



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ENZİMATİK OKSİDATİF POLİKONDENZASYON YÖNTEMİYLE YENİ TİP
OLİGOFENOL TÜREVİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
TERMAL KARARLILIĞININ İNCELENMESİ

AYŞE BOZDOĞAN KAFA

Şubat 2018

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ENZİMATİK OKSİDATİF POLİKONDEZASYON YÖNTEMİYLE YENİ TİP
OLİGOFENOL TÜREVİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL
KARARLILIĞININ İNCELENMESİ

AYŞE BOZDOĞAN KAFA


Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Doç. Dr. Ersen TURAÇ

Şubat 2018

Ayşe BOZDOĞAN KAFA tarafından Doç. Dr. Ersen TURAÇ danışmanlığında hazırlanan “Enzimatik Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemiyle Yeni Tip Oligofenol Türevinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Kararlılığının İncelenmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (Erciyes Üniversitesi)



Üye : Doç. Dr. Ersen TURAÇ (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Yavuz SÜRME (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)



ONAY:

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

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

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

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



Ayşe BOZDOĞAN KAFA

ÖZET

ENZİMATİK OKSİDATİF POLİKONDENZASYON YÖNTEMİYLE YENİ TİP OLİGOFENOL TÜREVİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL KARARLILIĞININ İNCELENMESİ

BOZDOĞAN KAFA, Ayşe
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ersen TURAÇ

Şubat 2018, 48 sayfa

Bu çalışmada, öncelikle oligofenol türevi (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol monomeri kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiş ve monomerin kimyasal yapısı UV-Vis, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopileriyle karakterize edilmiştir. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu oksitleyici ajan ve katalizör olarak hidrojen peroksit varlığında HRP kullanılarak oda sıcaklığında değişik çözücü ve fosfat tamponlarında (pH: 3.0, 4.0, 5.0, 6.0) gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar belirlenmiştir. Çalışmalar limon sarısı polimerin, çözücü olarak metanolün kullanıldığı pH: 3.0 fosfat tamponunda başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Poli((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol) karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, TGA/DTA, GPC analiz teknikleri ve tarama hızı çalışması yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Enzimatik oksidatif polimerizasyon, oligofenol türevi, horseradishperoksidad, (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF NEW TYPE OLIGOPHENOL VIA ENZYMATIC OXIDATIVE POLYCONDENSATION METHOD

BOZDOĞAN KAFA, Ayşe

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ersen TURAÇ

February 2018, 48 pages

In this study, oligo phenole derivative of monomer was (E)-2-(((2,5-dichlorophenyl)imino)methyl)phenol synthesized by condensation reaction and the chemical structure of the monomer has been characterized by UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopies. Enzymatic oxidative polymerization of (E)-2-(((2,5-dichlorophenyl)imino)methyl)phenol using horseradishperoxidase (HRP) in the presence of hydrogen peroxide as catalyst and oxidizing agent was carried out in various solvents and phosphate buffers (pH:3.0, 4.0, 5.0, 6.0) at room temperature. The optimum conditions were determined. Studies have shown that a yellow of lemon polymer was successfully synthesized by utilizing methanol as the solvent at pH:3.0 phosphate buffer. Characterization of Poly [(E)-2-(((2,5-dichlorophenyl)imino)methyl)phenol] was carried out via UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, TGA/DTA, GPC analysis techniques and study of scanrate.

Keywords: Enzymatic oxidative polymerization, oligophenol derivative, horseradishperoxidase, (E)-2-(((2,5-dichlorophenyl)imino)methyl)phenol

ÖN SÖZ

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda desteğini esirgemeyen, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ersen TURAÇ ve Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU hocama teşekkürlerimi sunarım.

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

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarımdan, Yüksek lisans öğrencileri Kübra ÖZER'e ve Melike MUTLU'ya teşekkür ederim. Ayrıca, maddi, manevi desteğini esirgemeyen, beni her zaman destekleyen eşim Ahmet KAFA'ya, çocuklarım Mehmet ve Selim'e anlayışları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGE VE KISALTMALAR	xiv
BÖLÜM I GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	1
1.1 Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar	2
1.3 Çalışmanın Amacı	12
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	13
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	13
2.1.1 Monomer ve polimer	13
2.1.2 Yinelenen birim	13
2.1.3 Polimer zinciri	14
2.1.4 Zincir konformasyonu	14
2.1.5 Ana zincir, yan grup	15
2.1.6 Başlatıcı	16
2.1.7 Çıkış maddesi	16
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	16
2.2.1 Molekül büyüklüklerine göre polimerler	16
2.2.1.1 Oligomerler	16

2.2.1.2 Makromoleküller	16
2.2.1.3 Jeller.....	17
2.2.2 Oluşumlarına göre polimerler	17
2.2.2.1 Doğal polimerler	17
2.2.2.2 Yarı sentetik veya yapay polimerler	17
2.2.2.3 Sentetik polimerler	17
2.2.3 Kaynaklarına göre polimerler	17
2.2.3.1 Organik polimerler	17
2.2.3.2 İnorganik polimerler	17
2.2.4 Sentezine göre polimerler	18
2.2.4.1 Basamaklı polimerizasyon.....	18
2.2.4.2 Katılma polimerizasyonu.....	18
2.2.5 Zincirlerine göre polimerler	19
2.2.5.1 Düz zincirli (Doğrusal) polimerler	19
2.2.5.2 Dallanmış zincirli polimerler.....	19
2.2.5.3 Çapraz bağlı polimerler	20
2.2.6 Yığılma şekillerine göre polimerler	20
2.2.7 Tekrarlanan birimin kimyasal bileşimine göre polimerler	20
2.2.7.1 Homopolimer, kopolimer	20
2.2.8 Isıya karşı davranışlarına göre polimerler	21
2.2.8.1 Termoplastik polimerler	21
2.2.8.2 Termoset polimerler	21
2.3 Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri	21
2.4 Polimerlerde Mol Kütlesi Belirleme Yöntemleri.....	22
2.4.1 Jel geçirgenlik kromatografisi	22
2.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri	22

2.5.1 Camsı geçiş sıcaklığı	23
2.5.2 Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler	24
2.6 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri	24
2.6.1 Diferansiyel termal analiz (DTA)	25
2.6.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	25
2.6.3 Termogravimetrik analiz (TGA)	25
2.7 Enzimler	25
2.7.1 Enzim aktivitesini etkileyen faktörler	27
2.7.1.1 Sıcaklığın etkisi	27
2.7.1.2 pH'nın etkisi	27
2.7.1.3 Zaman	28
2.7.1.4 Enzim konsantrasyonu	28
2.7.1.5 Substrat konsantrasyonu	28
2.7.2 Enzimlerin sınıflandırılması	29
2.8 Horseradish Peroksidaz (HRP)	29
2.8.1 HRP enziminin katalitik mekanizması	30
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT	32
3.1 Materyal	32
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	32
3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar	32
3.1.2.1 ¹ H ve ¹³ C nükleer manyetik rezonans (¹ H ve ¹³ C NMR)	32
3.1.2.2 Infrared spektrumları (FT-IR)	32
3.1.2.3 Ultraviyole görünür bölge spektrumları (UV-Vis)	32
3.1.2.4 GPC analiz çalışması	33
3.1.2.5 TGA/DTA	33
3.2 Metot	33

3.2.1 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol sentezi.....	33
3.2.2 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün H ₂ O ₂ ile enzimatik oksidatif polimerizasyonu.....	34
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1 Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün Yapı ve Özellikleri	35
4.1.1 Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün molekül ağırlığı çalışması.....	36
4.1.2 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ve Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün çözünürlük özellikleri	36
4.1.3 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ile Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün FT-IR spektrumları	37
4.1.4 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ile Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol) UV-Vis spektrumları	38
4.1.5 Monomer ve polimerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	39
4.1.6 Polimerin termogravimetrik analiz eğrisi	41
BÖLÜM V SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
5.1 Sonuçlar	42
KAYNAKLAR	43
ÖZ GEÇMİŞ	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün kullanılan çözücülerdeki EOP şartları ve ürünler	35
Çizelge 4.2. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ile Poli-((E)-2-(((2,5- diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün çözünürlük özellikleri.....	37



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Askorbik asit ile uyarılan hücrelerden H ₂ O ₂ salınımı saptamak için kullanılan GCE şematik HRP/PGN modifiyesi	6
Şekil 1.2. HRP GO@Fe ₃ O ₄ @IL/PBA-SMIP'in sentez süreci	7
Şekil 1.3. af-GQD tabanlı rasimetrik fluoressan nanosensörünü kullanarak HRP tayininin şematik gösterimi	8
Şekil 1.4. Azo boyaalarının renk gidermesi için HRP'nin yerinde çapraz bağlanmasının şematik gösterimi	8
Şekil 1.5. Seçilen fenolik mikro olabilecek kimyasal yapı.....	10
Şekil 1.6. Exo III (A) ve EcoR V (B)'nin hassas algılanması için mekanizmanın şematik gösterimi.....	11
Şekil 1.7. PGA, enzimatik polimerizasyon ile sentezlenme şeması.....	12
Şekil 2.1. Vinil klorür monomerinin polivinil klorürü oluşturması.....	13
Şekil 2.2. Polistirenin yinelenen birimi (mer).....	14
Şekil 2.3. Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır)....	14
Şekil 2.4. Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar.....	15
Şekil 2.5. Farklı yan gruplara sahip polimer örnekleri	15
Şekil 2.6. Stiren'in monomer şekli ve yinelenen birimi	16
Şekil 2.7. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.....	19
Şekil 2.8. Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri	23
Şekil 2.9. Diferansiyel ısıl analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)yöntemleri	25
Şekil 2.10. Bir kimyasal reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş halleri için enerji diyagramı.....	26

Şekil 2.11. Enzimin sıcaklığa göre reaksiyon hızının değişimi	27
Şekil 2.12. Enzimin pH'sına göre reaksiyon hızının değişimi	28
Şekil 2.13. Enzimin konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi	28
Şekil 2.14. Substrat konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi.....	29
Şekil 2.15. HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı.....	29
Şekil 2.16. Peroksidazların katalitik mekanizması	30
Şekil 3.1. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün sentez şeması	34
Şekil 3.2. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün EOP reaksiyonu için önerilen yapısı	34
Şekil 4.1. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün GPC kromatogramı ...	36
Şekil 4.2. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün FT-IR spektrumu	37
Şekil 4.3. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 4.4. Monomer ve polimerin UV-Vis spektrumu.....	39
Şekil 4.5. Monomerin ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.6. Polimerin ¹ H-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.7. Polimerin ¹³ C-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.8. Polimerin önerilen yapısı.....	41
Şekil 4.9. Polimerin termogravimetrik analizi eğrisi.....	41

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
m-	Meta
o-	Orto
p-	Para
R*	Radikal
π	Pi

Kısaltmalar	Açıklama
AFM	Atomik Güç Mikroskobu
AIBN	Azobisisobütironitril
BPO	Benzoil Peroksit
^{13}C -NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
CV	Dönüşümlü Voltametri
Dp	Polimerizasyon Derecesi
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
E.N.	Erime noktası
EOP	Enzimatik Oksidatif Polimerizasyon
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GOX	Glikoz Oksidaz
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GRE	Grafit Çubuk Elektrot
HC	2-hidroksikarbazol
HI	Heterojenlik Indisi

$^1\text{H-NMR}$	Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
HRP	Horseradish Peroksidaz
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	Sülfürik Asit
IR	Infrared Spektrometresi
KOH	Potasyum Hidroksit
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
Mm	Monomerin Mol Kütlesi
MO	Yinelenen Birimin Mol Kütlesi
Mp	Polimerin Mol Kütlesi
M_n	Sayıca- Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	Kütlece- Ortalama Molekül Ağırlığı
M_v	Viskozite-Ortalama Mol Kütlesi
M_z	Z-Ortalama Mol Kütlesi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PDI	Polidisperslik İndeksi
PDMA	Poli(2,5-dimetoksianilin)
PHC	Poli(2-hidroksikarbazol)
PTP	Politiyofen
SBP	Soybean Peroksidaz
SDBS	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TBATFB	Tetra-n-bütülamonyumtetrafloroborat
Te	Polimerin Erime Sıcaklığı
Tg	Polimerin Camı Geçiş Sıcaklığı
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektrumu

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1 Giriş

Doğada önemli polimerlerin sentezlendiği tüm reaksiyonlar enzimlerle katalizlenirler (Kobayashi vd., 2001a; Ikeda vd.,1996). Enzimlerin katalizlediği iki tip biyopolimer sentez yöntemi vardır:

- Birincil yöntem, biyosentetik yollarla hücre içi ve hücre dışında biyopolimer sentezidir ve canlı organizmalar tarafından kullanılırlar.
- İkincil yöntem ise enzimler tarafından katalizlenen biyosentetik olmayan yollarla hücre dışı kimyasal sentezdir ve enzimatik polimerleşme reaksiyonu olarak tanımlanır.

Enzimatik polimerleşme reaksiyonları, doğal biyopolimerlerin üretiminin yanı sıra sentetik polimerlerin üretiminde de kullanılır (Ikeda vd., 1996).

Hücre dışı polimer sentezi için enzimlerin katalizör olarak kullanımı, 1920'lerden beri asit ve baz'ların katalizör olarak kullanılması (birinci akım), 1950'lerde geçiş metallerinin katalizör olarak kullanılmaya başlanmasından (ikinci akım) sonra yeni bir akım olarak görülmektedir. Son yirmi yıldır enzimatik polimerizasyon oldukça ilgi çekmektedir (Kadokawa ve Kobayashi, 2010).

Enzim katalizörlerinin ilgi çekmesinin nedeni sağladığı avantajlardan kaynaklanmaktadır. Bu avantajlar:

- Enzimatik reaksiyonların çoğu ılıman koşullar altında gerçekleşir,
- Toksik reaktifler kullanılmadığı için çevre dostu bir işlemdir,
- Polimerin yapısı ve çözünürlüğü, enzimatik reaksiyonun koşulları değiştirilerek kontrol edilebilir,

- Polimer yapılarında hassas kontrol sağlar (bölgesel seçicilik, kimyasal seçicilik, stereoseçicilik, enantioseçicilik) (Uyama ve Kobayashi, 2002; Kobayashi vd., 2001b; Gross vd., 2001; Kobayashi, 1999,).

Bu avantajlar arasında enzimlerin “yeşil” karakter göstermesi oldukça önemlidir. Fosil yakıtların kullanımını azaltması (örneğin fenol-formaldehit reçinelerinde formaldehitin kullanılma zorunluluğunu kaldırır), enerji tasarrufu ve bu metodun doğasının çevre dostu olması, enzim katalizörünün çevresel sürdürülebilirliği desteklediğinin kanıtıdır (Kadokawa ve Kobayashi, 2010). Bu özellikleri ile enzimatik polimerleşme Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından belirlenen “yeşil kimya” prensiplerine uymaktadır.

Enzimatik oksidasyon teknikleri; tekstil, gıda, kağıt ve kimya gibi oldukça farklı endüstriyel alanlar için potansiyel bir uygulama alanına sahiptirler. Gıda endüstrisinde, meyve sularında, kararmaya, puslanmaya ve bulanıklığa yol açan istenmeyen fenolik bileşiklerin giderilmesi amacıyla lakkaz enzimleri kullanılmaktadır. Fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılması ve biyosensör yapımında da uygulanabilmektedir (Tuncer, 2009). Ayrıca antistatik kaplamalar ve fenolik reçinelerin hazırlanmasında kullanım alanına sahiptir.

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

1.2 Önceki Çalışmalar

Koçak ve arkadaşları, 3-hidroksibenzaldehit ve 1,3-diaminobenzen'ün kondenzasyon reaksiyonu ile bisfenol türevi yeni bir Schiff bazı sentezlemişlerdir. Daha sonra HRP enzimini ve başlatıcı olarak H_2O_2 'yi enzimatik polimerizasyonda kullanmışlardır. Farklı organik çözücü ve sıcaklıklarda, oksitleyici olarak H_2O_2 eşliğinde, hava ortamında

fosfat tamponu yardımıyla 24 saatte polimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. En yüksek molekül ağırlıklı polimere % 81 verimle, 25°C’de, THF içerisinde, pH=7.0 fosfat tamponu kullanarak ulaşmışlardır. Sentezlenen polimerin karakterizasyonu için UV-Vis, FT-IR, ¹H-MNR, TGA ve GPC analizlerini kullanmışlardır (Koçak vd., 2016).

Kümbül ve arkadaşları, 2-((4-nitrofenilimino)metil)fenol’ün enzimatik polimerizasyonu ile orto-imin fonksiyonlandırılmış oligofenol sentezlemişlerdir. Enzimatik polimerizasyonda katalizör olarak HRP, başlatıcı olarak H₂O₂ kullanmışlardır. pH, sıcaklık ve çözücü sistemi dahil olmak üzere çeşitli faktörlerin polimerizasyona etkisini araştırmışlardır. En yüksek verim ve molekül ağırlığına pH=7.0 fosfat tamponu ve çözücü olarak aseton kullanarak, 35°C’de hava ortamında, 24 saatte ulaşmışlardır. Polimerizasyonla monomerin sahip olduğu fenolik –OH gruplarını ortadan kaldırmışlardır. Polimerin omurgasının oksifenilen ve fenilen birimlerinin yinelenmesiyle oluştuğunu göstermişlerdir(Kümbül vd., 2016).

Yıldırım ve arkadaşları, 4-(benzilamino)fenol’ün enzimatik oksidatif polikondenzasyonu ile para-benzilamin ile fonksiyonlandırılmış oligofenol sentezlemişlerdir. p-benzilaminofenol monomerinin yan zincir üzerindeki sekonder aminin HRP enzimi varlığında polimerleşmeye katılıp katılmayacağını araştırmışlardır. Elde edilen oligomerin yapılan analizleri neticesinde sekonder amin grubunun seçimli olarak polimerleşmeye katılmadığını ve polimerleşmenin sadece fenol halkası üzerinden ilerlediğini keşfetmişlerdir. pH, sıcaklık, çözücü sistemi gibi çeşitli faktörlerin polikondenzasyona etkilerini incelemişlerdir. Optimum polimerizasyon koşullarına; en yüksek verim ve molekül ağırlığına, Etanol/pH=5.0 fosfat tamponu ile 25°C’de hava ortamı altında 24 saatte ulaşmışlardır. Karakterizasyon için UV-Vis, FT-IR, ¹H-MNR, TGA, CV ve GPC analizlerini kullanmışlardır. Oligomerin çözünürlük testinde organik çözücülerde çözüldüğünü ve termogravimetrik analizler sonucunda yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Yıldırım vd., 2015).

Zhang ve arkadaşları, fenolün HRP katalizli polimerizasyonunu, yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil benzensülfonat (SDBS) kullanarak sulu misel sistem içerisinde yürütmüşlerdir. SDBS’nin ilave edilmesiyle polimer veriminin arttığı ve SDBS miktarının artmasıyla polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının 1100 den 2000 g/mol’e kadar arttığını tespit etmişlerdir. Fenol polimerizasyonunun geniş pH aralığında

(pH: 4.0-10.0) yüksek verimle sürdüğü ve sadece iki saatte tamamlandığını gözlemlemişlerdir. Elde edilen polimerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir (Zhang vd., 2012).

Pradeep ve arkadaşları fenolün polimerizasyonunu serbest ve immobilize HRP (katı bir destek üzerine tutturulmuş) enzimi kullanarak hidrojen peroksit varlığında gerçekleştirmiştir (27-32 °C). Immobilize HRP için, HRP enzimi sodyum alginat kullanılarak sabitlenmiştir. Sonuç olarak serbest HRP enziminin kullanıldığı reaksiyonun, immobilize HRP enziminin kullanıldığına kıyasla daha iyi bir polimerizasyon davranışı gösterdiğini belirtmişlerdir (Pradeep vd., 2012).

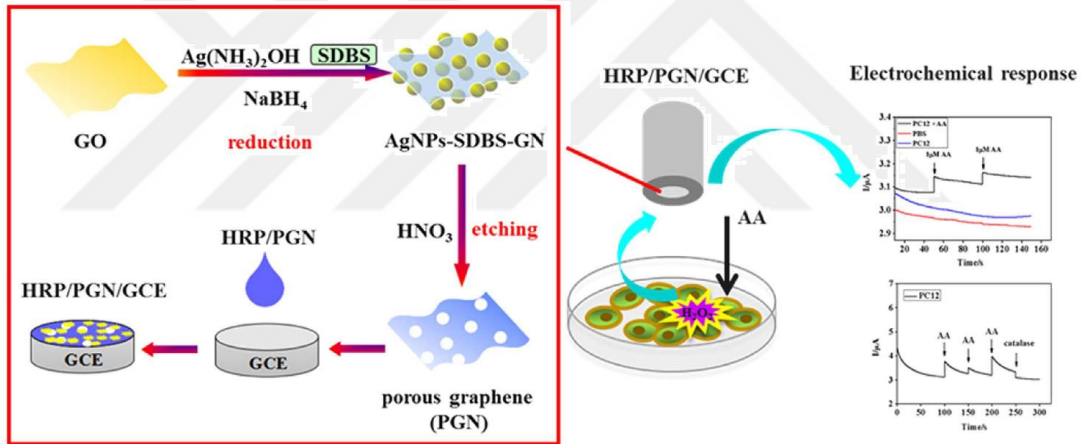
Khosravi ve arkadaşları Nano tarafından katalize edilen poli-(2,5-dimetoksianilin) (PDMA) nin sentezi, dendritik makromolekül ile yaban turpu peroksidaz (HRP) yeniden yapılandırılarak reaksiyon ortamının bir fonksiyonu olarak çalışmışlardır.) 2,5-dimetoksianilin enzimatik polimerizasyonu için kullanılan enzim yüzeyini (dendrozyme) dendron molekülleri ile yeniden yapılandırılmıştır. (Khosravi vd., 2013). Demir ve arkadaşları 3-((2-fenilhidrazono)etil)fenol (3-PHEP)' un oksidatif polikondensasyonunda sodyum hipoklorit, hava (O₂) ve hidrojen peroksit gibi oksidanlar kullanmışlar değişik polimerleşme koşullarını araştırmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı, zaman ve alkali ile NaOCl'in konsantrasyonunun, polimer verimi üzerinde büyük etkilere sahip olduğu gözlemişlerdir (Demir vd., 2013).

Turaç ve Şahmetlioğlu şift bazı türevi 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]fenol (4-PPMP) monomerini sentezlemişlerdir. 4-PPMP'nin polimerizasyonunu HRP ve H₂O₂ varlığında çeşitli çözücüler (aseton, metanol, etanol, N,N'-DMF ve 1,4-dioksan) ve fosfat tamponu'nda (pH: 6.0, 6.8 ve 7.2) gerçekleştirmişlerdir. En yüksek verimi pH:6.0ve1,4-dioksan karışımı kullanarak elde etmişlerdir. Elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı 7970.4 g/mol, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 8146.2 g/mol, polidispersitesi 1.02 ve erime notasının 290 °C olduğunu bildirmişlerdir (Turac ve Sahmetlioglu, 2010).

Yaban turbu peroksidazı enzimi ve suda çözüner ara madde toluidin mavisi, glutaraldehit çapraz bağlayıcı vasıtasıyla 3-aminopropil trimetoksi silan öncülüğüne kovalent olarak hareketsizleştirilmiştir. Sert seramik kompozit elektrotu, grafit tozu ile birlikte bu modifiye edilmiş silandan elde etmişler ve bu H₂O₂ için amperometrik biyosensör ile sonuçlandırmışlardır. Modifiye edilmiş biyosensörün elektrokimyasal davranışı 0.2 V ile -0.4 V vs SCE potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri kullanarak izlemişlerdir. Biyosensör, -0.234 V' da katodik pik ve -0.203 V' luk bir potansiyele sahip -0.172 V'da anodik pike sahip stabil bir voltamogram göstermiştir. Çalışma koşullarının optimize edilmesi için tampon çözelti, pH, sıcaklık ve potansiyel gibi sensörün performansını etkileyen çeşitli faktörleri incelemişlerdir. Modifiye edilmiş biyosensörün, hücre için iyi bir katalitik davranış sergilediğini belirtmişlerdir. Muhtemel etkileşimlerden herhangi bir engel olmadan, -0.25 V' luk daha düşük bir potansiyelde H₂O₂'nin indirgendüğünü vurgulamışlardır. Analitik çalışma aralığının 0,429 µM ila 0,455 mM H₂O₂ olduğu ve tespit limiti 0,171µM olarak elde etmişlerdir (K. Thenmozhi vd., 2017).

Barbara ve arkadaşları yapmış oldukları bu çalışmada, asit boynuzu peroksidazı (HRP-A) ile enzimatik renksizleştirmeden önce ve sonra boyaların DNA üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Kuyruklu yıldız tahlilinin, DNA hasarını ve onarımını ölçmek için yaygın olarak kullanılan kolay ve uygulanabilir bir yöntem olduğu bulmuşlardır. Orta verimli kuyruklu yıldız kümesini, BEAS-2B hücrelerinde 8 boyanın genotoksik etkilerinin değerlendirilmesi için kullanılmıştır. Sırasıyla tek ve çift azo boyalar, orange II (OR2) ve Amido Siyahı 10B (AB) durumunda oksitlenmiş bazları saptamak için bakteriyel endonu-lease (formamidopirimidin DNA glikozilazı, FPG) ile bir sindirim olarak eklemişlerdir. Bu, nükleer DNA'daki en bol okside olmuş bazlardan biri olan 8-okso-7,8-dihidroguaninin saptanmasına izin vermişlerdir. AB durumunda, renk kaybına uğramadan önce ve sonra, iplikçik frenleri veya FPG'ne duyarlı bölgelerde DNA hasarı belirtisi bulmamışlardır. OR2, DNA hasarına yol açtığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, FPG'ne hassas bölgelerin frekansını OR2 konsantrasyonu ile arttırmışlardır. Renk giderildikten sonra hiçbir DNA hasar etkisini görmemişlerdir. Renksizleştirme öncesinde ve sonrasında OR2 ve AB'nın buzağı timus DNA'sı ile etkileşim çalışmalarını emilim ve floresans spektroskopisi ile araştırmışlardır. Sonuçta, bazı durumlarda enzimatik renk gidermenin genotoksisite potansiyelini düşürmesine neden olduğunu belirtmişlerdir (Barbara S. Janovic vd., 2017).

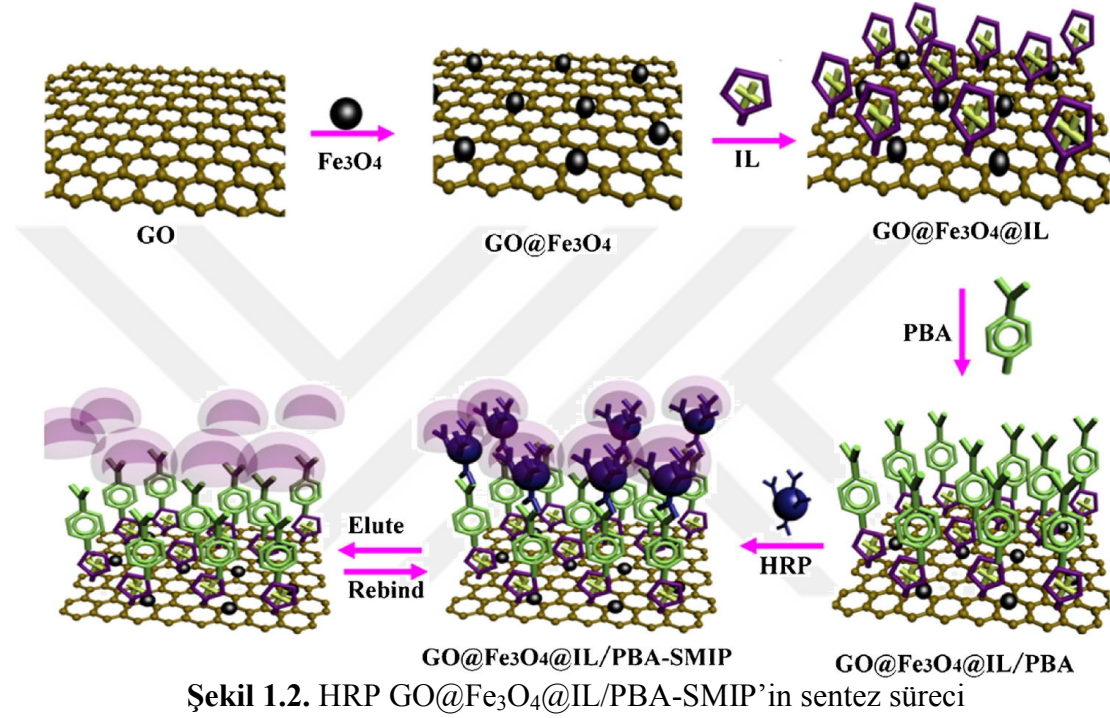
Liu ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, gümüş nanopartikül (AgNP) gravürünün gözenekli grafen ağının hazırlanması için uygulanabilir ve basit bir yöntem olduğunu önermişlerdir. Gözenekli grafene (PGN) dayalı hassas bir biyosensör oluşturmuşlardır. Ve yaşayan hücrelerden H_2O_2 salımını ölçmek için yoğurt porsu kozu (HRP) kullanmışlardır. Geniş yüzey alanı ve çok yönlü gözenekli yapısı sayesinde, nanoporoz maddelerin kullanımı, büyük miktarda enzim yükleyerek ve difüzyonun hızlandırılmasıyla biyosensörün analiz performansını önemli ölçüde artırabildiğini rapor etmişlerdir. Bu arada, oluşturulan elektrot, H_2O_2 'e karşı mükemmel elektrokimyasal performans sergilediğini belirtmişlerdir; bunu, 0.0267 nM kadar düşük bir belirleme sınırı ve diğer H_2O_2 elektrokimyasal sensörlerden daha üstün olan 7 derecelik geniş doğrusal bir aralık olarak vermişlerdir. Bu nedenle, bu yeni biyosensörün, normal fizyolojik koşullar (10^{-8} - 10^{-7} M) altında değil, aynı zamanda canlı hücrelerden H_2O_2 salımını algılayabilmekte yardımcı olacağını söylemişlerdir. (Yidan Liu vd., 2017).



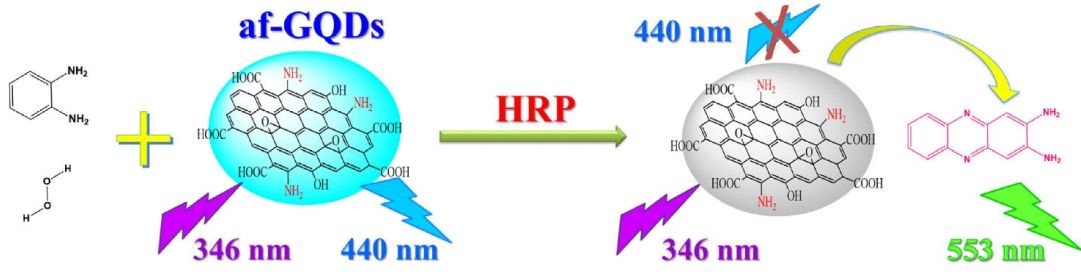
Şekil 1.1. Askorbik asit ile uyarılan hücrelerden H_2O_2 salımını saptamak için kullanılan GCE şematik HRP/PGN modifiyesi

Duan ve çalışma ekibi, özellikle cis-diol içeren bileşiklerin tersine çevrilebilir kovalent bağlanma özelliklerine sahip olan fenil-boronik asit modifiye-IL fonksiyonlu $GO@Fe_3O_4$ namin parçacıklarını ($GO@Fe_3O_4@IL/PBA$) elde etmek için işlevsel köprülleme maddesi olduğunu bulmuşlar ve yüzey modifikatörü olarak esas olarak iyonik sıvı (IL) kullanmışlardır. Sonra, yüksek yüzey alanı ve kolay ayrılma özelliklerine sahip $GO@Fe_3O_4@IL/PBA$ 'yı SEM, XRD ve FTIR ile karakterize etmişler, yabancu peroksidad (HRP) SMIP'yi hazırlayan destekleyici malzeme olarak tasarlamışlardır. $GO@Fe_3O_4@IL/PBA$ -SMIP'in HRP'ye adsorpsiyon kapasitesini 8.8 g/g olarak bulmuşlardır ve $GO@Fe_3O_4@IL/PBA$ -SMIP'nin HRP'a adsorpsiyon modeli olarak Langmuir adsorpsiyon izotermi seçmişler ve ikinci yıkama işlemi asetik asit

ile NaOH çözeltileri ile yapmışlardır. Seçiciliğin iyileştirilmesinin avantajını elinde bulunduran $GO@Fe_3O_4@IL/PBA-SMIP$ 'yi, 1.0×10^{-4} - 8.0×10^{-3} mg/mL aralığında lineer olarak HRP'a yanıt verebilen CL biyosensörünün tanı sınırını 2.9×10^{-5} mg/mL olarak tespit etmişlerdir. Sonunda, tatmin edici sonuçlara sahip numunelerde HRP'yı tespit etmek için önerilen $GO@Fe_3O_4@IL/PBA-SMIP-CL$ biyo-sensörü kullanmışlar ve geri kazanımlar % 87 ili % 107 arasında değiştirmişlerdir (Huimin Duan vd., 2016).

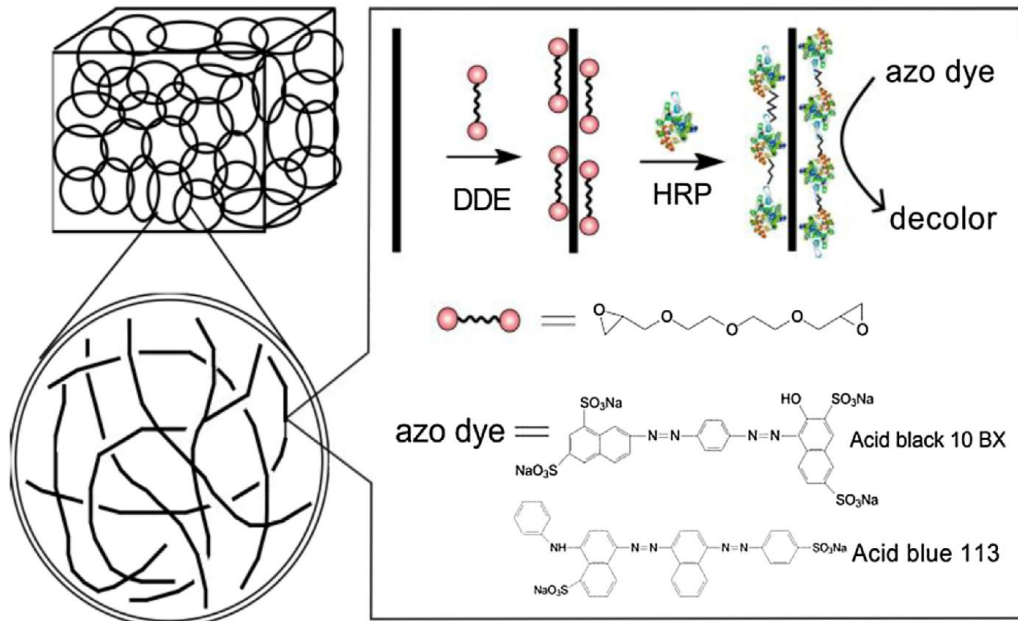


2016 yılında yapılan çalışmada Huang ve arkadaşları, referans olarak amino-fonksiyonlu grafen (af-GQDs) ve 2,3-diaminofenazin (DAP) kullanarak, transgenik peroksidazın (HRP) aşırı duyarlı ve son derece seçici olabilmesi için bir rasimometrik fluoressan nanosensör olduğunu ilk defa bildirmişlerdir. Özel tepki sinyali DAP, o-fenilendiamin'in (OPD) oksidasyon ürünü olduğunu ve bununda HRP'ın ortak substratı olduğunu vurgulamışlardır. HRP'ın enzimatik aktivitesini, kantitatif olarak enzimatik hız ve Michaelis-Menten kinetik parametresinin hesaplanmasıyla değerlendirmişlerdir (Shan Huang vd., 2016).



Şekil 1.3. af-GQD tabanlı rasimetrik floresan nanosensörünü kullanarak HRP tayininin şematik gösterimi

Sun ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada, bir yaban turp oksidaz (HRP)'yi çapraz bağlama yöntemi ile hareketsiz hale getirmek için bir ZnO nanotel / makro gözenekli SiO₂ kompozit kullanmışlardır. Dietilen glikol diglisidil eteri (DDE) zincirli çapraz bağlayıcı olarak kullandıklarında, HRP'ler ile reaksiyona girmeden önce ZnO nanotellerinin yüzeyine adsorbe olduklarını bulmuşlardır. Hareketsizleştirilmiş HRP'nin, sıcaklığa ve pH inaktivasyonuna, serbest HRP'ye kıyasla çok daha iyi direnç gösterdiğini belirtmişlerdir (Huaiyan Sun vd., 2016).



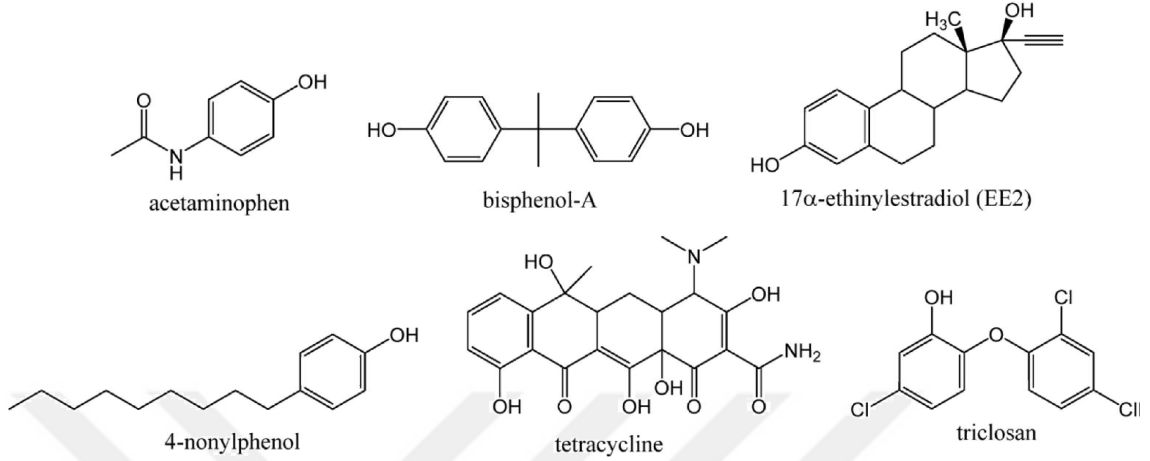
Şekil 1.4. Azo boyalarının renk gidermesi için HRP'nin yerinde çapraz bağlanmasının şematik gösterimi

Fazel ve çalışma grubunun 2016 yılında yaptığı çalışmada, nanofiber destekleri imal etmek için basit ve çok yönlü bir yöntem olan elektrospinning'in enzim immobilizasyonu alanındaki etkisini araştırmışlardır. Biyo-kompozit nanofiberleri, karışık PVA / BSA çözeltisinden üretilmişler ve glutaraldehit tedavisinde, başlangıç BSA ve PVA konsantrasyonlarının protein yüklemesine etkilerini araştırmışlardır. Glutaraldehitin çapraz bağlanmasının, nanofiberlerin protein salımını önemli ölçüde düşürdüğünü bulmuşlardır (Ramin Fazel vd., 2016).

Yaban turbu peroksidazı (HRP), klasik bir heme içeren bir proteindir ve birçok alanda kullanılmıştır. HRP'nin, özellikle açılmış haldeki protez grubu, hidrojen peroksit (H_2O_2) ile reaksiyona girerek 450 nm maksimum emisyon dalga boyuna sahip bir flüoresan ürün üretebildiğini belirtmişlerdir. Bu emisyon bandını bir flüoresans probu olarak kullanarak üre içindeki HRP'nin açılım süreci niceliksel olarak değerlendirmişlerdir (Zhigang Ke vd., 2016).

Na ve arkadaşlar, yaban turbu peroksidazının hidrojen peroksidaz (HRP/ H_2O_2) katalitik prosesi ile kombine edilmesi potansiyeli, eser organik kontaminantları (mikro pöllütörler) ortadan kaldırmak için gelişmiş bir atıksu arıtma teknolojisi olarak değerlendirmişlerdir. Sentetik tamponlu solüsyonlarda fenolik mikroprolütör olarak 17α -etinilestradiol (EE2) ile kinetik deneyler, EE2 dönüşümünün (k_{EE2}) belirgin birinci derece hız sabitinin artan HRP konsantrasyonu ile lineer olarak arttığını, ancak H_2O_2 ve EE2 konsantrasyonlarından bağımsız olduğunu göstermişlerdir. EE2'nin gözlemlenen kinetik davranışları, bileşik II'nin EE2 ile HRP'nin katalitik döngüsünde aşırı H_2O_2 ve HRP koşullarında sınırlayıcı adım olarak görüldüğü düşünülürse, HRP / H_2O_2 sisteminin bilinen kimyasalıyla açıklanabilmiştir. Bu HRP / H_2O_2 kinetik modeli kullanarak, bileşik II (k_3) 'ün EE2 ve fenol ve anilin de dahil olmak üzere bir kaç seçilmiş fenolik mikro-kirletici madde reaksiyonunun ikinci dereceden hız sabitleri belirlenebilir ve literatürden elde edilenlerle kıyaslanabilmektedir. Çeşitli fenolika anilink bileşiklerin k_3 'ü (bu çalışmadan ve literatürden) ile fenolik veya anilink mikro-kirleticilerin eliminasyon verimliliğini tahmin etmek için kullanılabilen hammett sigma sabitleri arasında iyi korelasyonlar bulmuşlardır. Gerçek su matrislerinde $2\mu M$ 'de çalkalanan fenolik mikro-kirleticilerin (ör., EE2) eliminasyon seviyesi karşılık gelen k_3 değerine sahip HRP / H_2O_2 kinetik model ile iyi tahmin etmişlerdir. Bununla birlikte, fenolik mikro-kirleticiler $1\mu g / L$ 'de çalkıldığında nispeten daha düşük elimine etme

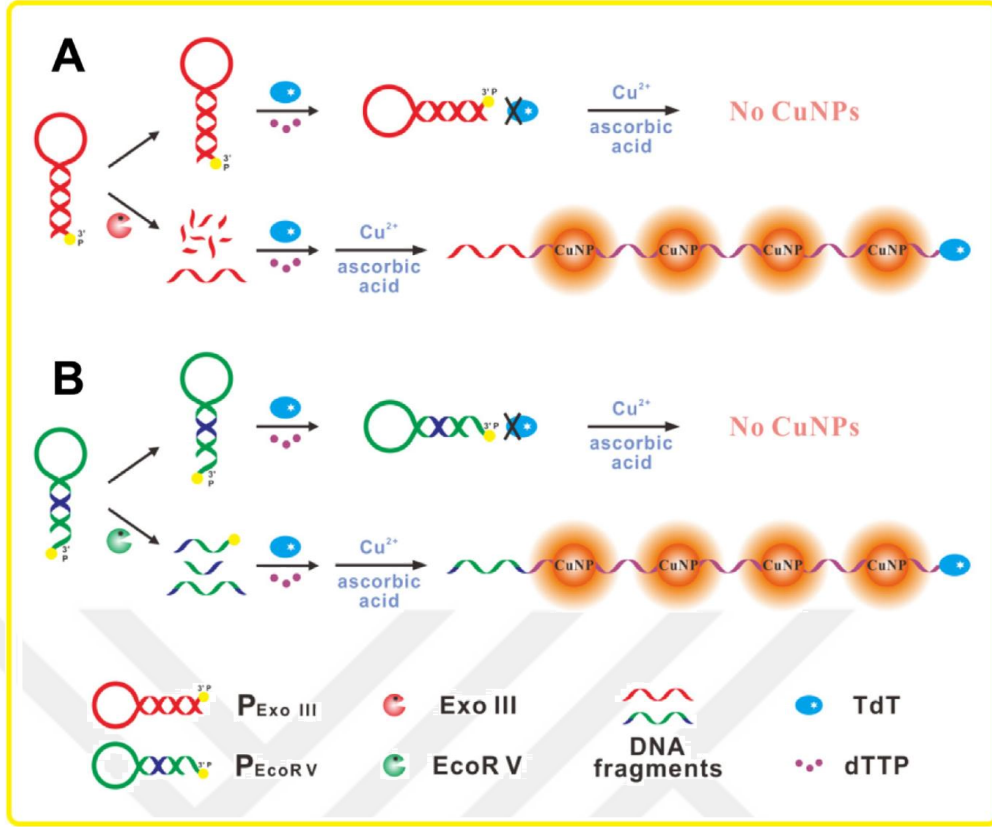
seviyeleri gözlemlemişlerdir; bu, çevresel olarak ilgili konsantrasyonlarda (örn. Sub μg / L) bulunan fenolik mikro-kirleticileri ortadan kaldırmak için HRP / H_2O işleminin performansında bir miktar düşüş olduğunu göstermiştir. (So-Yogung Na vd., 2016).



Şekil 1.5. Seçilen fenolik mikro olabilecek kimyasal yapı

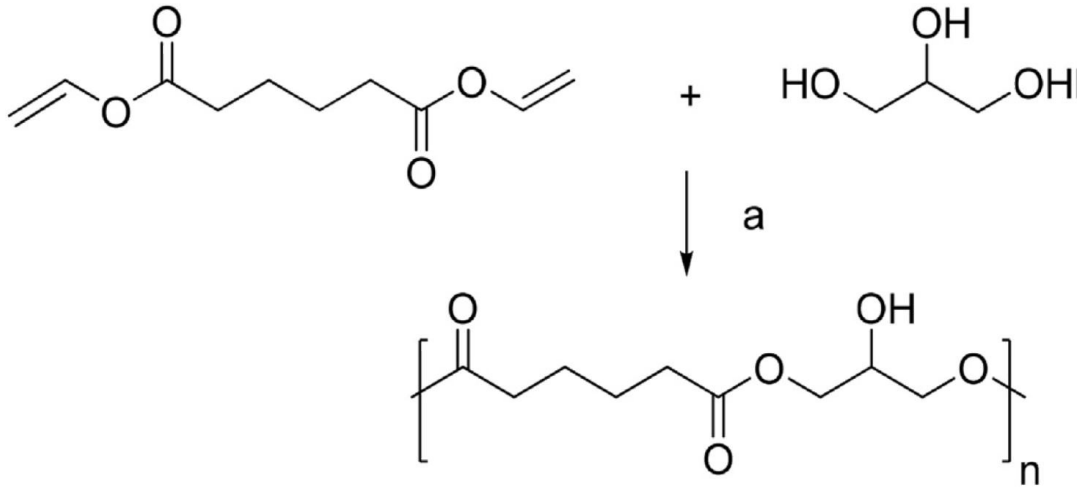
Hamid ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, hidrojen peroksitin amperometrik olarak tespiti için, peptit nanotüpleri (PNT'ler) içinde kapsüllenmiş yaban turbu peroksidaz (HRP) enzimlere sahip arabulucu olmayan bir sensör önermişlerdir. PNT'ler, enzimleri faaliyetlerini ve istikrarını korumak için kapsüllemekle kalmadığını, aynı zamanda bir elektrod ile aracılar olmaksızın HRP elektroaktif bölgeleri arasında direkt elektron aktarımı da yapabildiğini belirtmişlerdir. Test edilen sistemlerin mevcut H_2O_2 konsantrasyon ilişkilerini, Michaelis-Menten tipi denklem kullanarak analiz etmişlerdir. PNT'leri enzimler için hareketsizleştirici maddeler olarak kullanmanın, redoks reaksiyonlarına müdahale edebilen ve enzimlere toksisite sorunlarına neden olabilecek HQ gibi kimyasal mediyatörlerin dezavantajlarını anlatabileceğini belirtmişlerdir (Hamid Feyzizarnagh vd., 2016).

2017 yılında yaptıkları çalışmada Chen ve arkadaşları, enzimatik polimerizasyon ve poli-templated bakır nanopartiküller (CuNPs) üzerine çalışmışlardır. Spesifik olarak, hedef nükleaz varlığında, DNA substratının, önce mononükleotidler ve oligonükleotid fragmanları olarak bozduğunu gözlemlemişlerdir. CuNP'lerin floresan yoğunluğunu, nükleaz tahlili için tespit etmişlerdir. Önerilen yöntemin yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip olduğu kanıtlamışlardır (Jinyang Chen vd., 2017).



Şekil 1.6. Exo III (A) ve EcoR V (B)'nin hassas algılanması için mekanizmanın şematik gösterimi

Poli (gliserol adipat) (PGA), nispeten düşük molar kütle (12 kDa) ile bir polimer oluşturmak üzere divinil adipat ve korunmasız gliserolden enzimatik bir yolla üretilir. PGA, bu suda çözünmeyen polimere bir hidrofilik özellik kazandıran asılı bir hidroksil grubuna sahiptir. FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR, yüzey ve termal analiz gibi çeşitli tekniklerle sentez sıcaklığının polimer karakteristikler üzerindeki etkisini inceledik ve hem bu materyal hakkında literatürde mevcut verileri genişletip hem de potansiyel için daha iyi özelliklerini anlıyoruz ilaç uygulamaları. Bir katalizör olarak bir lipazın (Novozym 435) kullanılması aktif bölgedeki sterik engel yoluyla asılı gliseril hidroksil içinde çapraz bağlanmayı bastırır, ve böylece herhangi bir ön-polimerizasyon sonrası koruma veya koruma kaldırma tepkimeleri düşük dallanma derecelerine (% 5-30) sahip polimerler üretilmiştir. Sentez esnasında dikkatli sıcaklık kontrolü, yeniden üretilen polimerler verebilmektedir. Moleküler ağırlıklar ve yüksek sıcaklıklarda sentezle karşılaştırıldığında azaltılmış polimer dallanma miktarları ve sentetik yolun bir dizi yapı üretme kabiliyeti nedeniyle, enzimatik yollarla üretilen PGA, sağlık uygulamaları için katı dispersiyonlar veya nanoparçacıklar hazırlamak için yararlı bir biyolojik olarak parçalanabilir polimer platformu olarak ortaya çıkabilmektedir (V. Taresco vd., 2016).



Şekil 1.7. PGA, enzimatik polimerizasyon ile sentezlenme şeması

1.3 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, yeni tip fenol türevi bir monomerin literatürde çevre dostu bir yöntem olarak bilinen enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerleşme şartları araştırılacaktır. Optimum reaksiyon koşulları belirlendikten sonra elde edilen ürünün karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilecektir. Karakterizasyon işlemleri UV-vis, FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, GPC ve TGA gibi analiz yöntemleri ile yapılacaktır. Böylece, literatüre çevre dostu bir yöntem olan enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiş yeni bir polimer malzeme kazandırılacaktır.

BÖLÜM II

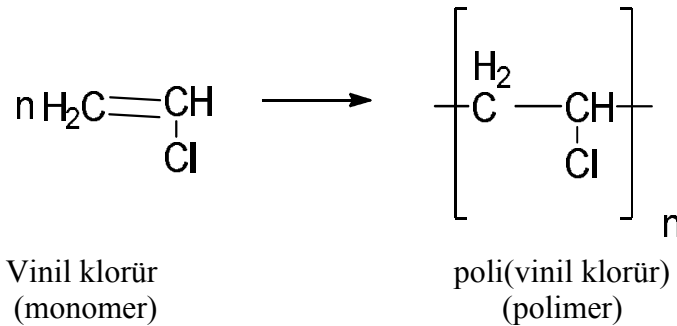
GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

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

2.1.1 Monomer ve polimer

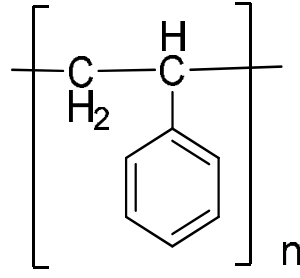
Monomer, uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük moleküllerdir (Basan, 2001). Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri yapıdaki makro moleküllerdir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türetilmiştir (Saçak, 2010). Monomerden başlanarak polimerlerin oluşmasına yol açan tepkimelerin tamamına polimerleşme tepkimesi ya da polimerizasyon tepkimesi denilmektedir (Basan, 2001).



Şekil 2.1. Vinil klorür monomerinin polivinil klorürü oluşturması

2.1.2 Yinelenen birim

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

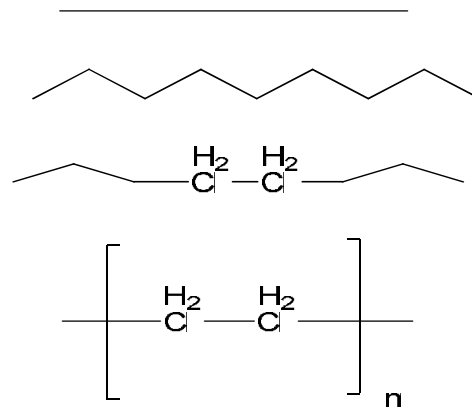


Şekil 2.2. Polistirenin yinelenen birimi (mer)

Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülü oluşur. Şekilde gösterilen(n) sayısı polimerizasyon derecesini göstermektedir. Zincir başına düşen yinelenen birim sayısına polimerizasyon derecesi denir. Zincir boyunca birbirine bağlanan ve polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ise ana zincir denilmektedir(Saçak,2010).

2.1.3 Polimer zinciri

Polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri ise bu zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine genellikle polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer zincirleri farklı biçim ve yazımlarla gösterilebilir. Örneğin polietilen'in gösterim şekillerinin bazıları aşağıda verilmiştir (Şekil 2.3.).



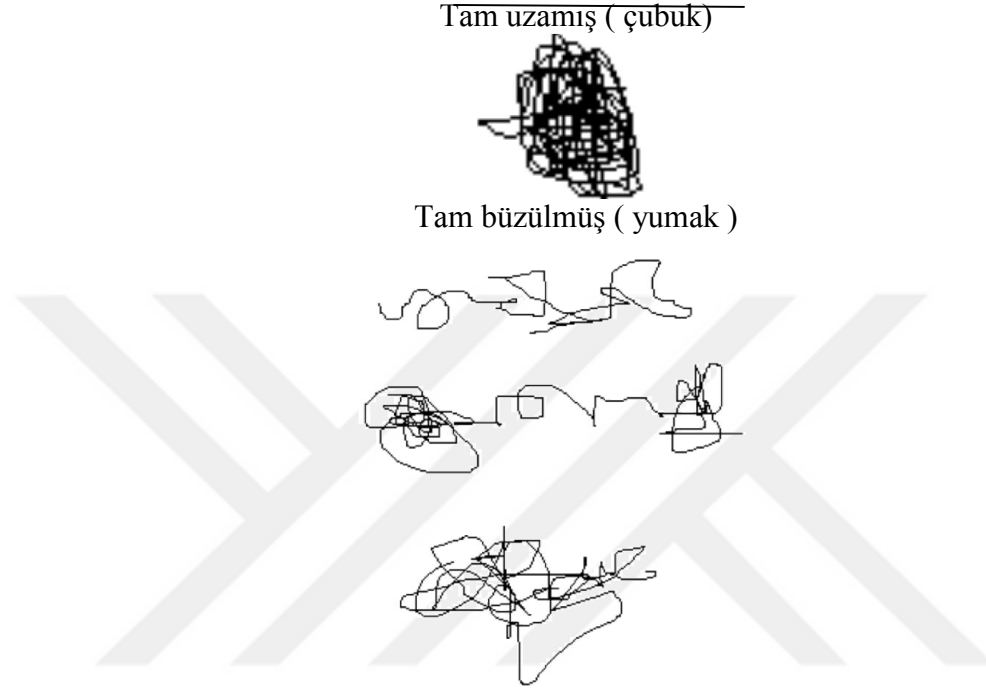
Şekil 2.3. Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır)

2.1.4 Zincir konformasyonu

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında bağ kırılması olmadan dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlenmedir. Polimer

zincirleri buldukları koşullara göre (çözelti, eriyik gibi) bağlar etrafında dönerek değişik konformasyonlara girebilirler.

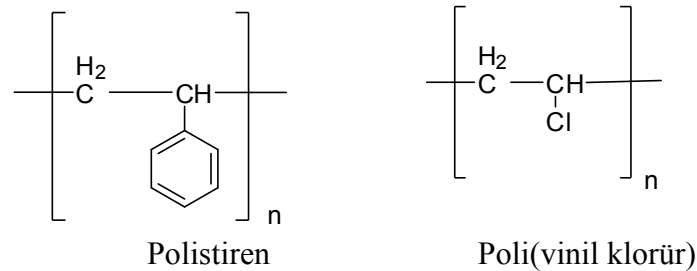
Aşağıda polimer zincirlerinin tam büzülmüş, tam uzamış ve ara konformasyonlarına ait örnekler şekil 2.4’de verilmiştir (Saçak, 2010).



Şekil 2.4. Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar

2.1.5 Ana zincir, yan grup

Polimer zinciri boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir denir. Polimer ana zincirindeki atomlara bağlanan bazı kimyasal birimlere yan grup adı verilir. Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı oldukça azdır (Saçak, 2010).



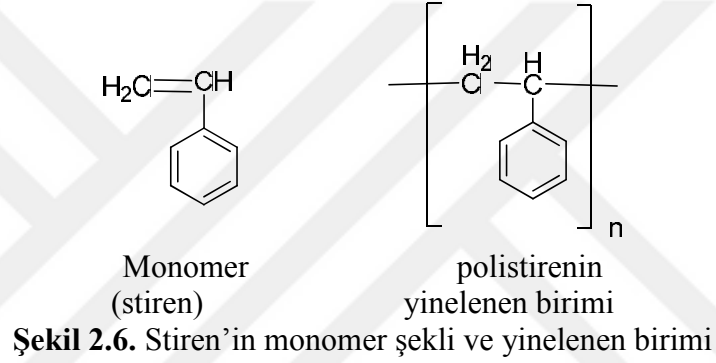
Şekil 2.5. Farklı yan gruplara sahip polimer örnekleri

2.1.6 Başlatıcı

Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri genelde katalizör kullanılarak hızlandırılır.

2.1.7 Çıkış maddesi

Yinelenen birim (mer), polimer zincirindeki monomer'den gelen kimyasal parçanın gösterimidir ve yinelenen birimler yan yana yazılarak polimer molekülüne geçilir. Monomer kelimesi ise bir tane yinelenen birim anlamına gelmektedir. Yinelenen birim ile monomer yapıları arasında yalnızca çift bağ-tek bağ farkı vardır. Bu nedenle, katılma polimerizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler için monomer tanımı kullanılabilir.



2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

2.2.1 Molekül büyüklüklerine göre polimerler

2.2.1.1 Oligomerler

Ortamdaki monomerlerin kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak birkaç tekrarlanan birim içeren küçük molekül kütleli dimer, trimer, tetramer vb. den 10² ye kadar yinelenen birim içeren moleküllere oligomerler denir (Basan, 2001).

2.2.1.2 Makromoleküller

Küçük mol kütleli monomer moleküllerinin kovalent bağlarla zincir halinde birbirine bağlanması ile oluşan 10² den büyük polimerleşme derecesine sahip polimerlere makromoleküller denir (Basan, 2001).

2.2.1.3 Jeller

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

2.2.2 Oluşumlarına göre polimerler

2.2.2.1 Doğal polimerler

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

2.2.2.2 Yarı sentetik veya yapay polimerler

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

2.2.2.3 Sentetik polimerler

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

2.2.3 Kaynaklarına göre polimerler

2.2.3.1 Organik polimerler

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

2.2.3.2 İnorganik polimerler

İnorganik monomerlerden sentezlenen polimerlere inorganik polimer denir.

2.2.4 Sentezine göre polimerler

2.2.4.1 Basamaklı polimerizasyon

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

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

2.2.4.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, polimer zincirlerine birer birer vevhızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı tepkimenin her aşamasında ortamda yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur (Saçak, 2010). Katılma polimerizasyonunun gerçekleşmesi için monomerin en az bir çift bağ içermesi gerekir. Bu çift bağ herhangi bir dış etki ile kırılarak monomer serbest radikal veya iyona dönüşür. Bu serbest radikal veya iyonlar birbirleriyle tepkimeye girerek katılma polimerizasyonu tepkimesini verirler (Basan, 2001). Polimerizasyon ortamında farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin, benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril (AIBN) gibi bazı organik maddeler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

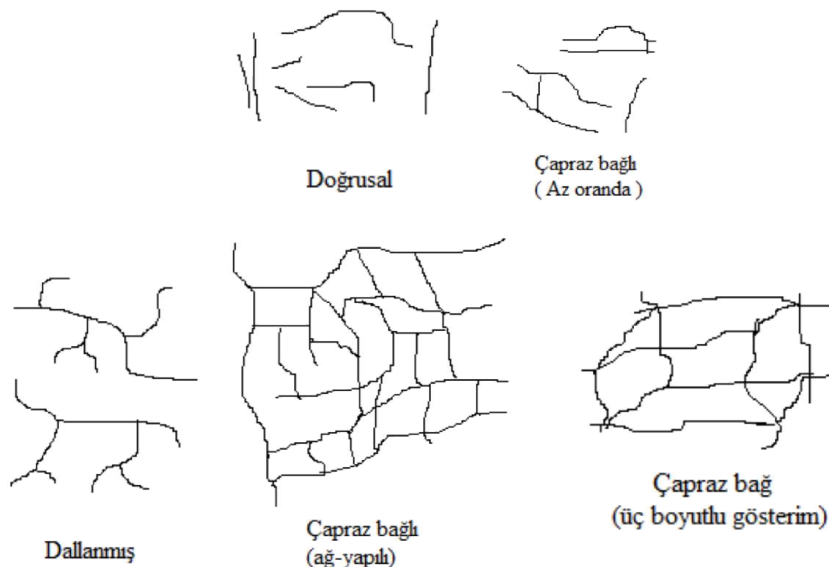
2.2.5 Zincirlerine göre polimerler

2.2.5.1 Düz zincirli (Doğrusal) polimerler

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimerler denir (Şekil 2.7.). Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

2.2.5.2 Dallanmış zincirli polimerler

Polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmışsa bunlara dallanmış polimerler denir (Şekil 2.7.). Yan zincirlerin (dalların) boyları birbirlerinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka zincirlerde bulunabilir (Saçak, 2010). Dallanmış polimer zincirindeki dallar ile yan gruplar birbirine karıştırılmamalıdır. Polimerdeki bir dal, polimerin ana zincirini oluşturan atom ile aynı tür atomların aynı bağ türü ile yeni bir zincir halinde birbirine bağlanmasıyla meydana gelir. Yan grup ise bir alkil kökü veya hidroksil, karboksil, ester vb. fonksiyonel gruptan oluşur (Basan,2001).



Şekil 2.7. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri

2.2.5.3 Çapraz bağı polimerler

Polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucunun farklı iki zincire bağlanmasıyla yani bir dalın iki farklı ana zinciri birbirine bağlanmasıyla oluşan polimerlere çapraz bağı polimerler denir (Şekil 2.7.). Çapraz bağı sayısı arttıkça ağ yapılı polimer yapısı oluşmaya başlar. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğini harekete zorlar. Çapraz bağı polimerler çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Çapraz bağı yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ-yapı) polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağı kauçuğumsu davranış için önemlidir (Saçak, 2010).

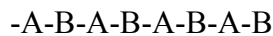
2.2.6 Yığılma şekillerine göre polimerler

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

2.2.7 Tekrarlanan birimin kimyasal bileşimine göre polimerler

2.2.7.1 Homopolimer, kopolimer

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



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

2.2.8 Isıya karşı davranışlarına göre polimerler

2.2.8.1 Termoplastik polimerler

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

2.2.8.2 Termoset polimerler

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

2.3 Polimerlerde Mol Kütleleri Türleri

Polimerlerin uzun zincirler halinde çok büyük kütleli moleküllere sahip olması ve aynı polimere ait olan moleküllerin büyüklüklerinin birbirinden farklı olması yani polidispers olması polimerleri diğer maddelerden ayıran önemli özelliklerindendir. Mol kütleleri kavramıyla ifade edilen sayı ise bir polimer örneğindeki tüm zincirlerin kütlelerini değil, birbirinden farklı büyüklükteki zincirlerin ortalama kütlelerini ifade eder (Basan,2001). Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle bulunur. Mol kütlelerini bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütleleri türü de incelenen özelliğe bağlıdır. Bu nedenle polimerlerde,

- a) Sayıca-ortalama mol kütleleri (M_n),
- b) Kütlece-ortalama mol kütleleri (M_w),
- c) Viskozite-ortalama mol kütleleri (M_v),
- d) Z-ortalama mol kütleleri (M_z).

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

2.4 Polimerlerde Mol Kütlesi Belirleme Yöntemleri

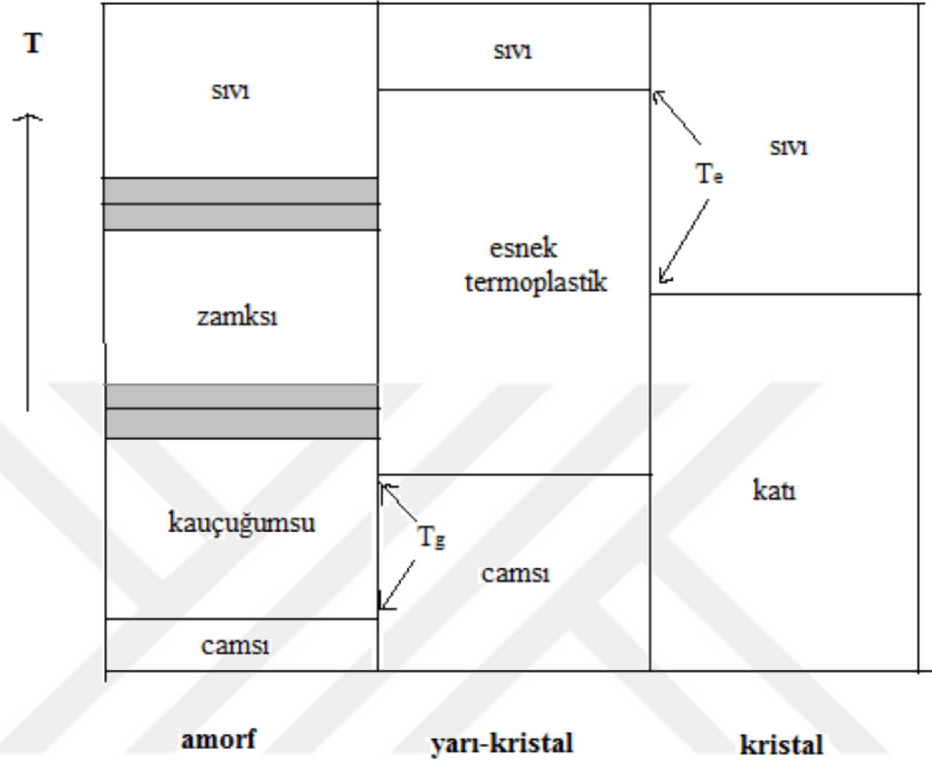
2.4.1 Jel geçirgenlik kromatografisi

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

2.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri, polimer örgüsünde düzenli bir şekilde istiflenerek kristal yapıda bölgeler oluşturabilir. Normalde, polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kristalleşme gözlenebilir. Fakat bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam bir kristal yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlarda kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurlar (yarı-kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilebilir. Bir polimerin kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla ısı karşısındaki davranışı yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polimer camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılmaya devam edilirse; polimer, kauçuğumsu davranışını bırakarak yavaş yavaş zank görüntüsü alır ve yeterince yüksek sıcaklıkta sıvı hale geçer. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttir ve camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. Amorf, yarı-

kristal ve kristal polimerlerin ısı değişimleri aşağıda (Şekil 2.8.) basitçe gösterilmiştir. Tam kristal ve yarı-kristal maddelerde geçişler belirgindir. Amorf maddelerde ise camsı geçiş dışındakiler derecelidir (Saçak, 2010).



Şekil 2.8. Amorf, yarı-kristal ve kristal maddelerde ısı geçişleri sırasında gözlenen davranış değişiklikleri

2.5.1 Camsı geçiş sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristalin polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtma sürdürülürse yarı-kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler; amorf polimerler ise kauçuguşmsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır. Bu ısı geçişleri sırasında polimerlerin özgül hacmi (cm³/g), özgül ısınma ısısı (cal/g K) gibi bazı özellikleri değişir. Bu nedenle, ısıtılmakta olan bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları belirlenebilir. Küçük molekül kristallerin erime noktaları belirgindir ve erime sıcaklıkları tek bir sayı ile verilir. Polimerler, küçük molekül maddeler gibi belli bir sıcaklıkta değil, bir sıcaklık aralığında erirler. Erimenin sürdüğü sıcaklık aralığı polimer türüne bağlı olarak 10°C'ye yayılabilir. Yarı-kristal polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları

(T_g) ve erime noktaları (T_e) mevcuttur. Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki ilişkinin çoğu zaman,

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

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

2.5.2 Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler

Polimer zincirlerindeki bağlar etrafındaki dönme kolaydır. Bu da zincirlerin eğilip bükülme hareketlerini yapabilmeleri için gerekli serbest hacmi azaltır. Buna karşın, iyi istiflenemeyen polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim kalır. Bu nedenle, bağlar etrafındaki dönme kolaylığını ve serbest hacmin büyüklüğünü etkileyen her polimer özelliği, camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Bu tür polimer özellikleri;

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

şeklinde incelenebilir.

2.6 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri

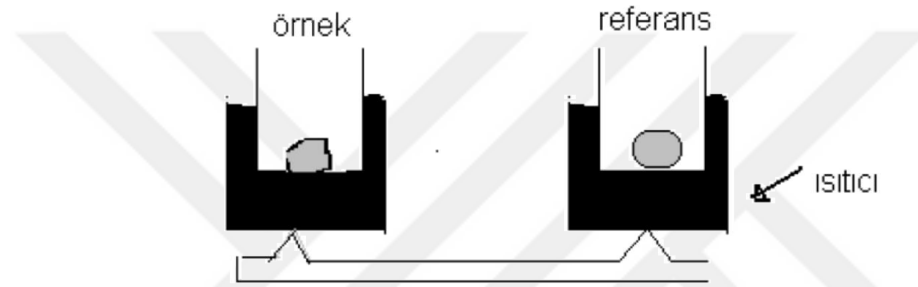
Çapraz bağ oranı yüksek polimerlerin T_g ve T_e 'leri yoktur ve bu tür polimerler yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan termoplastikler sert ve kırılğandır. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde yarı-kristalin polimerlerin kristal bölgeleri amorf bölgeler için bağlayıcı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

2.6.1 Diferansiyel termal analiz (DTA)

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

2.6.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DTA yönteminde örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır. Erime gibi bir ısı geçiş noktasına geldiğinde polimer örneği ısı absorblamaya başlar.



Şekil 2.9. Diferansiyel ısı analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri

2.6.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

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

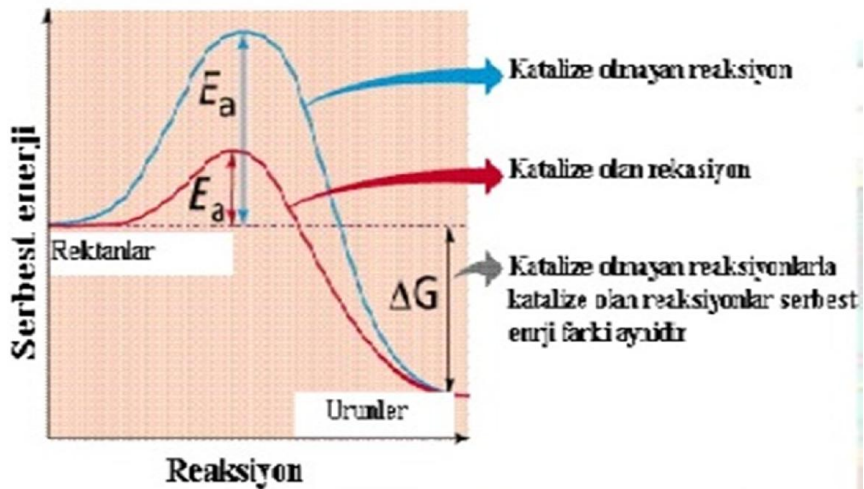
2.7 Enzimler

Enzimler kendileri değişime uğramadan bir reaksiyonu hızlandıran biyokimyasal katalizörlerdir. Enzimlerin hemen hepsi protein yapısındadır. Ancak, proteinlerin hepsi enzim değildirler. Ayrıca her enzim sadece bir çeşit reaksiyonu katalizleyebilir (Geçkil, 2012).

Enzimin tanımını oluşturan önemli özelliklerini maddeler halinde özetlersek;

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

Enzimler biyokimyasal reaksiyonları katalizleyen özel proteinlerdir. Reaksiyon hızını 10^6 ve 10^{10} kat hızlandırırlar. Bütün biyolojik reaksiyonlar enzimler tarafından katalizlenir, bu nedenle farklı amaçlar için çok sayıda enzim görev yapar. Enzimle katalizlenen bir reaksiyonda, enzimin etki edip bir ürüne (P) çevirdiği maddeye substrat (S) denir. Her enzimin spesifik bir substratı vardır. Enzim ile substrat arasındaki komplekse enzim-substrat kompleksi denir (Geçkil, 2012). Reaksiyona giren maddelerin ürünlere çevrilmeleri için aktivasyon enerjisi adı verilen bir enerji engelini aşmaları gerekmektedir. Belli bir sıcaklıkta 1 mol reaktanın aktifleşmiş durumu kazanmaları için gerekli enerji miktarına aktivasyon enerjisi denir (Keha ve Küfrevioğlu, 2010). Enzim ile katalizlenen reaksiyonlarda enzim, reaksiyona giren madde ile geçici olarak birleşir ve gerekli aktivasyon enerjisini azaltır. Şekil 2.10'da katalizlenmemiş ve enzim katalizli bir reaksiyon için enerji diyagramı verilmiştir.



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

2.7.1 Enzim aktivitesini etkileyen faktörler

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

2.7.1.1 Sıcaklığın etkisi

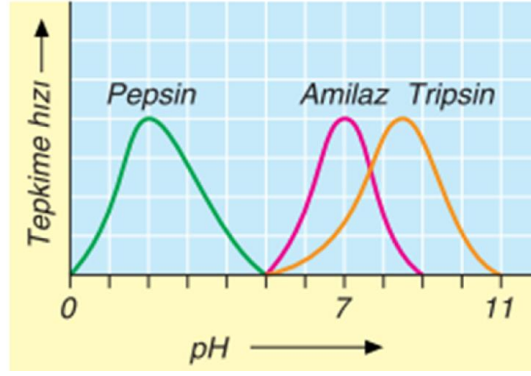
Her enzimin en iyi etki ettiği yani en iyi çalıştığı sıcaklık derecesi vardır. Buna o enzimin optimum sıcaklık derecesi denir. Bu derecenin üzerinde enzimler üç boyutlu yapılarını kaybederek bozulurlar (Şekil 2.11.).



Şekil 2.11. Enzimin sıcaklığa göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.1.2 pH'nın etkisi

Enzimin en aktif olduğu pH derecesine o enzimin optimum pH değeri denir. Enzimler pH değişimine karşı çok hassastır. Bazı enzimler asidik (I), bazı enzimler bazik (III) ve bazı enzimler de nötr (II) ortamda optimum çalışır (Şekil 2.12.). Optimum pH değerlerinden daha düşük veya daha yüksek değerlerde reaksiyon hızı düşer ve değişik pH'larda enzim denatüre olabilir.



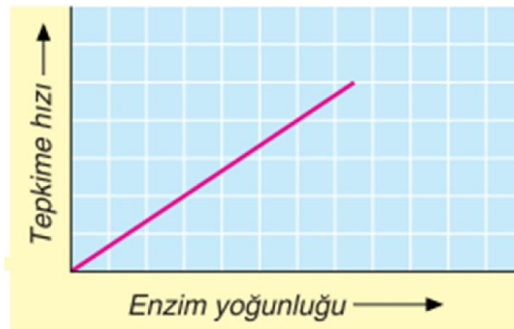
Şekil 2.12. Enzimin pH'ına göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.1.3 Zaman

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

2.7.1.4 Enzim konsantrasyonu

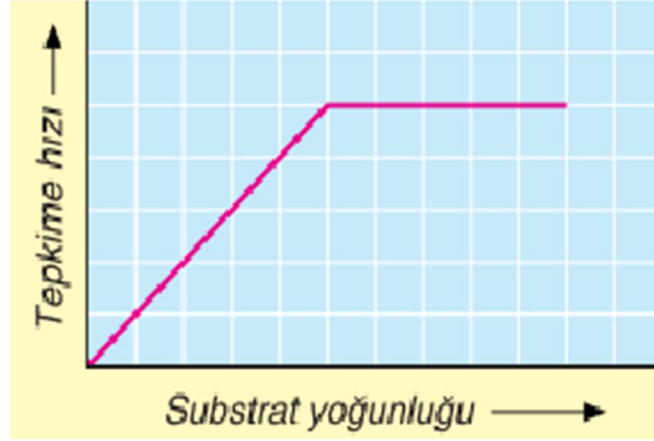
Substrat konsantrasyonu sabit tutularak enzim konsantrasyonu artırılırsa, reaksiyon hızında bununla orantılı olarak artar. Çünkü her enzim birbirinden bağımsız olarak iş görür.



Şekil 2.13. Enzimin konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.1.5 Substrat konsantrasyonu

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



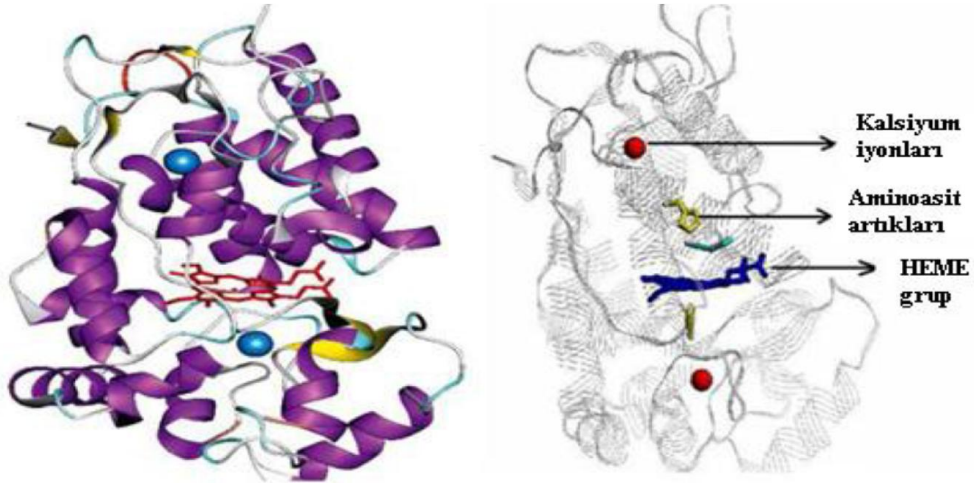
Şekil 2.14. Substrat konsantrasyonuna göre reaksiyon hızının değişimi

2.7.2 Enzimlerin sınıflandırılması

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

2.8 Horseradish Peroksidaz (HRP)

Horseradish ya da yabancurpu dünyanın ılıman bölgelerinde yetiştirilen çevre şartlarına dayanıklı bir bitkidir. Yabancurpu peroksidaz ise bu bitkinin kökünden elde edilen, yüzyılı aşkın bir süredir üzerinde çalışılan ve yapısında heme grubu içeren önemli bir enzimdir. Yabancurpu peroksidaz terimi genel olarak kullanıldığı halde bitkinin kökü birkaç tane farklı peroksidaz izoenzimi içermektedir. Bunlardan en yaygın olanı HRP izoenzimidir. Şekil 2.15.'de HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı gösterilmiştir (Veitch, 2004).



Şekil 2.15. HRP enziminin üç boyutlu molekül yapısı

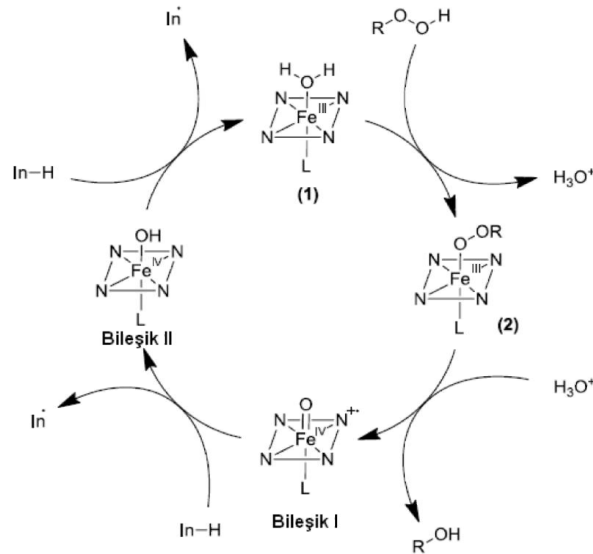
HRP enzimi, bir heme grup (demir (III) protoporfirin IX) ve iki kalsiyum atomundan oluşan iki farklı metal merkeze sahiptir. Heme grup, dört pirol halkasından oluşan bir porfirin halkasının ortasında sıkıca tutulan demir atomuna sahip düzlemsel bir yapıdır. Demir, heme grup düzleminin altında ve üstünde iki açık bağlanma yerine sahiptir. Heme grup, histidin yan zincirinde bulunan azot atomu ve demir atomu arasındaki koordinasyon bağı ile enzime bağlanmıştır (Veitch, 2004; Azevedo vd., 2003). Diğer kısım dinlenme durumunda boştur ve aktivasyon sırasında oksijen atomu bu boş yere bağlanabilmektedir. Demir atomunun altıncı oktahedral pozisyonu enzimin aktif merkezi olarak kabul edilmektedir (Azevedo vd., 2003).

2.8.1 HRP enziminin katalitik mekanizması

Peroksidazların katalizleme mekanizması, bir alıcının hidrojen peroksit tarafından oksitlenerek iki su molekülü ortaya çıkmasına dayanır. HRP enzimleri ile katalizlenen tepkimeler denklem 2.1'deki gibi ifade edilebilir:



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



Şekil 2.16. Peroksidazların katalitik mekanizması

Şekil 2.16'de şematize edildiği gibi, ilk basamakta su ligandı, (ara ürün 1) hidrojenperoksit (ya da diğer organik hidroperoksitler) ile yer değiştirir ve sonuçta perokso kompleksi elde edilir (ara ürün 2). O-O bağının heterolitik kırılmasıyla bileşik I oluşur. Yüksek oksidasyon ara bileşiği olan bileşik I, Fe(IV) oksoferil merkez ve porfirin merkezli katyon radikali içerir. Bileşik I, indirgen substrattan (In-H) iki bağımsız hidrojen ayrılmasıyla dinlenme durumuna döner. Sonuç olarak polimerizasyonu başlatabilecek iki radikalik ürün (In•) oluşur. Genel olarak, peroksitler iki elektron transfer basamağını sonraki iki tek elektron transfer basamaklarına bağlayarak “elektron düzenleyici” olarak fonksiyon göstermektedir (Hollmann and Arends, 2012).



BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. 2,5-dikloroanilin ve 2-hidroksibenzaldehit, çözücüler (metanol, etanol, 1,4-diokzan, tetrahidrofuran, aseton, N,N'-dimetilformamid), fosfat tamponu (pH= 3,0, 4,0, 5,0, 6,0), Hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar

3.1.2.1 ¹H ve ¹³C nükleer manyetik rezonans (¹H ve ¹³C NMR)

¹H ve ¹³C NMR Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker 400MHz' lik cihaz kullanılarak alındı. Çözücü olarak DMSO ve standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

3.1.2.2 Infrared spektrumları (FT-IR)

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

3.1.2.3 Ultraviyole görünür bölge spektrumları (UV-Vis)

UV-Vis çalışmasında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Shimadzu MultiSpec 1501 spektrometresi kullanıldı.

3.1.2.4 GPC analiz çalışması

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

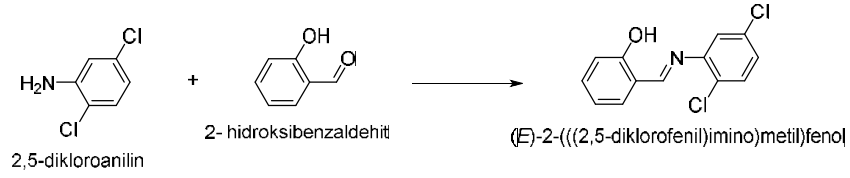
3.1.2.5 TGA/DTA

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

3.2 Metot

3.2.1 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol sentezi

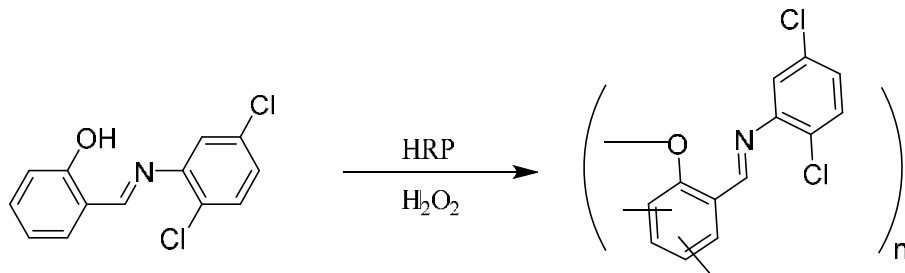
Reaksiyon manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde yağ banyosu içerisinde iki boyunlu 250 mL'lik balonda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Su tutucu olarak balonun içerisine 10 tane moleküler sieves ilave edilmiştir. 1,08 g (10 mmol) 2,5-dikloroaniline 1,36 g (10mmol) 2-hidroksibenzaldehit 50'şer mL etanol içerisinde çözülerek reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Daha sonra karışım oda sıcaklığında 5 saat reflaks edilmiştir. Ürünü saflaştırmak için hekzan/aseton (9:1) çözücü sisteminde flash kolon kromatografisi (SiO₂ kolon, diklorometan çözücü) uygulanmıştır. Daha sonra ürün etüvde 60° C kurutulmuştur.(E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün reaksiyon şeması şekil 3.1'de verilmiştir (Turaç ve Şahmetlioğlu, 2010).



Şekil 3.1. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün sentez şeması

3.2.2 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün H₂O₂ ile enzimatik oksidatif polimerizasyonu

Reaksiyon ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde 100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonunda oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 0,1 gram (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün (0.39 mmol) monomeri, reaksiyon ortamına konulup üzerine 20 mL metanol eklenerek çözüldü. Reaksiyon balonuna 0,002 gram Horseradish peroksidaz (HRP) enzimi ve 20 mL pH=3.0 fosfat tamponu eklendi. Reaksiyon balonu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulup oda sıcaklığında manyetik balık yardımıyla sürekli karıştırıldı. Reaksiyon ortamına her 15 dakikada bir 10 µL H₂O₂ toplamda 7 kez (toplam 70 µL) eklendi. Aynı koşullarda reaksiyona 24 saat devam edildikten sonra deney sonlandırıldı. Daha sonra santrifüjleme işlemi uygulandı. Süzgeç kağıdı yardımıyla saf suyla yıkanarak enzim, metanol ile yıkanarak da reaksiyona girmemiş monomerler uzaklaştırıldı. Böylece saf polimer elde edildi. Aynı metotla oksitleyici olarak H₂O₂ kullanarak monomerin farklı çözücülerle (metanol,1,4-dioksan, tetrahidrofuran, aseton) ve farklı pH tamponlarında (pH=3.0 ve 4.0) optimum reaksiyon şartları tespit edildi.



Şekil 3.2. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün EOP reaksiyonu için önerilen yapısı

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün Yapı ve Özellikleri

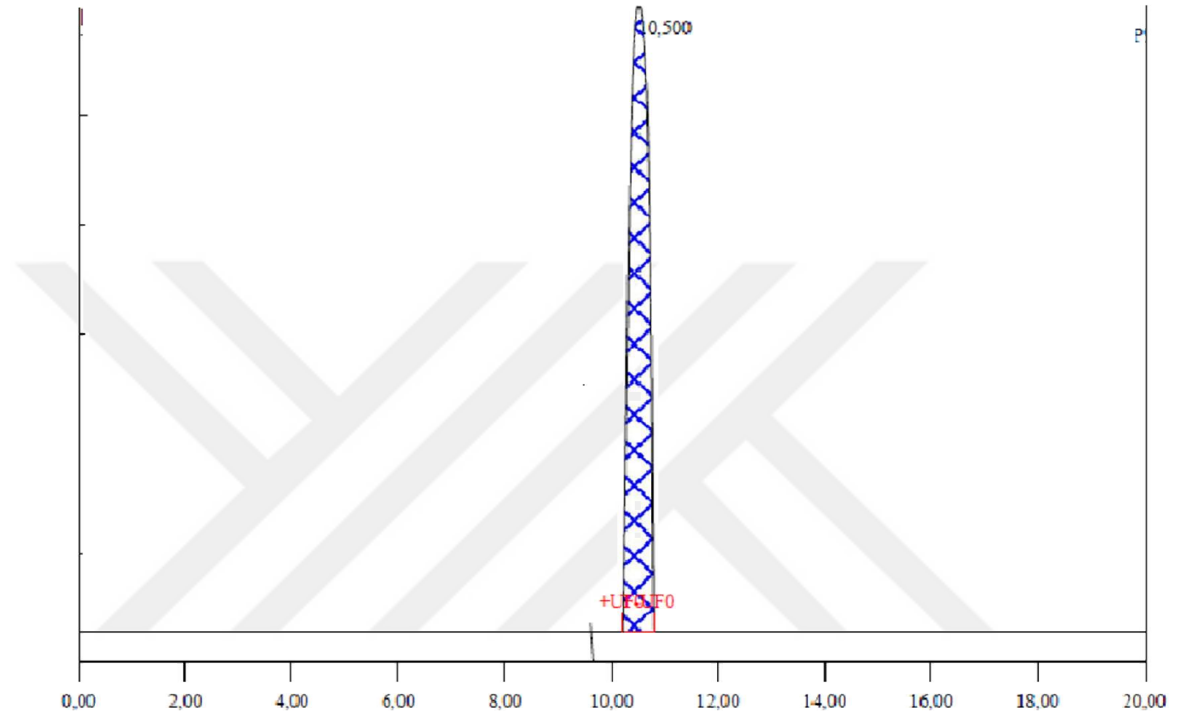
Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün sentezi, oksidant olarak H_2O_2 , katalizör olarak HRP enzimi kullanılarak farklı pH'lardaki fosfat tamponunda (3,0, 4,0, 5,0 ve 6,0) ve farklı çözücülerde (metanol, etanol 1,4-dioksan, tetrahidrofuran, aseton) gerçekleştirildi. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol) için pH=3.0 fosfat tamponu/metanol çözücü karışımında 24 saatte gerçekleştirildi ve $M_w=1929$ g/mol molekül ağırlığında limon sarısı renginde polimer elde edildi. Bu koşullar polimerin sentezlendiği optimum koşul olarak belirlendi. Polimerin tüm karakterizasyon işlemlerinde bu ortamda sentezlenen ürün kullanıldı.

Çizelge 4.1. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün kullanılan çözücülerdeki EOP şartları ve ürünler

Monomer	HRP Enzimi	Çözücü	pH fosfat tamponu	H_2O_2	t (saat)	T(°C)	Ürün Rengi
0,1 g	0,002 g	Metanol (20mL)	pH=3,0 (20 mL)	70 μ L	24	25	Limon sarısı
0,1 g	0,002 g	Metanol (20mL)	pH=4,0 (20 mL)	70 μ L	24	27	Limon sarısı
0,1 g	0,002 g	Metanol (20mL)	pH=5,0 (20 mL)	70 μ L	24	27	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	Metanol (20mL)	pH=6,0 (20 mL)	70 μ L	24	27	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,075 g	0,0015 g	1,4-dioksan (15mL)	pH=3,0 (15 mL)	70 μ L	24	25	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	1,4-diokzan (20mL)	pH=4,0 (20 mL)	70 μ L	24	26	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	1,4-dioksan (20mL)	pH=5,0 (20 mL)	70 μ L	24	26	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	1,4-diokzan (20mL)	pH=6,0 (20 mL)	70 μ L	24	26	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	tetrahidrofuran (20mL)	pH=3,0 (20 mL)	70 μ L	24	25,4	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	tetrahidrofuran (20mL)	pH=4,0 (20 mL)	70 μ L	24	25,4	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	tetrahidrofuran (20mL)	pH=5,0 (20 mL)	70 μ L	24	25,4	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,1 g	0,002 g	tetrahidrofuran (20mL)	pH=6,0 (20 mL)	70 μ L	24	25,4	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,102 g	0,002	Aseton (20ml)	pH:3,0 (20ml)	70 μ L	24	25	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,102 g	0,002	Aseton (20ml)	pH:4,0 (20ml)	70 μ L	24	25	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,102 g	0,002	Aseton (20ml)	pH:5,0 (20ml)	70 μ L	24	25	Reaksiyon gerçekleşmedi
0,102 g	0,002	Aseton(20ml)	pH:6,0 (20ml)	70 μ L	24	25	Reaksiyon gerçekleşmedi

4.1.1 Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün molekül ağırlığı çalışması

Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün GPC cihazı ile gerçekleştirilen molekül ağırlığı çalışması sonucu, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w): 1929 g/mol, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n): 1828 g/mol, polidispersitesi (PDI): 1,055 olarak bulunmuştur (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün GPC kromatogramı

4.1.2 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ve Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün çözünürlük özellikleri

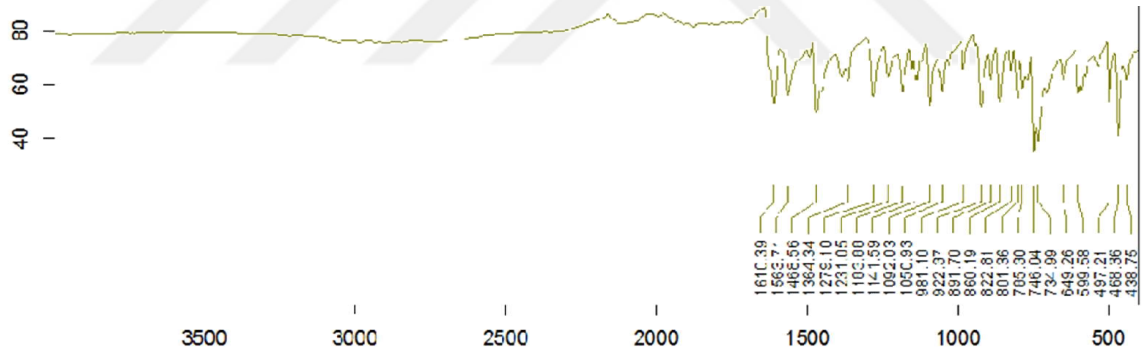
(E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol, DMF, THF, DMSO, metanol, 1,4-dioksan,aseton, kloroform ve etanolde tamamen çözünürken suda çözünmemektedir. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol) DMF, THF, DMSO, 1,4-dioksan, aseton, kloroform, içerisinde çözünmekte metanol, etanol ve suda çözünmemektedir.

Çizelge 4.2. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ile Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün çözünürlük özellikleri

	DMF	THF	DMSO	Metanol	1,4-dioksan	Aseton	Kloroform	Etanol	Su
Monomer	++	++	++	++	++	++	++	++	--
Polimer	++	++	++	--	++	++	++	--	--

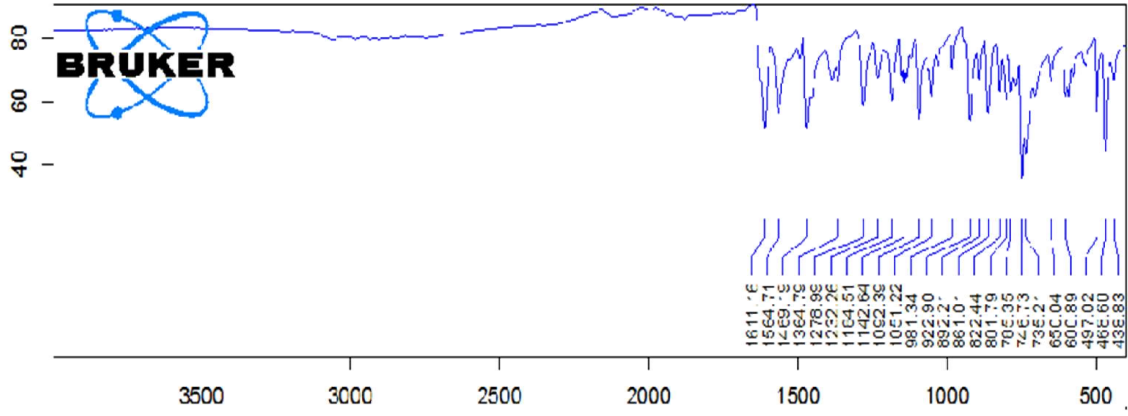
4.1.3 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ile Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün FT-IR spektrumları

(E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün FT-IR spektrumunda, 1468 ve 1364 cm^{-1} benzen halkasının $-\text{C}=\text{C}-$ piklerine aittir. 1141 cm^{-1} C-N-C alifatik gerilmesini, 1092 cm^{-1} aromatik C-H düzlem içi eğilmesini (monosüstitüe benzen için), 1050 cm^{-1} aromatik C-H düzlem içi eğilmesini (p-disüstitüe benzen için), 822 ve 801 cm^{-1} aromatik C-H düzlem içi eğilmesini (p-disüstitüe benzen için), 649 cm^{-1} aromatik C-H düzlem dışı eğilmesini (monosüstitüe benzen için) göstermektedir.



Şekil 4.2. (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol'ün FT-IR spektrumu

Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün FT-IR spektrumunda, 1565 ve 1469 cm^{-1} 'deki pikler benzen halkasına ait $-\text{C}=\text{C}-$ pikleridir. 1142 cm^{-1} 'deki C-N-C alifatik gerilmesini, 1092 cm^{-1} 'deki aromatik C-H düzlem içi eğilmesini (monosüstitüe benzen için), 862 cm^{-1} 'deki aromatik C-H düzlem dışı eğilmesini (p-disüstitüe benzen için) göstermektedir.

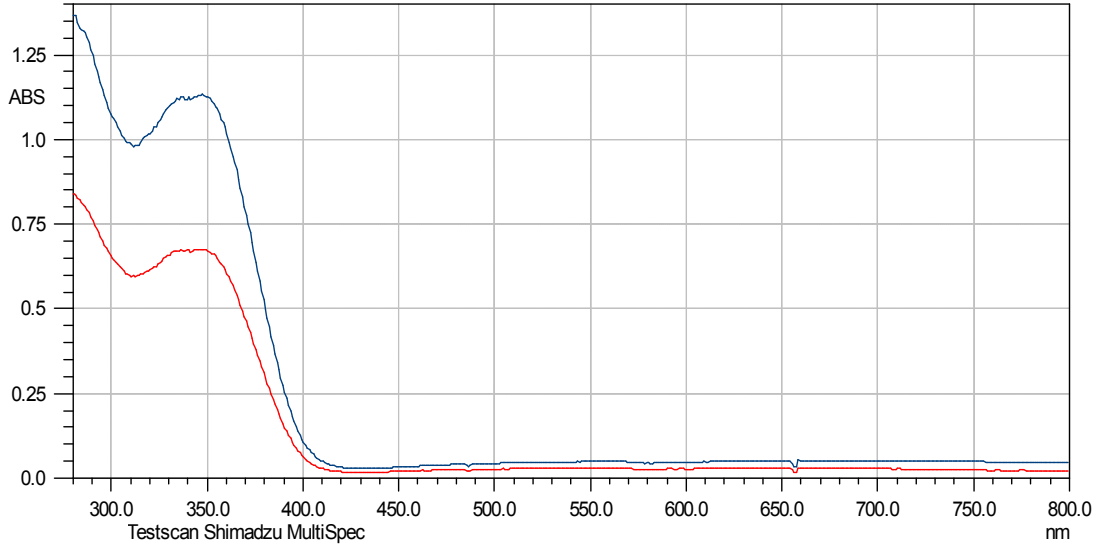


Şekil 4.3. Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol)'ün FT-IR spektrumu

4.1.4 (E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol ile Poli-((E)-2-(((2,5-diklorofenil)imino)metil)fenol) UV-Vis spektrumları

Monomer ile polimerin UV-Vis spektrum çalışması yapılırken örnekler N,N'-dimetil formamit içinde çözülerek incelenmiştir. Monomerin UV-Vis spektrumunda 310 nm'de tek band gözlenmektedir. 310 nm'deki band -C-N- ve -C-OH kromofor gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri, 350 nm'deki band -C=C- kromofor gruplarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişidir (Şekil 4.4.).

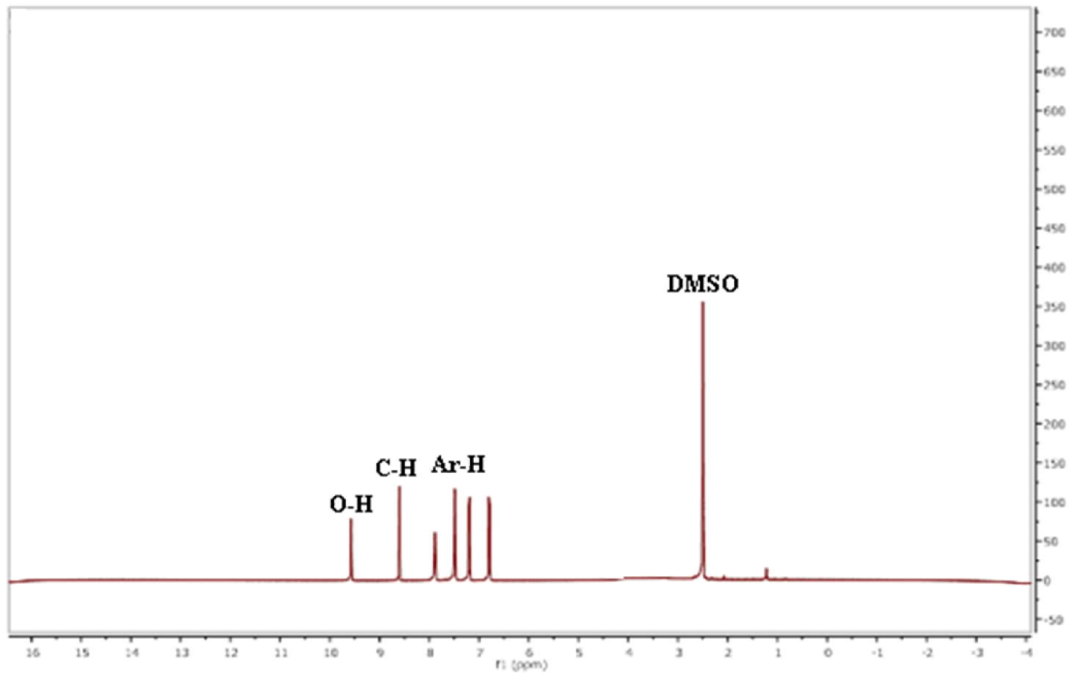
Polimerin UV-Vis spektrumunda 310, 350 nm'de iki band gözlenmektedir. 310 nm'deki band -C-N- ve -C-OH kromofor gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri, 350 nm'deki band -C=C- kromofor gruplarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişi olarak yorumlanabilir. Ayrıca 600 nm civarında gözlemlenen omuz şeklindeki band ise polimerizasyon sonucu oluşan polimerik yapıdaki $\pi \rightarrow \pi^*$ konjugasyonundan kaynaklanabilir (Şekil 4.4.mavi pik). Monomer ve polimerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması ürünlerde konjugasyonun arttığı hakkında açıkça bilgiler vermektedir.



Şekil 4.4. Monomer ve polimerin UV-Vis spektrumu

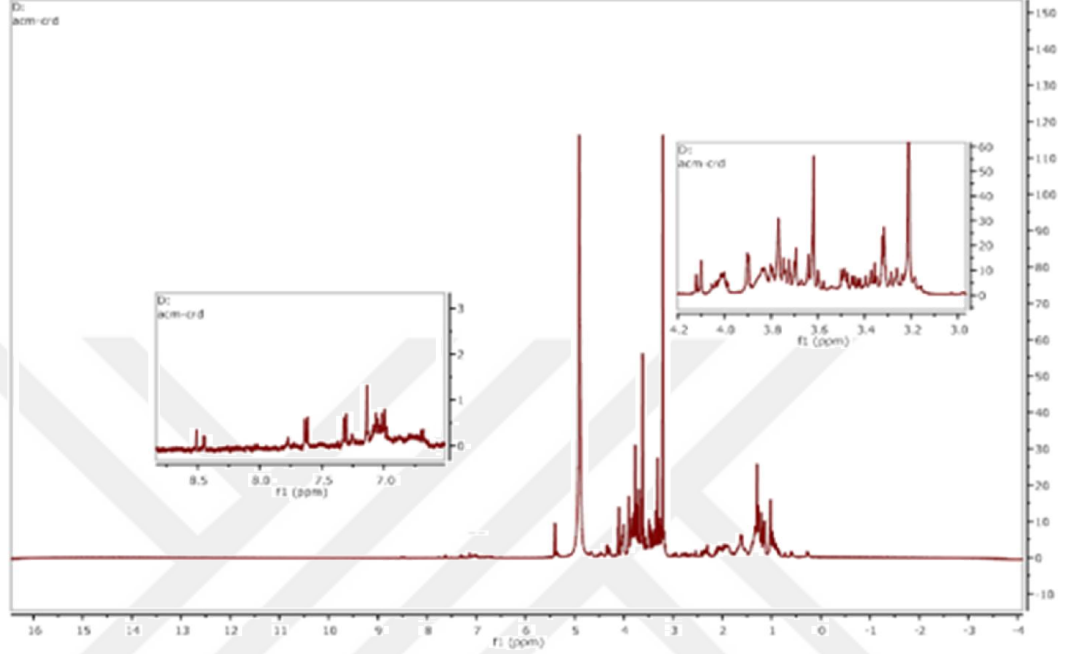
4.1.5 Monomer ve polimerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde şekilde gibi 3.40'da Cl-C bağına ait pik, 1.03'de ppm'deki pik çözücü (DMSO) pikine aittir. O-H protonu yaklaşık olarak 9.5 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. Ayrıca aromatik halka protonuna ait pikler monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 6.9 ppm ve 7.8 ppm arasında multiplet olarak gözlemlendi.



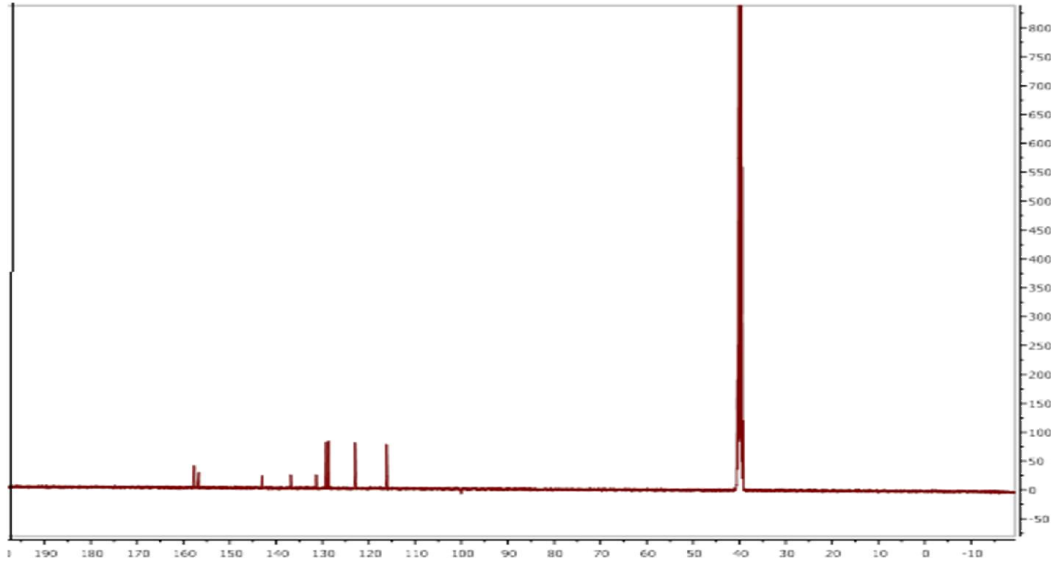
Şekil 4.5. Monomerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Polimerin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde şekilde gibi 3,40'da Cl-C bağına ait pik, 1,03'de ppm'deki pik çözücü (DMSO) pikine aittir. O-H protonu yaklaşık 8,5 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. Ayrıca aromatik halka protonuna ait pikler 7,0 ppm ve 7,8 ppm arasında multipler olarak gözlemlendi.



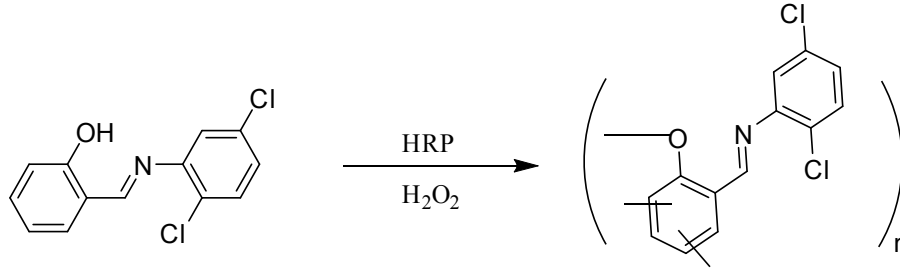
Şekil 4.6. Polimerin ^1H -NMR spektrumu

Polimerin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 4.7)'de görüldüğü gibi 115,03, 121,24, 129,85, 131,03, 136,87, 142,70, 157,03, 158,87 ppm'de 13 karbon atomuna ait pik gözlemiştir.



Şekil 4.7. Polimerin ^{13}C -NMR spektrumu

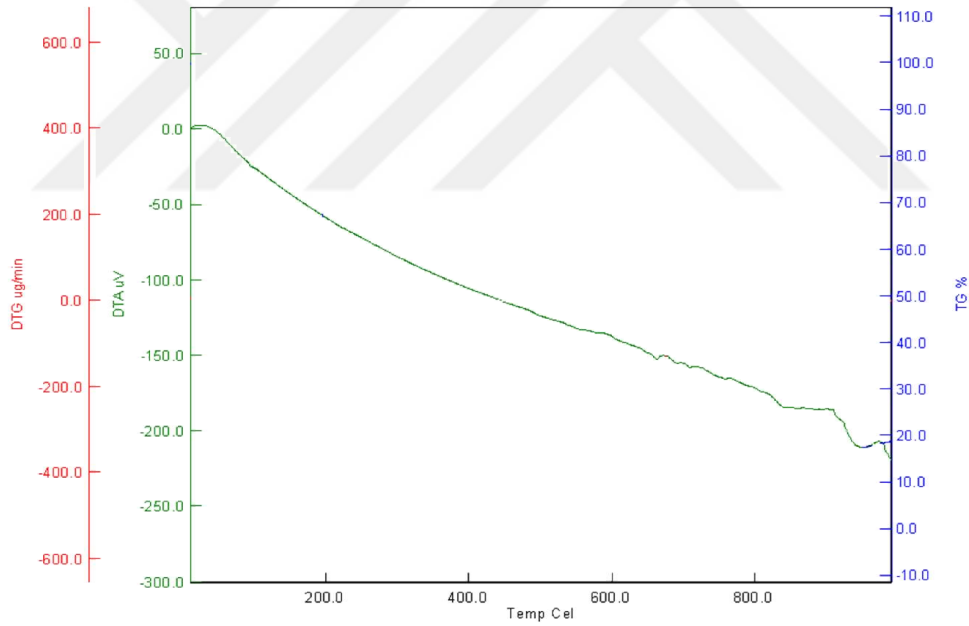
UV-Vis, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri, EOP reaksiyonu sonucu oluşan ürünün yapısını aşağıdaki gibi teklif edilebileceğini göstermektedir (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. Polimerin önerilen yapısı

4.1.6 Polimerin termogravimetrik analiz eğrisi

Polimerin şekil 4.9’da verilen TGA/DTG eğrileri incelendiğinde, polimerin termooksidatif bozunmaya karşı fazla dirençli olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.9. Polimerin termogravimetrik analizi eğrisi

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Monomerin asidik ortamda pH=3,0, 4,0, 5,0 ve 6,0 koşullarındaki enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonu şartları incelendi. Polimerin pH=3,0 fosfat tamponu ve metanol çözücüsünde en yüksek verim ile optimum koşulede edildi. Monomerin FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileriyle karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen polimerin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, TGA, GPC analiz teknikleriyle gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. Monomer asidik ortamda (pH=3,0 ve 4,0) H₂O₂ oksitleyicisi ile enzimatik oksidatif polimerizasyon vermektedir.
2. Monomerin rengi açık sarıdır Enzimatik oksidatif polimerizasyon sonucunda oluşan polimerinin rengi ise limon sarısıdır.
3. Enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda farklı pH tamponları (3,0, 4,0, 5,0 ve 6,0) ve çözücü türleri (metanol, 1,4-dioksan, tetrahidrofur, aseton) gibi parametrelerin değiştirilmesi sonucunda asidik ortamda pH=3,0 fosfat tamponu, metanol çözücüsünde reaksiyonun optimum şartları sağladığı belirlenmiştir. Optimum reaksiyon şartları oksitleyici olarak H₂O₂ varlığında, 25°C'de ve 24 saat olarak belirlenmiştir.
4. Optimum şartlarda H₂O₂ oksitleyicisi kullanarak elde edilen Polimerin molekül ağırlığı M_w=1929 g/mol, M_n=1828 g/mol, PDI=1.055 olarak bulundu.

KAYNAKLAR

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

Barbara S. J., Andrew R. C., Zoron M. V. and Mirtoslava T. V., *Journal of Hazardous Materials*, 321, 576-585, 2017.

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

Demir, H.,Ö.,“Ketimine Substituted Polyphenol: Synthesis, Characterization and Investigation of Its Thermal and Electrochemical Properties.” *Journal of Applied Polymer Science*, 127(6), 5037–5044, 2013

Ebewele, R, O. Polymer Science And Technology, *CRC Press*, Boca Raton, 2000.

Gross, R.A., Kumar, A and Karla, B., “ Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis”, *Chem. Rev.*, 101:2097-2124, 2001.

Hamid F., Byung-Wook P., Lohit S., Michelle M. P., Do Y. Y. and Dong-Shik K., *Sensing and Bio-Sensing Research*, 7, 38-41, 2016

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

Huaiyan S., Xinyu J., Nengbing L. and Ruifeng Z., *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016

Huimin D., Xiaojiao W., Yanhui W, Jianbo L., Yuanling S. and Chuanan L., *Sensors and Actuators B: Chemical*, B 236 (2016) 44–51., 2016

Ikeda, R., Uyama, H. And Kobayashi, S., “Novel Synthetic Pathway to a Poly(phenyleneoxide), Laccase-catalyzed oxidative Polymerization of Syringic acid”, *Macromolecules*, 29, 3053-3054, 1996.

Jinjang C., Yongen X., Xinghu J. and Zhike H., *Sensors and Actuators*, B239, 62-269, 2017

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

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

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

Kobayashi, S., Shoda, S. and Uyama, H., “Enzymatic polymerization, oligomerization”, *Advances in Polymer Science*, 121, 1-29, 1998.

Kobayashi, S., “ Enzymatic polymerization: a new method of polymer synthesis”, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, , 37, 3041-3056, 1999.

Kobayashi, S., Shoda, S. and Uyama, H., “Enzymatic polymerization and oligomerization”, *Advances in Polymer Science*, 121,1. 2000.

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

Kobayashi, S., Uyama, H. and Kimura, S., “Enzymatic polymerization”, *Chem. Rev.*, 101, 3793-3818, 2001b.

Koçak, A., Kümbül, A., Göktürk, E. ve Şahmetlioğlu E., “ Synthesis and characterization of imine-functionalized polyphenol via enzymatic oxidative polycondensation of a bisphenol derivate” *Polym. Bull.*, 73, 163-177, 2016.

Koutsos,V., ICE Manual of Construction Materials, 2nd, Ed., Forde, M., *Thomas Telford Limited*, London, 2009.

K. Thenmozhi and S. S. Narayanan, Materials Science and Engineering, C70, 223-230,2017

Kümbül, A., Göktürk, E. ve Şahmetlioğlu , E., “Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of ortho-imine-functionalized oligophenol via enzymatic oxidative polycondensation” *J. Polym. Res.* , 23-52, 2016.

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

Nabid, M.R., Taheri, S.S., Sedghi, R. and Rezaei, S.J.T., “Synthesis and characterization of chemiluminescent conducting polyluminol via biocatalysis”, *Macromol. Res.*, 19, 280–285, 2011.

Önder, R. S., “Horseradish peroksidaz (bayır turpu peroksidazı) (hrp) ve dekstran türevinin çevre kirletici boyalara etkisinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Y. T. Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 16-17, 2008.

Pradeep, N. V., Anupama, and Hampannavar, U.S., “Polymerization of Phenol using Free and Immobilized Horseradish Peroxidase”,*Journal of Environment and Earth Science* ,vol. 2, 1, 2012.

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

Ramin F., Seyed-Fakhreddin T., Posya N.-N., Salehe G., Seted-Omid R.-S. and Khosro K., *Enzyme and Microbial Technology*, 93-94, 1-10, 2016.

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

Samuelson, L.A., Anagnostopoulos, A., Alva, K.S., Kumar, J. and Tripathy, S.K. , “Biologically derived conducting and water soluble polyaniline”, *Macromolecules*, 31, 4376–4378, 1998.

Shan H., Lumin W., Chusherg H., Wei S. and Qi X., *Sensors and Actuators*, B234, 255-263, 2016

So-Young N. and Yunho L., *Catalysis Today*, 2016

Şengör, M., “Fenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu ve reaksiyon kinetiğinin modellenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Y.Y. Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van, s. 4-7, 2006.

Tseitlin, G. M., Beksaev, S. G. and Medzhitov D. R., “Enzymatic Polymerization of Phenols”, *Polymer Science Ser. A*, , 48 (8),798–802, 2006.

Tuncer, M., “Lakkaz, Kısım 2: Potansiyel Endüstriyel ve Biyoteknolojik Uygulamaları”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22, 65-103, 2010.

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

Uyama, H. And Kobayashi, S., “Enzyme Catalyzed Polymerization to Function Polymers”, *Journal of Molecular Catalysis*, 19-20, 123-124, 2002.

Uyama, H., Lohavisavapanich, C., Ikeda, R. and Kobayashi, S., “Chemoselective Polymerization of a Phenol Derivative Having a Methacryl Group by Peroxidase Catalyst”, *Macromolecules*, 31, 554-556, 1998.

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

V. Taresco, R. G. Creassey, J. Kemon, G. Montovari, C. Alexonder, J. C. Burley and M. C. Garnett, **Polymer**, 89, 41-49, 2016

Walde, P. and Guo, Z.W., “Enzyme-catalyzed chemical structure-controlling template polymerization”, **Soft Matter**, 7, 316–331, 2011.

Yıldırım, P., Göktürk, E., Turaç, E., Demir, Ö.H. ve Şahmetlioğlu, E., “Chemoenzymatic polycondensation of para-benzylamino phenol”, **Chemical Papers**, DOI: 10:1515 /chempap-2015-0242, 2015

Yidan L., Xiuhui L., Zhipan G., Zhongai H., Zhonghua X. and Xiaoquan L., **Biosensors and Bioelectronics**, 87, 101-107, 2017

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

Zhigang K., Shanshan M., Lamei L. and Qing H., **Chemical Physics Letters**, 657, 49-52, 2016

ÖZ GEÇMİŞ

Ayşe BOZDOĞAN KAFA 26.10.1979 tarihinde Adana-Kozan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kozan'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2001 Temmuz ayında mezun oldu. 2002 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'nda öğretmen olarak göreve başladı. Halen Niğde Şehit Fazıl Doğruöz Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi'nde görevine devam etmektedir.

