çözünmez.

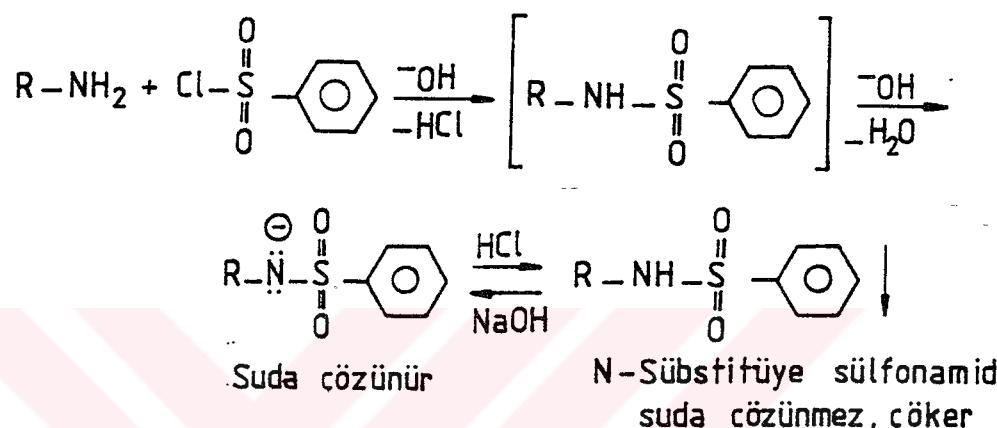
Alifatik tersiyer aminler, nitröz asitle herhangi bir reaksiyon vermezler. Fakat amin tuzu ve N-nitrozo amonyum tuzu karışımı ile denge halinde bulunur.



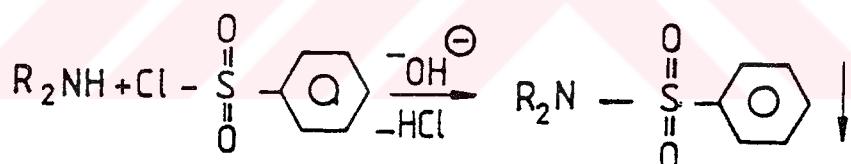
**Hinsberg Denemesi**

Primer, sekonder ve tersiyer aminleri ayırt etmeye yarayan bir denemedir. Aminlerin benzen sülfonil klorür ile verdiği reaksiyon ile ilgilidir. Önce, amin bazik ortamda p-toluen sülfonil klorür ile karıştırılır. Sonra ortam asitlendirilir.

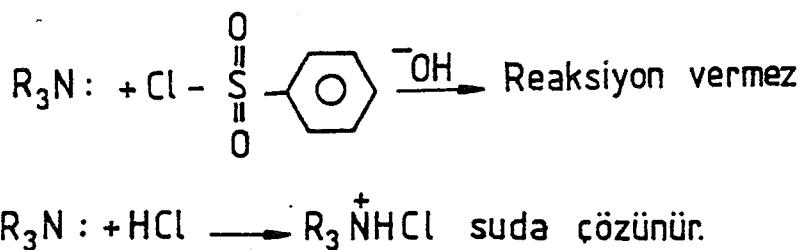
a) Primer aminler, önce suda çözünen bir tuz oluşturur. Yani herhangi bir çözelti vermezler. Asitlendirildiği zaman bir çökelek oluşur.



b) Sekonder aminler ise, bazik ortamda çökelek verirler. Bu çökelek bazdan etkilenmez, ortam asitlendirilince aynen kalır.



c) Tersiyer aminler, bazik ortamda benzen sulfonyil klorür ile reaksiyon vermezler. Daha sonraki asitlendirme aşamasında tersiyer amin, asitle tuz oluşturur ve bu tuz suda çözünür.



#### 2.9.4. Fiziksel Özellikleri

Bir maddenin polar yapısının kaynama noktası gibi fiziksel özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Alkanlardan daha çok, alkenlerden daha az polar olan aminler için bu kural doğrudur. Alkil aminlerin kaynama noktası; alkanlardan yüksek, alkollerden düşüktür.

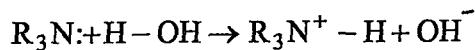
Dipol-dipol etkileşmeler, özellikle hidrojen bağları aminlerde alkanlardan daha güçlüdür. İzomerik aminler arasında, primer aminler, en yüksek, tersiyer aminler en düşük kaynama noktasına sahiptir. Çünkü primer aminler lineer moleküllerdir. İki molekülün birbirile temas yüzeyi daha geniş ve Van der Walls kuvvetleri daha etkilidir. Primer ve sekonder aminler, moleküller arasındaki hidrojen bağlarına katılırken, tersiyer aminler katılmaz.

Yedi, altı veya daha az karbon atomlu aminler suda çözünebilir. Tersiyer aminler dahil bütün aminler, su moleküllerine hidrojen bağlanmasında akseptör olarak davranabilir. En basit arilamin, anilin, oda sıcaklığında sıvıdır ve 184°C'de kaynama noktasına sahiptir. Hemen hemen bütün diğer arilaminler daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Yalnızca anilin suda çok az çözünür (3 g/100 ml).

Propan	Etilamin	Etanol
N=0D	N=1.2D	N=1.7D
KN=-42°C	KN=17°C	KN=78°C

#### 2.9.5. Aminlerin Bazılılığı

Aminlerin bazılığının ölçümüne dair 2 kıstas gözönüne tutulur. Bunlardan biri, suda proton akseptörü olarak davranan amin için bazılık sabiti  $K_b$ 'yi ifade eder.



$$k_b = \frac{[R_3NH^+]}{[R_3N]} \quad \text{ve} \quad pK_b = -\log K_b$$

Diğer ise; aminin konjuge asidi ( $R_3NH^+$ )'nın asidik ayrışma sabiti  $K_a$ 'yı ifade eder. Asit; proton verebilen, baz ise proton alan maddelerdir. Bir asit tarafından proton kaybedilmesi sonunda bir proton kabul edici potansiyel yani baz oluşur. Buna ana asidin konjuge bazı denir.

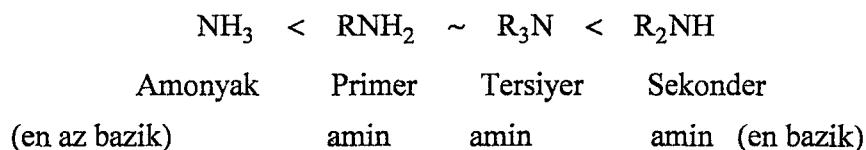
Tablo 2.1. Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin asitlik ve bazlığı.

		Bazlık		Asitlik	
Bileşik	Yapı	K <sub>b</sub>	p <sub>k<sub>b</sub></sub>	K <sub>a</sub>	p <sub>k<sub>a</sub></sub>
Amonyak	NH <sub>3</sub>	1.8x10 <sup>-5</sup>	4.7	5.5x10 <sup>-10</sup>	9.3
<b>Primer Aminler</b>					
Metilamin	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4.4x10 <sup>-4</sup>	3.4	2.3x10 <sup>-11</sup>	10.6
Etilamin	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	5.6x10 <sup>-4</sup>	3.2	1.8x10 <sup>-11</sup>	10.8
İzopropilamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	4.3x10 <sup>-4</sup>	3.4	2.3x10 <sup>-11</sup>	10.6
Terbutilamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	2.8x10 <sup>-4</sup>	3.6	3.6x10 <sup>-11</sup>	10.4
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	3.8x10 <sup>-10</sup>	9.4	2.6x10 <sup>-5</sup>	4.6
<b>Sekonder Aminler</b>					
Dimetilamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	5.1x10 <sup>-4</sup>	3.3	2.0x10 <sup>-11</sup>	10.7
Dietilamin	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	1.3x10 <sup>-4</sup>	2.9	7.7x10 <sup>-12</sup>	11:1
N-metilanilin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCH <sub>3</sub>	6.1x10 <sup>-10</sup>	9.2	1.6x10 <sup>-5</sup>	4.8
<b>Tersiyer Aminler</b>					
Trimetilamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	5.3x10 <sup>-5</sup>	4.3	1.9x10 <sup>-10</sup>	9.7
Trietilamin	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	5.6x10 <sup>-4</sup>	3.2	1.8x10 <sup>-11</sup>	10.8
N-N-Dimetil anilin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.2x10 <sup>-9</sup>	8.9	8.3x10 <sup>-6</sup>	5.1

Aminler; zayıf bazlardır fakat aminler bir sınıf olarak bütün nötral moleküller içinde en güçlü bazlardır.

- 1) Alkilamin, amonyaktan az güçlü bazlardır.
- 2) Alkilaminler, aralarında baziklik konusunda çok az farklılıklar gösterirler.
- 3) Arilaminler, amonyak ve alkilaminlerden daha zayıf bazlardır.

Bazı aminlerin bazlığının sıralanışı:



### **Aminlerin Sulu Çözeltilerdeki Bazılılığı**

Aminlerin; çeşitli grupları arasındaki bazılığının devamsızlığı, en azından iki sübstiyentin etkisinden kaynaklandığını ve zıt yönlerde etkili olduğunu düşündürür.

$\text{NH}_3$	<	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	~	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	<	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$
Amonyak		Etilamin		Trietilamin		Dietilamin
$\text{kb}=1.8 \times 10^{-5}$		$\text{kb}=5.6 \times 10^{-4}$		$\text{kb}=5.6 \times 10^{-4}$		$\text{kb}=1.3 \times 10^{-3}$
$\text{pkb}=4.7$		$\text{pkb}=3.2$		$\text{pkb}=3.2$		$\text{pkb}=2.9$

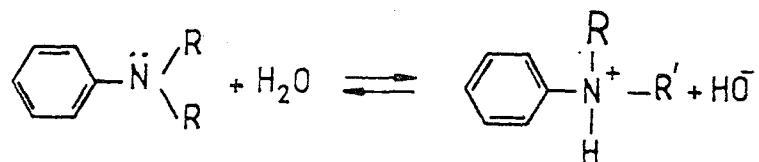
Bu alkil grubu azota serbest atomlarını vererek bir aminin bazlık kuvvetini artırabilirler. Amonyum iyonunun pozitif yükü azota bağlı H'ler yerine alkil grupları içermesiyle daha iyi dağılabilir.

### **Aminlerin Gaz Fazındaki Bazlığı**

$\text{NH}_3$	<	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	~	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	<	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
Amonyak		Etilamin		Dietilamin		Trietilamin

### Arilaminler

Arilaminler; büyükçe alkilaminlerden çok daha az baziktirler. Arilaminlerin bazlığındaki düşüş, proton üzerindeki lonepair elektronun delokalizasyonunun



Amin; halkadaki  $\pi$  sistemindeki lone pair elektronun delokalizasyonu ve azottaki elektron yoğunluğunun düşmesiyle stabilize edilir.

lone-pair elektronlar N-H bağ çiftine transfer olmuştur.

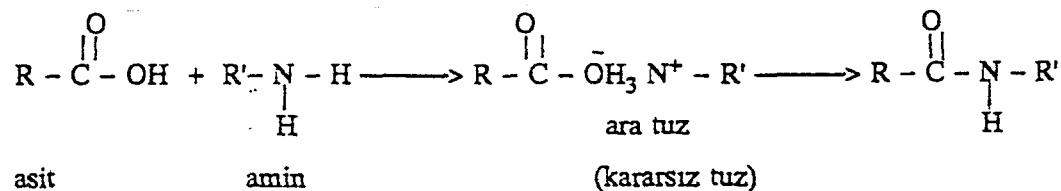
Aromatik halka amonyum iyonundaki pozitif yükü çok az dağıtır. Gerçekten de azota bağlı halka karbonu, sp hibriti yapar ve elektron çekicidir ve amonyum iyonunu destabilize eder. Arilamine bağlı aromatik halka sayısı arttıkça bazlık azalır. Dolayısıyla arilaminlerde bazlık kuvveti

Primer amin > Sekonder amin > Tersiyer amin

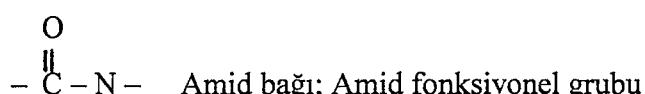
### 2.10. Amidler

#### Amid Oluşumu

Aminlerin karbosiklik asitlerle tuz üretmek için reaksiyon verdiğini gördük. Her ne kadar reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşse de, tuz sonuç ürünü olarak bir amid oluşturan ve su kaybeden bir ara ürünü.

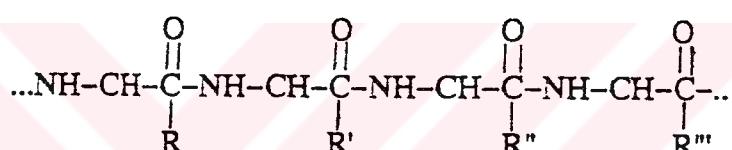


Amidlerin karakteristik fonksiyonel grubu, azota bağlanan bir karbonil grubudur. Gruptaki karbon ve azot atomlarını birleştiren tek bağ amid bağıdır.



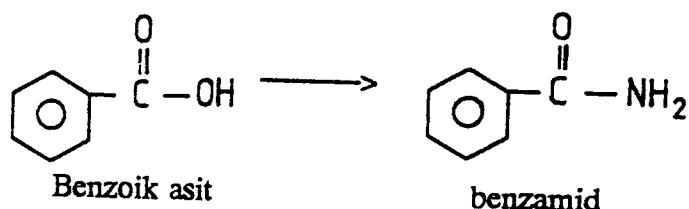
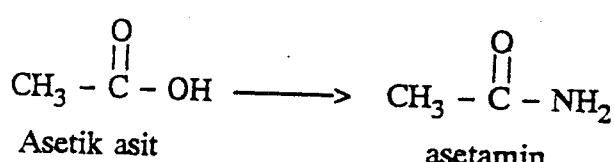
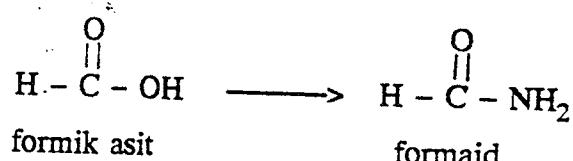
Amid oluşumu, suyun bir molekülünün serbest bırakıldığı iki reaktandan kalan fragmanların bir bağ ile birleştiği ester oluşumuna benzer. Amidler yüksek sıcaklıklarda, bir karboksilik asitin amonyak, primer amin veya sekonder aminle reaksiyonuyla elde edilebilir. Tersiyer aminler azot atomuna bağlı bir hidrojen atomu içermediği için amid oluşturmazlar, buna karşın ara ürün tuzu gibi davranışırlar.

Poliamid protein zinciri:

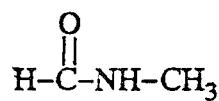


### Adlandırılmaları

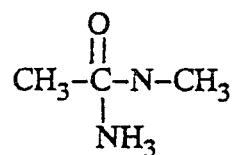
1) Basit amidler, asitin ilk uç ya dik eklerinin amid ekiyle değiştirilmesiyle adlandırılır ve IUPAC'a göre isimlendirilir.



2) Eğer alkil grupları amidlerin azot atomuna bağlıysa, alkil grubunun ismi, amidin isminin önüne gelir ve N harfi alkil grubunun azota bağlı olduğunu gösterir. Bu yaklaşımı ait örnekler:

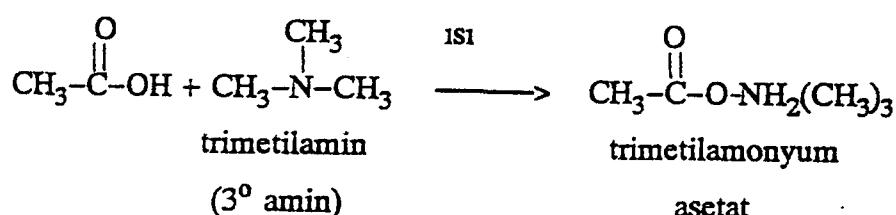
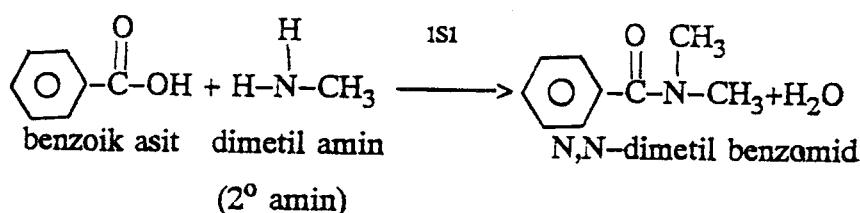
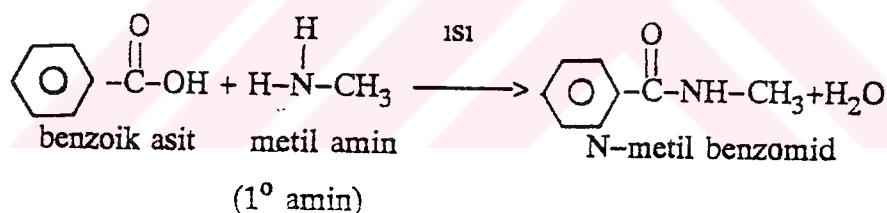
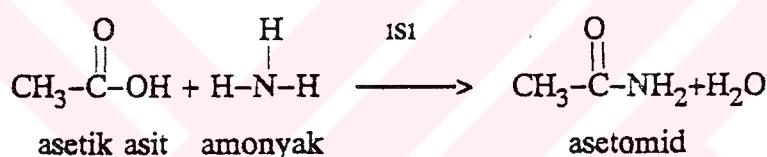


N-metil formamid



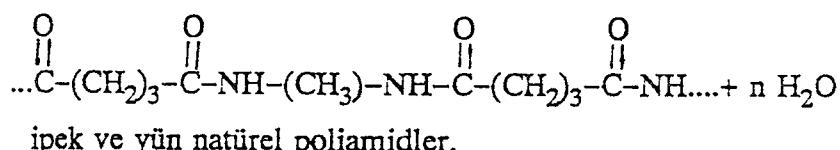
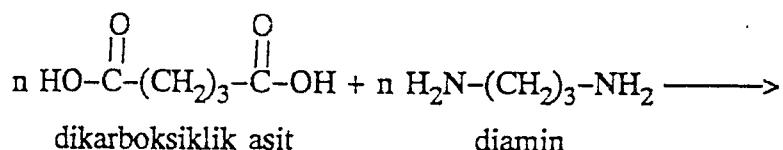
N,N-di metil asetomid

Amid oluşumu için bazı spesifik örnekler:



Dikarboksilik asitlerin, diaminlerle reaksiyonu polyester gibi, kondenzasyon polimerleri olan poliamidleri oluşturur. Poliamidlerin tekrarlanan birimleri, amid bağlarıyla birarada tutulur.

**Örnek :**



#### **Amidlerin Fiziksel Özellikleri**

Formamid oda sıcaklığında sıvıdır. Ansübstitüe amidler içerisinde sıvı olan tek amiddir, diğerleri katıdır.

Ansübstitüe amidler, moleküler arası hidrojen bağlarının kompleks bir ağ örgüsünü oluşturabilir. Bu da bu maddelerin erime noktalarının çok yüksek olmasına neden olan bir karakteristik özelliktedir.

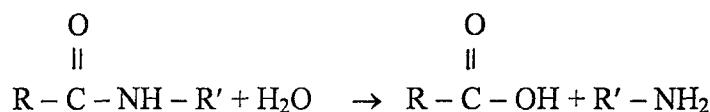
Azottaki hidrojen atomlarının alkil veya aromatik gruplarla yer değiştirmesi, erime noktasının düşmesine neden olan moleküller arası hidrojen bağlarının sayısının azalmasına neden olur. Bu yüzden disübstitüe amidler, monosübstitüe ve ansübstitüe amidlerden daha düşük erime ve kaynama noktalarına sahiptir.

Amidler suda oldukça çözünür (özellikle 6'dan az C atomlu olanlar). Bu çözünürlük amidlerin suyla hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğinden kaynaklanır.

### **Amidlerin Kimyasal Özellikleri**

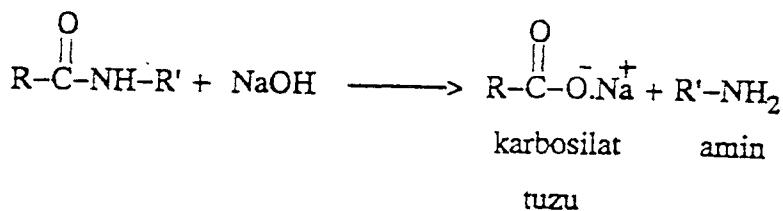
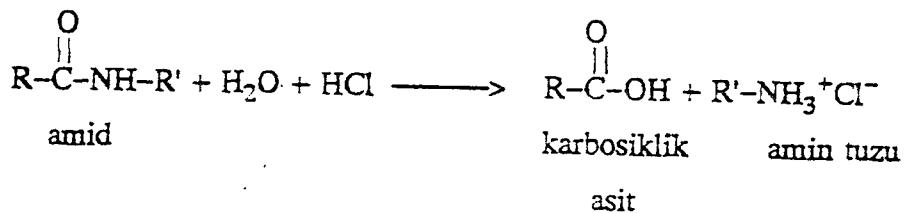
**Nötralite :** Aminler bazik olmakla birlikte acaba amidler de bazik midir? Amidler bazik değildir, çünkü karboksilik asitler ve bazik aminlerden oluşturulmuştur. Sonuçta ne bazik ne de asidikdirler, nötral denir. Azota bağlı karbonil grubu orjinal aminin bazlarını yok eder ve aminin azotu karboksilik asidin asidik  $-OH'$  ile yer değiştirir.

**Amid Hidrolizleri :** Amidlerin en önemli reaksiyonu hidrolizidir. Amid bir karboksilik asit ve bir amin veya amonyak üzere iki bileşike bölünür.



Karboksilik esterlerde olduğu gibi amidlerin hidrolizleri de güçlü bir asit veya baz varlığında gerçekleşir ve oluşan ürünlerin tabiatında hangi katalizörün kullanılmış olmasına göre değişir.

### **Amidler İçin Genel Reaksiyonlar**



## 2.11. Proteinler

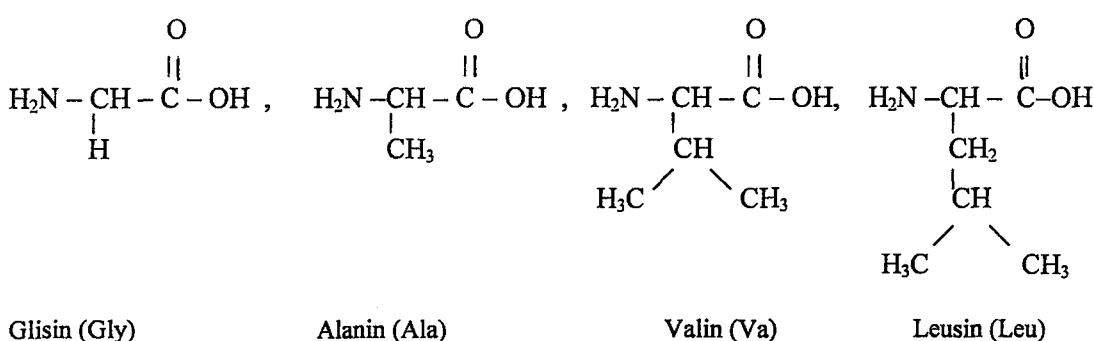
Protein, Yunanca “ilk önemli” anlamına gelen Proteis sözcüğünden türemiş ve önemli biyolojik bileşenler için kullanılan bir tanımlamadır. Proteinler biyolojik proseslerde önemli roller oynadıklarından dolayı canlıların vazgeçilmez yapıtaşlarıdır. Bu bölümde amino asitlerden meydana gelen peptitler, proteinler ve amino asitlerin kimyası üzerinde durulacaktır [5].

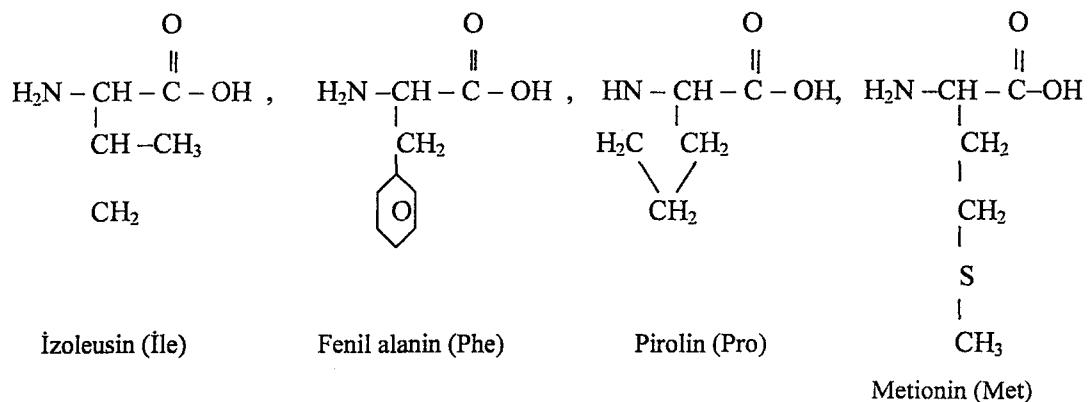
**Amino Asitler :** Proteinler kimyasal bağlarla birbirine bağlanan amino asitlerden oluşan polimerlerdir. Amino asitler, amino ve karboksil grupları içeren organik bileşiklerdir. Sentetik ve doğal yüzlerce amino asit (AA) olmasına rağmen, doğal proteinlerdeki amino asitlerin sadece yirmi tanesi tanımlanabilmüştür. Bu amino asitler  $\alpha$ -amino asitlerdir, çünkü amino grubu  $\alpha$  karbona (karboksil grubunun bitişindeki karbon) bağlanmıştır.

Her amino asitin moleküle kimyasal özellik veren karakteristik yan zinciri veya R grupları vardır. R yan zincirleri aromatik halkalar,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  gibi değişik yapısal özellikleri olan grupları içerirler. Yan zincirdeki bu çeşitlilik özel amino asitlerin niteliklerinde farklılıklara sebep olur ve böylece proteinler amino asitlerin farklı kombinasyonunu içermiş olurlar. R gruplarının polaritesi önemli bir karakteristik özellik olup, amino asitlerin dört gruba ayrılmasında temel baz alınır.

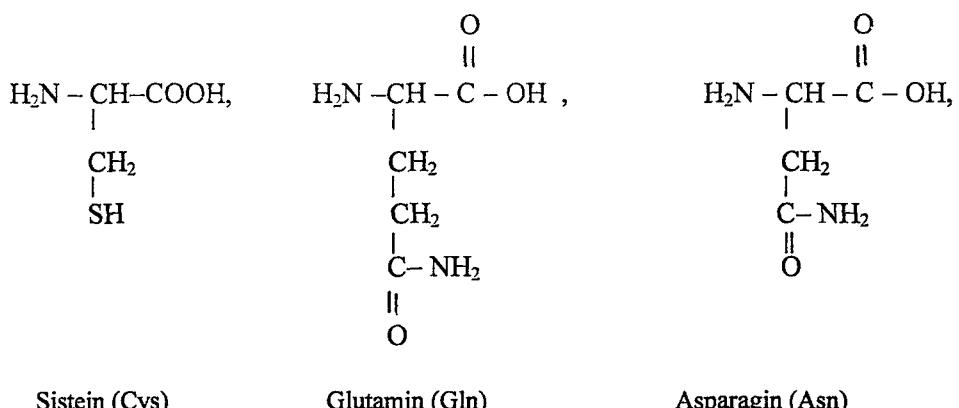
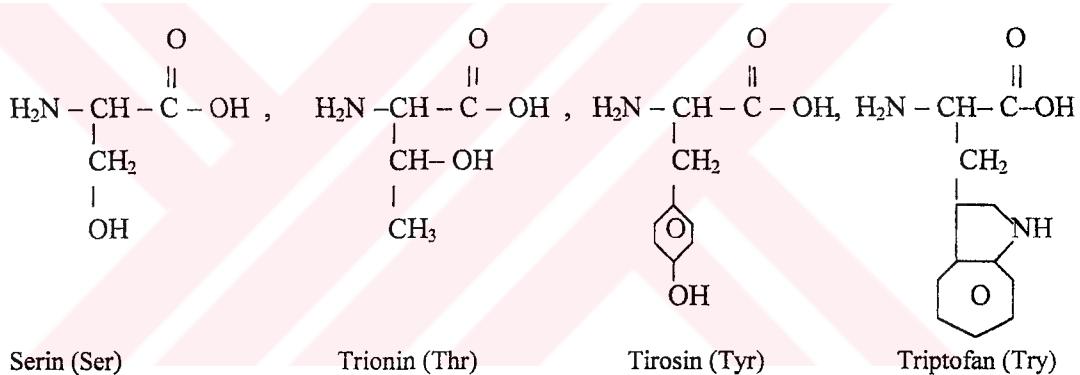
### Proteinlerde Bulunan Amino Asitler

Nötral, Polar Olmayan R Grupları İçerenler :

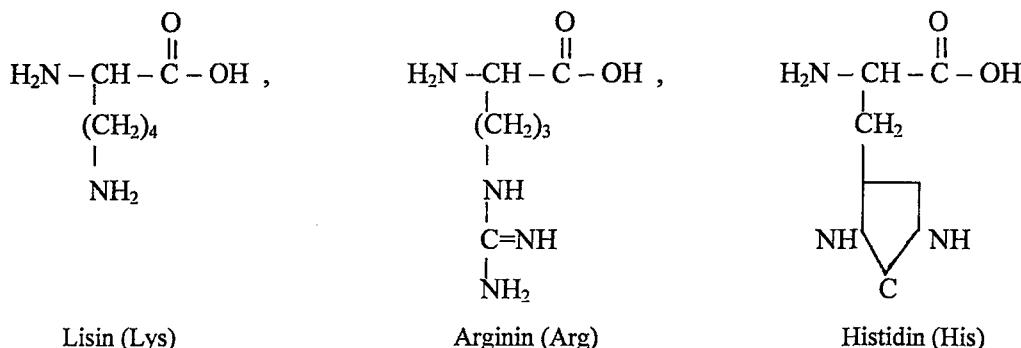




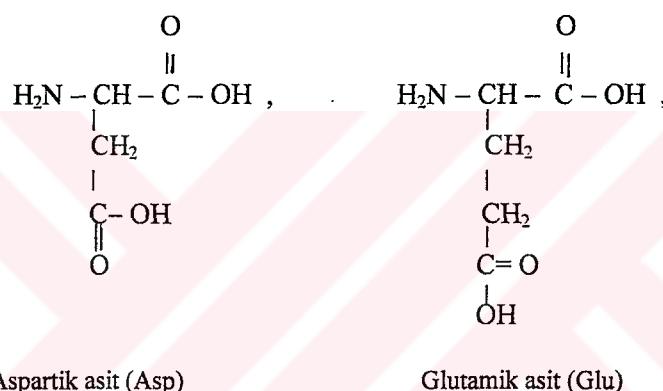
Nötral, Polar R Grupları İçerenler:



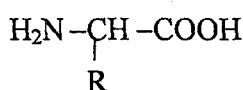
Bazik R Grupları İçerenler :



Asidik R Grupları İçerenler :

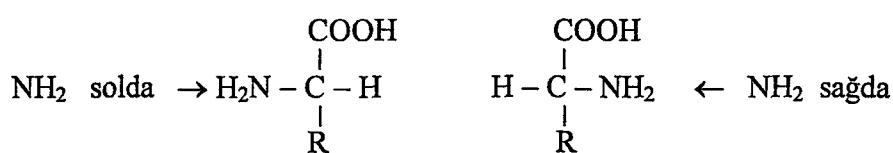


**Amino asitlerin stereokimyası :** Yirmi amino asitin formülüne genel bakış :



R grubu –H olan glisin haricindeki amino asitlerde  $\alpha$ -karbona bağlı dört farklı grup vardır.

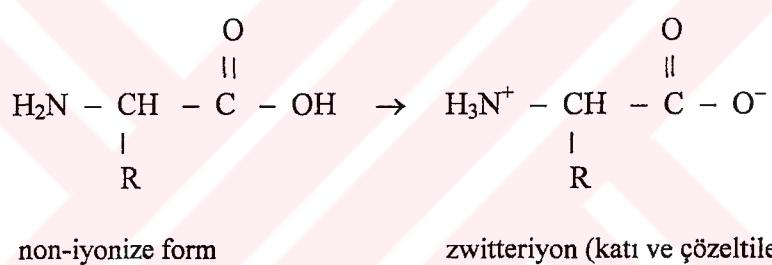
20 amino asitin 19'u çiral  $\alpha$ -karbona içerirler, D ve L formunda olmak üzere iki enantiyomerleri vardır.



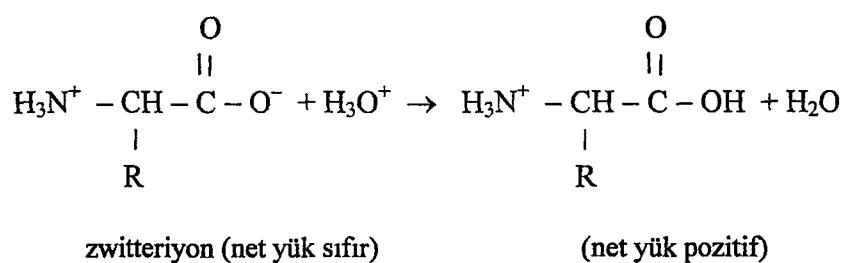
Karbonhidratlar üzerinde yapılan çalışmalarda doğal sistemlerde bu iki olasılıktan biri daha baskındır. Genellikle amino asitler canlı sistemlerde L-formunda bulunur.

**Zwitteriyon** : Amino asitlerin yapısal formüllerine bakılarak onların non-iyonize formda oldukları düşünüldü. Ancak amino asitlerin beyaz renkte nispeten yüksek erime noktasına sahip oluşları ve suda iyi çözünmelerinden dolayı iyonik formda oldukları ileri sürülmüştür. Amino asitler üzerinde yapılan çalışmalar hem katı durum hem de çözeltilerdeki davranışlarından dolayı bu tespiti doğrular.

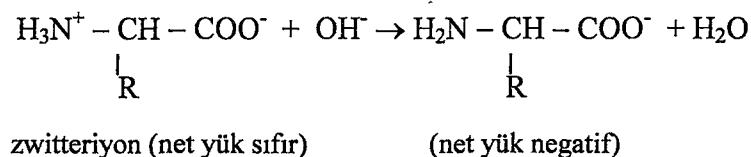
Amino ve karboksil gruplarının aynı molekülde bulunmaları, hidrojen transferini mümkün kılarak bir tür asit-baz reaksiyonuna sebep olurlar. Böyle bir reaksiyon sonunda oluşan ürün bir dipolar iyondur ve zwitteriyon olarak adlandırılır.



Çözeltideki amino asitlerin yapısı çözeltinin pH'na göre farklılık gösterir. Örneğin;  $\text{H}_3\text{O}^+$  kaynağı olan HCl gibi bir maddenin ilavesiyle çözeltinin pH'sı düşürülürse zwitteriyonun karboksil( $-\text{COO}^-$ ) grubu bir proton alıp  $-\text{COOH}$  formuna döner :



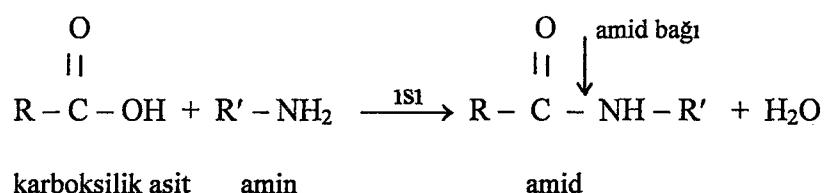
Zwitteriyon formunun net yükü sıfır iken, asit çözeltisinde net yük pozitiftir.  $\text{OH}^-$  iyonunun ilavesiyle çözeltinin pH'sı artırılırsa, zwitteriyonun  $-\text{NH}_3^+$  iyonu bir proton kaybeder ve negatif yüklü forma döner.



Tüm amino asitler çözeltide iyonik formda bulunurlar, fakat gerçek formları (yükleri) çözeltinin pH'ında belirlenir. Amino asitlerin asidik çözeltilerde pozitif yüklü, bazik çözeltilerde negatif yüklü halde bulunmalarından dolayı asidik ve bazik aralıklarındaki bazı pH'larda net yükün sıfır olabileceğini (zwitteriyon) söyleyebiliriz. Zwitteriyonun olduğu pH'a izoelektrik nokta denir.

Her amino asidin özel ve karakteristik bir izoelektrik noktası vardır. Nötral R grupları olanların pH'sı 6 civarındadır (örneğin; glisin'in pH'sı 6.06'dır). Bazik R grupları olan amino asitlerin pH değerleri daha büyütür (örneğin; lisin'in pH değeri 9.47'dir). Asidik R grupları olan amino asitlerin pH değerleri ise düşüktür (örneğin; aspartik asidin pH'sı 2.98'dir). Proteinlerin de aynı zamanda karakteristik izolelektrik noktaları vardır. Amino asitlerin  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve  $\text{OH}^-$  ile reaksiyon vermemeleri amino asit çözeltilerinin veya proteinlerin tampon çözeltiler gibi davranışlarını sağlar. Kan proteinlerinin tampon rolleri göstermeleri onların en önemli işlevsel özelliğidir.

**Peptit Oluşumu :** Karboksilik asitlerin ve aminlerin ısı yardımı ile reaksiyonu sonucunda amidler oluşur.



İki amino asidin birleşmesinden meydana gelen yeni bileşike dipeptit denir, amino asitlerden birinin karboksil grubu ile diğer amino asidin amino grubunun reaksiyonu sonucunda oluşan amid birleşmesine ise peptit bağı denir. Dipeptit zincirinin uçlarında amino ve karboksil gruplarının bulunması üçüncü amino asidin

bağlanmasılığını sağlar ve böylece üçlü peptit oluşur. Zincir sonunda reaksiyona girmemiş veya serbest amino grubu varsa N-sonlu birim, karboksil grubu varsa C-sonlu birim denir. Peptitlerin adlandırılmasına zincirdeki N-sonlu birimden başlanır. Amino asitlerin listelenip sıralanması ise soldan sağa doğru yapılır.

**Proteinlerin Karakteristikliği :** Proteinler molekül ağırlıkları 6000'den birkaç milyona varan büyük doğal polimerlerdir. Bu proteinlerin büyüklüğü Hemoglobin ile glikozun karşılaştırılmasıyla daha kolay anlaşılır. Hemoglobinin molekül ağırlığı 65.000 iken glikozun 180'dir. Proteinler hücre zarını geçemeyecek kadar büyük moleküllerdir ve oluşturukları hücrelerde sıkışıp kalırlar. Fakat hücreler hastalık ve travmalardan dolayı zarar gördükleri zaman proteinler bu hücrelerden dışarı sızar. Üredeki protein fazlalığı böbrek zarının tahrip olduğu anlamına gelir. Kalp dokusundaki hücreleri düzenli olarak sıkıştıran bazı proteinlerin kanda bulunmasından dolayı kalp krizi meydana gelir.

### 2.11.1. Asit-Baz Özellikleri

Proteinlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tayininde 20 değişik R grubu olan amino asitler önemli etkilere sahiptirler. Asit-baz davranışları proteinlerin en önemli özelliklerinden biridir. Proteinler de tipki amino asitler gibi zwitterion formunu alırlar. Arginin ve histidin'in R grupları bazik iken, aspartik ve glutamik asitin R grupları -COOH içerir ve  $H_3O^+$  iyonu sağlarlar. Bu nedenle proteinlerin karakteristik izoelektrik noktaları vardır ve çözeltilerde tampon görevi görürler. Proteinler, çözeltide veya stabil kolloidal dispersiyon biçiminde kalma eğiliminde olup protein moleküllerinin olduğu pH değerlerinde net negatif ve pozitif yükler sahiptir. Bu yüklerin varlığında protein molekülleri birbirlerini iter ve böylece dispersiyon halinde kalmış olurlar. Net moleküller yük sıfır olduğunda izoelektrik noktada bu geri itici kuvvetler en küçüktür. Bundan dolayı protein molekülleri yoğun yapma eğiliminde olup, pH'ın izoelektrik noktada yakın veya eşit olduğu değerlerde çözelti halinde bulunurlar.

### **2.11.2. Proteinlerin Fonksiyonları**

Proteinlerin önemli olmasının nedeni, biyolojik sistemlerde oynadıkları rollerden kaynaklanmaktadır. Proteinlerin önemli fonksiyonlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

**Katalizör Fonksiyonu :** Canlı organizmada meydana gelen reaksiyonların hemen hemen hepsi enzimler gibi işlevlere sahip olan proteinlerce katalizlenir. Eğer bu katalizör proteinler olmasaydı yaşam için gerekli olan biyolojik reaksiyonlar son derece yavaş gerçekleşirdi.

**Yapısal Fonksiyonu :** Bitkilerin yapısal maddesi selülozdür. Hayvanlar aleminde yapısal materyaller iskeletin inorganik bileşiklerinden farklıdır ve proteinlerden üretilmiştir. Kallojen bir protein olup cildin ve kemiklerin gerilmesinden sorumludur. Keratin saç, tırnak ve cildin en önemli bileşenidir.

**Biriktirme Fonksiyonu :** Bazı proteinler küçük moleküllerin veya iyonların depolanmasını sağlarlar. Örneğin; Ovalbumin kuş yumurtasındaki embriyonun gelişmesinde kullanılan amino asit birikintisidir.

**Koruyucu Fonksiyonu :** Antikorlar vücutu hastalıklara karşı koruyan önemli proteinlerdir. Bu önemli spesifik proteinler zararlı virüslere, bakterilere, insan vücutundaki doku ve kana karışan diğer yabancı kimyasallarla birleşip yok etmeye yardım ederler. Fibrinojen ve trombin proteinlerince gerçekleştirilen kan pihtlaşması da koruyucu bir prosesidir. Pihtlaşma olmazsa çok küçük yaralar bile insan yaşamını etkiler.

**Düzenleme Fonksiyonu :** Sayısız vücut prosesi protein olan hormonlarca düzenlenir.

**Sinir İtmelerinin İletilmesi :** Bazı proteinler, ayrılmış olan sinir hücreleri arasındaki boşluklardan geçen küçük moleküllerin reseptörleri gibi davranışırlar. Bu

yolla sinir itmeleri bir sinirden diğerine iletilmiş olur. Rodopsin retinanın çubuk hücrelerinde bulunan bir protein olup görme işlevini sağlar.

**Hareket Fonksiyonu :** Merdivenleri tırmandığımızda, bir düğmeye bastığımızda ve gözlerimizi kırpıştırduğımızda asıl komponentleri proteinler olan kaslarımızı kullanırız.

**Geçiş Fonksiyonu :** Sayısız küçük moleküller ve iyonlar proteinlere bağlandıktan sonra vücuttan etkili şekilde geçiş yaparlar. Örneğin; yağ yapıcı asitler bir kan proteini olan serum albumin tarafından yağ dokusu ve diğer dokuların arasından geçirilerek nakledilir. Hemoglobin akciğerden vücutun diğer dokularına oksijen taşır.

### 2.11.3. Proteinlerin Sınıflandırılması

Proteinler yapısal şekillerine göre Fibros ve Globuler olmak üzere başlıca iki kısma ayrılırlar. Fibros proteinleri birbirine dolaşan, güçlü lifler oluşturan uzun ip şeklindeki gergin moleküllerden oluşurlar. Cilt, saç ve elastik dokuların en önemli bileşenleri olup, suda çözünmeyen proteinlerdir. Örneğin; Kallojen, elastin ve keratin.

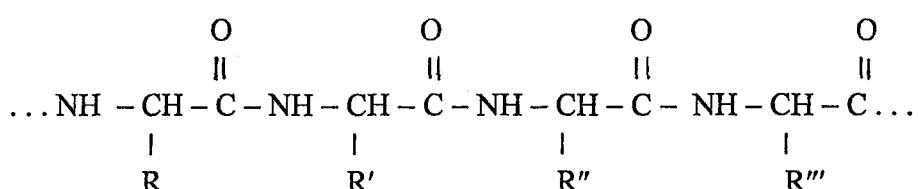
Globular proteinler daha küresel olup ya suda çözünürler, ya da suda stabil süspansiyon halinde bulunurlar. Bu proteinler yapısal dokularda bulunmazlar, ancak dolaşım sistemi tarafından vücut içerisinde kolayca hareket etmelerine izin verilen geçiş proteinleridir. Bu tür proteinlere verilebilecek en iyi örnek enzimler ve hemoglobindir. Proteinlerin diğer sınıflandırılmış biçimi onların bileşimine bağlıdır ve proteinler ya basit ya da konjugedirler. Basit proteinler sadece amino asit birimlerini kapsarlar. Konjuge proteinler ise sadece amino asit birimlerini değil, aynı zamanda organik ve inorganik proteinleri de içerirler.

Konjuge proteinlerin non-amino asit (amino asitsiz) gruplarına prostetik gruplar denir. Bu tür prostetik grupların varlığı daha sonra oluşacak olan konjuge proteinlerin sınıflandırılmasını sağlar. Protein içeren yağlar, karbonhidratlar veya metal iyonlarına Lipoprotein denir. Glikoprotein ile metalo proteinlerde kısmen lipoproteindir. Bu nedenle demir içeren hemoglobin ve miyoglobin birer metal proteinleridir.

#### **2.11.4. Proteinlerin Yapısı**

Bilindiği gibi proteinlerin yapısı, organik bileşiklerin yapısından daha karmaşıktır. Her protein molekülü üç boyutlu yapıda birbiri üzerine katlanmış ve çifteleşmiş amino asit zincirleri içerir. Bu yapısal karmaşıklık proteinlere özel nitelikler kazandırır ve ayrıca biyolojik sistemlerce tercih edilen çeşitli yollarda bu tür niteliklere sahip proteinlerin çalışmalarına izin verilir. Proteinlerin fonksiyonlarını daha iyi anlamak için yapılarındaki dört organizasyon seviyesine bakmak gereklidir. Bu seviyeler primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner'dir.

**Proteinlerin birincil yapısı :** Tüm proteinler (hemoglobin, keratin, insulin) peptit bağlarında bir arada tutulan benzer iskelete sahiptirler.



Proteinlerdeki farklılık R yan zincirlerinin sıralanışı ve zincir açılımının genişliğinden kaynaklanır. Proteinlerdeki amino asit birimlerinin birbirine bağlanması ve disülfit bağlarının odaklanışının yoğun olduğu sıraya Primer yapı denir. Canlı organizmadaki her proteinin bir tek amino asit sıralanışı vardır. Bu sıralanış, protein zincirinin özel bir şekilde katlanması ve kıvrılmasına sebep olur. Bunun tersi durumlarda ise proteinler fonksiyonlarını gerçekleştiremezler.

**Proteinlerin Sekonder Yapısı :** Eğer proteinlerin yapısal karakteristikleri primer yapıda olduğu gibi sadece amino asit sıralanışına bağlı olsaydı tüm protein moleküllerinin düzenlenmiş uzun zincirlerinin rastgele bobin (kırıntılar) halinde bulunmaları gereklidir. Fakat protein zincirleri öyle bir yolla düzenlenip katlanırlar ki açıklanamamış modeller ortaya çıkar. Bu düzenli modeller sekonder yapıları  $\alpha$ -helix ve  $\beta$ -pleated sheet yapılarından bilinir.

**Proteinlerin Tersiyer Yapısı :** Tersiyer yapı, protein yapısındaki karmaşıklığın daha yüksek seviyesini, protein zincirlerinin üç boyutlu yapıya büükülüp katlanması ifade eder. Telefonörneğinde gördüğümüz gibi, primer yapı uzun bir kablo gibidir. Kablonun bir helix yapıya sarmallaşması sekonder yapıyı temsil eder. Tersiyer yapı amino asit parçacıklarının R yan gruplarının arasındaki etkileşmeyle sonuç bulur. Bu R gruplarının etkileşimi dört grupta toplanır:

1. Disülfid Köprüleri
2. Tuz Köprüleri
3. Hidrojen Bağları
4. Hidrofobik Etkileşimler



Şekil 2.1. Telefon örneği.

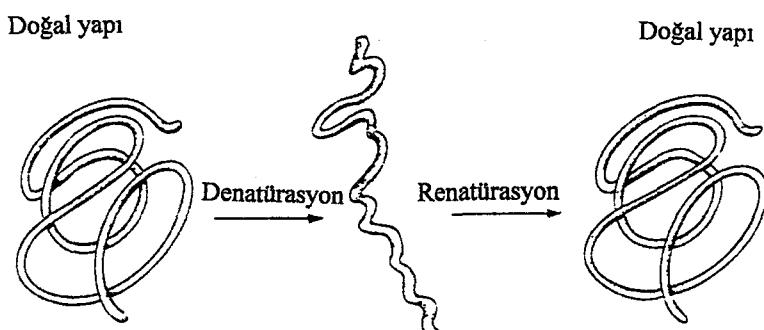
**Proteinlerin Kuarterner Yapısı :** Bir çok fonksiyonel protein, iyonik çekimler, disülfid köprüleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkiler gibi kuvvetlerle birarada tutulan iki veya daha fazla polipeptid zinciri içerir. Polipeptid zincirlerinin herbiri alt birim (subunit) olarak adlandırır ve kendi primer, sekonder ve tersiyer yapılarını içerir. Bu alt birimlerin daha büyük bir protein oluşturmak için düzenlenmesiyle proteinlerin kuarterner yapısı oluşur.  $\alpha$ -keratin, mikrofirl, hemoglobin gibi proteinler bu tiptir.

### 2.11.5. Protein Hidrolizi ve Denatürasyonu

**Hidroliz :** Amidler sulu asit veya bazlarla hidrolize edilebilirler. Peptidlerin ve proteinlerin poliamid bağları da bu özelliği gösterir. Sonuç olarak, bir protein ya da peptidi asit veya baz varlığında ısıtmak, hidroliz zamanı, sıcaklık ve pH gibi parametrelere bağlı olarak daha küçük peptidlere ve hatta amino asitlere bölünmesine neden olur.



**Denatürasyon :** Proteinler, stabil sekonder ve tersiyer yapıları ve alt birimlerin kuarterner yapıya doğru kümelenmesiyle, doğal üç boyutlu konformasyonlarını korurlar. Eğer proteinler, ekstrem sıcaklıklar ve pH değerleri gibi fiziksel veya kimyasal şartlara tabi tutulursa, katlanmış yapısı bozulur ve protein rastgele, deorganize bir konformasyon alır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Proteinlerin denatürasyonu.

Bu işleme denatürasyon denir ki, proteinin nonfonksiyonel (biyolojik olarak inaktif) olmasına yol açar. Denatürasyon neden proteinin sadece 0-40°C arasındaki dar bir sıcaklık aralığında biyolojik olarak aktif olduğunu açıklar. Yaşayan bir organizma için normalden daha yüksek sıcaklıklar moleküller arası titreşimlerin çok yoğunlaşmasına neden olur ki, hidrojen bağları ve diğer stabilize edici kuvvetler kesilir ve denatürasyon gerçekleşir. Birçok bakteriyel toksin proteinlerdir ve ısıtıldıklarında hastalık oluşturmak kabiliyetlerini kaybederler. Isıtma, difteri ve tetanoz bakterilerinin de toksik etkisini giderir. Isı denatürasyonu özellikle bu tip hastalıklara karşı aşırı üretmede kullanılır. Denatüre olan toksin artık bu hastalığın semptomlarını göstermez. Fakat vücutu toksinlere karşı bağıskılık oluşturmak üzere yönlendirir.

Denatürasyonla sonuçlanan protein konformasyonlarındaki değişimler, -SH ve karboksilat (-COO-) gruplarının  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$  ve  $Pb^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarının etkileşmesiyle sağlanır. Civa içeren organik materyaller evlerdeki antiseptiklerde, bakteri proteinlerini denatüre ettiği için, küçük deri sıyırlarını tedavi etmek üzere kullanılırlar. Civa, gümüş ve kurşun tuzları aynı nedenden dolayı zehirli de olabilirler. Zira insan yaşamı için gerekli kritik proteinleri denatüre ederler. Çiğ yumurta beyazı ve sütün yüksek dozları ağır metal zehirlenmesine uğrayanlara sıkça verilir. Çünkü yumurta ve sütteki proteinler metal iyonlarına bağlanırlar ve bir çökelti oluştururlar. Metal içeren tortu kandan pompalanarak atılır veya kusularak çıkartılır. Eğer çöken protein atılmazsa sindirilecektir ve toksik metal iyonları tekrar serbest kalacaktır. Alkol ve aseton gibi, organik çözeltiler, doğal proteinlerdeki H bağlarının oluşumunu kesebilirler. Alkol bir dezenfektan olarak kullanıldığında, bakteriyal proteinlerin denatürasyonu gerçekleşir.

Sulu çözeltilerdeki protein, sodyum dodesilsülfat (SDS) gibi deterjan bir madde ile muamele edilerek de denatüre edilebilirler. Bu muamele doğal konformasyonun açılmasına neden olur ve aşağı çıkan nonpolar zincirler deterjanın uzun hidrokarbon zinciri ile hidrofobik etkileşerek stabilize olur. Denatürasyon primer protein yapısını etkilemez. Primer yapı dokunulmadan kalır.

## 2.11.6. İmmunoglobulinler

Kan proteinlerinin en ilginçleri arasında, antijen denen yabancı maddelere karşı vücutu korumak üzere savaşan antikor görevini üstlenen immunoglobulinler bulunmaktadır. Antijenler, bakteriler, virüsler veya vücudun yabancı diye tanımladığı herşey olabilir.

**IgA Tipi İmmunoglobulinler :** Burun ve bronşit salgılarında, göz yanında ve sütte bulunur. IgA immunoglobulinleri, kana karışan bakteriyel veya viral antijenlere karşı savunmanın başlangıç aşamasını yapar.

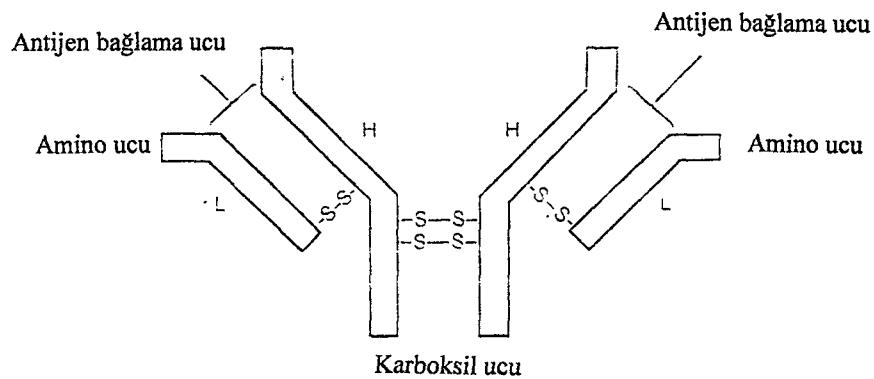
**IgM ve IgG Tipi İmmunoglobulinler :** Kandaki en önemli immunoglobulinlerdir. Antijenler ile etkileşirler. Lökosit (beyaz kan hücreleri) ve makrophage denilen özel hücreler ile bu maddelerin yok edilmesini kolaylaştırırlar.

**IgD ve IgE Tipi İmmunoglobulinler :** Normal biyolojik fonksiyonları bilinmemektedir. Bununla birlikte, IgE antikorlarının ateşli hastalık ve astım semptomlarına bağlı olan alerjik cevaplarda önemli roller oynadıkları açıklır.

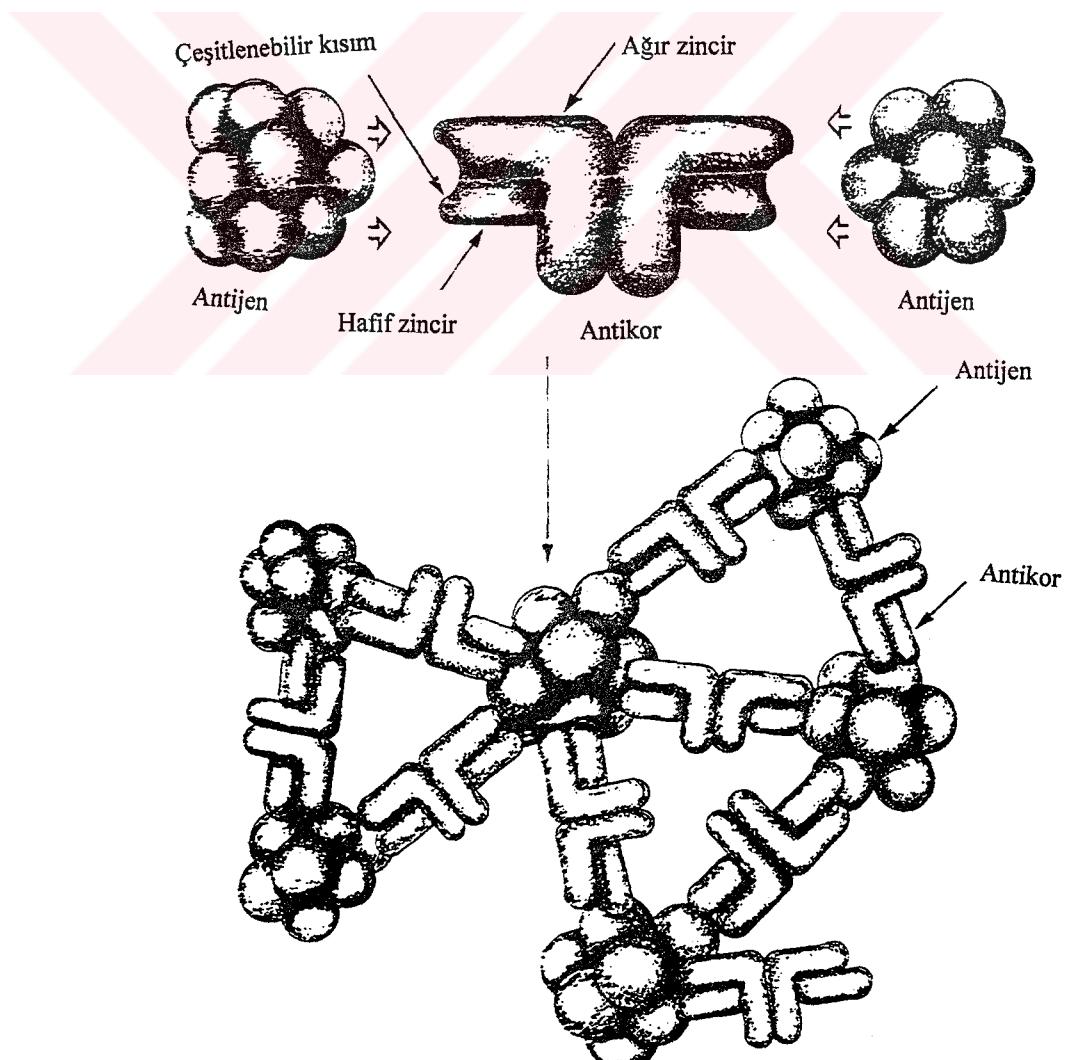
Farklı antikorların sayısı oldukça fazladır. Bir insan vücudunun potansiyel olarak en azından  $10^6$  farklı antikor yapısı üretebilecek kapasite olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, bütün antikorlar her molekülün 4 polipeptid zincirinden yapıldığı benzer bir basit yapıya sahipler. Bu zincirlerin ikisi daha geniş bir polimer yapıdır ve ağır zincirler (H) taşımaktadır. Yine primer yapıda olan diğer iki zincir daha hafiftir (L). L ve H zincirlerinin her ikisinin de sabit ve değişken bölgeleri vardır. Sabit bölgeler, farklı antikorlarda aynı amin asit sıralaması içerirken değişken bölgeler her antikorda farklı aminoasit sıralanışına sahiptir. Dört polipeptid zinciri disülfid köprüleriyle kovalent bağlanırlar ve Y şekilli bir birim veya kuarternler yapı oluştururlar.

Bu antikor molekülünün bir antijen ile etkileşimi Şekil 2.3'deki gibi çeşitli bölgelerde oluşabilir. Her antikor iki bağ yapıcı uç içerdiginden, iki antijen bağlanabilir. Bu

olduğunda bir çözünmez antikor-antijen kompleksi oluşur. Bu oluştuktan sonra, bu kompleksler lökositler veya makrophage'ler tarafından yok edilir.



Şekil 2.3. Antikorun kimyasal yapısı.



Şekil 2.4. Antigen-antikor kompleks oluşumu.

Antikorlar kemik iliklerinde ve limfatik dokularda üretilen limfosit denilen hücreler tarafından oluşturulur. Limfositlerin her tipi, sadece bir çeşit antikor molekül oluşturur. Özel bir抗原 tarandığında, kendi antikorunun birçok kopyasını üreten özel bir limfosit cevap verir (immun cevap). Vücut hangi抗原 ile karşılaşacağını bilmediğinden, hemen hemen her抗igene atak edebilecek, yeteri kadar farklı antikorları sağlamak için ağır ve hafif zincirlerin birçok çeşidini sentezlerler.

İmmunizasyon, tetanoz ve difteri gibi hastalıkların kesin etkilerine karşı koruma sağlamak üzere kullanılır. Bir bağışıklık kazandırıcı aşısı, ölü bakteri hücreleri, inaktif virüsler veya denature bakteriyal toksinleri içerebilirler. Ayrıca aşilar, antikorların dış zarlarında depolandığı hafiza hücrelerindeki limfositlerin farklılaşmasına neden olur. Daha sonra抗igenin tekrar tesbiti ile tanınması, hafiza hücrelerinin yeni hafiza hücreleri kadar iyi antikor üreten hücrelere bölünmesini sağlar. Bu mekanizma antikor üretmek için gerekli zamanı azaltır ve抗igen-spesifik antikor konsantrasyonunu arttırmır.

## 2.12. Peptidlerin Metal Kompleksleri

Çeşitli metal iyonları, organik moleküllerin transferi ve bağlanması, ayrıca biyolojik sistemlerdeki farklı asit-baz ve redoks olaylarının katalizlenmesinde önemli rol oynar. Proteinler, metal iyonlarıyla bağlanan organik maddelerin ana gruplarını içerirler. Bu durum da, polipeptid zincirlerinin spesifik amino asit birimlerine metal iyonlarının bağlılığı metaloenzimlerin varlığı ve rolü ile ispatlanmıştır. Metal iyonları ve proteinler arasındaki güçlü etkileşim olasılığı gözönüne alınarak, biüret reaksiyonu yüzyıldan daha fazla zaman önce keşfedilmiş olmasına rağmen, şimdi bile, metaloproteinlerin yapısı ve bağlanma mekanizması hakkında çok az bilgi mevcuttur. Çeşitli oligopeptidlerin metal komplekslerinin keşfi, metal iyonu ve protein etkileşimlerini anlamaya büyük katkıda bulunur [6].

**Peptidlerin asit-baz özellikleri ve koordinasyon yetenekleri :** Amino asitleri çeşitli geçiş metal iyonlarıyla beş üyeli şelat halkası oluşturmak üzere  $\alpha$ -amino ve karboksilat grupları yoluyla koordinasyonun yeraldığı stabil bis veya tris kompleksler

oluşturabilirler (a). Bu tip koordinasyon zincirdeki diğer donör atomları tarafından oldukça etkilenir.



Şekil 2.5. Beş üyeli şelat halkasında amino ve karboksilik grupları.

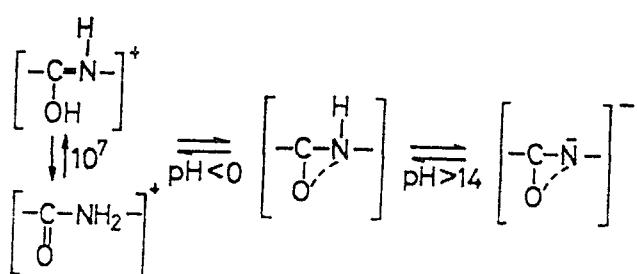
Bir dipeptidde amino ve karboksilik grupları terminal pozisyonadır (b) ve böylece sterik ihtiyaçlar beş üyeli şelat halkasının durumuna izin vermez. Diğer bir deyişle en azından dört donör atom (amino-N, karbonil-O, amido-N, karboksilik-O) bir dipeptidde mevcuttur ki hepsi de prensip olarak metal iyonu ile koordinasyon yapabilir. Diğer donör atomlar molekülün yan zincirinde ek olarak bulunabilir. Bu da metal iyonu ve peptid etkileşimlerinde oldukça çeşitliliğe neden olur.

Peptid molekülündeki çeşitli donör grupların bazikliği, oligopeptidlerin koordinasyon kimyasını etkileyen en önemli parametrelerden biridir.

**Asit-Baz Özelliği :** Bütün dipeptidler üç ayrı fonksiyonel grup içerir: terminal amino grubu (-NH<sub>2</sub>), karboksilik grubu (-COO-) ve peptid bağı olarak bilinen amid grubu (-CONH-). Bu ayrıca amid gruplarının yenilenmesine ve terminal grupları arasındaki uzaklığın artmasına neden olan yeni amino asitlerin bulunduğu daha uzun oligopeptidleri de kapsar.

Amonyum ve karboksilik grupların deprotonasyonu amino asit ve peptidlere ayrılmıştır ve pK<sub>1</sub> ve pK<sub>2</sub>, karboksilik ve amino gruplarına bağlıdır. Peptid bağlarının varlığı, amino gruplarının bazikliğini ve karboksilik grubunun asidikliğini düşürür. Tripeptidlerden daha uzun zincirlerde, peptid zincirinin artışı peptidlerin bazikliğine önemli bir etkide bulunmaz. Amid grubu metal iyonları veya protonlarla bağlanmak üzere iki potansiyel donör atomu (karbonil-O ve amid-N) sunar. Bununla birlikte,

amino asitte çiftleşmemiş bir elektronu bulunan tetrahedral amino azotu, bir amid grubu oluşturmak üzere reaksiyon verdiğinde bazılığını kaybeder. Çünkü amid grupları karbon ve azot bağının çift bağ karakteri taşımamasından dolayı düzlemseldir. Sonuçta çok asidik veya bazik ortamda, çok zayıf asit veya çok zayıf baz gibi davranışına rağmen, bir peptid bağı, bütün pH aralığı boyunca nötraldır. Şekil 2.6'da amid gruplarının proton bağlama yeteneği gösteriliyor.



Şekil 2.6. Amid gruplarının proton bağlama yeteneği.

Peptidlerin asit-baz özellikleri yan zincirdeki fonksiyonel grupların görünmesi ile önemli miktarda değişir. Bu grupların deprotonasyonu, mikroskopik protonasyon proseslerinin oluşumuna neden olan terminal amonyum ve karboksil gruplarının deprotonasyonu ile katlanarak artar.

#### **Peptid Koordinasyonunda Mümkin Olan Yapılar :**

Amid gruplarının nötralitesinden dolayı, terminal amino ve karboksilat grupları peptidlere metal iyonlarının bağlanmasında en önemli gruplardır.

Amino ve karboksilat grupları metal iyonu bağlamada bağımsız primer bağlayıcı gruplardır ve etkileşimleri geniş ölçüde metal iyonunun yapısına bağlıdır. Glisinamid ve N-asetilglisin, peptidlerin amino ve karboksil üç gruplarına metal olabilecek en basit ligandlardır.



Sekil 2.7. Peptid koordinasyonunda mümkün olabilecek yapılar.

N-asetil glisin metal iyonları ile koordinasyon yapabilir. Bu etkileşim negatif yüklü karboksilat grupları yoluyla bağlanmanın gerçekleştiği ana komplekslerinin oluşumuna neden olur. Bu da nötral sulu çözeltide, metal hidroksit çöküşünü engelleyemez. Diğer bir deyişle, amid grubu, karboksilata bağlı olarak şelat yapıcı durumdadır, fakat amid grubunun çok düşük bağlılığından dolayı koordinasyonu yalnızca deprotonasyondan sonra gerçekleşebilir.

Özet olarak, çeşitli metal iyonları için primer bağlayıcı grup terminal amino grubudur. Amino N ve komşu karbonil oksijeninin koordinasyonu iyonu ile, beşli bir şelat halkası oluşturabilir. Bu tip komplekslerin oluşumu, alkanın çözeltilerde yalnızca amid deprotonasyonu ve bağlanmasıından sonra metal iyonu hidrolizini engelleyebilir. Bu prosesin oluşumu büyük oranda metal iyonunun yapısına bağlıdır ve sadece birkaç amid bağlanması artırabilir. Amid deprotonasyonu ve koordinasyonu yan zincir donör grupları tarafından da etkilenir. Hemen hemen her amino asit birimi kompleksin stabilitesi ve amid gruplarının pK değerlerine etki eder ve bazı fonksiyonel gruplar amid bağlanmayı ya azaltır ya da önler.

## 2.13. Biyolojik Sistemlerde Bakır

**Mavi Bakır Proteinleri :** Doğadaki bakır iyonları oksijen ile birlikte birçok kimyasal reaksiyonda yer alır. Bakır biyolojik redoks sistemlerindeki tek elektronlu redoks reaksiyonlarında oldukça hızlı davranışır ve radikal olmayan bir  $\pi$  donör katyon yani  $Cu^+$  oluşturma kapasitesine sahiptir. Bu yüzden bakır, dioksijen bağlamada, dioksijen aktivasyonu kadar önemlidir.  $Cu$ 'in daha yüksek oksidasyon kademeleri

bulunmamakta, sadece  $\text{Cu}^+$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  oksidasyonları biyolojik öneme sahip olmaktadır. Bakır, tek elektronlu reaksiyonlar için, piller dışındaki başlıca oksidasyon katalizörüdür. Metalloproteinler ve metalloenzimlerdeki bakır, yalnızca yan zincir ligandlar (N, O veya S donör ligandları) tarafından proteinde tutulur [7].

Saflaştırma sırasında yoğun mavi renginden dolayı mavi bakır proteinleri denilen ve bakır içeren proteinler grubu bulunmaktadır. Mavi bakır proteinlerinin bu ilk grubu elektron transfer reaksiyonlarına neden olur ve azurin, plastosiyanın ve stellosiyanın gibi maddeler içerir. Bu birinci tipin karışık yapısı, entatic hal ve elektrokimyasal çalışmalardan, birinci tip mavi bakır proteinlerinin tetrahedral yapıda ve  $\text{Cu}^+$  oksidasyon kademesinin özelliklerinin,  $\text{Cu}^{2+}$  oksidasyon kademesinden daha fazla olduğu saptanmıştır. Elektron transfer etmek için  $\text{Cu}^+$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  geometrileri benzer olmak zorundadır. Kristalografik çalışmalar birinci tip mavi bakır proteinlerine dair bir hipotezi doğrulamıştır.

Ligandlardan biri metalden oldukça fazla uzaklıktadır.  $\text{Cu}^{2+}$ -methionin bağ uzunluğu diğer  $\text{Cu}^{2+}$ -ligand uzunluklarına nazaran çok daha fazladır. Bu durum da,  $\text{Cu}^{2+}$ dan  $\text{Cu}^+$ a giderken oluşan büyük sterik değişimlere izin verebilen diğer üç  $\text{Cu}^{2+}$ -ligand bağ güçlerine nazaran  $\text{Cu}^{2+}$ -methionin bağını zayıflaştırır. İnce uzun bir  $\text{Cu}^{2+}$ -ligand bağlantıları ile veya Cu'da oluşan şiddetli geometrik değişimler olmadan gerçekleşir.  $\text{Cu}^{2+}$ dan  $\text{Cu}^+$ a redoks değişimleri küçük yapısal etkiler gösterir.

Biyolojik sistemlerdeki bakır, hayatın evrimi içerisinde daha geç yer almıştır. zamanla organizmalar bakırı kendi sistemlerinde birleştirir ki, zaten oldukça karışık protein sistemlerini geliştirmiştirlerdir. Mavi bakır enzimleri askorbik asid ve p- veya o-benzokinon reaksiyonlarını katalizler. Bu organik bileşiklerin indirgenme potansiyelleri 0.05'den 0.4 V'a kadar değişir. Diğer inorganik metal kompleksi (demir gibi) bu potansiyel aralığının dışındadır.

**Diğer Bakır Proteinleri :** ikinci tip bakır proteinleri saflaştırımda çok daha zayıf bir mavi renk gösterir ve açık mavi bakır proteinleri olarak tanımlanır. Bovine superoxide dismutase (DSOD) ikinci tipe örnek bir proteindir.

$\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$  ve  $\epsilon = 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  Laccose gibi, üçüncü tip bir bakır proteini, bakır oksidler olarak adlandırılır. Laccase  $\text{Cu}^{2+}$  merkezi içerde bile, EPR spektrum elde edilmedi.

X-ray difraksiyonu ile çalışılan, bazı elektron transfer proteinleri plastosiyanın ve azurin içerir. Bu da küçük moleküllü ( $M_r=10.500$ ) olmasından ve sadece bu tip  $\text{Cu}^{2+}$  merkezi içermesinden kaynaklanır.

Bu tip bakır proteinlerinin en şartsızlarından biri (ceruloplamin) koyu mavi renkli bir proteindir ki memeli hayvanların kanındaki  $\alpha_2$ -globulin fraksiyonundaki glikoprotein ile birleşmiştir. Bu proteinin doğadaki rolü halen daha bilinmemektedir. Proteinin her molekülünde 7-8 bakır atomu bulunmaktadır ( $M_r=332000$ ).

## 2.14. Biyolojik Sistemlerde Demir

Demir içeren proteinlerin fonksiyonlarının kapsamı oldukça genişdir: deoksiriboz sentezi, oksijen transferi, oksijen aktivasyonu, fosforester hidrolizi, fosfor depolanması ve transferi, demir transferi (fosvitin, transferrin) ve demirin depolanması.

Mikroorganizmadaki düşük molekül ağırlıklı taşıyıcılar aynı zamanda demir proteinlerinin ve enzimlerin çalışmasını da kapsarlar. Çünkü demir-ligand etkileşimi ve mekanizmaların metabolik düzenlenmesi, bilinen birçok demir proteinleri için bir model teşkil ederler. Demir içeren proteinlerin üç genel grubu vardır. Bunlar her protein türünde mevcut olan fonksiyonel grupları taşırlar : Non-heme demir proteinleri, hematoproteinler ve demir-sülfür proteinleridir.

## 2.15. Polielektrolitler

Polielektrolitler bir adjuvant etkisi yaratan ve antijene bağımlılık gösteren immun cevapları artırırlar. Stabil bir kompleks oluşturmak üzere mikrobiyal ve viral

antijenlerle bağlanan PE'in taşıyıcı olarak kullanımı, organizmanın immun cevap verme etkisini kat kat artırmakla kalmaz, ayrıca immun korumada da etkili olur. Bu tür sistemler, komponentlerin fonksiyonel gruplarının kovalent bağlarla bağlı olduğu konjugeler ve antijen molekülleri ile PE fragmanları arasındaki, elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerin bütünlüğüyle stabilize olan kompleksler içerir. PE makromoleküllerinin, antijen bağlanması için uygun, elektrostatik ve hidrofobik grupları içermediği durumlarda, biyolojik sistemler üzerindeki etkisini değiştirebilecek taşıyıcı polimerlerin değiştirilmesi gerekli olabilir [8]. Bir çok araştırcı lineer sentetik polielektrolitlerin davranışlarının incelemektedir. Özellikle BSA (Bovine Serum Albumin)'in fraksiyonuz PAA ve  $Ba^{2+}$  varlığındaki çözünebilir kompleksleri Morawetz tarafından incelenmiştir [9].

Protein moleküllerinin polielektrolit bileşiklerle etkileşimleri biyolojik açıdan önemli mekanizmaların varlığını ortaya koymakta ve biyomedikal uygulamalar için büyük potansiyel vaad etmektedir. Proteinler polielektrolit taşıyıcılara iki farklı biçimde bağlanmaktadır. Kooperatif nitelikteki birinci tür bağlanmayla ortaya çıkan yapıda, polimerin küresel protein moleküllerinin oluşturduğu bir çekirdek çevresinde dolandığı gözlenir. İkinci tür bağlanma ise polimer ile onun üzerinde dizili protein moleküllerini kapsayan bir kompleksle sonuçlanmaktadır. Her iki yapı türüne karşılık gelen supramoleküllerinin varlığı, bu kompleksleri, hücre altyapılarının oluşum süreçlerine ışık tutabilecek, model sistemler olarak belirlenmektedir [10].

Polimerlerle kompleksleşme, proteinlerin işlevsel özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabilmektedir. Böylece, polimere bağlı enzimler kararlılık kazanabilmekte, ayrıca, proteinlerin immunojenliğinin düzeltmesi mümkün olmaktadır. Bu yaklaşımla tutulan enzimler günümüzde endüstriyel süreçlerde başarıyla kullanılmakta, immunojenliği arttırlılmış proteinler ve virüsler ise güçlü aşısı sistemlerinin geliştirilebilmesine olanak sağlamaktadır.

Polimer-protein kompleksi oluşturmanın temel iki yolu vardır : 1) Kompleksin daha önce var olan kimyasal ve yapısal olarak birbirini tamamlayabilen makromoleküller tarafından oluşturulması, 2) Reaksiyon ortamına katılan matriks makromoleküller yüzeyinde monomerin polimerleşmesi. Birinci durumda kimyasal

reaksiyon, reaktif zincirlerin rastgele çarpışması sonucu kompleks oluşumu ile gerçekleşir. Daha sonra zincir büyümesi gerçekleşir. Matriks polimerleşmesinde ise kompleks, ard arda monomerin zincir boyunca eklenmesiyle oluşur. Bu şekilde eklemeler çift zincir oluşturur ("Zip-up"). Çift zincir oluşumunu polimerleşmenin matriks tarafından kontrolü sağları.

Çok çeşitli metodlar kullanılarak polimer-polimer komplekslerinin oluşumu ve kompozisyonu araştırılmıştır. Bunlar potansiyometre, konduktometre, turbidimetre, viskozimetre, kolorimetre, kinetik, sedimentasyon, ışık saçımını, yüksek ayırmalı <sup>1</sup>H-NMR spektrometre, kromatografi, spektroskopi, elektron mikroskop ve diğer metodlardır.

İnterpolimer kompleksleri belirleyici etkileşmenin çeşitlerine göre farklı gruplara sınıflandırılabilir.

- 1) Stereokompleksler : Van der Waals etkileşmesiyle poli(metil metakrilat)'ın stereorizomerleri arasında meydana gelen kompleksler [11].
- 2) Polielektrolit (poliiyonik) kompleksler: Makromoleküller asit ve bazların veya tuzlarının oluşturdukları kompleksler. Bunlar temel olarak iyonik bağlarla kararlı hale ulaşırlar. Poli(metakrilik asit) ile polivinilpiridin [12, 13] ve biopolimerlerle sentetik polielektrolitlerin [14] oluşturdukları kompleksler bu türün örnekleridir.
- 3) Hidrojen bağı ile kararlı olabilen; poliasitlerle suda çözünebilen iyonik olmayan polimerlerin oluşturdukları kompleksler. Poli(metakrilik asit)-polivinil pirolidonun kompleksleşmesi [15] buna örnek verilebilir.
- 4) Yeteri kadar karakterizasyonu yapılamamış çok az koordinasyon kompleksleri vardır. Akseptör polimer olarak nitrofitalik asit ile donör polimer olarak arilaminodiethanolün oluşturdukları kompleks örnek verilebilir [16,17].

Polimer-protein komplekslerdeki heterojen gruplar arasında gerçekleşen karşılıklı etkileşmeler yapı olarak birbirinden farklı olabilir. Bunlar, Van der Waals ve elektrostatik kuvvetler, hidrofobik etkileşme, hidrojen ve koordine bağlar olabilir. Kimyasal ve yapısal olarak birbirlerini tamamlayan makromoleküller arasında gerçekleşen etkileşim genellikle birliktelik karakteri taşır. Belki de bu birliktelik

karakteri aynı anda iki veya daha fazla bağın oluşmasını (örnek : iyonik ve hidrojen bağlarının) mümkün kılar. Hidrofobik etkileşmenin; sentetik ve doğal polielektrolit komplekslerinin ve yine hidrojen bağı ile oluşmuş komplekslerin stabilizasyonunda önemli bir rolü vardır.

Polimer komplekslerinin kompozisyonları genellikle tam olarak bilinmektektir. Dolayısıyla kompleksleri kendi başlarına ayrı bileşikler olarak kabul edebiliriz. Onların özellikleri kendilerini oluşturan polimerlerden tamamen farklıdır. Kompleks yapısına girince makromoleküller bileşenlerin reaktif zincirleri esnekliklerini ve molekül içi hareketliliklerini kaybederler.

Kompleksteki bağ oluşumunun heterojen zincirlerin etkileşimi sonucu oluşması yapısal değişimelerin dar bir sıcaklık, pH, çözücü kompozisyonu, konsantrasyon ve diğer faktörlere bağlı olmasını sağlar. Reaksiyon ortamına diğer makromoleküllerle uyuşmayan birimlerin katılmasıyla reaksiyon verimi değiştirilebilir. Yeteri miktarda aktif olmayan grupların katılması reaktif makromoleküllerin yapısal bütünlüğünü engeller. Ayrıca kararlılığı da kompozisyonu ve oluşan kompleksin özelliklerini etkiler.

Polimer zincirinin tamamlayıcı makromoleküller üzerinde büyümesi interpolimer kompleks oluşumunun bir yoludur. Matriks oluşum hızını, oluşan makromolekülün yapısını ve özelliklerini etkiler. Büyüyen radikalın yapısı kısmen matriksle bütünlüğündür ve oluşan polimerin izomerik kompozisyonu ile molekül ağırlığı matriks uzunluğu ve mikroyapısı tarafından belirlenebilir.

Polielektrolit komplekslerinin özelliklerinin sistematik olarak araştırılması ilk olarak A. Michaels ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [13, 18,19]; onlar, sodyum poli(stiren sülfanat) ve poli(vinilbenziltrimetilamonyum klorür) gibi kuvvetli zit yüklerle sahip polielektrolitlerin komplekslerini incelemiştir. Polielektrolit kompleksinin orijinal fiziko-kimyasal özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Polielektrolit kompleksler yüksek dielektrik sabitine sahiptirler. Suya, gazlara, düşük molekül ağırlıklı maddelerin çözeltilerine karşı geçirgen, büyük taneciklere karşı geçirgen değildirler.

Poliiyonik komplekslerin çeşitli pratik uygulamaları vardır. Poliiyonik komplekslerle yapılmış filmlerin, sıcaklık ve nem ile değişmeyen yüksek elektrik iletkenlikleri vardır ( $10^2$ - $10^5$  ohm/cm). Isıtma ve aydınlatma amacıyla kullanılabilen şeffaf iletken yüzeylerin yapımında plastik ile cam arasında poliiyonik filmler kullanılabilir. Poliiyonik kompleks filmleri galvanik pillerde ayırıcı olarak kullanılır [13]. Bu ayırıcılar değişik asit (sülfirik ve fosforik) ortamında ve bazik ortamlarda orta dereceli sıcaklıklarda kararlıdırlar ve düşük iç dirençleri vardır.

İnterpolimer kompleksler "kimyasal kaslar"ın yapımında da kullanılabilirler [20]. Kimyasal enerji, elektrik ve mekanik enerjiye bilinen modellerden daha iyi bir performansla poli(vinil alkol) ve poli(akrilik asit) ile gerçekleştirılmıştır [21]. Polielektrolit komplekslerin en önemli kullanım alanlarından biri de, belirli geçirgenliği ve seçiciliği olan yarı-geçirgen zarların yapımıdır [22, 23]. Bu zarlar deniz suyunun tuzunun ayrılması işlemi için ters ozmozis olarak kullanılabilirler. Bu zarlar biyolojik sıvıların (kan, idrar) ultrafiltrasyonu için kullanılabilir. Hemodiyaliz için "yapay böbrek" ve hemooksijenasyon için "yapay akciğer" olarak kullanılır.

## 2.16. Metal İlavesi İle İnterpolimer Kompleksin Eldesi

Son 10 yıl içinde polimer-protein kompleksleri konusunda ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır ve çeşitli defalar bu olayın genel doğası ile kimyasal ve yapısal bakımdan birbirini tamamlayıcı makromoleküller arasında gerçekleşen karşılıklı etkileşmenin özel nitelikleri araştırılmıştır. Poli(akrilik asit) (PAA) veya poli(metakrilik asit) (PMAA) gibi poliasitlerle, proton çekici polimerler olan polivinilpirolidon (PVP) veya poli(etilen oksit) (PEO) eşit mol oranlarında birbiriyle hidrojen bağıyla etkileşirler. Bu etkileşmenin sonunda suda çözünmeyen polikompleks oluşur [24, 25].

PAA ve PVP arasında meydana gelen kompleks oluşumunun  $Cu^{2+}$  iyonu katılımıyla nasıl etkilendiği türbidimetrik ölçümle [26] belirlenmiştir. PAA ile PVP'nin kompleks oluşturma iki farklı çözücü (su ve etanol-su) ortamında gerçekleştirilmiş  $Cu^{2+}$  iyonunun etkisi türbidimetrik ölçümle gözlenmiştir. Her iki çözücü ortamında da  $Cu^{2+}$  iyonunun katılması kompleksleşme kinetiğini etkilemiştir. Su ile su-etanol çözüctülerin de gerçekleşen kompleksleşme hızlarından  $Cu^{2+}$

katıldığında artış miktarı suda hidrofobik etkileşmeden dolayı daha fazla olmuştur. Her iki çözücü ortamında  $Cu^{2+}$  ilave edilince kompleksleşme hızı zamanla hızla artarak bir dengeye ulaşıyor. Bu sonuçlar  $Cu^{2+}$  iyonunun bulunmasının etkileşmenin ilk hızını artırdığını dolayısıyla  $Cu^{2+}$  iyonunun kompleks oluşumuna katıldığını göstermektedir. Kısa bir süre içinde kompleks oluşumunun durması  $Cu^{2+}$  iyonlarının etkileşmeye katıldığını göstermektedir. Turbidimetrik sonuçların incelenmesi sonucu ilk 5 sn içinde turbiditede keskin artışın hem suda hem de su-etanol çözücü ortamında olduğu gözlenmiştir. Bu da PAA ile PV arasındaki kompleks oluşum hızının  $Cu^{2+}$  iyonu tarafından büyük oranda arttırdığı sonucunu vermektedir.

$Cu^{2+}$  iyonunun kompleksleşme üzerine etkisinin anlaşılabilmesi için polimer-metal kompleks yapılarının incelenmesi gereklidir. Polimer metal kompleksleri sentetik polimerler ve metal iyonları içerirler. Metal iyonları polimer ligandlara koordine bağlarla bağlıdır [27].  $Cu^{2+}$  iyonu polimer ligand çözeltisi ile karıştırılır karıştırılmaz, polimer-Cu şelati hemen oluşur. Polimer- $Cu^{2+}$  şetalında  $Cu^{2+}$  iyonu polimer zincirleri tarafından örülülmüş kafes içinde absorbe edilerek kararlı hale geçmiştir ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının çözeltiye geçişinin çok zordur.

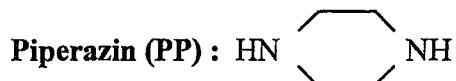
## BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

### 3.1. Kullanılan Maddeler

**N,N'-Metilenbisakrilamid(MBA):**CH<sub>2</sub>=CH-CO-NH-CH<sub>2</sub>-NH-CO-CH=CH<sub>2</sub>

Molekül Ağırlığı : 154.17 g/mol

Erime Noktası : >300°C



Molekül Ağırlığı : 86.14 g/mol

Erime Noktası : 108-110°C Merck ürünü piperazin kullanılmıştır.

**Oktıl Amin :** CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-NH<sub>2</sub>

Molekül Ağırlığı : 129.25 g/mol

Erime Noktası : (-5)-(-1)°C

Kaynama Noktası : 175-177°C

Yoğunluğu : 0.782 gr/ml

Merck ürünü kullanılmıştır. Aminlere özgü keskin kokusu vardır. Gözlere ve solunum sistemine ve deriye etki edebilir.

**Setil Amin (SA) :** CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-NH<sub>2</sub> (1-Hekzadesil amin)

Molekül Ağırlığı : 241.46 g/mol

Erime Noktası : 43-45°C

Kaynama Noktası : 330°C Merck ürünü kullanılmıştır.

**Cu<sup>2+</sup> Çözeltisi :** Merck CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O kullanılaak hazırlanmıştır.

**Fe<sup>2+</sup> Çözeltisi :** Merck FeSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O kullanılarak hazırlanmıştır.

**Aseton :** Teknik aseton kullanılmıştır.

**NaOH :** Merck NaOH kullanılmıştır.

### 3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı

Ubbelohde Viskozimetresi

UV-Visible Spektrofotometre (Shimadzu UV-160A)

FTIR (MATTSON 1000 FTIR Spektrofotometre)

Chyo jL 200 Hassas Terazi

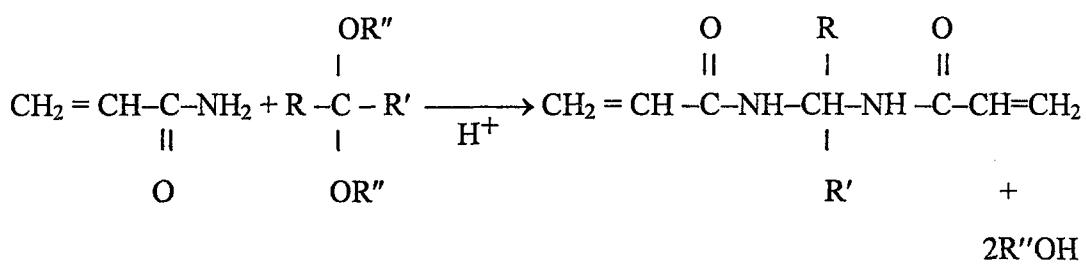
Spektrofotometre (MILTON ROY Company Spectronic 20D)

### 3.3. Kullanılan Maddelerin Özellikleri

**N,N'-Metilenbisakrilamid :**

**N,N'-(Disubstituemetilen)bisakrilamidlerin Hazırlanışı :**

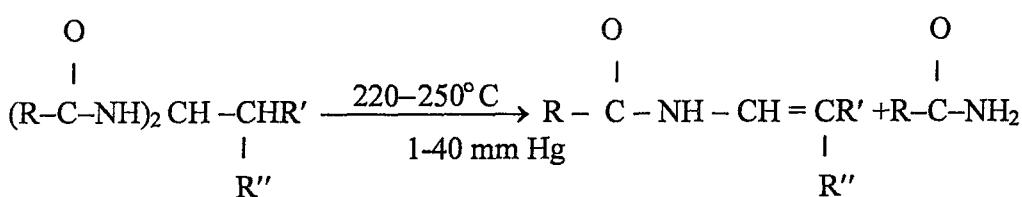
Aldehitlerin amidler veya nitrillerle reaksiyonundan yüksek verimle N,N'-alkilidenbisakrilamidler elde edilir. Örneğin, formaldehitin akrilonitrille sülfürik asitli ortamda verdiği reaksiyondan %86 oranında N,N'-metilen bisakrilamid elde edilir. Asit katalizörüğünde akrilamidin keton asetallerle reaksiyonu sonucunda N,N'-(disubstituemetilen)bisakrilamidler elde edilir [28].



Bisakrilamidler alkenditioller veya piperazinle konjugé zincir polimerizasyonu yaptığı gibi vinil monomerlerle radikal başlıticılı kopolimerizasyon yapar.

**Özellikleri:** N,N'-Metilenbisakrilamid termal olarak en stabil bileşiktir. Bisakrilamidin türevi olan izobutilaldehit çok düşük sıcaklıkta degrede olur. Böylece aldehit türevi olan bisakrilamidin bazı çözünürlüklerine bakarak bisakrilamidin keton türevi olduğu söylenebilir ve termal olarak daha stabildir. Tüm bu özelliklerin bilinmesi bileşiklerin kroslinking ajanı olarak kullanılmalari açısından önemlidir.

### Bisakrilamidlerin Termal Bozunması :



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

R',R''=CH<sub>3</sub>, H ürün %40-70 civarındadır.

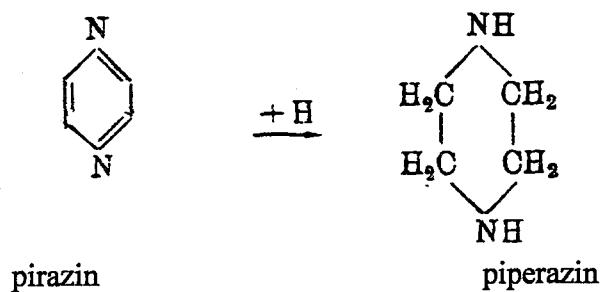
Bu sonuç bize aldehitlerin türevleri olan bisamidlerin termal olarak bozunmalarının sonucunda enomidler verdieneni gösterir. İspatlanamamasına rağmen bisamidlerin keton türevlerinden hazırlanıldığına ve aynı zamanda bazı yollarla degrede olduklarına inanılmaktadır. N,N''-Difenilmetilen ve N,N'-Metilenbisakrilamidlerin amid azotuna verebilecekleri β hidrojenleri olmadığından farklı durumlar söz konusudur ve bu yolla degrede olmazlar.

**Polimerizasyon :**N,N'-Metilenbisakrilamid ve piperazinin poliadisyon reaksiyonu yüksek molekül ağırlıklı polimerler verir ve ayrıca bu polimerin indirgenmiş viskozitesi ( $\eta_{sp}/C$ ) 8.81'dir. Bu polimer suda çözünebilir ve dökme solusyonunda sert bir film tabakası oluşturur. Sulu asetik asit çözeltisinde tipik bir polielektrolit gibi davranır. N,N'-Metilenbisakrilamidin piperazinle yapmış olduğu polimerlerle N,N'-izopropilen bisakrilamid ve piperazinle yapmış olduğu polimerler hemen hemen aynı özelliklere sahiptirler. Ancak, N,N'-Metilenbisakrilamidin piperazinle yapmış olduğu polimer daha düşük molekül ağırlıklıdır. Saflaştırılmış kopolimerlerin kompozisyonları elementer analiz yöntemiyle hesaplanır. Reaktivite oranları Finemon ve Ross metodlarıyla saptanır.

Tablo 3.1. N,N'-Metilenbisakrilamidin çözünürlük tablosu.

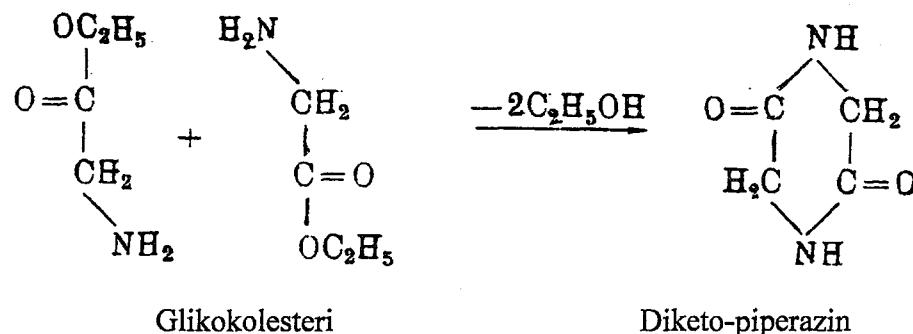
N,N'-Metilen bisakrilamid	SICAKLIK (°C)		
ÇÖZÜCÜLER	20	30	40
H <sub>2</sub> O	+	+	+
Aseton	+	+	+
CH <sub>3</sub> OH	+	+	+
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+	+	+
%25 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
%75 H <sub>2</sub> O	+	+	+
%50 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
%50 H <sub>2</sub> O	+	+	+
%25 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
%75 H <sub>2</sub> O	+	+	+
CCl <sub>4</sub>	+	+	+
DMF	+	+	+
THF	+	+	+

**Piperazin** : Pirazin ve türevlerinin hidrojenlenmesiyle meydana gelen hekza hidro türevleridir.



Piperazinlerin kendilerinden çok bunların diketo-bileşikleri önemlidir. Diketopiperazinler genellikle proteinlerin hidrolizinden elde edilen karışımında bulunurlar. Bu nedenle ilk defa protein molekülünde böyle bir halkanın mevcudiyeti düşünülmüştür. Hidroliz sonucunda serbest hale gelen amino asitler asitli ortamda kendi aralarında kondenzasyonla diketopiperazinleri meydana getirirler. Genellikle amino asit esterleri uzun süre saklandıklarında kendiliklerinden veya kısa süre ısıtıldıklarında çok daha hızlı olarak, iki molekül arasından alkol ayrılmasıyla diketo-

piperazinler oluşur. Aynı reaksiyon serbest haldeki amino asitlerin su ile seyreltilmiş gliserinle yaklaşık 170°C'ye ısitılmasıyla da gerçekleşir. Bundan başka dipeptidlerin seyreltik klorür asidi ile ısitılmasıyla da diketo-piperazinler oluşur.



**Özellikleri ve Reaksiyonları :** Piperazinler genellikle suda kolaylıkla çözünen renksiz kristalize maddelerdir. Özellikleri itibariyle tamamen alifatik sekonder aminlere benzerler (piperidinler gibi). Diketo piperazinler ise nötr ol reaksiyon gösteren kristalize maddelerdir. Kaleviye karşı son derece hassasırlar. Diketo-piperazin halkası metalik sodyum ve alkolle indirgendiğinde piperazinler meydana gelir [29].

Tablo 3.2. Piperazinin çözünürlük tablosu.

Piperazin	SICAKLIK (°C)		
ÇÖZÜCÜLER	20	30	40
H <sub>2</sub> O	+	+	+
Aseton	+	+	+
CH <sub>3</sub> OH	+	+	+
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+	+	+
%25 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH %75 H <sub>2</sub> O	+	+	+
%50 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH %50 H <sub>2</sub> O	+	+	+
%25 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH %75 H <sub>2</sub> O	+	+	+
CCl <sub>4</sub>	+	+	+
DMF	+	+	+
THF	+	+	+

**Setil Amin :**

Tablo 3.3. Setil aminin çözünürlük tablosu.

Setil Amin	SICAKLIK (°C)		
	20	30	40
ÇÖZÜCÜLER			
H <sub>2</sub> O	-	-	-
Aseton	+	+	+
CH <sub>3</sub> OH	+	+	+
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+	+	+
%25 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
%75 H <sub>2</sub> O	-	-	-
%50 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
%50 H <sub>2</sub> O	-	-	+
%25 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
%75 H <sub>2</sub> O	-	-	+
CCl <sub>4</sub>	-	+	+
DMF	-	-	+
THF	+	+	+

## BÖLÜM 4. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 4.1. Piperazin ve N,N'-Metilenbisakrilamid Kopolimerinin Eldesi

Murfin, Hayashi ve Miller Grubunun [28] yapmış oldukları polimerizasyon reaksiyonlarında eşit mol sayısında (0.0553 mol) monomerler 28 ml su içinde azot atmosferinde reaksiyona sokulmuştur. Madde miktarları 4 kat azaltılarak 2.1325 g N,N'-metilenbisakrilamid ile 1.19 g piperazin 7 ml su ile azot ve hava atmosferinde polimerleştirildi. Polimerleşme 50°C'lik su banyosunda manyetik karıştırıcı kullanarak gerçekleştirildi. 45 dakika içinde manyetik karıştırıcı dönmez hale geldi. Elde edilen polimer 20 ml suda çözüldü, aseton içinde çöktürüldü. Polimer vakum etUV'de kurutulup viskozitesi ölçülmüş ve IR spektrumları alındı.

#### 4.1.1. Polimerin Viskozitesinin Ölçümü

Polimerin viskozitesi 30°C'de Ubbelohde viskozimetresini kullanarak ölçüldü. Bunun için 100 ml çözeltide 0.5 g polimer olacak şekilde pH=7 olan çözelti hazırlandı. Önce suyun akış hızı ( $t_0$ ) belirlendi ve daha sonra polimer konsantrasyonunun değiştirilmesiyle akış hızları ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$ ) belirlendi. Ayrıca polimerin 0.186 M NaCl çözeltisine ilavesiyle akış hızı ( $t_5$ ) incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de görülmektedir. Ayrıca N<sub>2</sub> ve hava atmosferde elde edilen polimerlerin viskozite sonuçları birbirine benzerlik göstermektedir.

Tablo 4.1. MBA ve piperazin kopolimerlerinin viskozite ölçüm sonuçları.

Zaman (s)	Konsantrasyon (g/100 ml)	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{sp}/C$
$t_0=192$	saf su	--	--
$t_1=303$	0.5	0.5781	1.1562
$t_2=284$	0.4	0.4792	1.1979
$t_3=273$	0.3333	0.4219	1.2658
$t_4=260$	0.2858	0.3542	1.2396
$t_5=253$ tuz ilavesi	0.66	0.317	0.481

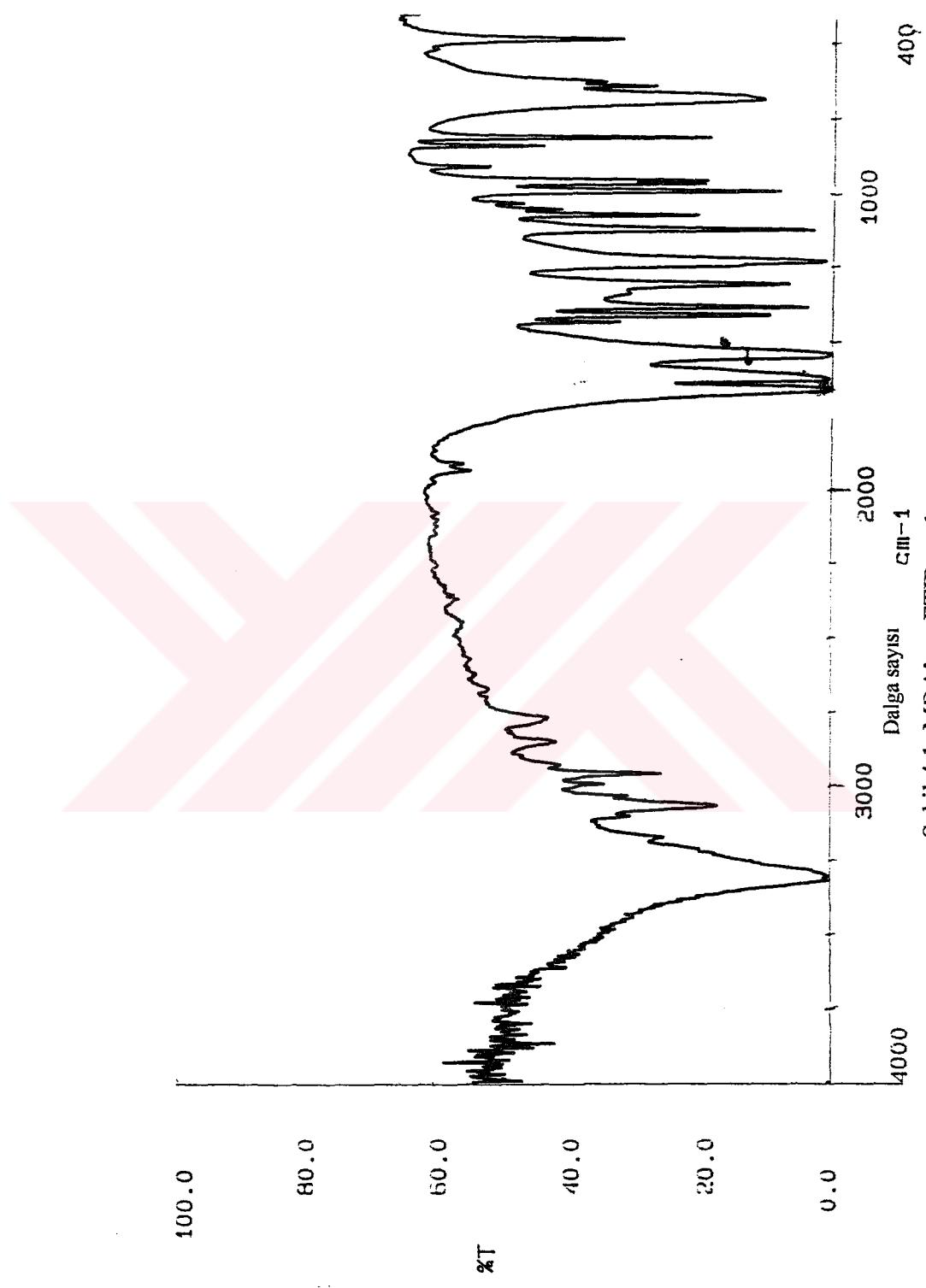
Elde edilen kopolimerin ve monomerlerin IR çekimleri 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de görülmektedir.

## 4.2. Alkil Aminlerin Polimerizasyona Katılması

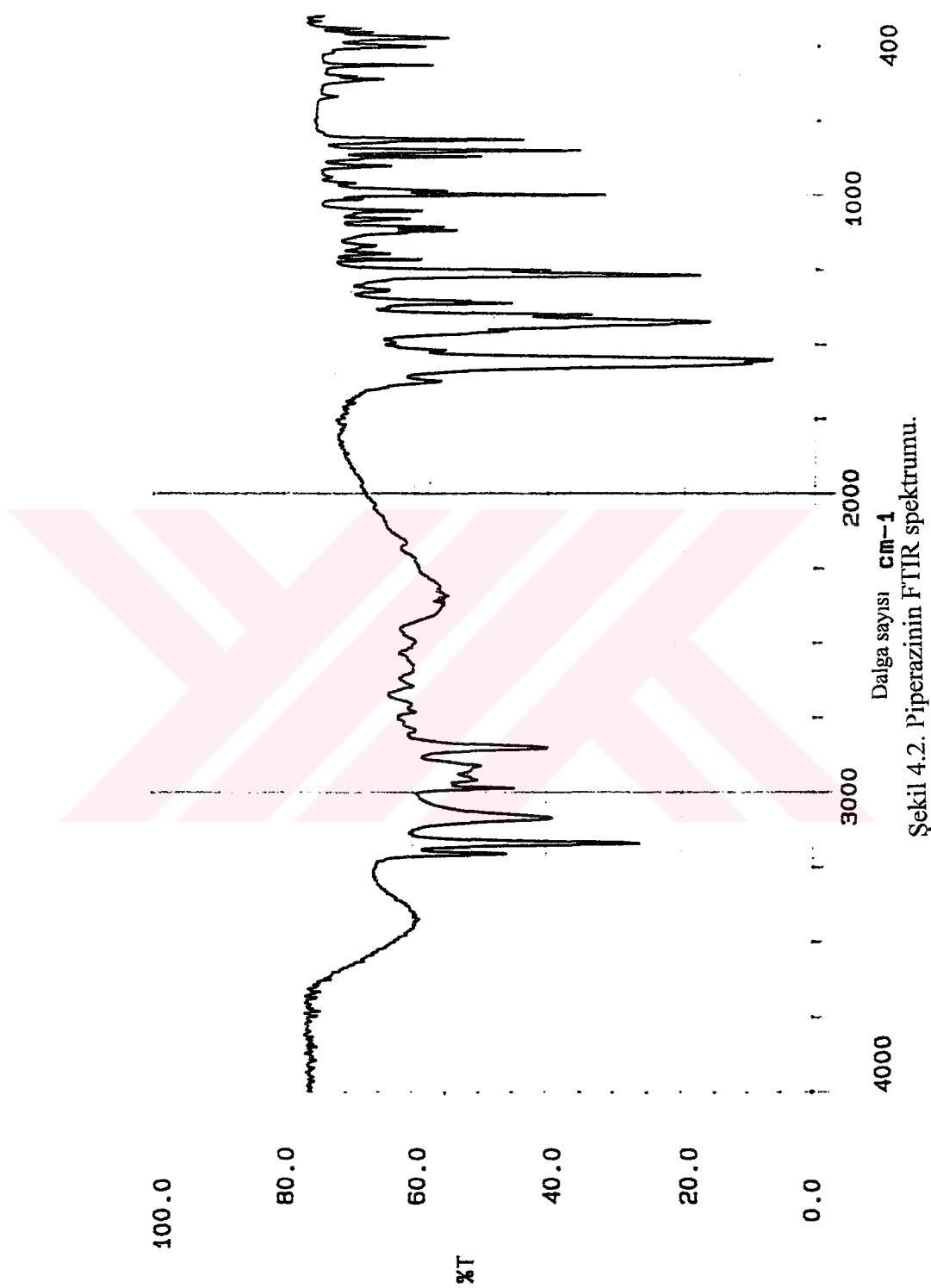
N,N'-metilenbisakrilamidin, piperazin ile polimerleşmesindeki mol oranı sabit kalmak kaydıyla, piperazinin mol oranı azaltılıp yerine alkil grupları farklı oktil amin ( $C_8H_{17}NH_2$ ) ve setil amin ( $C_{16}H_{33}NH_2$ ) eklenerek polimerizasyon denemeleri yapıldı. Toplam mol sayısının %50'sini N,N'-metilenbisakrilamid, %40'ını piperazin, %10'unu ise alkilaminler oluşturmaktadır.

### 4.2.1. Setil Amin Eklenmesi

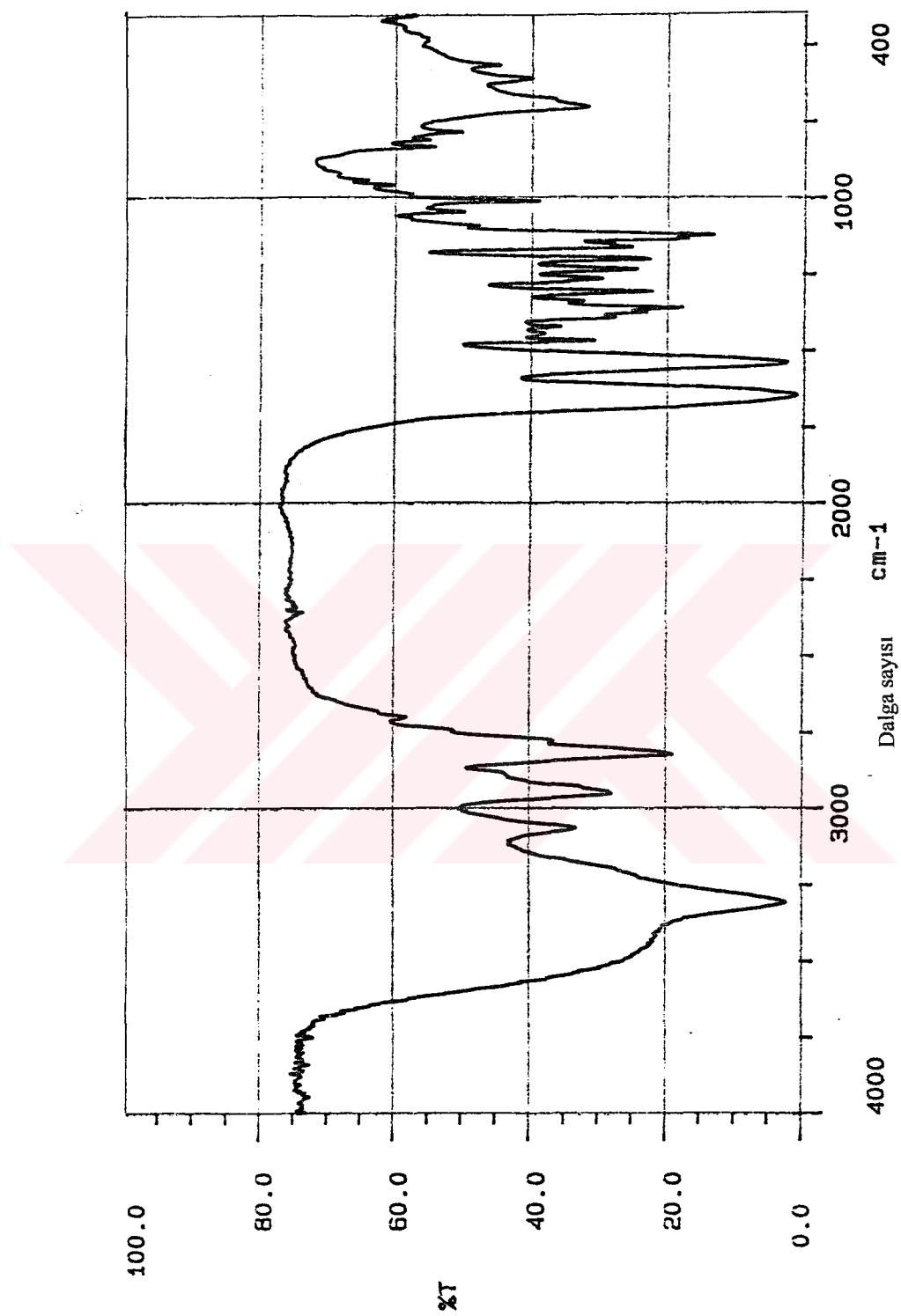
Setil amin kullanılarak yapılan deneyde 2.1325 g MBA, 0.9527 g piperazin ve 0.6676 g setilamin, 7 ml su eklenerek azot ve hava atmosferinde ve 50°C'de polimerleştirildi. Polimerizasyon süresi 1,5 saat olarak ayarlandı. Elde edilen



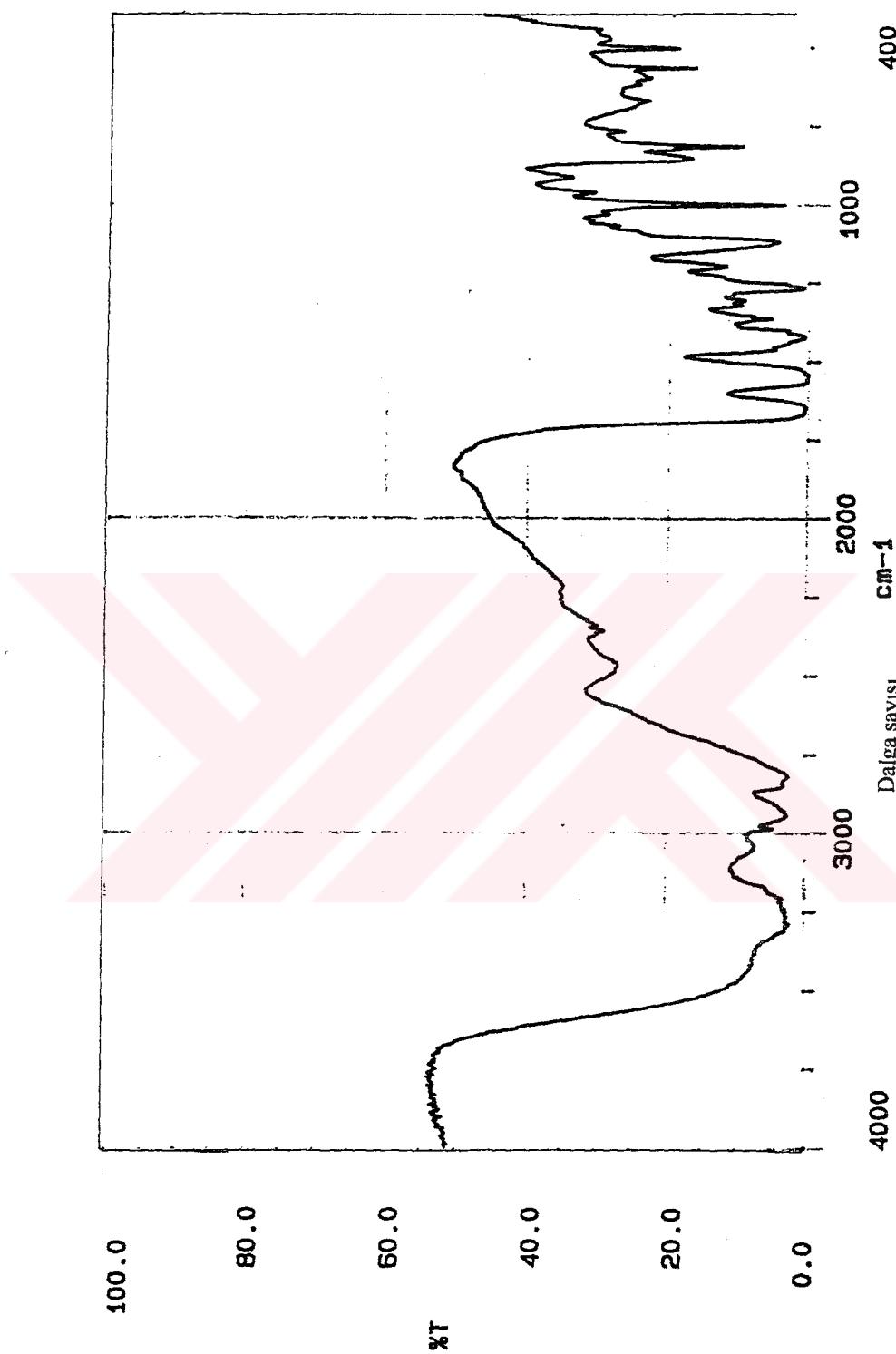
Şekil 4.1. MBA'nın FTIR spektrumu.



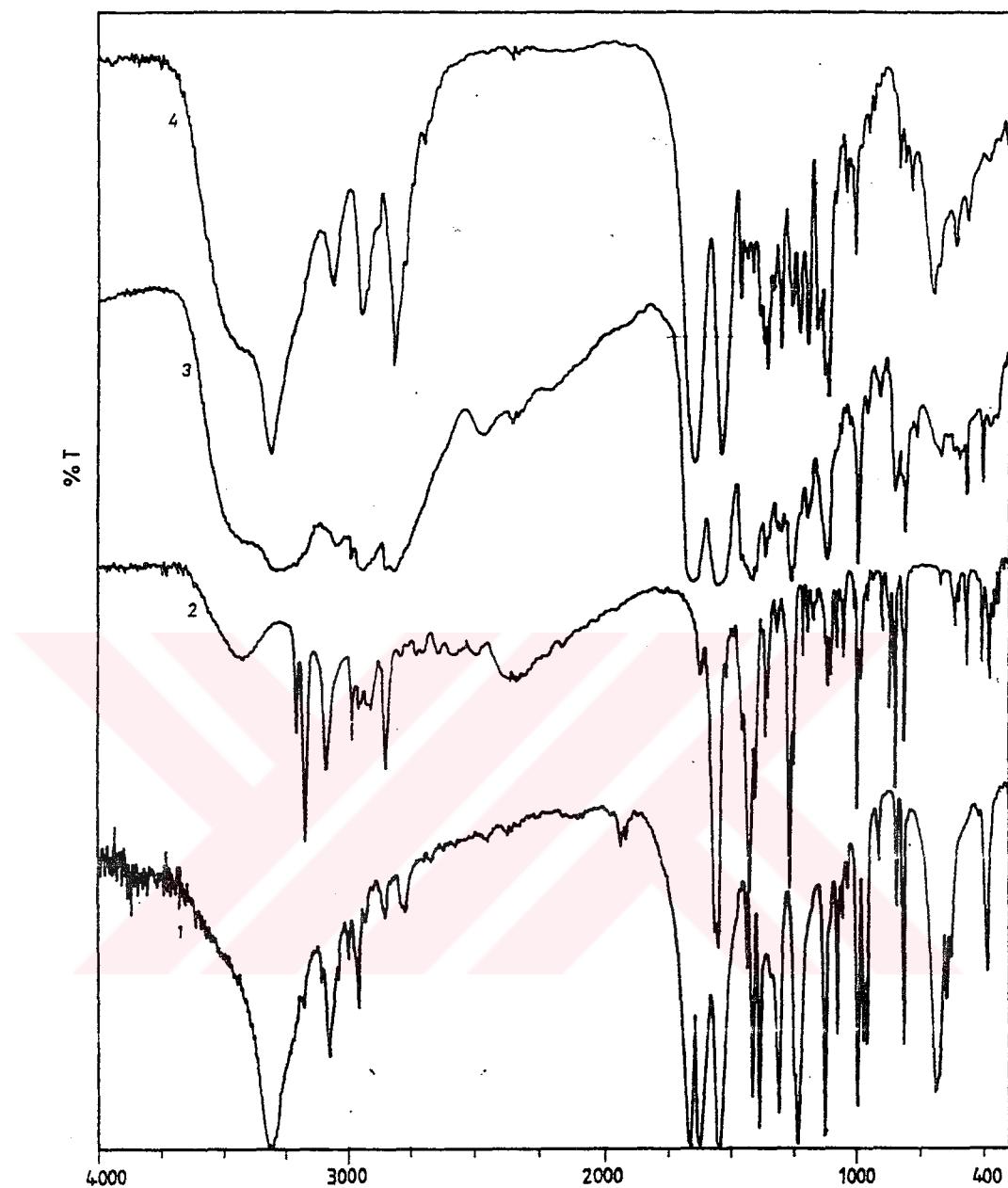
Şekil 4.2. Piperezinin FTIR spektrumu.



Sekil 4.3. MBA-piperazin kopolimerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.4. MBA-PP mekanik karıştırma FTIR spektrumu.



Şekil 4.5. MBA, PP, MBA-PP mekanik karıştırma, MBA-PP kopolimerinin FTIR spektrumu.

- (1) MBA'nın FTIR spektrumu.
- (2) Piperazin'in FTIR spektrumu.
- (3) MBA-PP mekanik karıştırma FTIR spektrumu.
- (4) MBA-PP kopolimerinin FTIR spektrumu.

polimer aseton içinde çöktürüldü ve vakum etüvde kurutuldu. Fakat elde edilen polimer, özellikle suda çözünmeyen setil aminin tamamıyla reaksiyona girmemesi nedeniyle suda çözünemedi. Bu nedenle monomerler için Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3 hazırlanarak çözücüler tespit edildi.

### **Polimerleşme Koşullarının Değiştirilmesi**

Yapılan polimerleşme reaksiyonları 7 ml su kullanılarak 100 ml'lik kap içinde manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Kabin büyük olması, karıştırıcının dönmesi sonucu çeperlerde reaksiyona girmeyen katı maddelerin yapışmasına neden oldu. Bu nedenle madde miktarı 1/4'e düşürülerek, reaksiyonlar test tüplerde gerçekleştirildi. Ayrıca katı maddelerin tamamen reaksiyona girmesi için setil amin 0.15 ml etil alkolde çözüldü. MBA ve piperazin de 6.85 ml suda çözülerken birbirleri ile karıştırdı. Tablo 4.2'de madde miktarları, mol oranları ve çözücüleri görülmektedir.

Tablo 4.2. Setilamin polimerizasyonunun mol oranları ve çözücüleri.

Adı	Miktarı	Mol oranı	Cözücü
MBA	0.5331 g	%50	su
Piperazin	0.2382 g	%40	su
Setilamin	0.1669 g	%10	etyl alkol

Yukarıdaki karışıntılar 10 ml'lik test tüplerinde hem hava hem de N<sub>2</sub> atmosferinde 50°C'de çalkalama ile polimerleştirildi. Reaksiyon süresince sıcaklık sabit tutuldu. Oluşan polimerler aseton içinde çöktürüldü, süzüldü ve 4-5 kez asetonda yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu.

#### **4.2.2. Oktıl Amin Eklenmesi**

Madde miktarları 1/4'e düşürülerek, 0.5331 g MBA, 0.2382 g piperazin ve 0.115 ml oktil amin deney tüpünde çalkalanarak hem N<sub>2</sub> hem de hava atmosferde 50°C'de 1,5 saat süreyle polimerleştirildi. Elde edilen viskoz köpüklü sıvı aseton içinde çöktürüldü. Polimerler süzüldükten sonra, aseton içinde birkaç kez yıkandı,

vakum etüvünde kurutuldu. Tablo 4.3'de oktilamin polimerizasyonunun mol oranları ve çözücüleri görülmektedir.

Tablo 4.3. Oktil amin polimerizasyonunun mol oranları ve çözüçüleri.

Adı	Miktarı	Mol oranı	Çözücü
MBA	0.5331 g	%50	su
Piperazin	0.2382 g	%40	su
Oktil amin	0.115 ml	%10	etilalkol

#### **4.3. Polimer Özelliklerinin Belirlenmesi**

#### 4.3.1. Elde Edilen Ürün Miktarları

Tablo 4.4. Elde edilen ürün miktarları.

Adı	Koşullar	Başlangıç Toplam Kütle	Ürün Kütesi
A: MBA-PP-SA	(Hava atmosfer)	0.9382 g	0.5788 g
A':MBA-PP-SA	(N <sub>2</sub> atmosfer)	0.9382 g	0.5564 g
B :MBA-PP-OA	(Hava atmosfer)	1.13 g	0.6578 g
B':MBA-PP-OA	(N <sub>2</sub> atmosfer)	1.13 g	0.5612 g

#### 4.3.2. Polimerlerin Çözünürlükleri

Tablo 4.5. Elde edilen polimerlerin çözünürlük tablosu.

### 4.3.3. Viskozimetrik Ölçümler

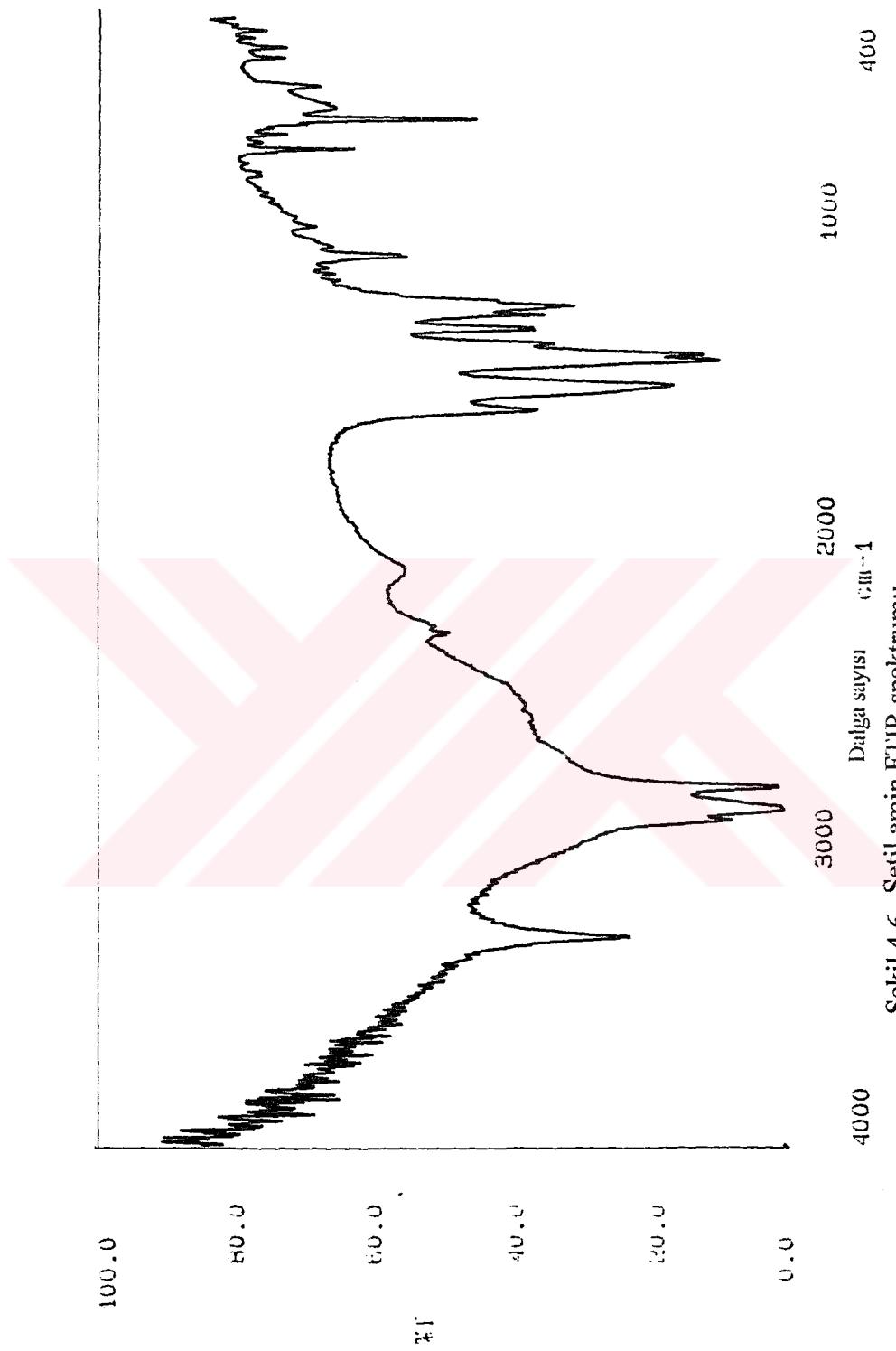
A, A' ve B' polimerleri suda çözünmediği için B polimerinden hazırlanan çözeltilerin viskozite ölçümleri yapıldı. Viskozite ölçümleri pH=7'de ve 30°C'de gerçekleştirildi. Ayrıca tuz ilavesinin etkisinin görülebilmesi için 0.0186 M NaCl çözeltisindeki akış hız ( $t_5$ ) incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da görülmektedir.

Tablo 4.6. B polimerinin viskozite ölçüm sonuçları.

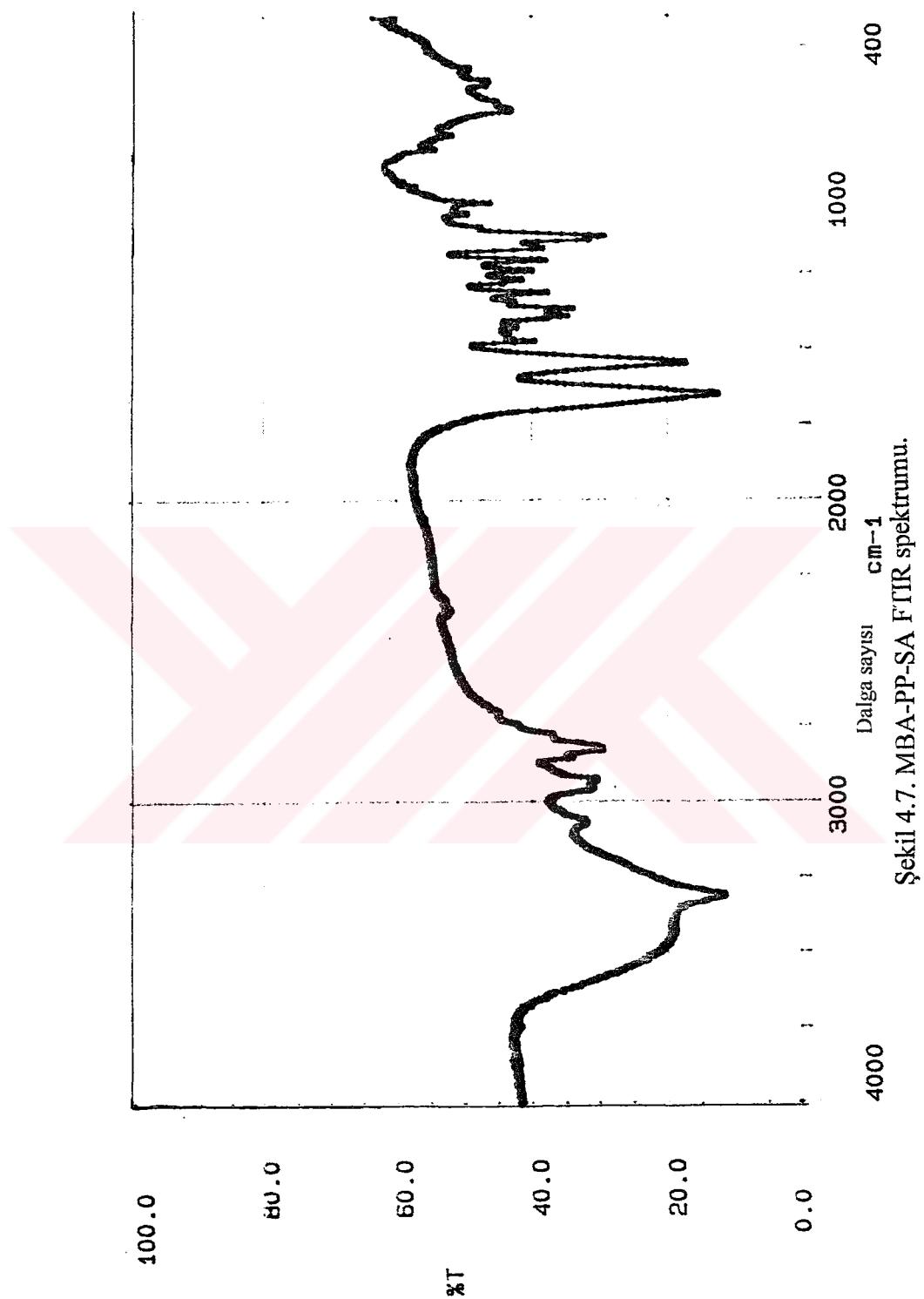
Zaman (s)	Konsantrasyon (g/100 ml)	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{sp}/C$
$t_0=191$	saf su	--	--
$t_1=207$	0.5	0.084	0.17
$t_2=205$	0.4	0.073	0.18
$t_3=203$	0.3333	0.063	0.19
$t_4=200$	0.2858	0.047	0.16
$t_5=206$ tuz ilavesi	0.66	0.078	0.12

### 4.3.4. Polimerin FTIR Çekimleri

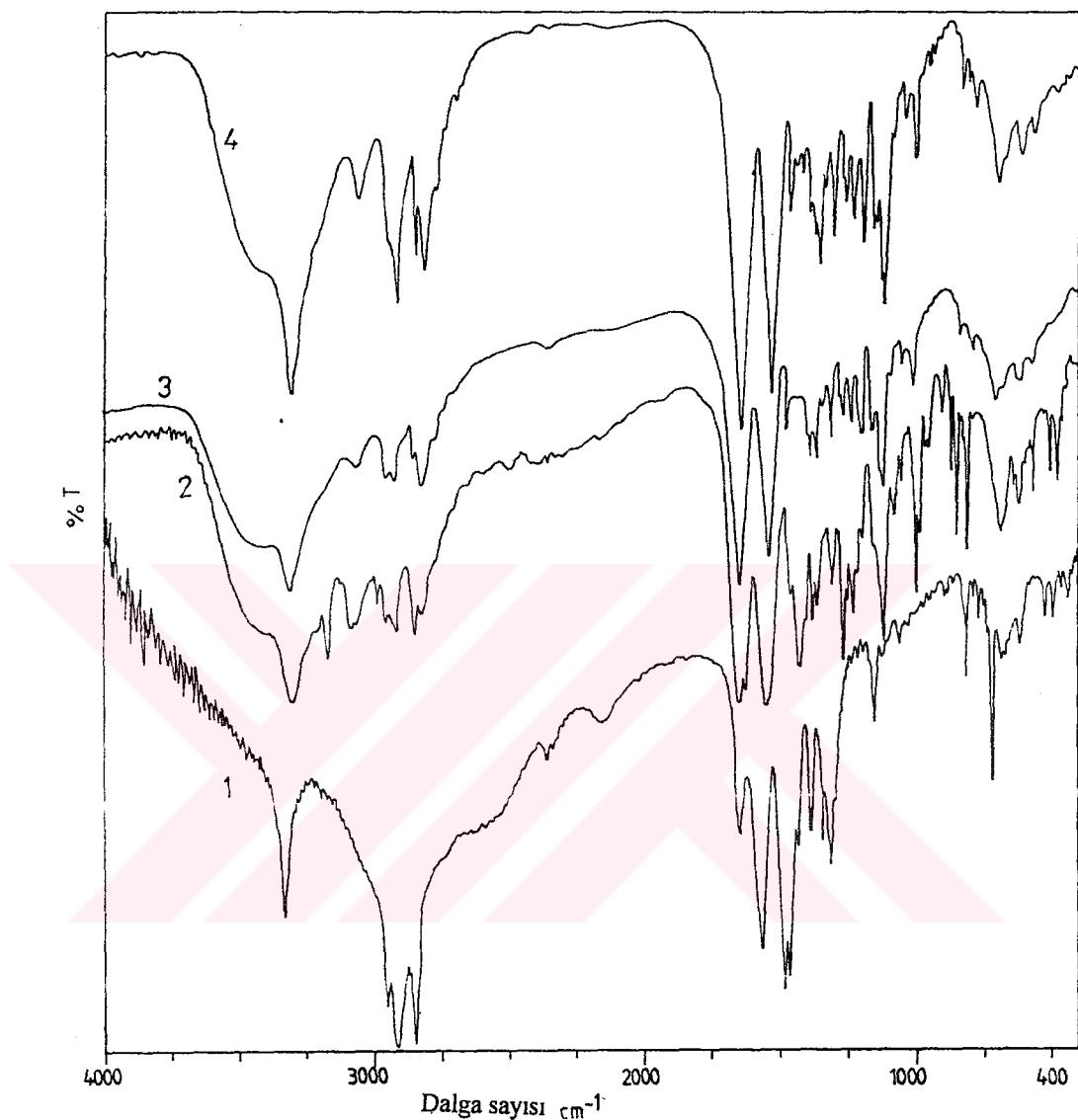
Polimerlerin IR çekimleri KBr ile pelet hazırlanarak gerçekleştirildi. Setil aminin IR spektrumu Şekil 4.6'da, MBA-PP-SA kopolimerinin IR spektrumu Şekil 4.7'de SA, MBA-PP-SA mekanik karıştırma, MBA-PP-SA hava ve azot atmosfer kopolimerinin IR spektrumu Şekil 4.8'de görülmektedir. Aynı şekilde MBA-PP-OA kopolimerinin IR spektrumu Şekil 4.9'da, MBA, PP, MBA-PP-OA hava, N<sub>2</sub> atmosfer kopolimerlerinin IR spektrumu Şekil 4.10'da görülmektedir.



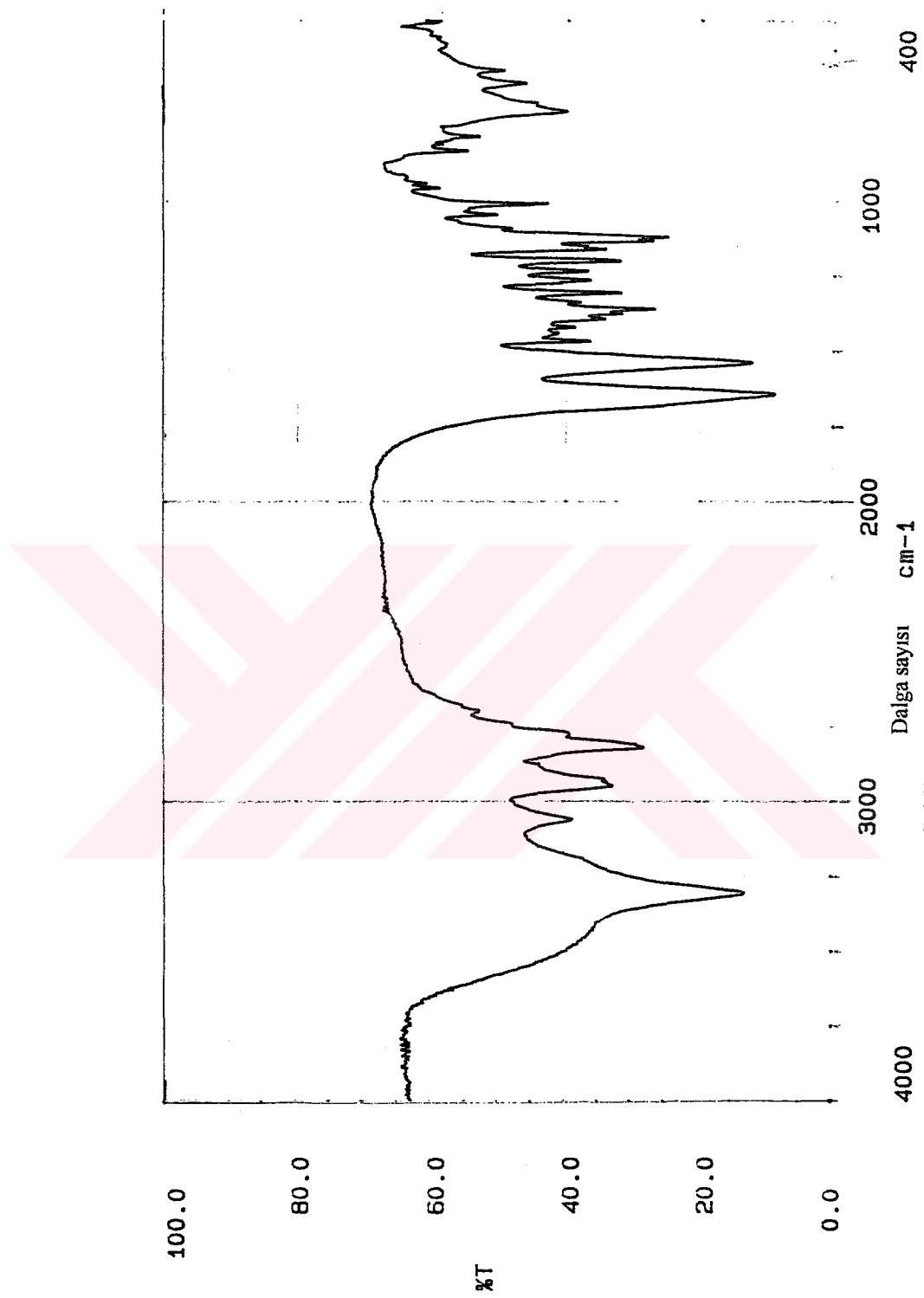
Şekil 4.6. Setil amin FTIR spektrumu.



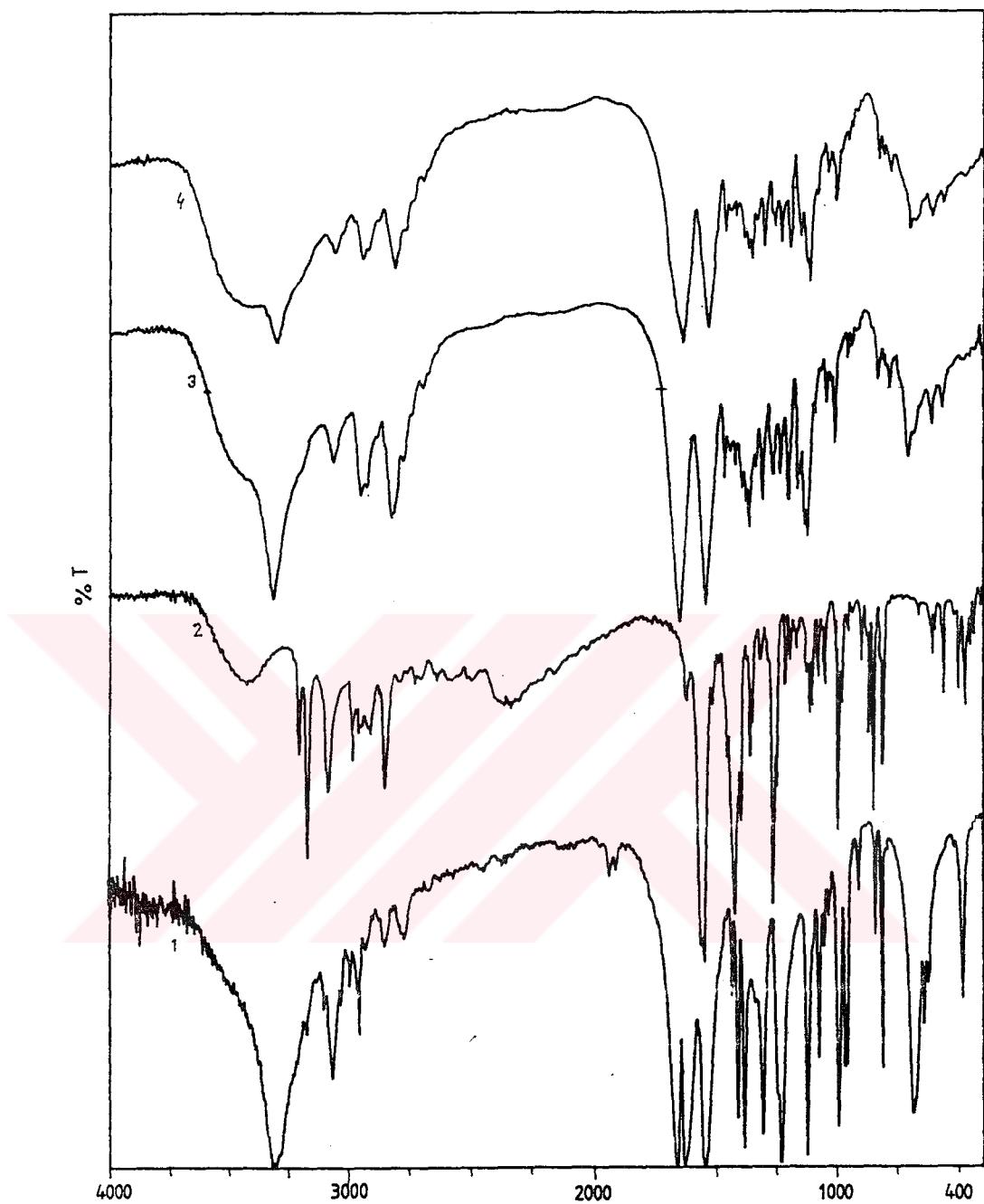
Sekil 4.7. MBA-PP-SA FTIR spektrumu.



Şekil 4.8. SA, MBA-PP-SA mekanik karıştırma, MBA-PP-SA (azot), MBA-PP-SA (hava) atmosfer kopolimerlerinin FTIR spektrumu.  
 (1) Setil amin FTIR spektrumu.  
 (2) MBA-PP-SA mekanik karıştırma.  
 (3) MBA-PP-SA (hava) FTIR spektrumu.  
 (4) MBA-PP-SA (azot) FTIR spektrumu.



Şekil 4.9. MBA-PP-OA FTIR spektrumu.



Şekil 4.10. MBA, PP, MBA-PP-OA (hava), MBA-PP-OA (azot) atmosfer kopolimerlerinin FTIR spektrumu.

- (1) MBA'in FTIR spektrumu.
- (2) Piperazin'in FTIR spektrumu.
- (3) MBA-PP-OA kopolimerinin (hava atm.) FTIR spektrumu.
- (4) MBA-PP-OA kopolimerinin (azot atm.) FTIR spektrumu.

#### 4.4. Polimer-Cu<sup>2+</sup> Etkileşiminin İncelenmesi

Konsantrasyonu 0.1 g/100 ml olan polimer çözeltisinden alınan 10 ml örneğin absorbansı, basit bir spektrofotometrede 500 nm dalga boyunda, 10'ar  $\mu\text{l}$  Cu<sup>2+</sup> çözeltisi ilave edilerek ölçüldü. Eklenen Cu<sup>2+</sup> çözeltisindeki konsantrasyon  $n_{\text{Cu}^{2+}} / n_m = 0.024$  olacak şekilde ayarlanmıştır. Her 10  $\mu\text{l}$ 'de absorbans artarken, pH'in düşüğü gözlandı. Kritik noktada absorbans ani artış göstermiştir. Zamanla dipte çökelme oldukça absorbans değerinde azalmanın oluştu, polimer-metal kompleksin meydana geldiğini göstermiştir. Kompleks oluşumunun bakır iyonunun polielektrolitte bulunan -NH<sub>2</sub>, C=O ve COOH gruplarına bağlanmasıyla olduğu bilinmektedir. Şekil 4.11'de pH'ı 7 olan suyun Cu<sup>2+</sup> ile etkileşiminden doğan absorbans artışı ve pH düşüşü Şekil 4.12'de MBA ve piperazin kopolimerinin absorbans artışı, pH düşüşü ve iletkenlik değişimi, Şekil 4.13'de de B polimerine ait grafik görülmektedir. Ayrıca her Cu<sup>2+</sup> çözeltisi ilavesinden sonra düşen pH 7'e ayarlanarak absorbans ölçümleri tekrarlanmıştır. Şekil 4.14'de pH'ı 7'e ayarlanan suyun, Şekil 4.15'de pH'ı 7'e ayarlanan MBA ve piperazin kopolimerinin, Şekil 4.16'da pH'ı 7'e ayarlanan B polimerinin absorbans ve pH grafikleri görülmektedir.

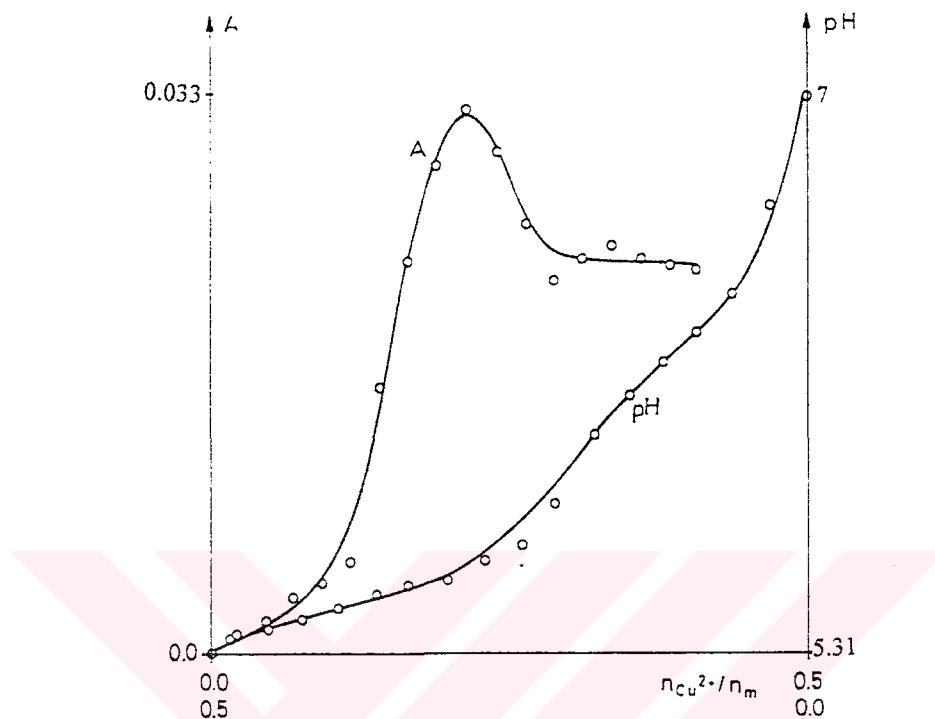
##### 4.4.1. UV Ölçümleri

Ayrıca öncelikle CuSO<sub>4</sub> çözeltisinin olmak üzere polimer çözeltisinin (0.1 g/100 ml), polimer çözeltisinin bakır ilavesinden sonra çökelti olmadan ve oluştuktan sonra, polimer ve bakır kompleksinin süzülmesinden sonra kalan süzüntünün verdikleri UV spektrumları da incelenmiştir. MBA ve piperazin kopolimeri için bu diyagramlar Şekil 4.17-4.19'da, B polimeri için Şekil 4.20 ve 4.21'de görülmektedir.

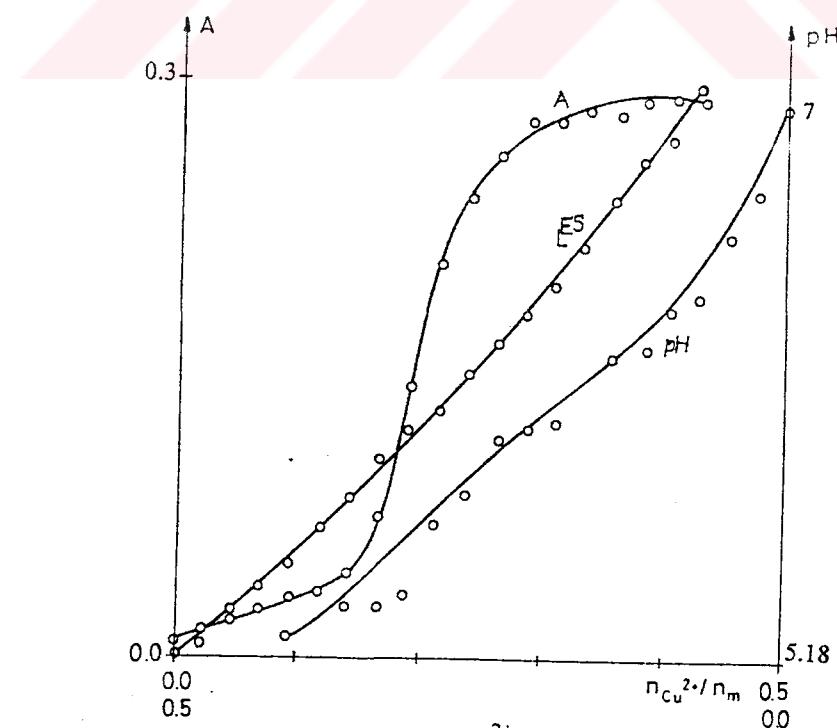
##### 4.4.2. FTIR Ölçümleri

Polimerlerin Cu<sup>2+</sup> ile etkileşmesinden oluşan çökeltilerin ve CuSO<sub>4</sub>'ın IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.22'de MBA-PP kopolimerinin Cu<sup>2+</sup> çözeltisi ile

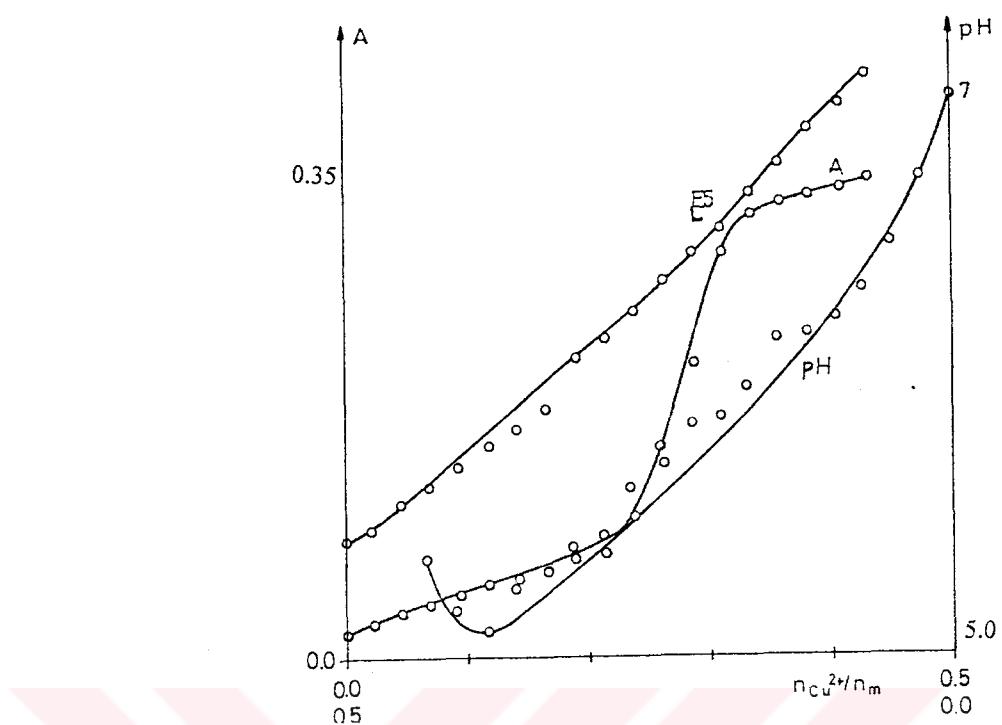
verdiği çökeltinin ve  $\text{CuSO}_4$ 'ın IR spektrumları, Şekil 4.23'de B polimerinin  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile verdiği çökeltinin ve  $\text{CuSO}_4$ 'ın IR spektrumları görülmektedir.



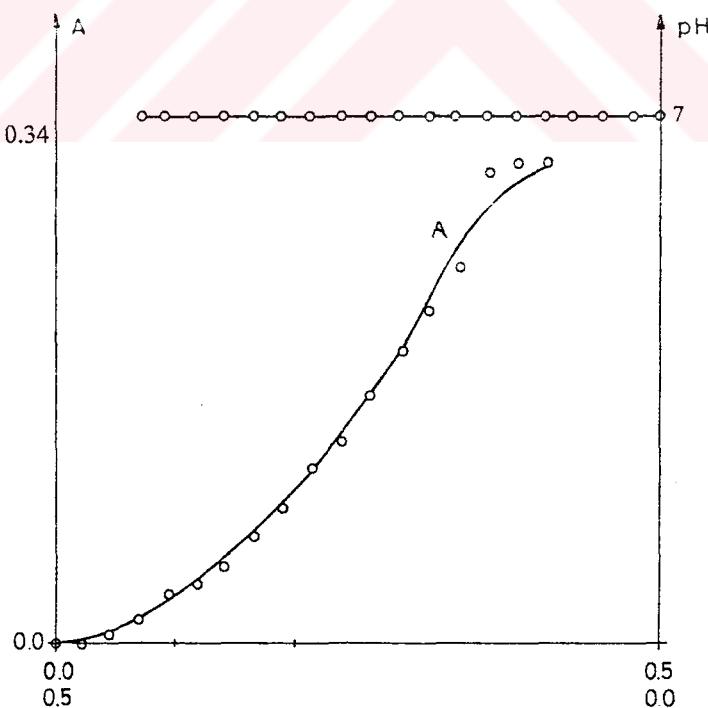
Şekil 4.11. pH'ı 7 olan suyun  $\text{Cu}^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH grafiği.



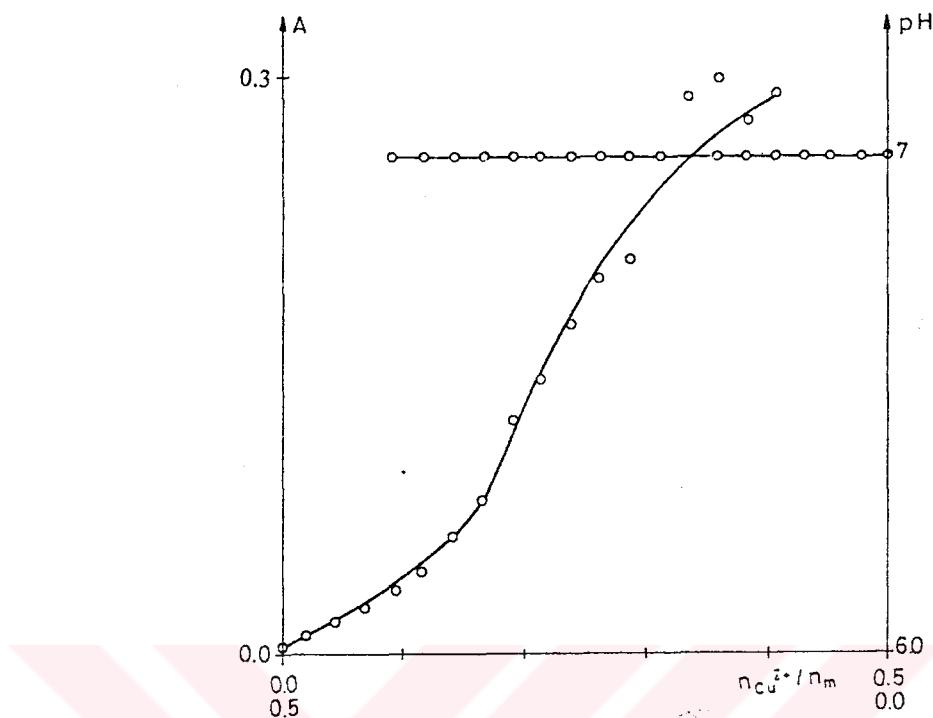
Şekil 4.12. MBA-PP kopolimerinin  $\text{Cu}^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans, pH ve iletkenlik grafiği.



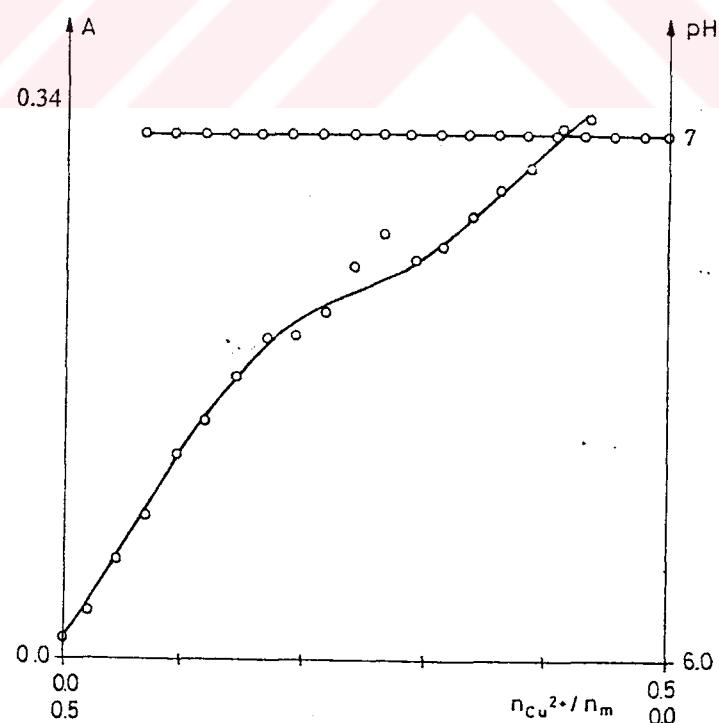
Şekil 4.13. B polimerinin  $\text{Cu}^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH ve iletkenlik grafiği.



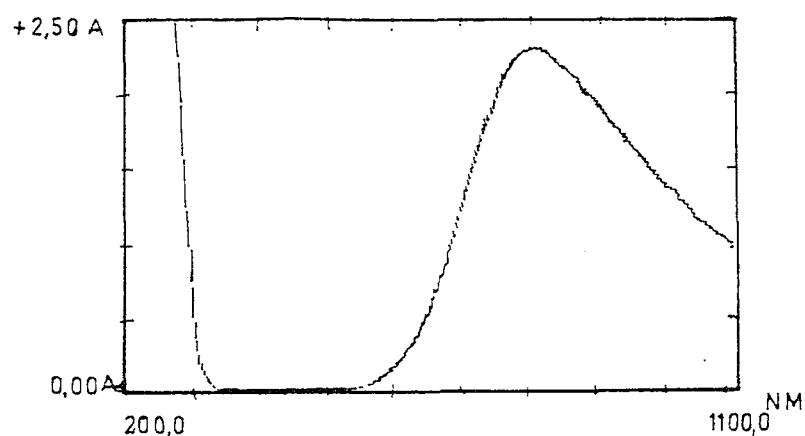
Şekil 4.14. pH'ı 7'e ayarlanan suyun  $\text{Cu}^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH grafiği.



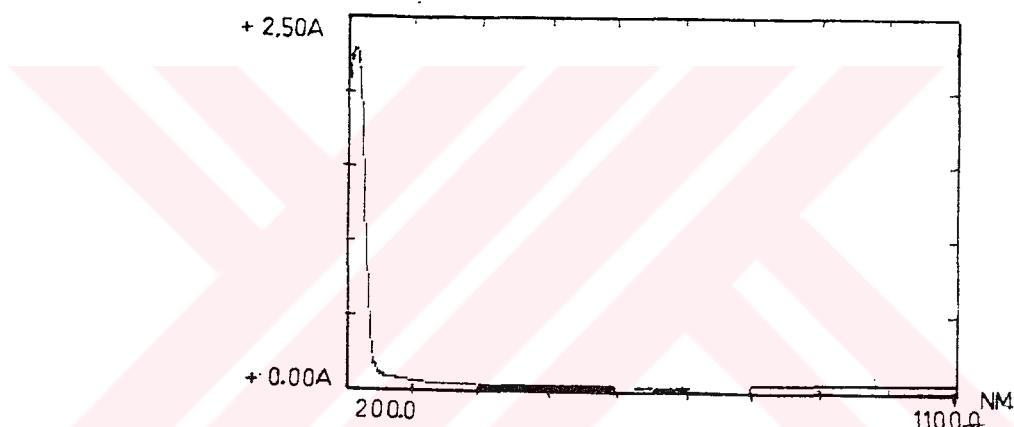
Şekil 4.15. pH'ı 7'e ayarlanan MBA ve piperazin kopolimerinin  $Cu^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH grafiği.



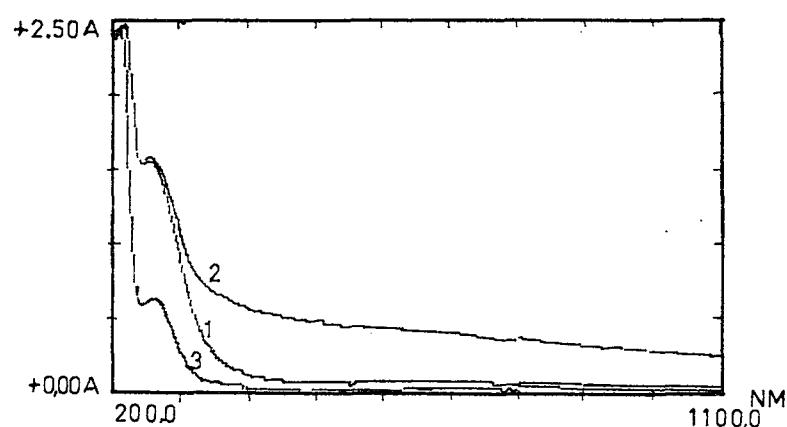
Şekil 4.16. pH'ı 7'e ayarlanan B polimerinin absorbans ve pH grafiği.



Şekil 4.17.  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinin UV spektrumu.

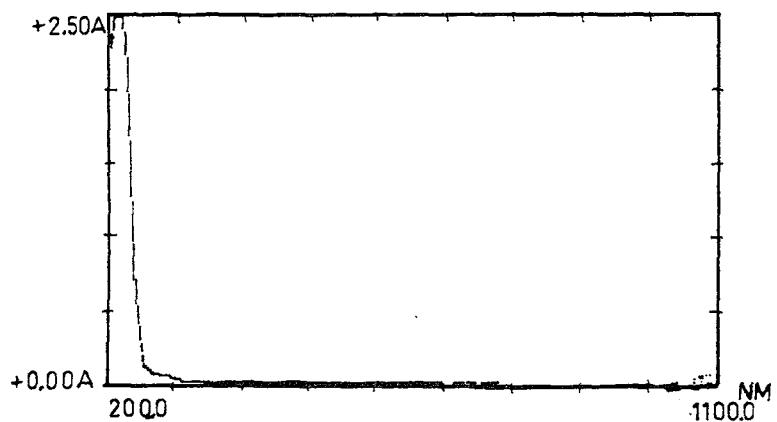


Şekil 4.18. MBA-PP kopolimerinin UV spektrumu.

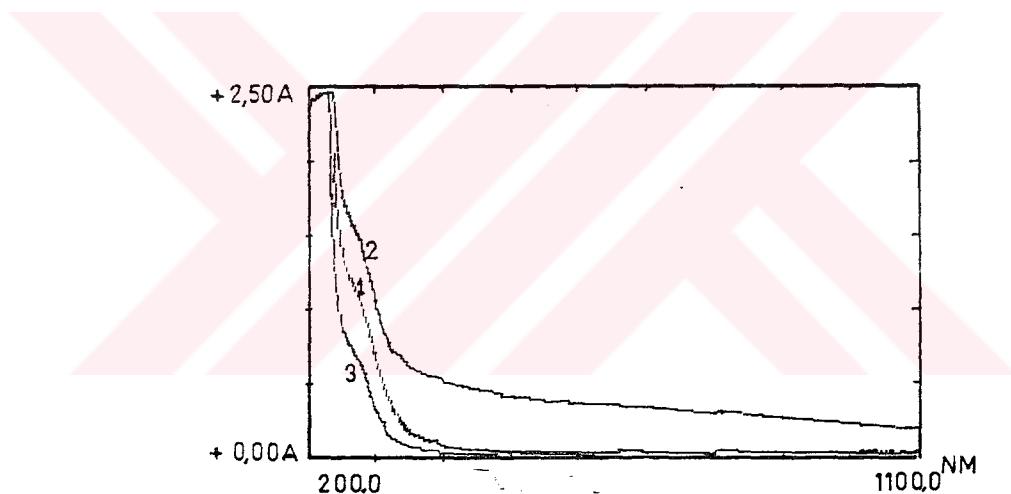


Şekil 4.19. MBA-PP kopolimeri ( $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile) 1, 2, 3 UV spektrumları.

- (1)  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti vermeden elde edilen UV spektrumu.
- (2)  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti verdikten sonra elde edilen UV spektrumu.
- (3)  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti süzüldükten sonra elde edilen UV spektrumu.

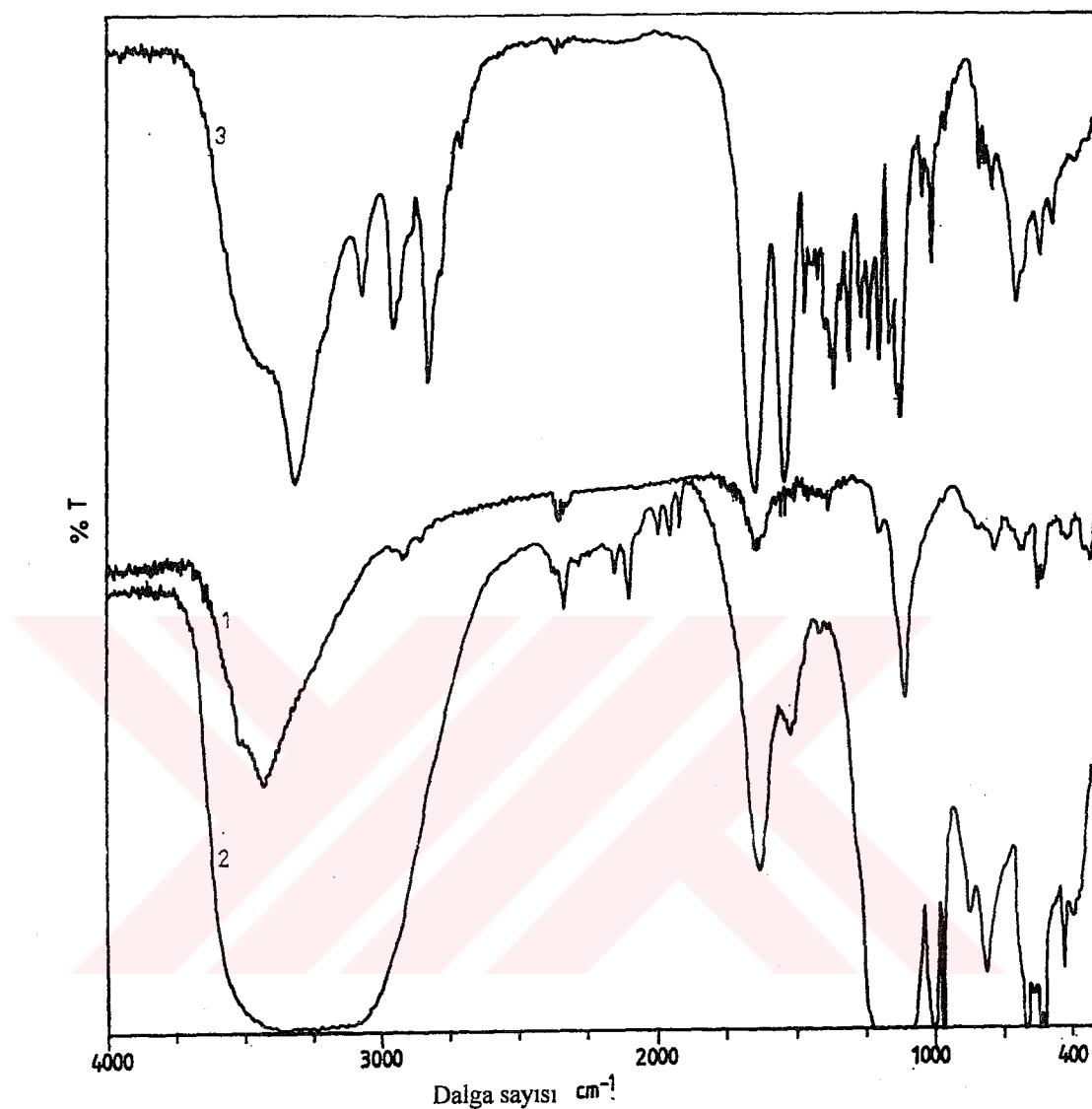


Şekil 4.20. B polimerinin UV spektrumu.



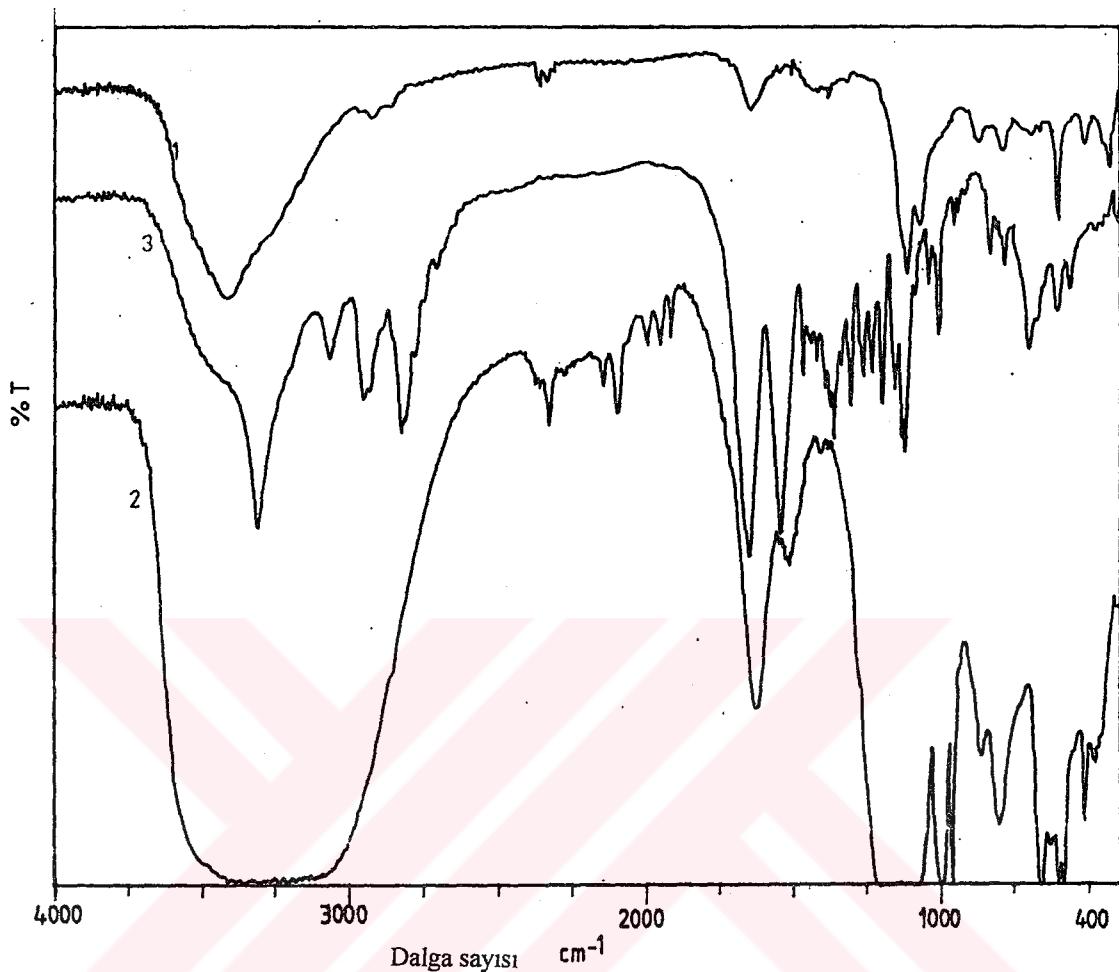
Şekil 4.21. B polimerinin ( $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile) 1, 2, 3 UV spektrumu.

- (1)  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti vermeden elde edilen UV spektrumu.
- (2)  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti verdikten sonra elde edilen UV spektrumu.
- (3)  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti süzüldükten sonra elde edilen UV spektrumu.



Şekil 4.22. MBA-PP kopolimerinin  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile verdiği çökeltinin ve  $\text{CuSO}_4$ 'in FTIR spektrumu.

- (1) B polimerinin  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile verdiği çökeltinin FTIR spektrumu.
- (2)  $\text{CuSO}_4$  FTIR spektrumu.



Şekil 4.23. (B) MBA-PP-OA kopolimerinin ( $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile) 1,2,3 FTIR spektrumları.

- (1) B polimerinin  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile verdiği çökeltinin FTIR spektrumu.
- (2)  $\text{CuSO}_4$  FTIR spektrumu.
- (3) B polimerinin FTIR spektrumu.

#### **4.5. Polimer-Fe<sup>2+</sup> Etkileşiminin İncelenmesi**

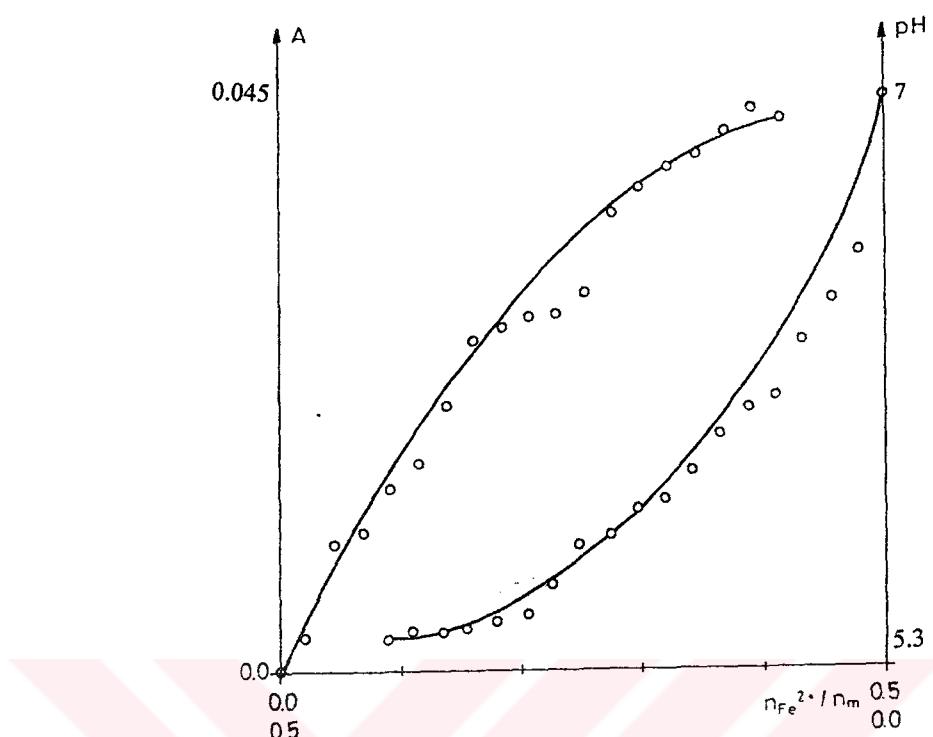
Konsantrasyonu 0.1 g/100 ml olan polimer çözeltisinden alınan 10 ml örneğin absorbansı, basit bir spektrofotometrede 500 nm dalga boyunda ölçüldü. Eklenen Fe<sup>2+</sup> çözeltisinin konsantrasyonu  $n_{Fe^{2+}} / n_m = 0.023$  olacak şekilde ayarlandı. Bakır etkileşmesine oranla absorbansın çok daha çabuk ve büyük miktarda arttığı gözlandı. Şekil 4.24'de pH'1 7 olan suyun Fe<sup>2+</sup> ile etkileşiminden doğan absorbans artışı ve pH düşüşü, Şekil 4.25'de MBA ve piperazin kopolimerinin, Şekil 4.26'da B polimerinin Fe<sup>2+</sup> ile etkileşiminin absorbans artışı ve pH düşüşü görülmektedir. Ayrıca her Fe<sup>2+</sup> çözeltisi ilavesinden sonra düşen pH, 7'e ayarlanarak absorbans ölçümüleri tekrarlanmıştır. Şekil 4.27'de pH'1 7'e ayarlanan suyun, 4.28'de MBA ve piperazin kopolimerinin, 4.29'da B polimerinin Fe<sup>2+</sup> ile etkileşiminin absorbans ve pH grafikleri görülmektedir.

##### **4.5.1. UV Ölçümleri**

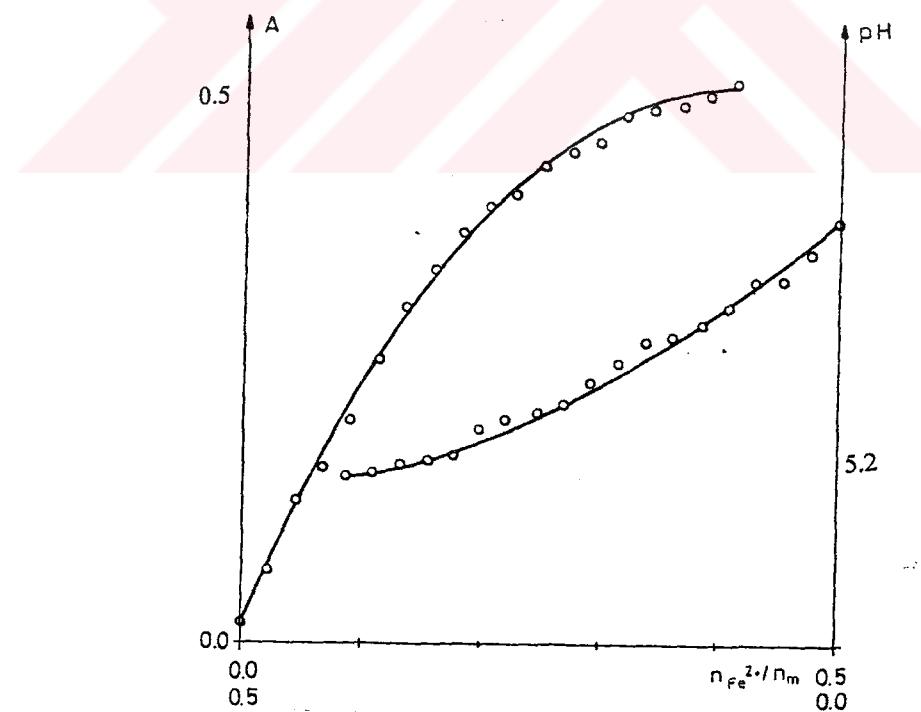
Daha önce CuSO<sub>4</sub> etkileşimi incelenirken yapıldığı gibi FeSO<sub>4</sub> çözeltisinin ve polimer çözeltilerinin Fe<sup>2+</sup> ile etkileşiminden sonra UV ölçümleri yapılmıştır. Bu spektrumlar Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32'de görülmektedir.

##### **4.5.2. FTIR Ölçümleri**

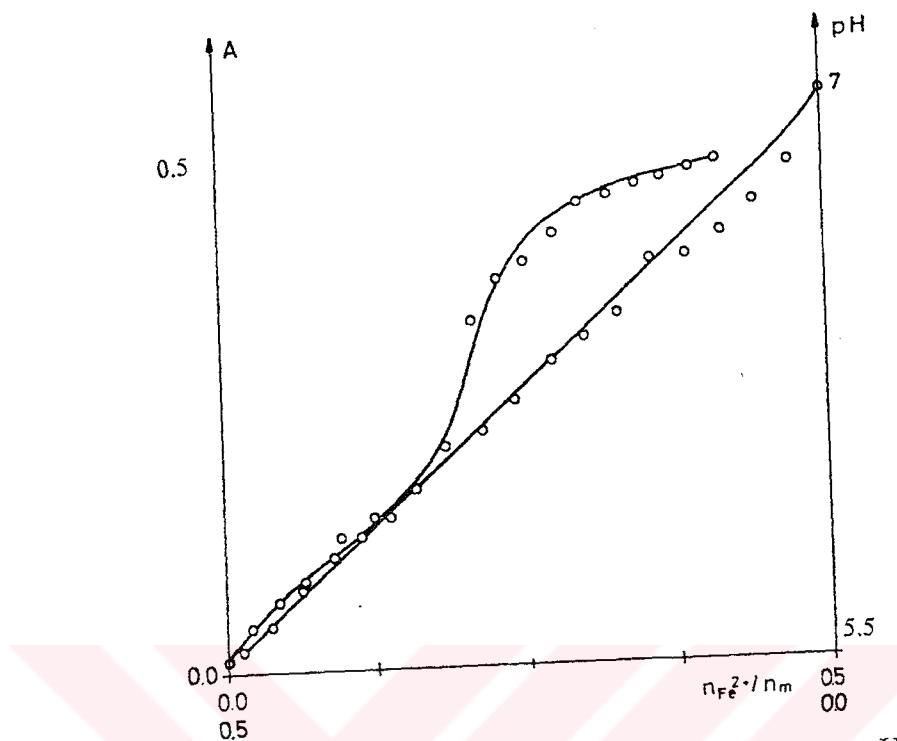
Polimerlerin Fe<sup>2+</sup> ile etkileşmesinden oluşan çözeltilerin FTIR spektrumları da alınmıştır. Bu spektrumlar Şekil 4.33 ve 4.34'de görülebilir.



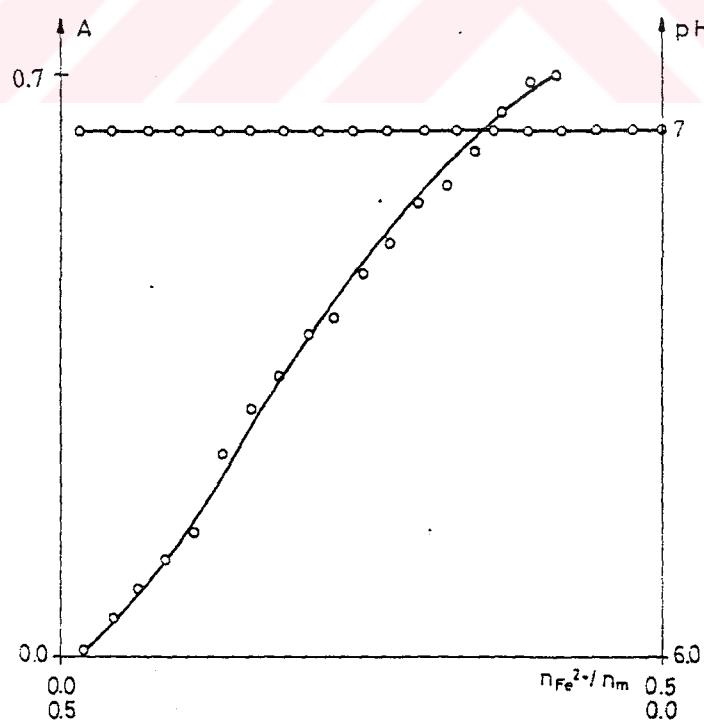
Şekil 4.24. pH'ı 7 olan suyun  $Fe^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH grafiği.



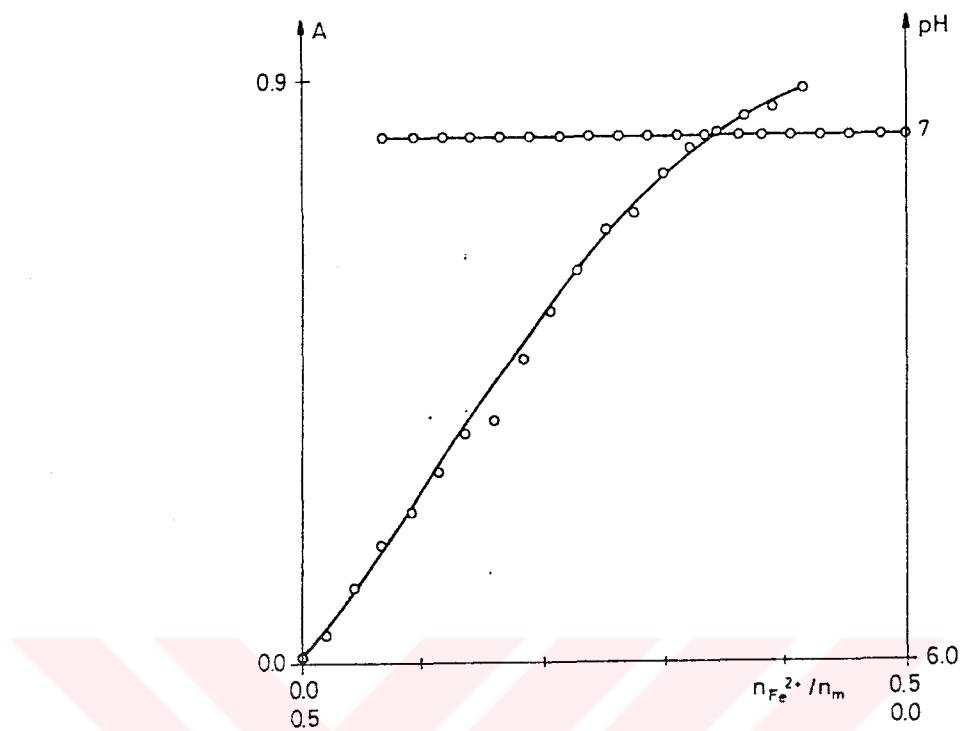
Şekil 4.25. MBA-PP kopolymerinin  $Fe^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans grafiği.



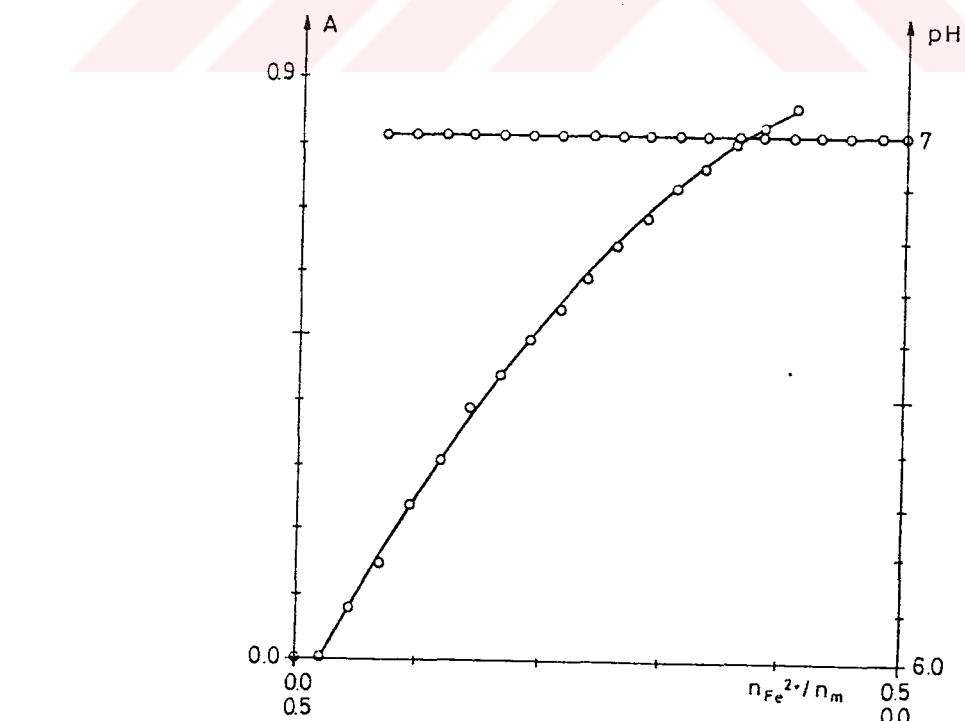
Şekil 4.26. B polimerinin  $Fe^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH grafiği.



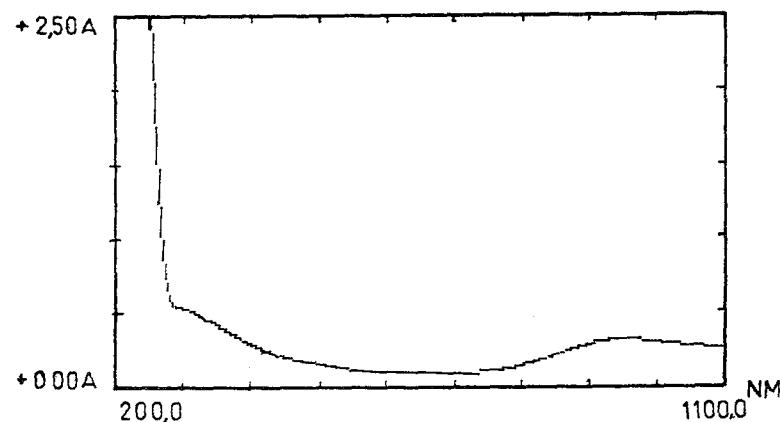
Şekil 4.27. pH'ı 7'ye ayarlanan suyun  $Fe^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH grafiği.



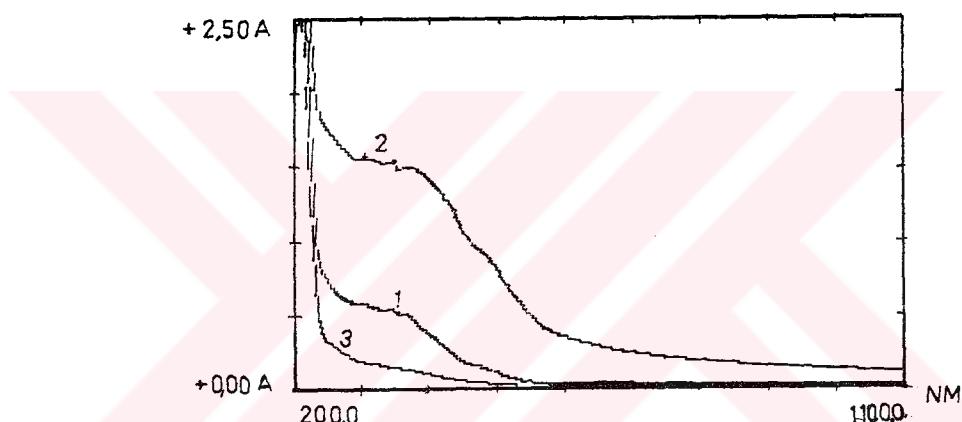
Şekil 4.28. pH'ı 7'ye ayarlanan MBA-PP kopolimerinin  $Fe^{2+}$  ile etkileşiminin absorbans ve pH grafiği.



Şekil 4.29. pH'ı 7'ye ayarlanan B polimerinin absorbans ve pH grafiği.

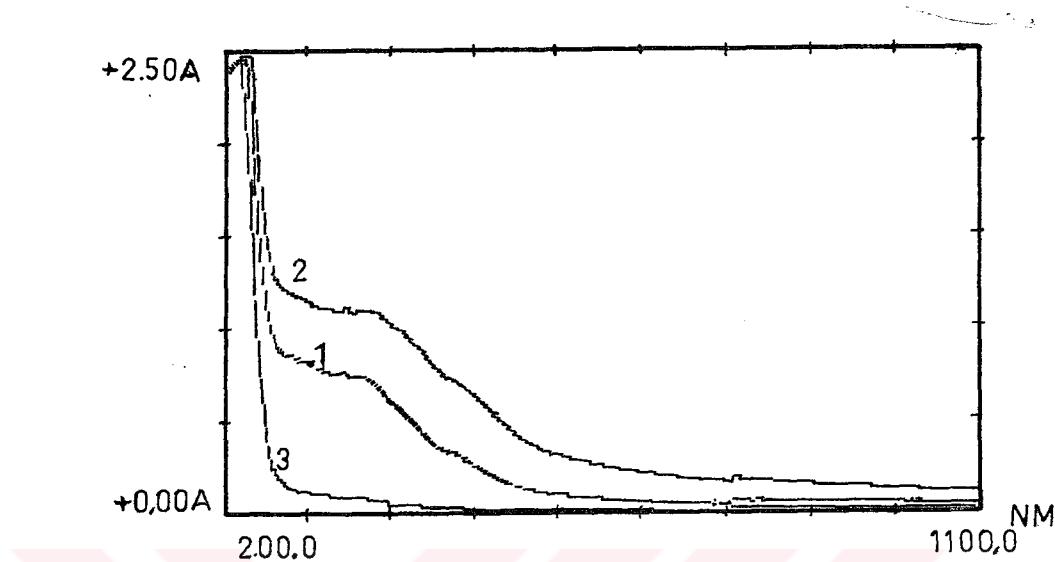


Şekil 4.30.  $\text{FeSO}_4$  çözeltisinin UV spektrumu.



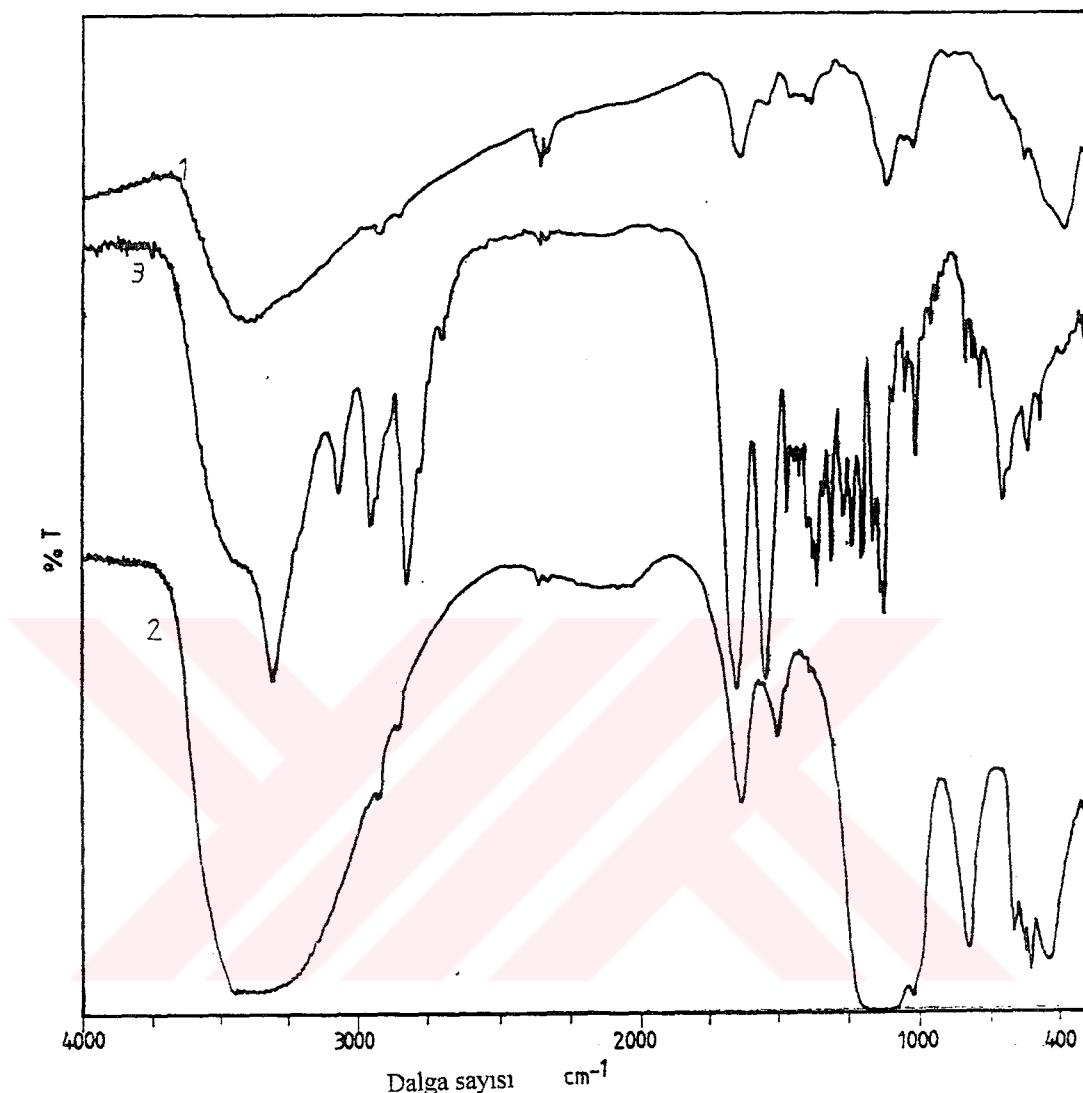
Şekil 4.31. MBA-PP kopolimerinin ( $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile) 1,2,3 UV spektrumları.

- (1)  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti vermeden elde edilen UV spektrumu.
- (2)  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti verdikten sonra elde edilen UV spektrumu.
- (3)  $\text{Fe}^{2+}$  ile verdiği çökelti süzündükten sonra kalan süzüntünün UV spektrumu.



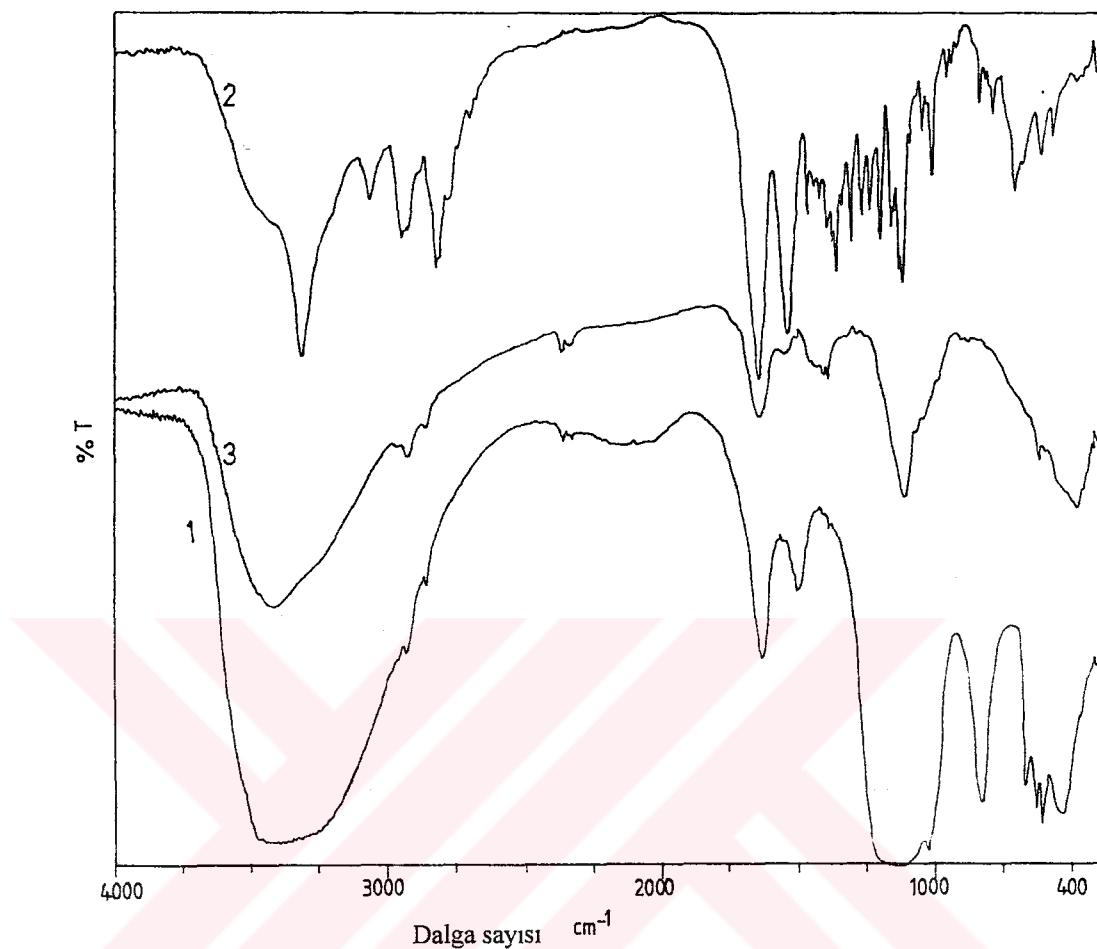
Şekil 4.32. (B)MBA-PP-OA kopolimerinin ( $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile) 1,2,3 UV spektrumları.

- (1) B polimeri  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile çökelti verilmeden elde edilen UV spektrumu.
- (2) B polimeri  $\text{Fe}^{2+}$  ile çökelti verdikten sonra elde edilen UV spektrumu.
- (3) B polimerinin  $\text{Fe}^{2+}$  ile verdiği çökelti süzündükten sonra kalan süzüntünün UV spektrumu.



Şekil 4.33. MBA-PP kopolimerinin  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile verdiği çökeltinin ve  $\text{FeSO}_4$ 'nın FTIR spektrumu.

- (1) MBA-PP kopolimerinin  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile verdiği çökeltinin FTIR spektrumu.
- (2)  $\text{FeSO}_4$ 'nın FTIR spektrumu.
- (3) MBA-PP kopolimerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.34. B polimerinin  $\text{Fe}^{2+}$  çözeltisi ile verdiği çökeltinin ve  $\text{FeSO}_4$ 'nın FTIR spektrumu.

- (1)  $\text{FeSO}_4$ 'nın FTIR spektrumu.
- (2) B kopolimerinin FTIR spektrumu.
- (3) B kopolimerinin  $\text{Fe}^{2+}$  ile verdiği çökelti FTIR spektrumu.

## 4.6. Polimerlerin Hidrolizi

### 4.6.1. MBA-PP Kopolimerinin Hidrolizi

Hidroliz için %5, %10, %20 ve %30'luk NaOH çözeltisi hazırlandı. Her bir NaOH çözeltisine 0.5 g polimer ilave edildi. Hidroliz oda sıcaklığı ve 40°C'de incelendi. Ancak %10, %20, %30'luk NaOH çözeltilerinde ne oda koşullarında ne de 40°C'de hidroliz gerçekleşmedi. %5'lik NaOH çözeltisinde ise, ikili kopolimer, oda sıcaklığında 1 saat içerisinde çözündü ve 30°C'de viskozitesi alındı.

Tablo 4.7. MBA-PP kopolimerinin hidroliz viskozitesi.

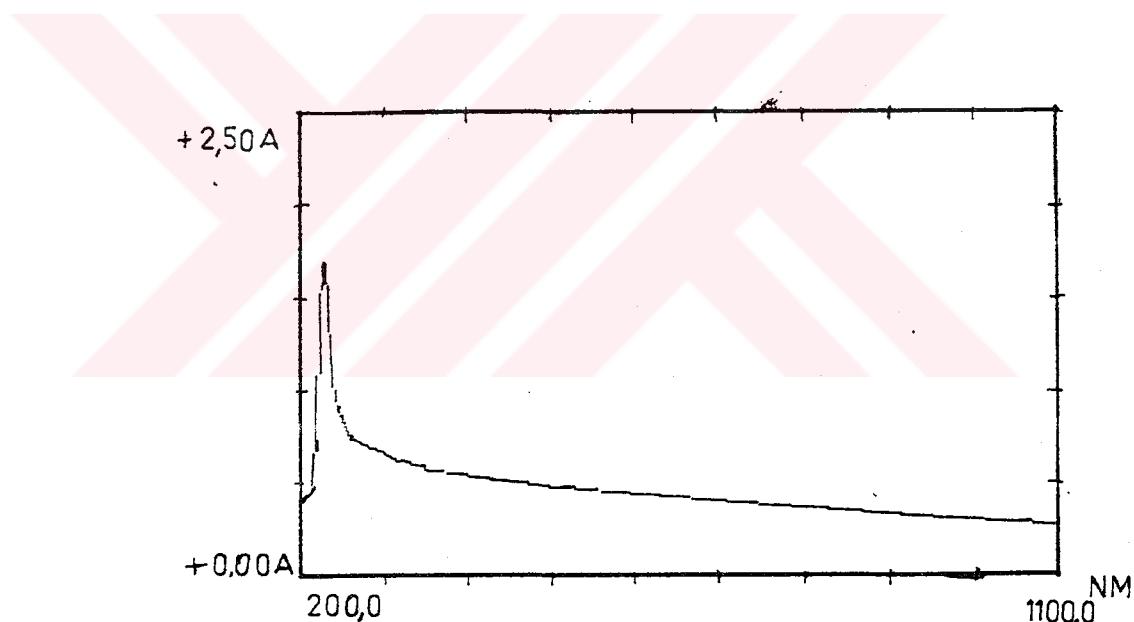
Zaman (s)	Konsantrasyon (g/100 ml)	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{sp}/C$
$t_0=229''$	--	--	--
$t_1=239''$	0.5	0.043	0.087
$t_2=238''$	0.4	0.039	0.098
$t_3=234''$	0.33	0.021	0.066
$t_4=233''$	0.28	0.017	0.062
$t_5=233''$	0.24	0.017	0.072

### 4.6.2. MBA-PP-OA Kopolimerinin Hidrolizi

Hidroliz için %5, %10, %20 ve %30'luk NaOH çözeltisi hazırlandı. 0.5 g polimer çeşitli konsantrasyondaki NaOH çözeltilerine ilave edildi ve hem oda koşullarında hem de 40°C'deki hidrolizine bakıldı. Ancak polimer sadece %5'lik NaOH çözeltisinde 5 gün içerisinde hidroliz oldu ve 30°C'de Ubbelohde viskozimetresiyle viskozitesi alındı.

Tablo 4.8. MBA-PP-OA kopolimerinin hidroliz viskozitesi.

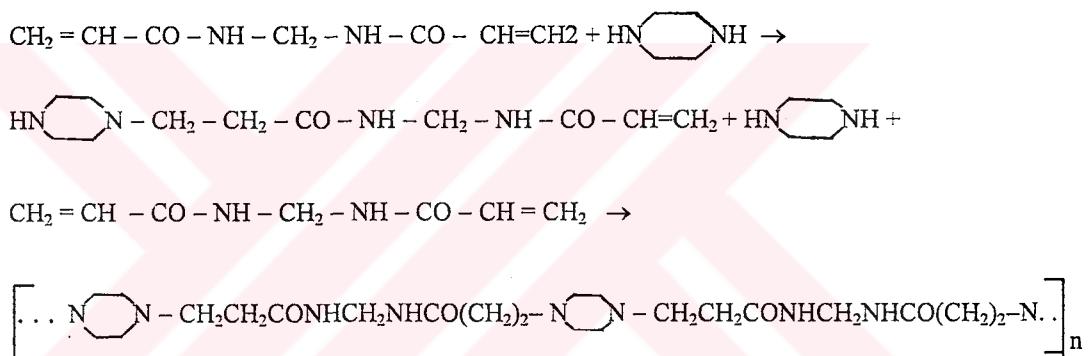
Zaman (s)	Konsantrasyon (g/100 ml)	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{sp}/C$
$t_0=229''$	--	--	--
$t_1=239''$	0.5	0.044	0.088
$t_2=236''$	0.4	0.031	0.078
$t_3=236''$	0.33	0.031	0.093
$t_4=235''$	0.28	0.026	0.091
$t_5=234''$	0.24	0.022	0.09



Şekil 4.35. Hidroliz olan B polimerinin UV spektrumu.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Literatürden [28] anlaşıldığı gibi metilenbisakrilamid, piperazin ile su ortamında radikalik polimerizasyon ile ikili kopolimer oluşturur. Polimerizasyon reaksiyonu aşağıda görülmektedir.



Oluşan bu kopolimer suda çözünür ve ana zincirin zayıf C–N bağları içermesinden dolayı kolayca hidroliz olabilirler ki bu da biyolojik açıdan önemli bir özelliklektir. Fakat bu sistemler suda çözünebilir ve biodegradable olmasına karşın yapısında fonksiyonel grup içermeyenlerden fizyolojik aktif maddelerle (canlı organizma şartlarında proteinlerle ve bazı kan hücreleriyle) kompleks oluşturamazlar.

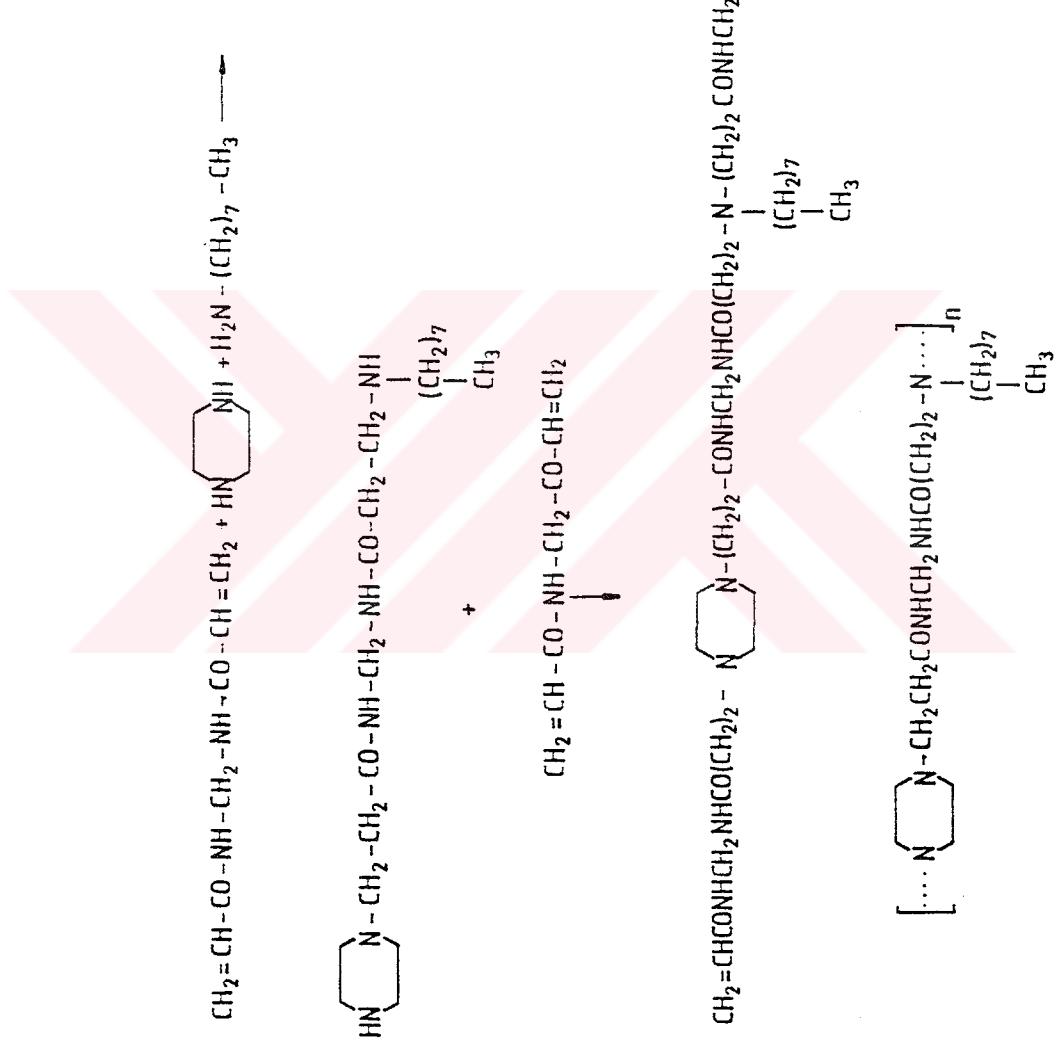
Bu iki komponent arasındaki reaksiyonda piperazindeki aktif H atomu, metilenbisakrilamiddeki çift bağı hücum eder ve primer amin ilavesi ile yeni bir polimer oluşabilir. Primer aminlerin kolayca hidrojen verebilme yeteneklerinden dolayı reaksiyon verme ihtimali artar. Yani piperazin ile sisteme olan başka bir amin, rekabet reaksiyonu ile metilenbisakrilamid reaksiyona girer.

Bu görüşü temel alarak çalışmamızda metilenbisakrilamid-piperazin karışımına iki tür birincil amin ilavesi yapıldı (oktil amin, setil amin). Bu aminlerin seçimi, yapılarındaki alkil gruplarının farklı karbon atomu tasimasından kaynaklanmaktadır. Farklı karbon atomu içeren aminler farklı hidrofobik etkiye sahiptirler.

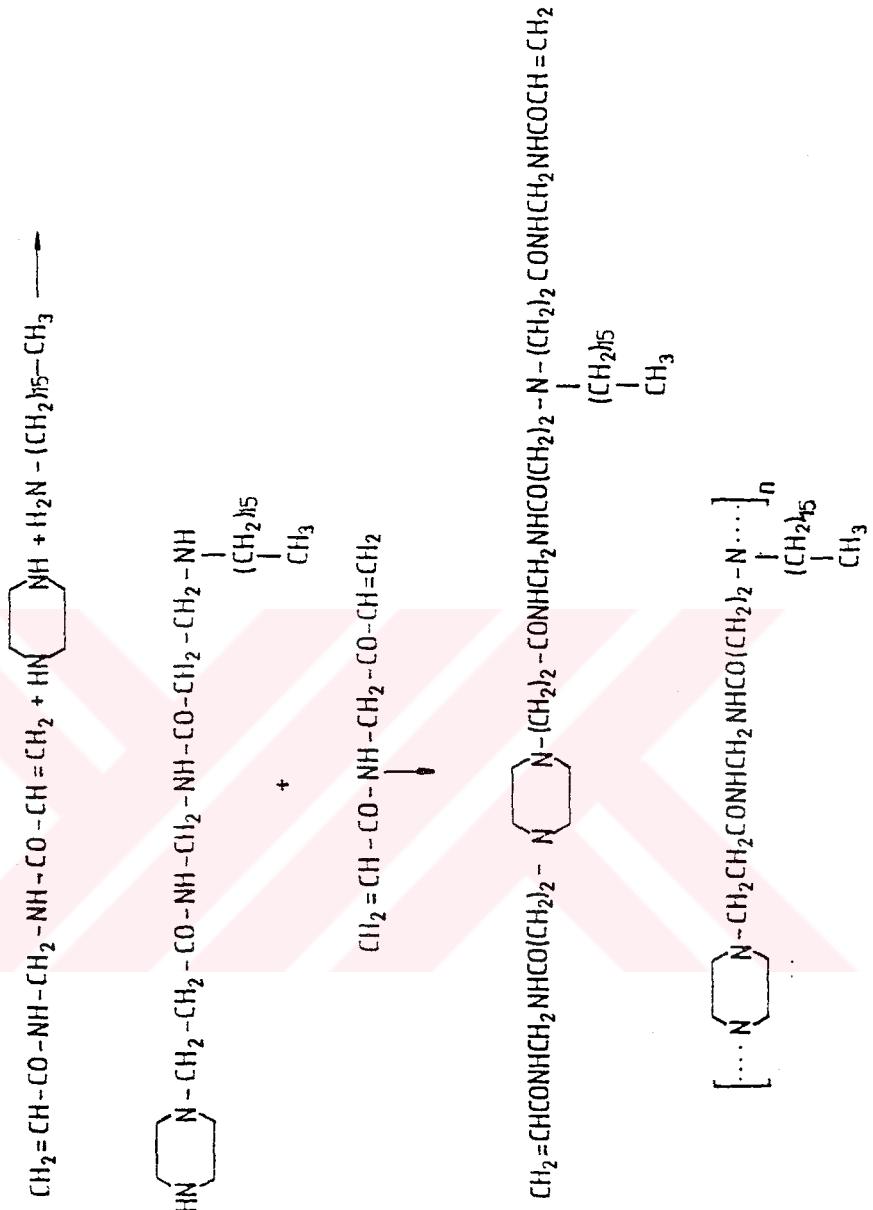
Önce MBA, piperazin ve oktil amin karışımı hazırlandı ve reaksiyona katıldı. Piperazin ile oktil aminin reaksiyona girme özelliklerinin benzer olmasından, komponentlerin mol oranı metilenbisakrilamide göre belirlendi. İkili karışımında MBA/PP mol oranı 1 idi. Üçlü sistemde MBA/(PP+OA) mol oranı 1 olacak şekilde ayarlandı. Aynı oranlar setil amin ile gerçekleştirilen deneyde de korundu. Reaksiyon ikili polimerde olduğu gibi su ortamında yapıldı. Deney koşulları ve yöntemler 4. bölümde gösterilmiştir. Reaksiyonların mekanizmalarının Şekil 5.1 ve 5.2'deki gibi olduğu tahmin edilmektedir.

Elde edilen polimerlerin IR pikleri incelediğinde polimerleşmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Ayrı ayrı komponentlerde görünen piklerin kaybolması reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir. Yalnız başına setil aminin IR piklerini incelediğimizde (Şekil 4.6)  $3290\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  arasında N-H gerilmesine karşılık gelen pikin polimerde şiddetinin azaldığı görülmektedir. Polimerleşme sırasında N-H bağı koparak C-N bağı oluşturmaktadır. Bu da  $2900\text{ cm}^{-1}$  lerdeki piklerin şiddetinin artmasından anlaşılmaktadır. Yine polimerde  $1010\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  arasında C-N gerilmesine karşılık gelen pik şiddetinde artış olduğu, bu da setil amindeki azotun MBA'daki C atomuna bağlandığını gösterir. MBA ile polimerin IR pikleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.8, 4.10) polimerleşmenin gerçekleştiği görülür. MBA'da C=C bağına karşılık gelen  $905\text{-}915\text{ cm}^{-1}$ ,  $985\text{-}995\text{ cm}^{-1}$ ,  $1638\text{-}1648\text{ cm}^{-1}$  piklerin polimerde görünmemesi C=C çift bağınnın açıldığını ve bağlanması buradan gerçekleştiğini gösterir. Halbuki bu pikler hem MBA monomerinin hem de mekanik karıştırma piklerinde görülmekteydi.

Üçlü polimerlerin çözünürlük tablolarından (Tablo 4.5) anlaşıldığı gibi polimerler sadece suda çözünüyor. Monomerlerin ve polimerlerin hem suda hem de organik solventlerdeki çözünürlüklerini karşılaştırıldığımızda görülen farklılıklardan polimerleşmenin gerçekleştiğini düşünmektedir. Üçlü kopolimerlerin oluşumu



Sekil 5.1. Oktil aminin polimerleşmeye katılma şeması.



Sekil 5.2. Setil aminin polimerleşmeye katulma şemasi.

hakkında bilgi almak için viskozite tablolarından (Tablo 4.1, 4.6, 4.7) yararlanabiliriz. Üçlü kopolimerin  $\eta_{sp}/C$  değerleri görüldüğü gibi ikili kopolimerden alınan  $\eta_{sp}/C$  değerlerinden oldukça düşüktür. Bunun iki nedeni olabilir:

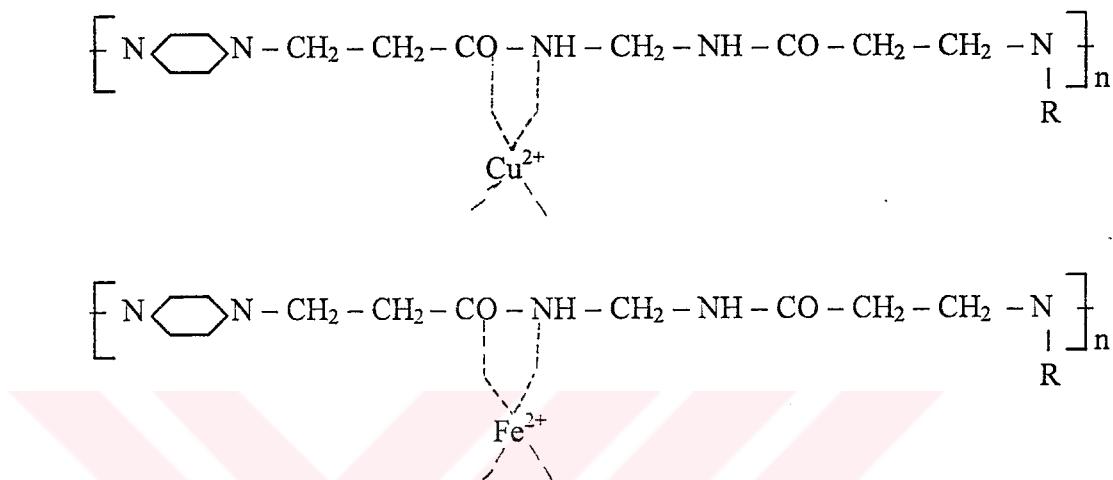
- 1) Polimer, radikalın ana zincire katılımıyla hidrofob karşılıklı etkilerden dolayı daha kompakt hale gelmiştir.
- 2) Üçlü kopolimerin molekül ağırlığı ikili kopolimerin molekül ağırlığından daha düşüktür.

Hava ve N<sub>2</sub> ortamda elde edilen polimerlerin IR spektrumları ve viskozite tabloları oldukça benzerlik göstermektedir. Azot atmosferde üretilen setil amin ve oktil amin kopolimerlerinin çözünmemesi polimerleşmenin radikalik mekanizma üzerinden gerçekleştiğini gösterir. Polimerlerin fiziko-kimyasal özelliklerini incelenmiştir. Polimerlerin sudaki çözeltilerinin UV diyagramlarında görüldüğü gibi (Şekil 4.18, 4.20) hiçbir 280 nm'de pik vermemektedir. Bu da sistemde doğrudan primer aminlerin olmadığını gösterir. Bu polimerlerin sudaki çözeltileri nötraldır (pH= 7.2).

Bu çalışmamızın ikinci kısmı ilk defa tarafımızdan sentezlenmiş polimerlerin suda çözünen veya çözünmeyen metal komplekslerinin oluşup oluşmadığını göstermiştir. Bu amaçla Cu<sup>2+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> iyonları kullanılmıştır. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi Cu<sup>2+</sup> iyonları 800 nm'de, Şekil 4.30'da görüldüğü gibi Fe<sup>2+</sup> iyonları 310 nm ve 950 nm'de iki pik verir. Buna göre bu absorbsiyon değerleri varlığında sistemde yeni bir yapının varlığı gözlenmiştir.

Şekil 4.12 ve 4.13'de polimerin sabit konsantrasyonlarında, metal iyonları ile titrasyon eğrileri verilmiştir. CuSO<sub>4</sub> ve FeSO<sub>4</sub> çözeltileri tek başına titre edildiğinde (Şekil 4.11, 4.24) pH'ın yüksek değerlerinde çökelti vermekteyken polimer varlığında çökelti oluşumu daha düşük pH değerlerine kaymaktadır. Titrasyon eğrilerinde pH ve sistemin iletkenliğinin değişme oranları incelendiğinde görülmüştür ki Cu<sup>2+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> iyonları ile etkileşen üçlü sistemler, hem suda çözünen hem de çözünmeyen kompleksler verirler. Ancak metal tuzlarının çok yüksek konsantrasyonlarında polimer ile etkileşemeyen metal iyonları tek başına çökelti vermektedirler (Şekil 4.23, 4.24, 4.33, 4.34).

Böylelikle ilk defa yapısında C -N bağları olan ve suda çözünen kopolimerler sentezlenmiş ve fiziko kimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Aynı zamanda bu kopolimerlerin  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları ile suda çözünen ve çözünmeyen kompleksleri ilk defa sentezlenmiştir.



Polimer-metal-protein üçlü yapılarının sentezi de düşünülmektedir.

Bu çalışmanın devamı olarak, polimer-metal-protein üçlü yapılarının sentezine daha sonraki çalışmalarımızda devam edilecektir.

## KAYNAKLAR

- [1] BAYSAL, B., Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara (1981).
- [2] REMPP, P., Polymer Synthesis, New York (1986).
- [3] LEROY, J.; Polymers in Solution, New York (1983).
- [4] COREY, A., Organic Chemistry, London (1987).
- [5] SLAUBOUGH, S., Chemistry for today, New York (1987).
- [6] BURGER,K., Biocoordination Chemistry, New York (1980).
- [7] KENDRICK, M., MAY, M.T., PLISHKA, M.J., ROBINSON, K.D., Metals in Biological Systems (1992).
- [8] MUSTAFAEV, M., CIRAKOĞLU, B., SARAÇ, S., ÖZTÜRK, S., YÜCEL, F. and BERMEK, E., Soluble and Insoluble Ternary Complexes of Serum Proteins with polyanions in the presence of  $Cu^{2+}$  in Water, ITU Bülteni, Vol.62, İstanbul (1996).
- [9] MORAWETZ, H., Makromolecules in Solution, New York, (1965).
- [10] MUSTAFAEV, M.I. Biyopolimerler, İstanbul (1996).
- [11] LIN, H.L., LIN,K., J. Macromolecules, 1, 157 (1968).
- [12] ZEEIN, A.B., ROGECHEVA, V.B., Polyelectrolyne Kompleksy in Uspechi Chimii, Fiziki Polimerov, "Chmia", Moscow, (1973).

- [13] BIXLER, H.J., MICHAELS, A.S., Polyelectrolyte Complexes in : Encyclopedia of polymer science and technology, Vol.10, p.765, New York, John Wiley and Sons (1969).
- [14] SAMSANOV, G.V., Pure Appl. Chem. 38, 151 (1974).
- [15] BIMENDINA, L.A., ROGENOV, V.V., BEKTUROV, E.A., Vysokomol. Soedin., Ser. A16, 2810 (1974).
- [16] SULZBERG, I., COTER, J.J., J. Polym. Sci., Ser. A8, 2747 (1970).
- [17] ZEZIN, A.B. et al.: Vysokomol, Soedin, Ser. A19, 118 (1966), Ibid. 21, 1891 (1979).
- [18] MICHAELS, A.S: Ind. Eng. Chem. 57, 32 (1965).
- [19] MICHAELS, A.S., FALKENSTEIN, G.L., SCHNEIDE, N.S., J. Phys. Chem. 69, 1456 (1965).
- [20] OSADA, Y., SAITO, Y., Macromol. Chem. 176, 2761 (1975).
- [21] KUHN. W. et al., Fortschr. Hoch polym. Forsch. 1, 540 (1960).
- [22] ZEZIN, A.B., ELTSEFON, B.S., In Itogi Nauki, Chimiya; technologiya vysokomol Soedin, Vol.10, p.96, Moscow, Viniti (1976).
- [23] SATO, H., MEADA, M., NAKAJI, M.A.A., J. Appl. Polym. Sci., 23, 1759 (1979).
- [24] KERN, W., KAMMARER, H., Pure Appl. Chem. 15, 421 (1967).
- [25] BEKTUROV, E.A. and BIMENDINA, L.A., Adv. Polym. Sci. 41, 100 (1981).
- [26] SUBOTIC, D.V., FERGUSSON, T., WARREN, B.C.H., Eur Polymer J., 25, 1233 (1989).

- [27] TSUCHIDA, E. and NISHIDE, H., *Adv. Polym. Sci.* 24, 1 (1977).
- [28] MURFIN, D.L., HAYASHI, K. and MILLER, L.E., *N,N'-(disubstituted methylene) bisacrylamides: Prep. and Polym.*, Vol.8, (1970).
- [29] AYDOĞAN, C., Organik Kimya.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Hayal Aslan, 1971 yılında Tunceli'de doğdu. İlk öğrenimini Altınyüzük İlkokulu'nda, ortaokul öğrenimini Avcılar 50.yy İNSA Lisesinde, lise öğrenimini Bahçelievler Lisesi'nde tamamladı. 1990 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1995 yılında mezun oldu. 1995 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

