

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MANYETİK NANOMALZEME DESTEKLİ ENZİM  
KATALİZÖRLERİN, POLİMER SENTEZİNDE  
KULLANIMI**

**Hazırlayan  
Seniha ŞAKAR**

**Danışman  
Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**AĞUSTOS 2019  
KAYSERİ**

**T.C.  
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MANYETİK NANOMALZEME DESTEKLİ ENZİM  
KATALİZÖRLERİN, POLİMER SENTEZİNDE  
KULLANIMI**

**(Yüksek Lisans Tezi )**

**Hazırlayan  
Seniha ŞAKAR**

**Danışman  
Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU**

**AĞUSTOS 2019  
KAYSERİ**

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Seniha ŞAKAR



**“Manyetik Nanomalzeme Destekli Enzim Katalizörlerin, Polimer Sentezinde Kullanımı”** adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

**Hazırlayan**

Seniha ŞAKAR



**Danışman**

Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU



**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı**

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

**Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU** danışmanlığında **Seniha ŞAKAR** tarafından hazırlanan “Manyetik Nanomalzeme Destekli Enzim Katalizörlerin, Polimer Sentezinde Kullanımı” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

21 / 08 / 2019

**JÜRİ:**

Danışman : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Üye : Prof. Dr. Metin AK

Üye : Doç. Dr. M.Serdar ÖNSES



**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 03/09/2019 tarih ve 2019/50-16 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

  
03 / 09 / 2019

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca gerek bilgi, emek ve tecrübesiyle gerekse sabır ve hoşgörüsüyle beni yönlendiren tez danışmanım ve değerli Hocam Prof. Dr. Ertuğrul SAHMETLİOĞLU'na sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

Teknik açıdan yetişmemde söz sahibi olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı ve ERNAM (Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi) Müdürü Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES'e, ERNAM Müdür Yardımcısı Yrd. Doç. Erkan YILMAZ'a ve tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Değerli bilgilerini benden esirgemeyen, her fırsatta danışabildiğim çok değerli hocalarım Öğr. Gör. Senem SANDUVAÇ'a ve Sayın Arş. Gör. Sami PEKDEMİR'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında analizlerimin yapılmasında yardımcı dokunan Tekniker İsmail KILIC'a teşekkür ederim.

Varlığı ile şanslı olmamı sağlayan kardeşim en değerlim olan Ahmet ŞAKAR'a, dimdik duruşunu örnek aldığım ve gurur duyduğum, bana güçlü bir birey olmayı öğreten, sevgi ve desteği ile hep yanımda olan sevgili annem Şükran ÖZMEN ve abim Emre ÖZMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimime başlamama beni teşvik eden, destekleyen ve bu süreç içerisinde her anımda yanımda olup sabırla beni cesaretlendiren erkek arkadaşım Hüseyin GÖK'e içten teşekkür ederim.

Seniha ŞAKAR  
Ağustos 2019, KAYSERİ

# MANYETİK NANOMALZEME DESTEKLİ ENZİM KATALİZÖRLERİN, POLİMER SENTEZİNDE KULLANIMI

Seniha ŞAKAR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2019  
Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, manyetik  $Fe_3O_4$  destekli nanokatalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve polimer sentezinde kullanımı üzerine araştırmalar yapılmıştır. Katalizör, akrilamid'in polimerleşmesinde,  $H_2O_2$ 'nin oda sıcaklığında polimerleşme başlatmasını katalizlemek için kullanılmıştır.

İlk aşamada manyetik  $Fe_3O_4$ , hidrotermal yöntem ile  $FeCl_3$  kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen manyetik demir oksit, sırasıyla aminopropiltrioksolan, glutraldehit ile modifiye edilmiş ve horseradish peroksidaz (HRP) ile kaplanmıştır. Sentezlenen katalizör akrilamid'in polimerleşme reaksiyonunda kullanıldı. Manyetik katalizör, başlatıcı olarak kullanılan hidrojen peroksitin, reaksiyonu başlatması için gereken yüksek sıcaklık ihtiyacını ortadan kaldırmış ve polimerleşmenin oda sıcaklığında gerçekleşmesini sağlamıştır.

Manyetik enzim katalizörünün hazırlanarak polimerleştirme reaksiyonunda kullanımı literatüre ilk olarak kazandırılmıştır. Bu metot ile HRP enzimi tekrar kullanılabilir ki bu çalışmada da hazırlanan bir enzim katalizörü 16 defa yeniden kullanılmış ve polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu için optimum şartlar belirlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu XRD, FT-IR, SEM, EDX,  $^1H-NMR$  ve RAMAN analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, çözücü olarak su kullanılmış beyaz renkli poliakrilamid başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen beyaz renkli poliakrilamid molekül ağırlığı 14500 g/mol olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde %70 verimliliğe ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nanokatalizör, Enzimatik oksidatif polimerizasyon, Horseradish peroksidaz, Hidrojen peroksit, Metal oksit destekli katalizör.

# USAGE OF ENZYME CATALYSTS SUPPORTED WITH MAGNETIC NANOMATERIALS IN POLYMER SYNTHESIS

Seniha ŞAKAR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, August 2019

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

## ABSTRACT

In this thesis, synthesis, characterization and use of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  supported nanocatalysts in polymer synthesis have been investigated. The catalyst was used to catalyze the initiation of polymerization at room temperature of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the polymerization of acrylamide (AA).

In the first stage, magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was obtained by using  $\text{FeCl}_3$  with hydrothermal method. The resulting magnetic iron oxide was modified with aminopropyltriethoxysilane, glutaraldehyde, respectively, and coated with horseradish peroxidase (HRP). The synthesized catalyst was used in the polymerization reaction of acrylamide. The magnetic catalyst eliminated the need to the high temperature required to initiate the reaction to the hydrogen peroxide used as the initiator and allowed the polymerization to take place at room temperature.

To prepare magnetic enzyme catalyst and use in polymerization reaction is first study in the literature. With this method, the catalyst easily recovered by magnetic separation. The catalyst with include HRP enzyme has been reused 16 times in the polymerization reaction of acrylamide was performed. The optimum conditions have been determined. The structure of the polymer and nanocatalyst have been evaluated by XRD, FT-IR, SEM, EDX,  $^1\text{H-NMR}$ , and RAMAN techniques. The white polyacrylamide has been successfully synthesized by using the water as the solvent. The resulting white polymer has a molecular weight of 14500 g/mol. The experiments have showed 70% efficiency.

**Keywords:** Nanocatalyst, Enzymatic oxidative polymerization, Horseradish peroxidase, Hydrogen peroxide, Metal oxide supported catalyst.



## İÇİNDEKİLER

### MANYETİK NANOMALZEME DESTEKLİ ENZİM KATALİZÖRLERİN, POLİMER SENTEZİNDE KULLANIMI

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK .....	ii
KABUL VE ONAY .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	x
TABLOLAR LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xiii
GİRİŞ .....	1

## 1. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

<b>1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Akrilamid (AA) .....</b>	<b>5</b>
<b>1.4. Enzim İmmobilizasyonu .....</b>	<b>9</b>
<b>1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon İle İmmobilizasyon .....</b>	<b>11</b>
<b>1.4.2. Kimyasal Reaksiyonlar İle İmmobilizasyon .....</b>	<b>11</b>
<b>1.5. Katalizör .....</b>	<b>11</b>
<b>1.6. Nanokatalizör .....</b>	<b>14</b>
<b>1.6.1. Nanokatalizörler İçin Destek Maddeleri .....</b>	<b>15</b>

1.6.1.1. Metal Oksit Destek Maddeleri .....	16
1.6.1.2. Polimer Destek Maddeleri .....	16
1.6.1.3. Reçineler .....	17
1.6.1.4. Bio Maddeler .....	17
1.6.2. Nanokatalizörlerin Karakterizasyonu .....	17
1.7. Demir Oksit Nanopartikülleri .....	17
1.7.1. Demir Oksit Nanotaneçiklerin Uygulama Alanları .....	20
1.8. Literatür Çalışması .....	21
1.9. Araştırmanın Amacı ve Önemi .....	35

## 2. BÖLÜM

### YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Yöntem .....	36
2.1.1. Manyetik Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanopartikülünün Sentezi .....	36
2.1.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'e APTES Bağlanması .....	37
2.1.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @APTES'e Gluteraldehit Bağlanması .....	37
2.1.4. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @APTES@GA'e Enzim Bağlanması .....	38
2.1.5. Modifiye Edilmiş Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Katalizörü ile AAm'in Serbest Radikalik Polimerizasyonu .....	38
2.1.6. Manyetik Nanokatalizöre Enzim Bağlanarak Polimer Eldesi .....	39
2.2. Materyal .....	41
2.2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler .....	41
2.2.2. Kullanılan Kimyasallar .....	41
2.2.3. Kullanılan Cihazlar .....	42

## 3. BÖLÜM

### BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Manyetik Katalizör Destekli Enzim Polimerin Verimi .....	44
3.2. Çözünürlük Özellikleri .....	45

<b>3.3. Demir Oksitin XRD Spektrumu .....</b>	<b>45</b>
<b>3.4. Yüzeyin Karakterizasyonu .....</b>	<b>46</b>
<b>3.4.1. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin SEM ve EDX Analizi .....</b>	<b>46</b>
<b>3.4.2. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin FT-IR Spektrumu .....</b>	<b>51</b>
<b>3.4.3. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.4. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin RAMAN Spektrumu .....</b>	<b>54</b>
<b>3.5. Polimerin Molekül Ağırlığının Belirlenmesi .....</b>	<b>55</b>

## **4. BÖLÜM**

### **SONUÇ ve ÖNERİLER**

<b>4.1. Sonuçlar.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2. Öneriler .....</b>	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>58</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>67</b>

## KISALTMALAR

<b>Dp</b>	: Polimerizasyon Derecesi
<b>PDI</b>	: Polidisperslik İndeksi
<b>DMF</b>	: Dimetilformamit
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>FT-IR</b>	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
<b><sup>13</sup>C-NMR</b>	: Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>UV-Vis</b>	: Ultraviyole-görünür Bölge
<b>GPC</b>	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-ışını Kırınım Analizi
<b>XPS</b>	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
<b>HRP</b>	: Horseradish peroksidaz
<b>GA</b>	: Gluteraldehit
<b>APTES</b>	: 3-Aminopropyltriethoxysilane
<b>Mn</b>	: Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması
<b>Mw</b>	: Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması
<b>EOP</b>	: Enzim Katalizli Oksidatif Polikondenzasyon
<b>Eg</b>	: Optik Bant Boşluğu
<b>Emu</b>	: Elektromanyetik Birim
<b>m-</b>	: Meta
<b>o-</b>	: Orto

<b>p-</b>	: Para
<b>R•</b>	: Radikal
<b>g</b>	: Gram
<b>d</b>	: Yoğunluk
<b>cm</b>	: Santimetre
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>µm</b>	: Mikrometre
<b>°C</b>	: Derece celsius
<b>%</b>	: Yüzde
<b>rpm</b>	: Dakikada Devir Sayısı
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>p</b>	: Poli

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. İmmobilize enzimlerin kullanım alanları [17] .....	9
Tablo 1.2. Enzim immobilizasyonunda en yaygın kullanılan taşıyıcılar [18] .....	9
Tablo 1.3. Katalizörler ve nanokatalizörler için kullanılan destek maddeleri [31] .....	15
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar .....	42
Tablo 3.1. Yüzelik Verim Tablosu .....	44
Tablo 3.2. Monomer ve polimerin çözünürlük özellikleri .....	45



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Akrilamid'ten poliakrilamid oluşumu .....	3
Şekil 1.2. Bazı polimerlerin yinelenen birimi .....	4
Şekil 1.3. Polietilen'in polimerizasyon derecesi .....	4
Şekil 1.4. Çeşitli akrilik monomer örnekleri .....	5
Şekil 1.5. PAAm'nin sulama oluklarındaki suya etkisinin sonra ve öncesi [14] .....	6
Şekil 1.6. PAAm'nin suyu absorblaması .....	7
Şekil 1.7. Enzimlerin taşıyıcı üzerinde kovalent immobilizasyonu: (A) Enzimin kovalent bağ yapan fonksiyonel grubu; (B) Enzim ile taşıyıcıyı bağlayan grup (linker); (C) Taşıyıcı; (D) Ara boşluk .....	10
Şekil 1.8. Çapraz bağlı immobilize enzimler [19] .....	11
Şekil 1.9. Bir reaksiyonun katalizlenmemiş ve katalizlenmiş durumdaki potansiyel enerji değişimi grafiği [21] .....	12
Şekil 1.10. Basit ve genel bir katalitik dönüşüm şeması [22] .....	13
Şekil 1.11. Destek maddesi olarak kullanılan polimerler .....	16
Şekil 1.12. (a) Hematit ve (b) manyetit kristal yapısı [39] .....	18
Şekil 1.13. Demir oksit nanoparçacıkların polimer kaplanması ve yüzeyindeki fonksiyonel gruplar [39] .....	19
Şekil 1.14. Poli(tiramin)'in sentezi [64] .....	28
Şekil 1.15. Benzoikasit türevlerinin enzimatik polimerizasyonu [69] .....	30
Şekil 1.16. Tirozin türevlerinin enzimatik oksidatif polimerizasyonu [70] .....	31
Şekil 1.17. PP-N-Pd sentezi [71] .....	32
Şekil 2.1. APTES modifiye edilmiş Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nano partiküllerinin hazırlanması .....	37
Şekil 2.2. Metanol içerisinde oluşumu gözlenen polimer .....	39
Şekil 2.3. Evaporatörde çözücü buharlaşma işlemi .....	40
Şekil 2.4. Manyetik katalizör destekli polimer .....	40
Şekil 3.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> XRD Spektrumu .....	45
Şekil 3.2. a) MNP b) MNP-APTES c) MNP-APTES-GA d) Katalizöre ait SEM görüntüleri .....	46
Şekil 3.3. Polimere ait SEM görüntüsü .....	47
Şekil 3. 4 .(a).MNP ye ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları .....	48

Şekil 3.5. Katalizöre ait EDX mapping görüntüsü .....	50
Şekil 3.6. Katalizörün FT-IR Spektrumu .....	51
Şekil 3.7. Polimerin FT-IR Spektrumu .....	52
Şekil 3.8. Akrilamid'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	53
Şekil 3.9. Polimerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	54
Şekil 3.10. (a) Manyetik Nanokatalizörün Raman Spektrumu, (b) Polimerin Raman Spektrumu .....	55





## GİRİŞ

Doğal ve doğal olmayan polimerik malzemeler, modern toplum için vazgeçilmezdir. Bu polimerik malzemeler gündelik hayatta kullanılan eşyalardan, elektronik, makine, haberleşme, taşıma, eczacılık, tıp gibi endüstri ve teknoloji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Enzimler sayesinde doğadaki önemli polimerlerin üretildiği bütün reaksiyonlar katalizlenebilmektedir [2]. İlk olarak 1920'lerde hücre dışı (in vitro) polimer sentezi radikalik türlerin, asitler ve bazların katalizör olarak kullanılmasıyla başlamıştır. Daha sonra 1950'lerde ise geçiş metalleri katalizör olarak kullanılmaya başlamıştır. Günümüzde ise sahip olduğu avantajlarından ötürü enzimatik polimerizasyon, sıkça tercih edilen polimerleştirme yöntemlerinin arasına girmiştir [3]. Bunun en önemli sebebi, polimerleşme sırasında kullanılan enzimin, reaksiyonunun oda sıcaklığında gerçekleşmesi ve yüksek sıcaklık ihtiyacını ortadan kaldırmasıdır. Ayrıca çözelti ortamında radikalik ürün kalmaması nedeniyle insan sağlığına olumsuz etkileri oldukça azdır ve çevre dostu bir yöntemdir. Polimer yapısı ve çözünürlüğünün tepkimenin gerçekleştirileceği ortamın koşulları değiştirilerek kontrol edilebilmesi, yüksek termal kararlılığa sahip polimer elde edilebilmesi ve molekül ağırlığı kontrolü sağlanması sebebiyle enzimatik polimerizasyon tercih edilmektedir [4]. Ayrıca, enzimlerin yüksek seçiciliği yan reaksiyonları azaltmaktadır [5]. Önemli fosil yakıtların kullanımını azaltması, enerji tasarrufu ve bu metodun doğasının çevre dostu olması, enzim katalizinin çevresel sürdürülebilirliği desteklediğinin kanıtıdır [6].

Enzimlerin katalizör olarak sentezlendiği üç çeşit biyopolimer sentez yöntemi vardır:

Birincisi, biosentetik yollarla in-vivo (hücre içi) biyopolimer sentezidir.

İkincisi, biosentetik yollarla in-vitro (hücre dışı) biyopolimer sentezidir.

Üçüncüsü ise, “enzimatik polimerizasyon” olarak tanımlanan izole edilmiş enzimler aracılığıyla sentezlenen biyosentetik olmayan in-vitro biyopolimer sentezidir [7].

Günümüzde, polimerlerin enzimatik katalizleme (enzimatik polimerleştirme) ile hücre dışı sentezlenmeleri alanında yoğun çalışmalar mevcuttur [8]. Enzimatik katalizleme, klasik kimyasal katalizörlerle üretilmeleri zor olan çok sayıda polimerin üretimi için yeni bir olanak sağlamıştır. Biyosentetik olmayan yollarla polimerlerin hücre dışı enzimatik üretimleri doğru polimer sentezinin yeni bir yöntemi olarak kabul edilmektedir [9].

Polimer kimyasında, yapay aromatik bileşiklerin enzim katalizli polimerizasyon reaksiyonları, formaldehit ile gerçekleştirilen geleneksel kimyasal polikondenzasyon reaksiyonlarına alternatif bir yol olmuştur [10]. Son yıllarda, vinilik veya fenolik polimerlerin enzimatik sentezi oldukça ilgi çekmiştir. Bazı vinil veya fenol türevlerinin katalizör olarak peroksidaz, bilirubin oksidaz, lakkaz kullanılarak oksidatif polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece poliaromatiklerin yeni sınıfı elde edilmiş ve termal kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir [11].

Vinil ve türevlerinin enzimatik polimerizasyonunda çoğu zaman horseradish peroksidaz katalizör olarak, hidrojen peroksit oksitleyici olarak kullanılmaktadır. HRP enzimi pH tamponları ve suyla karışabilen organik çözücülerde aktifliğini sürdürebilir. Bu sebeple vinil ve vinil türevlerinin polimerizasyonunda HRP enzimi ile çalışılmaktadır.

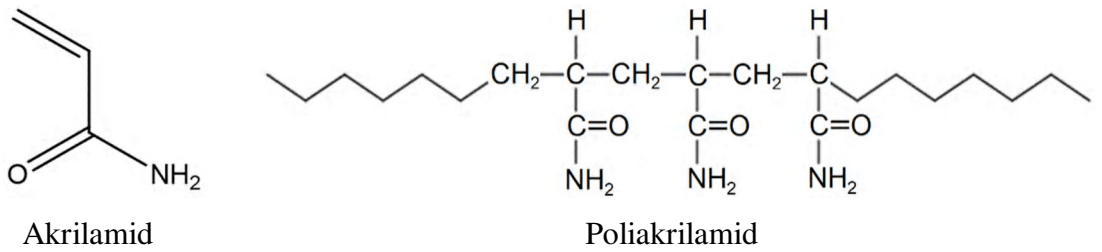
# 1. BÖLÜM

## GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

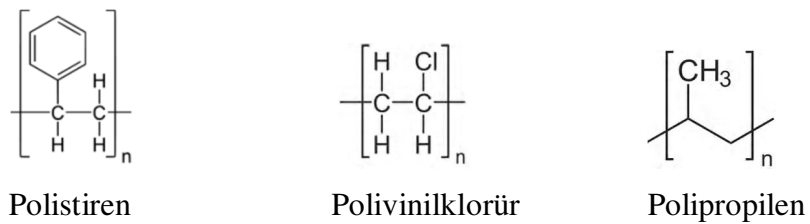
Birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanarak daha büyük moleküller oluşturabilen, üzerinde en az bir çift bağ veya en az iki tane işlevsel grup bulunduran yapılara monomer denir. Birden fazla sayıda molekülün kimyasal bağlar ile birbirine bağlanarak düzenli bir yapıda oluşturdukları yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklere polimer denir. Monomerlerin ise bir araya gelerek daha büyük ve karmaşık yapılarla polimerleri oluşturmasına polimerleşme tepkimesi veya polimerizasyon tepkimesi denir.

Polimerlere örnek olarak “Poliakrilamid” polimeri verilebilir. Belirli şartlar altında birden çok akrilamid monomerleri bir araya gelerek poliakrilamidi oluşturur. Aşağıdaki şekilde akrilamid monomerinden polimerizasyon ile poliakrilamid oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Akrilamid'ten poliakrilamid oluşumu

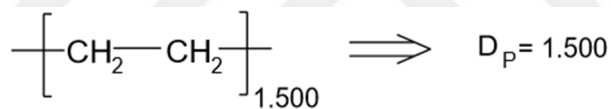
Polimer zinciri üzerinde birbirine bağlanarak kendisini yineleyerek ilerleyen birime tekrarlanan birim denir.



Şekil 1.2. Bazı polimerlerin yinelenen birimi

Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerizasyonda seçilen monomer, kimyasalın çeşidi, çıkış maddesine yönelik bize ön bilgi verir. Bu sayede radikalik polimerizasyonda polimerin yinelenen birimine bakılarak sentezde kullanılan monomerin çeşidi anlaşılabilir.

Zincir başına düşen tekrarlanan birim sayısına polimerleşme derecesi ( $D_p$ ) denir. Radikalik polimerlerde yinelenen birim miktarı  $-n-$  simgesi ile gösterilir. Yinelenen birim miktarı ile polimerizasyon derecesi birbirine eşittir.



Şekil 1.3. Polietilen'in polimerizasyon derecesi

## 1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; molekül büyüklüğüne, oluşumuna, kaynağına, zincirin fiziksel yapısına, tekrarlanan birimin kimyasal yapısına, ısıya karşı davranışına, yığılaşma şekline göre sınıflandırılırlar.

### *Polimerleşme Tepkimelerine Göre Polimerler*

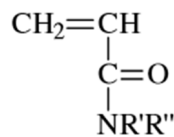
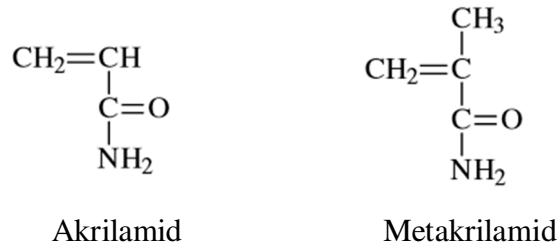
1937 yılında ABD'de ki bir şirkette naylon üzerine çalışma yapan, naylonu ilk bulan kişiler olarak adlandırılan grubun ekip başkanı Wallace Carothers, sentetik polimerik maddeleri kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri olarak iki bölüme ayırmıştır [12].

- ✓ Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon
- ✓ Radikalik (Zincir) Polimerizasyon

### 1.3. Akrilamid (AA)

Akrilamid (AA) beyaz renge sahip, kokusuz erime noktası 85°C ve kaynama noktası 125°C olan kristal bir maddedir. Molekül ağırlığı 71,08 g/mol, polimerizasyon ısısı – 19,8 kcal/mol'dür. Su, kloroform, etanol ve asetonda çözünebilmektedir; sudaki çözünürlüğü ise oldukça yüksektir (2155 g/L'dir). Buhar basıncı 25°C'de 0,007 mmHg'dır. Başlıca akrilamid ve türevi monomerlerin kopolimerizasyonu ve homokopolimerizasyonu ile elde edilen çeşitli yarıdaki ticari ürün ve proseslerin geliştirilmesinde kullanılan poliakrilamidler (PAAm) ; içme sularının temizlenmesinde, boya sanayinde, kozmetikte, endüstriyel atık suların arıtılmasında, jel elektroforezinde, plastiklerin üretiminde, madencilikte ve kâğıt üretiminde olmak üzere geniş uygulama alanlarında kullanılan sentetik polimerlerdendir. Hemen hemen bütün şartlar altında, suda çözünebilen küçük veya çok büyük molekül ağırlıklı ürün olarak elde edilirler. Endüstriyel alanda büyük bir öneme sahip olmasının nedeni akrilamidin iyon yapıdaki türevlerinin oluşturduğu kimyasal reaksiyonlara olan girme yeteneğidir.

Akrilamid ve metakrilamid ve birçok N-substitue türevinin bulunduğu büyük monomerler sınıfının ana bileşenidir. Monomerlerin genel formülü aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.4. Çeşitli akrilik monomer örnekleri

Sıradan akrilamid polimerleri baştan-kuyruğa şeklinde doğrusal bir moleküldür. Genel olarak polimer yapısı aşağıdaki gibidir.

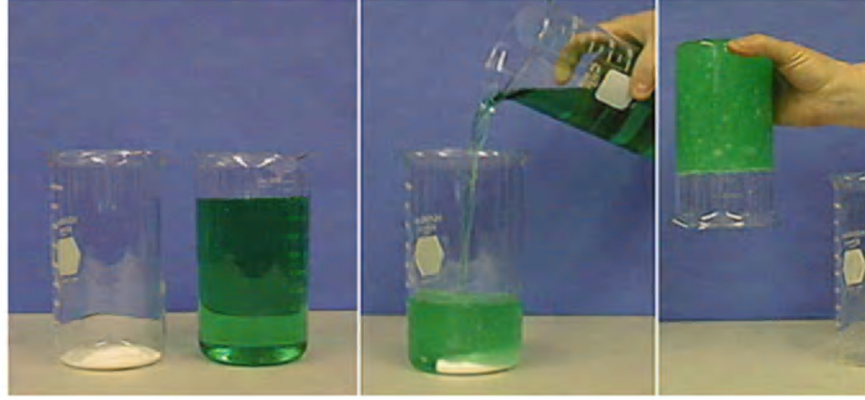
Çöktürücü ve yardımcı olarak madencilikte mineral işlenmesinde, sıvı-katı ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Asidik, nötral ya da bazik sistemlerde, yüksek konsantrasyonlu elektrolitlerin varlığında kullanılabilirler. Genellikle aglomerasyon ve sedimentasyon hızlanmasına sebep olan çok seyreltik çözeltiler halinde kullanılırlar. Bundan dolayı çok yüksek molekül ağırlıklı poliakrilamidler (~ 20 milyon), olağanüstü etkin flokülantlardır [13].

Tarımda kullanılan yağmur suları ve atık sular; bağırsaklara ait mikroorganizma, böcek ilacı ve besinleri yapısında barındırır. Bu suların poliakrilamid ile muamelesi sonucu kirli su atıklarında besin ve mantar bakterilerinin tutulmasını ve suyun filtresini iyi bir şekilde sağlar. Akrlamid/maleik asit (AAm/MA) hidrojellerinin bazı organik ve inorganik kirleticilere tutuklayabilme özellikleri nedeniyle çevre kimyasının en önemli problemlerinden biri olan atık suların temizlenmesinde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bunun yanında erozyonu önleyen yüksek bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Aşağıda poliakrilamidin sulama oluklarındaki suya etkisinin sonra ve öncesi resmedilmiştir [14].



Şekil 1.5. PAAm'nin sulama oluklarındaki suya etkisinin sonra ve öncesi [14].

Poliakrilamid hidrojelleri suyu çok iyi bir şekilde kendi yapısında absorbe ederler. Bu özelliği nedeniyle endüstride özellikle çok fazla kullanılmaktadır.



Şekil 1.6. PAAM'nin suyu absorblaması

Poliakrilamidin en yaygın kullanım alanı biyoloji ve biyokimyada kullanılan elektroforezdir. Jel kıvamında sentetik akrilamid ve türevi olan N-N'metilen bisakrilamid maddesinin polimerleşmesiyle oluşturulur, örnekler sentezlenen jel yapı üzerinden devam ettirilir.

Poliakrilamid sayılanların dışında diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak, reçinelerin kaplanmasında, deri sanayisinde, iyon değıştirme reçineleri olarak, matkap sıvılarında dolgu maddesi olarak, kağıt yapımında katkı maddesi olarak, fotoğraf filmleri yapımında, polyester film yapımında, matbaacılıkta baskı pastası olarak, kozmetik alanda saç sprelerinde ve vücut kremlerinde kullanılmaktadır.

Poliakrilamid üretiminde üç temel yöntem kullanılmaktadır:

1. Sulu Çözelti Polimerizasyonu
2. Karışık Çözücü Sistemlerinde Çözelti Polimerizasyonu
3. Dispers Faz Polimerizasyonu

### ***Sulu Çözelti Polimerizasyonu***

Sulu çözelti polimerizasyonu genellikle kullanılan yöntemdir. Başlatıcı madde olarak serbest radikal başlatıcıları olan redoks çiftleri, persülfatlar, azo bileşikleri ve peroksitler gibi malzemeler kullanılmaktadır. Polimerin ortalama molekül ağırlığı, monomer ve başlatıcı konsantrasyonu polimerizasyon sıcaklığı, zincir transfer vasıtaları ve elektrolit konsantrasyonları ile çalışmak suretiyle kontrol edilebilir. Sulu çözültide polimerizasyon, çapraz bağı olma derecesine ve molekül ağırlığına bağı olarak suda

çözünebilen ürünler vermektedir. Derişik akrilamid çözeltileri ile potasyum persülfat başlatıcısı kullanılarak, oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan viskoz, suda yavaş çözünen, renksiz jeller elde edilir. Çöktürme ve termal tabaka kurutması sulu çözeltiden yüksek moleköl ağırlığına sahip katı halde polimer elde etmek için kullanılır. Küçük pul şeklindeki polimerler çözelti polimerizasyonunu takiben termal tabaka kurutması ile elde edilir. Kurutma sistemi seçimi, poliakrilamidin istenilen ortalama üretilen polimerin ısı hassasiyetine, kurutma işlemi süresince gerçekleşen reaksiyonlara, moleköl ağırlığına bağlıdır. Çöktürme yöntemindeyse, belirli bir konsantrasyonda bulunan reaksiyon karışımı hızlı bir şekilde karıştırılan soğuk çözücüye eklenir, çöken polimer süzölür ve yıkanır, vakumda düşük sıcaklıkta kurutulur [13].

#### ***Karışık Çözücü Sistemlerinde Çözelti Polimerizasyonu***

Bu sistemde, akrilamid ve diğler bileşikler, su ve organik çözücü (kosolvent) karışımında çözümlerler, kosolvent olarak genellikle alkoller kullanılır. Karışık çözücü sisteminde elde edilen maksimum moleköl ağırlığı, sulu çözelti polimerizasyonunkinden daha düşüktür. Büyüyen polimer zincirinin ortamdaki çökerek ayrılması moleköl ağırlığı büyüklüğünü sınırlar. Bu değer, organik çözücü seçimi ve organik çözücünün suya oranı ile değişebilir. Organik çözücü oranının azalması, moleköl ağırlığını arttırır. Karışık çözücü polimerizasyonu ile hazırlanan polimerler, sulu çözelti polimerizasyonu ile elde edilenlere nazaran daha dar moleköl ağırlığı dağılımına sahiptir. Karışık çözücünden ayrılan polimerler, akışkan yatak, tepsi ya da döner vakum kurutucular ile kurutulmaktadır [13].

#### ***Dispers Faz Polimerizasyonu***

Çözelti polimerizasyonunda farklı olan dispers faz polimerizasyonunda sulu reaksiyon kütlesi, inert organik taşıyıcı içinde dağıtılır. Ksilen, parafin yağı, fuel oil ve tetrakloroetilen kullanılabilir. Son ürün katı boncuk şeklinde olacaksa, ksilen ve tetrakloroetilen kullanılır. Dispersiyon parçacık çapı, süspansiyon vasıtalarına, organik faz ve sulu fazın viskozitesine ve diğler parametrelere bağlı olarak 1,0-500µm arasında değişebilir. Dispers faz sistemi, iyi bir ısı transferi sağlar. Monomer konsantrasyonu, yüksek moleköl ağırlıklı ürünler elde etmek için ağırlıkça %50 ya da daha yüksek



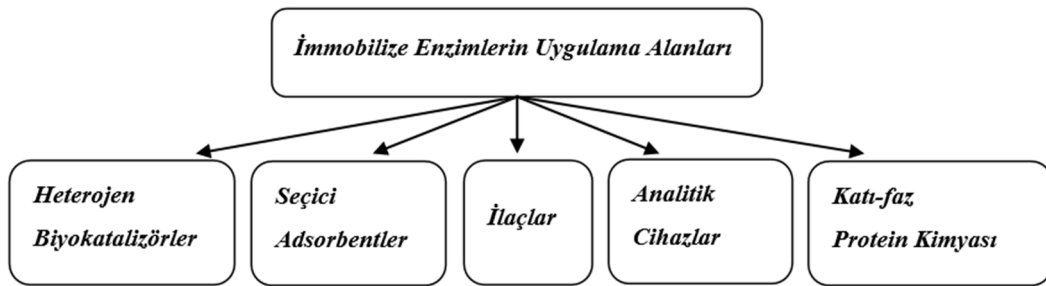
tutulmaktadır. Dispers faz sistemleri, çöktürme veya azeotropik distilasyonla kurutulmaktadır [13].

#### 1.4. Enzim İmmobilizasyonu

Katalitik olan proseslerde enzim moleküllerinin katalitik aktifliğini koruyup tekrar kullanılabilirliğini sağlamak amaçlı bir destek maddesine kimyasal ve fiziksel tutulması olarak tanımlanabilir [15]. İmmobilize enzimler, serbest enzimlere göre daha kullanışlı ve avantajlı moleküllerdir. Reaksiyon işlemi sonunda ortamdan kolayca uzaklaştırılabilirler, böylelikle ürünümüz kullanılan enzim tarafından kirletilmemiş olur. Tekrar eden uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir. Çevresel faktörlere karşı daha dayanıklıdır [16].

İmmobilize enzimlerin geliştirilmesiyle ilgili uzun zamandır çok çalışma yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda üretim maliyetinin düşüklüğü, prosesin kontrol edilebilmesi ve immobilize enzimlerin yeniden kullanılabilirliği gibi önemli avantajlar vardır. Aşağıdaki çizelgede immobilize enzimlerin genel kullanım alanları verilmiştir [17, 18].

Tablo 1.1. İmmobilize enzimlerin kullanım alanları [17].

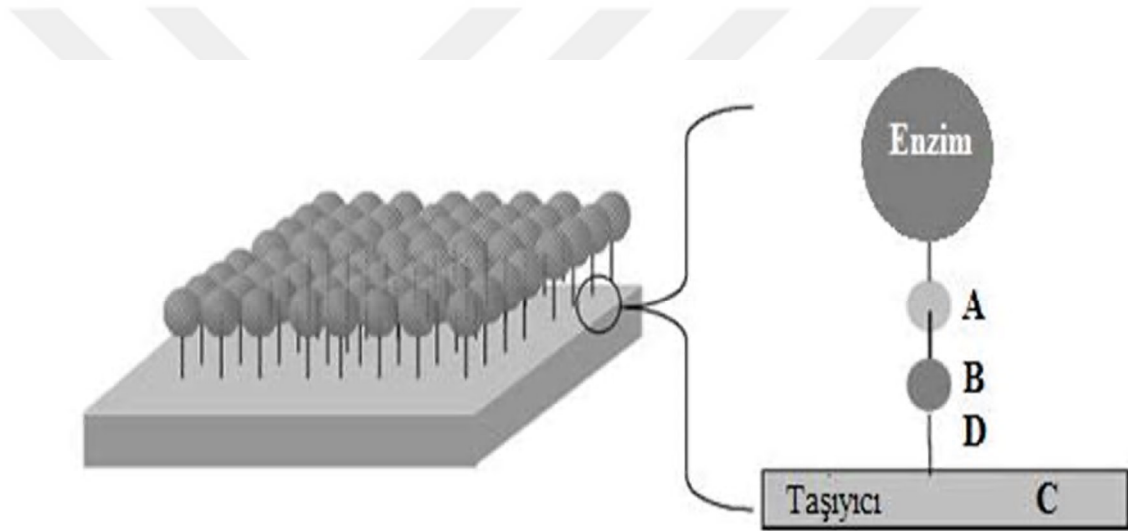


Tablo 1.2. Enzim immobilizasyonunda en yaygın kullanılan taşıyıcılar [18].

Sentetik Polimerler	Doğal Polimerler	Anorganikler
Poliakrilamid	Nişasta	Kil
Naylon	Selüloz	Cam
Vinil polimerler	Kollagen	Aktif karbon
Metakrilat	Jelatin	Metaller
Polistiren türevleri	Kitosan	Silika jel

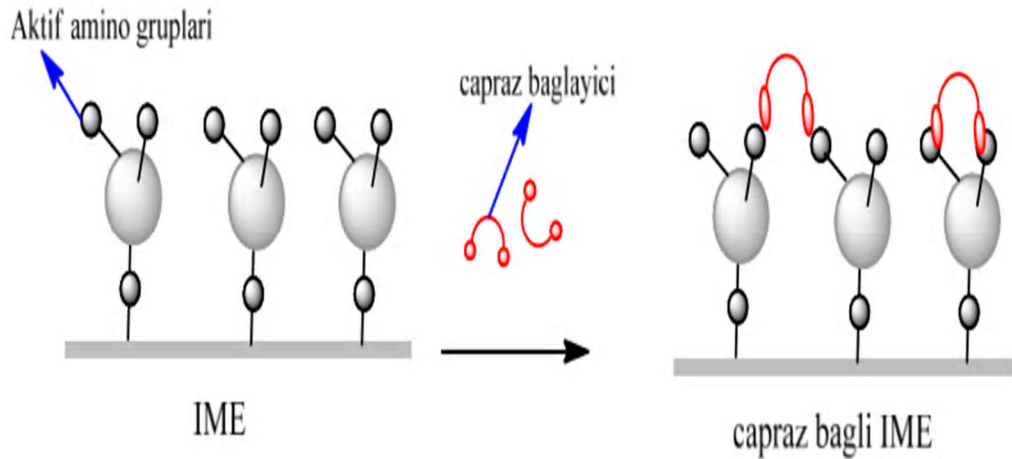
Enzim immobilizasyonunda kullanılacak taşıyıcıda bazı özellikler aranır, bunlar;

- kimyasal ve termal stabilite,
- hidrofilik karakter,
- poröz yapı ve uygun partikül formu,
- kovalent bağlamada kullanılacak taşıyıcıların ılıman koşullarda reaksiyon verebilen fonksiyonel gruplar taşıma,
- rejenere olabilmesi,
- mikroorganizmalara karşı dirençli olması,
- zehirsiz ve ucuz olmasıdır.



Şekil 1.7. Enzimlerin taşıyıcı üzerinde kovalent immobilizasyonu: (A) Enzimin kovalent bağ yapan fonksiyonel grubu; (B) Enzim ile taşıyıcıyı bağlayan grup (linker); (C) Taşıyıcı; (D) Ara boşluk

Enzimlerin taşıyıcılara kovalent bağlanması, enzim yüzeyindeki aktif amino asit grupları ve taşıyıcı yüzeyinde bulunan aktif fonksiyonel gruplar arasındaki kimyasal reaksiyona dayanır (Şekil 1.8.) [19].



Şekil 1.8. Çapraz bağı immobilize enzimler [19]

#### 1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon İle İmmobilizasyon

İstenilen bileşik katı destek maddesinin yüzeyine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlanır. Bağlardan gelen zayıf etkileşimler sebebiyle, bileşiğin çözünürlüğünü kısmen azaltmak mümkündür [20].

#### 1.4.2. Kimyasal Reaksiyonlar İle İmmobilizasyon

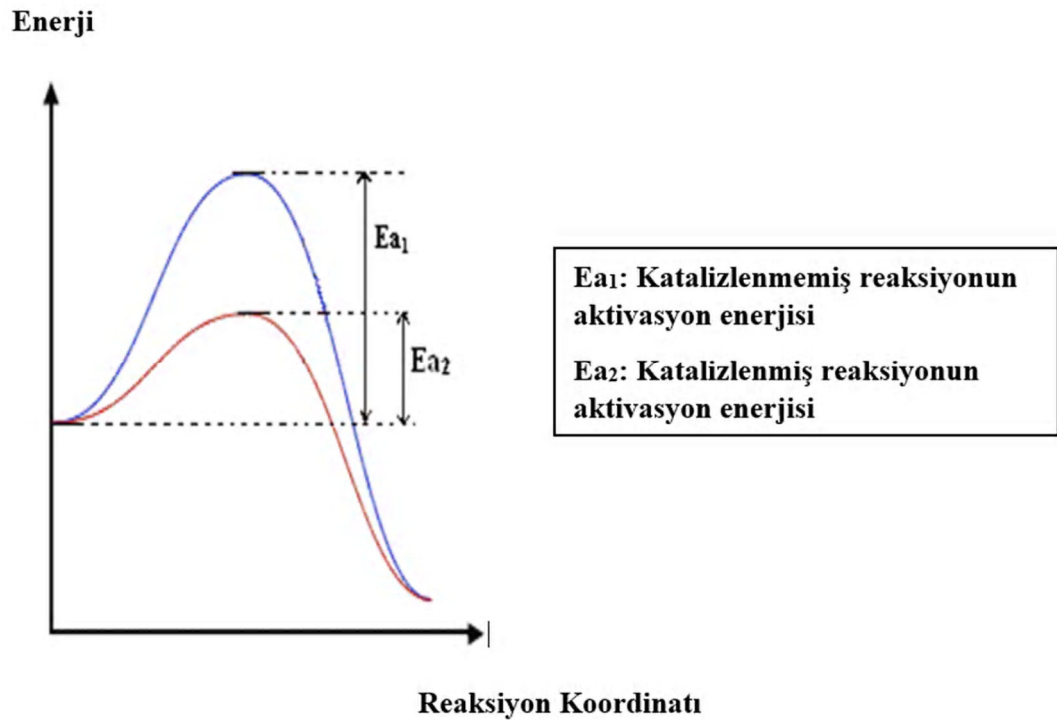
İmmobilizasyon işlemi gerçekleştirilecek bileşiklerin fonksiyonel grupları ile katı destek maddesindeki fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirilir. Bunun sonucunda katı destek maddesiyle malzeme arasında kimyasal bir bağ oluşur. Bu ikisi arasındaki etkileşmelerin kuvvetli olması halinde, kullanılan malzemenin çözünürlüğü önemli ölçüde düşürülebilir [20].

#### 1.5. Katalizör

Katalizör, çok az miktar kullanılması durumunda bile reaksiyon da büyük değişikliğe sebep olan, kimyasal reaksiyonlar sonrasında dahi ortamdaki ayrılmayan ve reaksiyonun hızını arttıran maddedir. İlk olarak 1835’de Berzelius katalizör terimini bulmuştur ve katalizörü kimyasal işlemde ki hareketlenmeyi varlığıyla harekete geçiren ve yokluğunda ise bir kimyasal hareketlilik olmayan madde olarak tanımlamaktadır. Berzelius’un bu tespitinden 60 yıl sonra W. Ostwald, kimyasal tepkime esnasında kendi kendini değiştirmeyen, tepkimede tükenmeyen ve varlığıyla termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olan reaksiyonları hızlandıran madde olarak tanımlamaktadır.

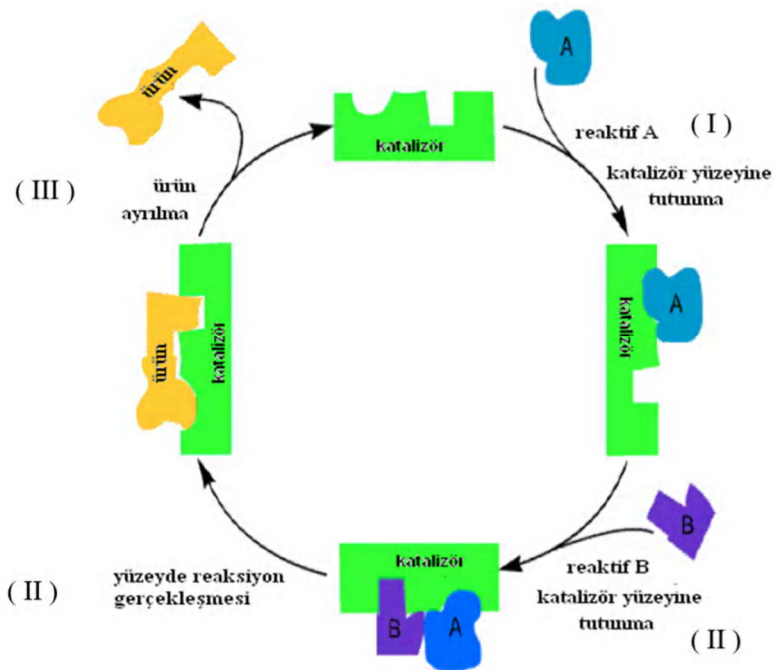
Bu temel çalışma 1909 yılında kimya dalında Nobel Ödülü almıştır. Katalizör olarak kullanılan madde bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Termodinamik açıdan kendiliğinden ilerlemeyen bir tepkimeyi kendiliğinden ilerler hale getirmeyip, ilerlemekte olan tepkimenin sahip olduğu aktivasyon enerjisini düşürür ve daha hızlı bir şekilde tepkimenin ilerlemesini sağlar [21]. Kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan reaktan moleküllerinin kritik aktivasyon enerjisine sahip olmasıdır. Bu enerji Şekil 1.9' de gösterilmektedir.

Reaktanlar ve ürünlerin potansiyel enerjileri arasında ortalama değere sahip bir enerji bariyeri vardır. Burada kullanılan katalizörün görevi reaksiyonun gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerjisinin bariyerini düşürüp reaksiyonun hızını yükseltmektir.



Şekil 1.9. Bir reaksiyonun katalizlenmemiş ve katalizlenmiş durumdaki potansiyel enerji değişimi grafiği [21].

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde net bir şekilde bilinmemektedir. Fakat çalışma mekanizmasının basit ve genel olarak 3 basamakta gerçekleştiği ileri sürülmektedir.



Şekil 1.10. Basit ve genel bir katalitik dönüşüm şeması [22].

Reaktanların katalizör yüzeyine difüzyonu;

- Reaktanların katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması (I),
- Reaksiyonun gerçekleşmesi (II),
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması (III), [22].

Katalizörler metal, oksit, sülfid, karbid, organometalik kompleks ve enzim olabilir. Katalizörlerin en önemli özellikleri; aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığıdır. Katalizör yapısına kimyasal güçlendiriciler eklenerek katalizörün aktivitesini arttırmak mümkündür. Yapısal güçlendiriciler katalizörün mekanik özelliklerini arttırmakta ve katalizörü sinterleşmeye karşı kararlı hale getirmektedir.

Katalizörler kullandıkları proseslere göre sınıflandırılmaktadır. En genel olarak 3 sınıfa ayrılmaktadırlar: Heterojen katalizörler, homojen katalizörler ve negatif katalizörler [23].

- **Heterojen Katalizörler:**

Katalizör fazının reaksiyon ortamında ki fazdan belirgin olarak farklı olduğu durumdaki katalizörlere denir. Genelde katı halde olup gaz ve sıvı reaktanlarla temas

halindedirler. Bu katalizörler yüzeylerinde katalitik açıdan aktifliğe sahip uçları olan maddelerdir ve tepkimeye giren maddelerle sadece yüzeyde temas etmektedirler [24].

Heterojen katalizörlerin geneli asitler, metal oksitler ve metallerdir. Metal katalizör olarak Cu, Fe, Pd, Cr, Pt, W, Ag, Ni, Co ve Mn kullanılmaktadır [25]. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğu için tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilirler. Sıklıkla kullanılan metal oksit katalizörleri  $Fe_2O_3$ , ZnO,  $Al_2O_3$ , NiO,  $Cr_2O_3$  ve  $V_2O_5$ 'dir [23].

- ***Homojen katalizörler:***

Girdikleri tepkimelerle aynı fazda bulunan katalizörler homojen katalizörlerdir. Bu noktada katalizörün sıvı tepkime karışımı içerisinde çözünen bir katı olduğu anlaşılmaktadır [23]. Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlerden daha üstündür. Bunlara tepkimelerin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle üretim maliyetinin düşük olması; yan ürün oluşmaması; yapısı bilindiği için katalizör üzerinde ince ayarların yapılabilmesi gibi örnekler verilebilir. Bu üstünlüklerine rağmen, ürünlerden kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılamazlar [26].

- ***Negatif katalizör:***

Reaksiyon hızını düşüren madde veya reaksiyon inhibitörü olarak tanımlanmaktadır. Negatif katalizörün hareket mekanizması çoğu pozitif katalizörden farklıdır. Radikalik reaksiyonlardaki basamağa etki eder ve takip eden basamakları durdururlar [27].

## **1.6. Nanokatalizör**

Nanoteknolojinin mikroelektronik, bilgisayar, ilaç maddeleri, biyokimya, çevre, enerji ve kimya endüstrisindeki malzemeler üzerinde büyük etkisinden dolayı son zamanlarda nanokatalizörlerle ilgili çalışmalara çok fazla ilgi duyulmaktadır. Nanoteknoloji ile katalizörler birbirini tamamlamaktadır. Böylelikle nanokatalizörler nanoteknolojinin çok önemli bir parçası olmuştur. Thomas vd.,'nin [28]'te de belirttiği gibi; katı katalizörler ile gerçekleşen kimyasal süreçlerde reaksiyonlar, gözenekli yapı bir katalizör için katalizörün iç ve dış yüzeyinde gerçekleşir. Ürün oluşum hızı katalizör yüzeyinde ulaşılabilen alan ile doğrudan ilişkilidir. Reaktanlar ne kadar çok katalizör

yüzeyine ulaşırlarsa birim katalizör miktarı başına birim zamanda ürüne dönüşen reaktan miktarı da o kadar fazladır. Önemli olan metal katalizörleri uygun yüksek yüzey alanlı, gözenekli destek maddelerinin yüzeyinde homojen bir şekilde dağıtmaktır. Hazırlama şartlarına bağlı olarak metal oksit katalizörleri reaksiyonda doğrudan kullanılabilir kadar geniş yüzey alanlarına sahip olabilir. Yukarıda bahsedilen genel katalizör bilgileri nano seviyede değerlendirildiğinde, parçacık boyutu küçüldükçe birim kütle de yüzey alanı artışının ve malzemenin kimyasal etkinliğini artıracak beklenir. Bu sebeple nano malzemeler piller ve yakıt hücrelerinde katalizör görevi görebilmektedir. Aktif merkezlerinin çoğunu yüzeyde bulundurma ve geniş yüzey alanları özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar kimyasal tepkimelerde yüksek katalitik aktivite sağlarlar [29].

### 1.6.1. Nanokatalizörler İçin Destek Maddeleri

Metaller gibi katalitik olan aktif bileşenlerin düşük miktarlarda genellikle katı yapıda inert gözenekli olan katıların yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlere destekli katalizörler denmektedir [30]. Destek maddeleri tanecik veya halka şeklindeki özel yapılara sahiptirler. Prensipte destek maddesinin üç ana görevi vardır;

- Katalitik malzemenin yüzey alanını arttırmak,
- Katalitik malzemenin sinterlenmesini azaltmak; termal, hidrofobik, hidrolitik ve kimyasal kararlılığı arttırmak,
- Katalizörün kullanım ömrünü uzatmak [31].

Tablo 1.3. Katalizörler ve nanokatalizörler için kullanılan destek maddeleri [31].

Destek Malzemeleri			
Metal Oksit	Polimer	Bio Malzemeler	Reçineler
TiO <sub>2</sub>	PVC	Kitosan	Zayıf Asidik Katyon Değiştiriciler
CeO <sub>2</sub>	PMMA	Nişasta türevleri	Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PANI	Jelatin	Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler

### 1.6.1.1. Metal Oksit Destek Maddeleri

Destekli katalizör sentezinde metal oksit maddeler olarak genellikle indirgenen oksitlerden  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$  ve termal kararlılığa sahip oksitlerden  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , kullanılmaktadır. Metal katalizörlerin metal oksit ile desteklenmesiyle sentezlenen katalizörlerin aktivitesindeki artış metal ile destek maddesi arasındaki etkileşimden (SMSI- The Strong Metal Support Interaction) kaynaklanmaktadır [32, 33].

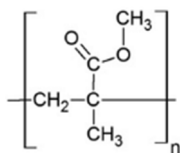
Metal destek maddesi arasındaki etkileşime katkıda bulunan ana faktörler;

- Elektronik
- Geometrik faktörlerdir.

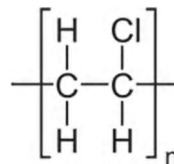
Elektronik faktör pertürbasyon (matematiksel metodlar içeren teori) ile metal ve metal oksit arasındaki yük transferinden, metal katalizörün elektronik yapısının incelenmesiyle saptanır. Geometrik faktör ise indirgenen metal oksit tabakasının fiziksel olarak, metal partikülleri ile kaplanmasıyla (dekorasyon model) metal yüzeyin aktif katalitik bölgelerinin bloke (kapatılması) olması sonucudur [33].

### 1.6.1.2. Polimer Destek Maddeleri

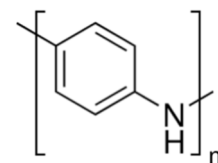
Polimer destekli metal nano katalizörlerin yüksek katalitik aktiviteye sahip olmaları bu katalizörlerin hazırlanmasına ilginin artmasını sağlamıştır [34]. Polimer destek maddeli katalizör sentezinde genellikle polistiren (PS), polianilin (PANI), polimetilmetakrilat (PMMA), polivinilklorür (PVC) gibi polimerler destek maddesi olarak kullanılmaktadır [35].



PMMA



PVC



PANI

Şekil 1.11. Destek maddesi olarak kullanılan polimerler



### 1.6.1.3. Reçineler

Reçine destekli katalizör hazırlamada genellikle zayıf asidik katyon değiştiriciler (IRC748, FPC3500 v.b.); zayıf bazik anyon değiştiriciler (IRA743, IRA96SB v.b.) ve kuvvetli bazik anyon değiştiriciler (HPA25 v.b.) kullanılmaktadır [36]. Reçine destekli katalizörler oldukça kararlıdırlar ve genel çalışma koşulları altında (oda sıcaklığı, asidik ortam vs.) yüksek aktivite gösterirler [37].

### 1.6.1.4. Bio Maddeler

Katalizör destek maddesi olarak en çok kullanılan bio maddelere nişasta türevleri olan aljinat, jelatin, selüloz türevleri ve kitosan örnek verilebilmektedir. Ancak bunlardan chitosan kullanımı daha çok tercih edilmektedir.

### 1.6.2. Nanokatalizörlerin Karakterizasyonu

Nano yapılar için çeşitli karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler ve buluşlar, nano yapıların atomik boyuta kadar görüntülenmesine izin vermektedir. Yapısal, optik ve elektron geçiş özellikleri gibi nano yapıların birçok özelliği incelenebilmektedir. Geliştirilen bazı cihazlar aşağıda verilmektedir;

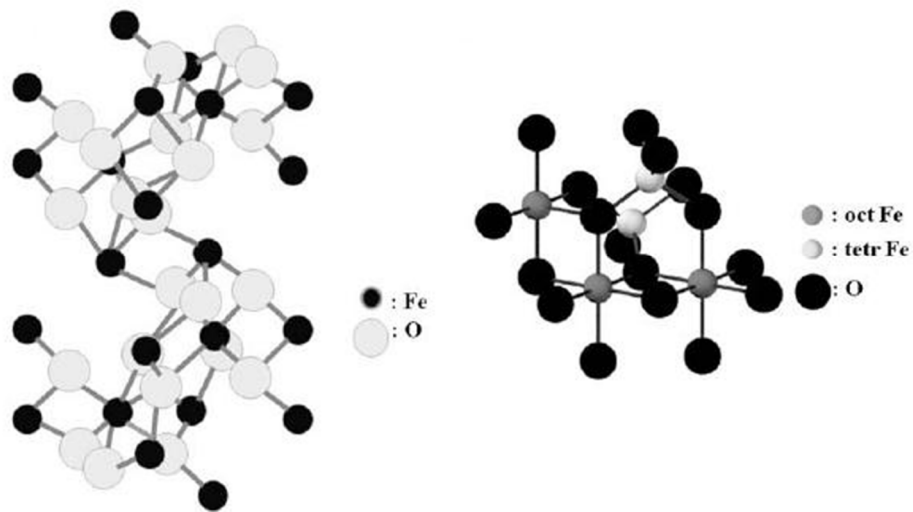
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)
- Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)
- X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)
- Sıcaklık Programlı İndirgeme Spektroskopisi (TPR)
- Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi ile Partikül Büyüklüğü Analizi (DLS)

### 1.7. Demir Oksit Nanopartikülleri

Demir oksitler doğada değişik yapılarda bulunur. En yaygın görülen türleri manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ve hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) bileşiklerdir. Bilinen en eski demir oksit hematittir. Doğada toprak ve manyetik kayalarda yaygın olarak bulunur. Hematit; ferrik oksit, demir seskioksit, aşı boyası, spekularit, parlak demir, böbreksi

cevher olarak da adlandırılır. İnce toz halinde kan kırmızısı renğinde, iri kristal halinde ise siyah ya da gri renktedir. Çevre koşullarında son derece kararlı bir yapıdadır. Manyetit, siyah demir oksit veya mıknatıs taşı olarak da bilinmektedir. Geçiş metal oksitler arasında en güçlü manyetiklik gösterendir. Maghemit toprakta manyetitin havayla temasıyla veya diğer demir oksitlerin ısıtılmasıyla meydana gelir. Hematit ile karşılaştırıldığında yarı kararlı bir yapıdadır.

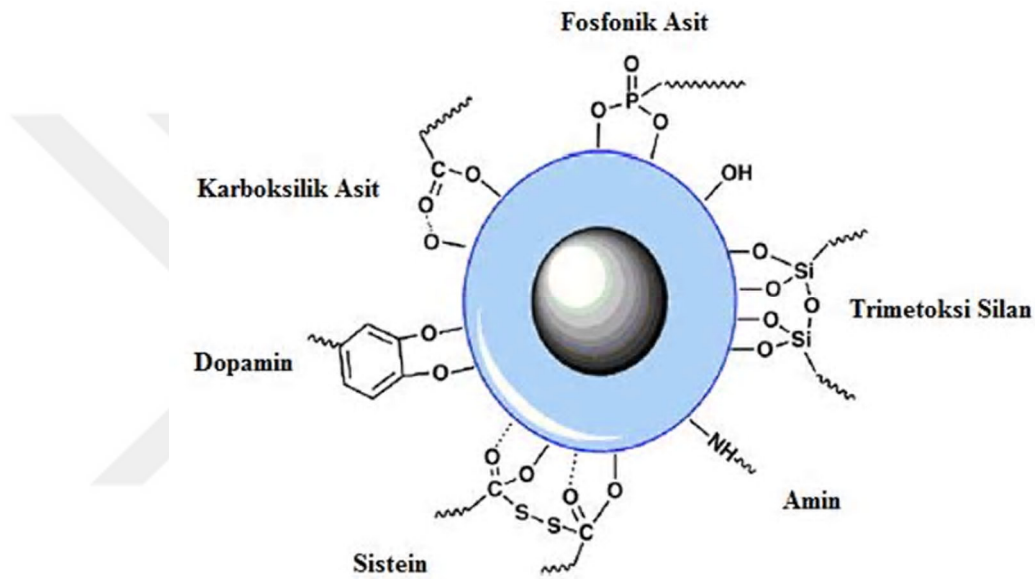
Bu üç demir oksitin kristal yapısı, oktahedral ve tetrahedral bölgelerde, oksijen anyonlarının demir katyonlarıyla sıkı istifli düzlemi oluşturması ile açıklanır. Hematit kristal yapısında, oksijen iyonları oktahedral bölgelerini Fe (III) iyonlarıyla dolduran hegzagonal sıkı istifli düzende bulunur (Şekil 1.14. (a)). Manyetit ve maghemit kristal yapısında ise, oksijen iyonları kübik sıkı istifli bir düzendedir (Şekil 1.12. (b)). Manyetit ters spinel bir yapıya sahiptir. Fe (III) iyonları oktahedral ve tetrahedral bölgeleri arasında rasgele dağılmıştır. Maghemit manyetite benzer spinel bir yapıdadır ancak katyon alt örgüsünde boşluklar bulunur. Bu bölgelerin üçte ikisi düzenli bir şekilde dizili olan Fe (III) iyonları ile doludur. Boşluk kesri parçacık boyutunun küçülmesi ile azalmaktadır. 20 nm'den küçük maghemit parçacıklarında atomsal boşluk gözlenmemektedir [38].



Şekil 1.12. (a) Hematit ve (b) manyetitin kristal yapısı [39].

Demir oksit taneciklerin nano boyutlarında, yüksek yüzey hacim oranı ve süperparamanyetik özellik göstermesi nedeniyle, son yıllarda sentez yöntemleri ve kullanım alanları üzerine birçok çalışma yapılmıştır [39].

Demir oksit kolloid süspansiyonlarının kararlılığı, fosfonik asit, karboksilik asit, amin vb. uygun fonksiyonel gruplar ile yüzey modifikasyonu yapılarak önemli derecede artırılabilir.



Şekil 1.13. Demir oksit nanoparçacıkların polimer kaplanması ve yüzeyindeki fonksiyonel gruplar [39].

En yaygın kullanılan nanoparçacık sentez yöntemleri:

- Ortak Çöktürme
- Termal Parçalanma
- Mikroemülsiyon
- Hidrotermal Sentez
- Sonokimyasal Sentez.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  taneciklerin sentezinde en yaygın olarak kullanılan yöntem ortak çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde, 1:2 molar oranda karıştırılan  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları bazik ortamda oda sıcaklığı veya daha yüksek sıcaklıklarda güçlü karıştırıcı altında çöktürülür. Bu yöntemle sentezlenen demir oksit nanoparçacıkların şekli ve boyutu

kullanılan tuzun türüne; sülfat, nitrat, klorür, perklorat olmasına, ferrik ve ferröz iyon oranına, reaksiyon sıcaklığına, ortamın pH'ına, iyon şiddetine ve diğer reaksiyon parametrelerine (karıştırma hızı, bazik çözeltinin eklenme süresi vb.) bağlıdır [40].

### 1.7.1. Demir Oksit Nanotaneciklerin Uygulama Alanları

Katalizörlerin, manyetik mürekkeplerin ve ferro sıvıların kullanıldığı birçok uygulama alanında demir oksitlerin manyetik özelliklerinden yararlanır. Veri depolamada kullanılacak parçacıkların sıcaklık dalgalanmalarından etkilenmeyen kararlı ve değişken bir manyetik duruma sahip olması istenir. Kayıt alma işleminde optimum performans için, kullanılacak parçacıkların hem yüksek koersivite değerine sahip olması hemde yüksek kalıcı mıknatıslık göstermesi gerekir. Bunların yanı sıra, taneciklerin boyutlarının küçük ve homojen dağılımlı, korozyona, sürtünmeye ve sıcaklık değişimlerine karşı dirençli olması gerekir. Kayıt alma ve veri depolama uygulamalarında kimyasal ve fiziksel kararlılığı nedeniyle maghemit kullanılmaktadır. Maghemit genellikle koersivite ve depolama kapasitesinin artırılması amacıyla %1-5 oranında kobalt ile karıştırılır veya kaplanır. Kobalt ile kaplanmış nanoparçacıklar, kobalt katkılanmış parçacıklara nazaran daha iyi bir kararlılık ve tek eksenli anizotropi sergiler. Böylece kobalt içerikli maghemit parçacıklar kayıt bantlarında, yüksek ses bantlarında ve manyetik disklerde üstün özellikli materyaller olarak kullanılmaktadır [38].

Manyetik nanoparçacıkların, manyetik parçacık temelli immunoassay sistemlerinde, manyetik rezonans görüntüleme tekniğinde ve ilaç salım sistemlerinde kullanımı verilen önemi arttırmıştır [41-43]. İlaç salınım sistemlerinde, fonksiyonel hale getirilmiş, süperparamanyetik özellikli manyetit ve maghemit nanoparçacıklar dışarıdan uygulanan bir manyetik alan etkisiyle ilacın istenilen hedef hücrelere ulaşmasını sağlar. Böylece ilacın yan etkileri minimum seviyeye indirilir. Taşıyıcı sistemler olarak kullanılan bu nanoparçacıkların yüzeyleri genellikle ilaç, protein ve genetik materyaller ile işlevsel hale getirilir ve bu tanecikler ile terapötik maddenin hedeflenen bölgede salımı gerçekleşir.

Manyetit ve maghemit nanoparçacıklar, biyoyumlu maddelerdir. Gösterdikleri toksisite düşük seviyelerde olduğu için biyomedikal uygulamalarda büyük öneme sahiptirler [44].

Manyetik nanoparçacıklar kanser tedavisindeki hipertermi yönteminde de kullanılmaktadır [45-49]. Alternatif manyetik alana maruz kalan süperparamanyetik nanoparçacıklar tümör hücrelerinin 4145°C arasında ısınmasını sağlar. Bu şekilde tümörlü hücreye hasar verilerek tedavi gerçekleştirilir.

Manyetit, maghemit ve hematit bileşikleri sentetik pigment olarak seramik, porselen ve boya sanayiinde kullanılmaktadır. Bu uygulama ile saf tonlar ve yüksek renklendirme gücü elde edilerek geniş bir renk skalasına ulaşılır. Ayrıca bu manyetik demir oksitler son derece kararlı yapıda olup, asit ve alkalilere karşı yüksek direnç gösterir. Hematit yapıdaki pigmentler kırmızı, maghemit yapıdaki kahverengi ve manyetit yapıdakiler ise siyah renktedir. Manyetit yapıları pigmentler manyetik mürekkep tanıma cihazlarında kullanılır, süperparamanyetik manyetit parçacıklar ise metalografide motorlarda oluşan deformasyon ve hataları bulmak için kullanılır.

Manyetit ve hematit malzemeler yarı iletkenler ve indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarında da katalizör özellik gösterirler. Ayrıca hematit karbon monoksitin düşük sıcaklıktaki oksidasyonunun katalizlenmesinde altın katalizörü yanında destek malzeme olarak kullanılır.

Demir oksitlerin bu üstün özellikleri nanoparçacıkların sentez yöntemine bağlıdır. Sentezde kullanılacak yöntem; parçacığın şeklinin, boyutunun ve yüzey kimyasının belirlenmesinde, büyüklük dağılımında çok büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden tüm sentez yöntemleri parçacığın kristalitesini, polidispersitesini ve manyetik özelliklerini göz önüne alarak geliştirilmiştir [38].

### **1.8. Literatür Çalışması**

Sing ve Kaplan vinil monomerlerin in vitro (hücre dışı) [7] enzim aracılı polimerizasyonunu gözden geçirmişlerdir. Su ve suda karışabilen yardımcı çözücülerde stiren, stiren türevleri, akrilatlar ve akrilamidin polimerizasyonu için oksidoredüktaz enzimlerini kullanmışlardır. Kinetik ve mekanik çalışmalar ile üçlü bir sistemin

(horseradish peroxidase,  $H_2O_2$ , başlatıcı,  $\beta$ -diketon) yeterli miktarda polimerizasyon gerektirdiğini ve başlatıcının polimer özelliklerini kontrol ettiğini ortaya koymuşlardır.  $\beta$ -diketonların varlığının moleküler ağırlığını azalttığını; bunun nedeninin  $\beta$ -diketonlarda gerçekleşen zincir transferi olabileceğini tespit etmişlerdir. Sulu ortam koşullarında vinil polimer üretme yeteneği, bu kimyasallar için yeşil kimya alanında önemli seçenekler sunmuştur [50].

Enzimlerin seçici ve spesifik özellikleri, polimerizasyon reaksiyonlarında in vitro katalizörler olarak kullanımları için çok büyük bir dikkat çekmektedir. Poliesterlerin, polikarbonatların, polisakaritlerin, polipeptitlerin ve poliamitlerin enzimatik sentezi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve bazıları endüstriyel ölçekte uygulanmışlardır. Özellikle polyester ve poliamidlerin sentezinde, lipazlar polimerleşmeleri için katalizör olarak en çok kullanılan enzimlerdir. Loos ve Stavila, bu makalede, enzim katalizli poliamidlerin ve bunların kopolimerlerinin sentezi, enzim katalizörlerinin polimerizasyon tipine ve poliamidlerin sentezi için kullanılan monomer tipine odaklanarak son gelişmeleri gözden geçirmişlerdir [51].

Chang ve Tang  $Fe_3O_4$  nanoparçacıklarını, ultrason ışınması yardımıyla çökeltme yöntemiyle hazırlamışlar ve hidroliz ve tetraetoksisilanın yoğunlaştırılması ile üretilen silika ile kaplamışlardır. Daha sonra silika kaplı  $Fe_3O_4$  nanoparçacıklarını, 3-aminopropiltiletoksisilan (APTES) ile modifiye etmişlerdir; bu olay, taneciklerin yüzeyinde primer amin gruplarının demirlenmesiyle sonuçlanmıştır. HRP ve glutaraldehit kullanılarak manyetik çekirdek kabuğu parçacıkları üzerinde immobilize edilmiştir. İmmobilizasyon koşulları, immobilize edilmiş enzimin en yüksek aktivitesini elde etmek için optimize edilmiştir. İmmobilize edilmiş enzimin ısınmaya karşı dayanıklılığı ve serbest HRP ile karşılaştırıldığında pH değişiminin arttığını bulmuşlardır. İmmobilize HRP ve substrat ile serbest HRP'nin görünür Michaelis sabitleri karşılaştırmışlar; immobilize HRP'nin enzim aktivitesinin serbest HRP'ninkine yakın olduğunu belirlemişlerdir. Bir enzim katalizörü olarak HRP immobilize edilmiş parçacıklar, 2,4-diklorofenolün ayrıştırılması,  $H_2O_2$ 'yi aktive etmek için kullanılmıştır. Sonuç olarak 2,4-diklorofenolün hızlı bozunması, immobilize edilmiş enzimin organik kirleticilerin çıkarılması için potansiyel uygulamalara sahip olduğunu göstermiştir [52].

Chang ve arkadaşları grafen oksit/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanopartiküllerini, ultrasonik destekli bir ters çökeltme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Daha sonra HRP ve bir çapraz bağlama maddesi olan 1-etil-3-(3-dimetiinopropil) karbodiimit (EDC) ile kovalent olarak immobilize etmişlerdir. Fenol giderim verimliliğini arttırmak ve enzimin etkisizleşmesini önlemek için, bu reaksiyona yüksek oranda hidrofilikli polietilen glikol eklemişlerdir, çünkü polimerin parçalanma yoluyla adsorpsiyon kapasitesi HRP'den daha güçlüdür. Sonuçlar hareketsizleştirilmiş enzimin, %95'in üzerinde fenolün sulu çözültiden uzaklaştırıldığını göstermiştir. Katalitik durum, kütle oranı, pH ve hareketsizleştirilmiş enzim ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ilk konsantrasyonu arasında geniş ölçüde optimize edilmiştir. Bu çalışmada GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitine sabitlenen HRP'nin, bir manyetik alan altında reaksiyon çözültisinden kolaylıkla ayrılabilirdiğini ve yeniden kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir [53].

Aldhrub ve arkadaşları bu çalışmada, ortak çöktürme yöntemi ile manyetik nanopartikül (MNP) sentezlemişlerdir. Ardından tetraetil ortosilikat (TEOS) ile silikayı kaplayıp, N-[3-(trimetoksisilil) propil]-etilendiamin (APTES) ile amino fonksiyonelleştirilmesini (ASMNP) gerçekleştirmişlerdir. ASMNP'lerin glutaraldehit (GA) ile aktivasyonundan sonra human karbonik anhidraz I enzimi (hCAI) kovalent olarak bu partiküller üzerine immobilize etmişlerdir. Modifiye edilen nanopartiküllerin özellik ve morfolojisini geçirimli transmisyon fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), titreşimli numune magnetometre (VSM), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve elektron mikroskopu (TEM) ile incelemişlerdir. GA konsantrasyonu, ile destek materyalinin aktivasyonu, enzim miktarı, enzim immobilizasyon süresinin optimizasyonu yapılmıştır. Buna ek olarak immobilize enzimin aktivitesi için optimum koşullar, Immobilize ve serbest enzimin kinetik parametreleri (Km, Vmax, kcat, kcat/Km), termal stabilite, saklama stabilitesi ve tekrarlanabilirlik belirlenmiştir. Immobilize enzim için optimum şartlar pH 8,0 ve 25°C olarak belirlenmiştir. Serbest enzim (hCAI) Km, kcat ve kcat/ Km değeri, 0,48 mM 1,53 µmolmin<sup>-1</sup>mL<sup>-1</sup>, 0,92 s<sup>-1</sup> ve 1917 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, immobilize enzim (hCAI) değeri, 1,02 mM, 0,098 µmolmin<sup>-1</sup>mL<sup>-1</sup> 0,06 s<sup>-1</sup> ve 59 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. 4°C ve 25 °C'de 40 gün saklama sonunda immobilize enzimin %89 ve %85 saklama stabilitesine sahip olduğu görülmüştür. hCAI'i termal stabilitede 30, 40 ve 50°C'de kovalent immobilizasyon ile geliştirmişlerdir. Ayrıca 13 kez kullanım sonunda immobilize enzim başlangıç

aktivitesinin %61'ini korumuştur. Bu sonuçlar immobilize enzimin çeşitli uygulamalarda iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir [54].

Lei ve arkadaşları glutaraldehit (GA) çapraz bağlı biyo protez kalp kapakçıklarının (BHV'ler), ilerleyen bozulma ve kireçlenme nedeniyle on yıl içinde başarısız olabileceğini tespit etmişlerdir. Bu sebeple bu çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, konjuge perikardiyumlar; 3,4-hidroksi fenil propiyonik asit (HPA)/tiramin (TRA)/neomisintri sülfat (NT) ve horseradish peroksidaz kullanarak (HRP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enzim oksidatif polimerizasyon yöntemiyle yeni bir biyo protez kalp kapakçığı (BHV) hazırlama stratejisi geliştirmişlerdir. HPA/TRA perikard ve HPA-NT konjugasyonunun, enzimatik çapraz bağlanma için ekstra fenol grupları sağlayacağını bulmuşlardır. HPA/TRA konjuge perikard, HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enzimi oksidatif polimerizasyon ile çapraz bağlanabilir. Glikoz amino glikanların (GAG) içeriği, kollajenaz ve elastaz in vitro bozunması, in vivo GAG stabilitesi ve HPA/NT/HRP ile muamele edilmiş perikardiyumların anti kalsinasyon potansiyelini tanımlamışlardır. HPA/NT/HRP ile tedavi edilen perikardların, GAG stabilizasyonunu yeterli derecede arttırdığını ve kalsiyasyonu azalttığını göstermişlerdir. Bu yeni HPA/NT/HRP enzim oksidatif polimerizasyon stratejisinin BHV'leri daha iyi GAG stabilitesi ve kireçlenme önleyici özelliklere sahip olması için yöntemin umut verici olduğunu belirlemişlerdir [55].

Lalot ve arkadaşları yaban turpu peroksidazı (HRP) tarafından katalize edilen bir redoks sistemi (hidrojen peroksit/β-diketon) tarafından başlatılan akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu, polimerin moleküler ağırlığının kontrolü üzerinde durmuşlardır. Özellikle β-diketon olarak 2,4-pentanedionun (Acac) kullanıldığı durumu incelemişlerdir. Acac konsantrasyonunun ve enzimin konsantrasyonunun polimerin moleküler ağırlığını kolayca kontrol ettiğini tespit etmişlerdir. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun, enzim bozunmasının veya yan reaksiyonların normal enzimatik çevrime müdahale ettiği değerler haricinde moleküler ağırlığını önemli ölçüde etkilemediğini belirlemişlerdir. β-diketonun kimyasal yapısındaki değişikliklerle indüklenen moleküler ağırlığın varyasyonları, enzimatik çevrime karşı reaktiviteye bağlanmıştır. Deneysel sonuçlardaki varyasyonlar, enzimatik katalizin karakteristik özellikleri ve reradikal polimerizasyonundaki klasik kinetik denklemler kullanılarak rasyonelize edilmiştir. Kantitatif bir karşılaştırmaya izin vermeyen Acac için kinetik sabitler olmamasına rağmen, teorik ifadelerle gösterilen eğilimlerin deneysel sonuçları



açıklayabildiğini göstermişlerdir. Sonuç olarak Lalot ve diğerleri enzimatik olarak katalize edilmiş redoks sistemlerini, kontrollü moleküler ağırlıklar ve ayrıştırılmış uç gruplara sahip polimerlerin sentezine uygulamak için genel kılavuzlar sağlamışlardır [56].

Morin (MR) meyvelerde ve Çin bitkilerinde bulunan antikanser özelliğe sahip bir ilaçtır. Saif ve arkadaşları  $Fe_3O_4$  manyetik nanoparçacıkları (MNP'ler) üzerine kaplanmış 3-aminopropil trietoksilanı (APTES), MR için taşıyıcı (MNPs-APTES) olarak sentezlemişlerdir. İlaç dağıtım sisteminin karakterizasyonunu, fourier transform infrared (FTIR), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), x-ışını kırınımı (XRD), dinamik ışık saçılımı (DLS) ve titreşimli örnek manyetometresi (VSM) ile doğrulamışlardır. Magnetit yüzeyinde adsorbe edilmiş APTES'i (MNPs-APTES) FTIR ile incelemişlerdir. TEM görüntüsü, MNPs-APTES için ortalama parçacık boyutunu yaklaşık 26,7 nm olduğunu göstermiştir. MNP-APTES'in MR yükleme ve bırakma davranışı incelenmiştir ve sonuçlar adsorbe edilen ilacın %60'ına kadar 4 saat içinde salındığını göstermiştir. Özet olarak, MNP'ler-APTES nanokülatörleri, hedeflenen morin ilacı teslimatı için ümit vaat eden sonuçlara dayanmıştır [57].

Endo ve Sawada, tiol bileşikleri varlığında yıldız şeklinde poliakrilamid sentezi gerçekleştirmişlerdir. Serbest radikalik polimerizasyonla tritioil bileşiği olan 1,2,6-heksanantriol tritioglikolat (HTTG) kullanıldığında sentezlenen polimerin molekül ağırlığının, monotioliol bileşiği olarak  $\beta$ -mercaptopropiyonik asit kullanıldığında sentezlenen polimerin molekül ağırlığından yaklaşık olarak üç kat daha fazla büyük olduğunu gözlemlemişlerdir [58].

Sahmetlioglu ve arkadaşları, hidrazon fonksiyonlu oligofenol olan, (E)-2-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol'ü [FHEF] enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Yan zincirinde hidrazon fonksiyonel grup içeren fenol türevinin enzimatik oksidatif polimerizasyonunda; horseradish peroksidaz enzimini katalizör olarak, hidrojen peroksiti yükseltgeyici olarak kullanmışlardır. Polimerleşme üzerinde reaksiyon sıcaklığı, çözücü ve reaksiyon pH'sı gibi değişik parametrelerin etkilerini çalışmışlardır. Elde edilen oligomerin karakterizasyonunu infrared spektroskopisi (FT-IR), nükleer magnetic rezonans ( $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR), ultraviyole spektroskopisi (UV-Vis),

termogravimetrik analiz (TGA/DTA) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile yapmışlardır [59].

Kocak ve arkadaşları yeni bir bisfenol türevinin 3,3'- ((1E, 1yE)- (1,3-fenilenebis (azanyiliden)) bis (metileniliden)) difenol, (3,3ly-PBAMD) enzimatik oksidatif polikondensasyonu enzim olarak HRP ve reaksiyonunun başlatılması için hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) kullanılarak, organik çözücülerde (aseton, metanol, etanol, diklorometan, 1,4-dioksan ve tetrahidrofuran) ve 24 saat boyunca farklı sıcaklıklarda ve farklı fosfat tamponları (pH 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 ve 9,0) içinde incelemiştir. Elde edilen polimerin karakterizasyonu jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), nükleer manyetik rezonans ( $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR), dönüşümlü voltametri (CV), infrared spektroskopisi (FT-IR), ultraviyole spektroskopisi (UV-Vis) ve termogravimetrik analiz (TGA/DTA) teknikleri ile yapmışlardır. Polimerizasyon ile çözücü sisteminin, reaksiyon sıcaklığı ve pH etkileri ürün ve moleküler ağırlığını araştırmışlardır. Optimum reaksiyon durumu  $25^\circ C$  sıcaklıkta pH 7,0 fosfat tamponu tetrahidrofuran ortamında eşit hacimli karışımında en yüksek verimle (%81) ve moleküler ağırlığı açısından  $M_n$ : 10500 g/mol, DP ~ 33 elde etmişlerdir. Elde edilen ürünün, termal ayrışmaya karşı nispeten yüksek bir termal stabilite gösterdiğini ve numunenin başlangıç ağırlığının %35'inin  $1000^\circ C$  'ye kadar ısıtıldıktan sonra kaldığını tespit etmişlerdir [60].

Kumbul ve arkadaşları orto-imin fonksiyonelleştirilmiş oligofenol, 2- ((4-nitrofenilimino) metil) fenolün (NPIMP) enzimatik polimerizasyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Enzimatik polimerizasyon, horseradish peroksidaz (HRP) enzimi ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) oksitleyici ile kataliz etmişlerdir, yan zincirde imin işlevselliği ile oligofenol elde etmişlerdir. Reaksiyon pH'ı, sıcaklık ve çözücü sistemi dahil olmak üzere çeşitli faktörlerin polimerizasyon üzerindeki etkilerini incelemiştir. En yüksek verim (%96) ve sayıca ortalama moleküler ağırlığına ( $M_n$ : 7300 g/mol, polimerizasyon derecesi DP ~ 30) sahip optimum polimerizasyonu, 24 saat içinde  $35^\circ C$ 'de aseton/pH 7,0 fosfat tampon ortamında eşit hacimli karışımı kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyonu infrared spektroskopisi (FT-IR), nükleer manyetik rezonans ( $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), dönüşümlü voltametri (CV), ultraviyole spektroskopisi (UV-Vis), ve termogravimetrik analiz (TGA/DTA) teknikleri ile yapmışlardır. NPIMP ve oligo (NPIMP) optik bant boşlukları sırasıyla 3,21 ve 3,39 Eg olarak ölçmüşlerdir. Oligonun (NPIMP) ısıl stabilitesinin de nispeten yüksek olduğu

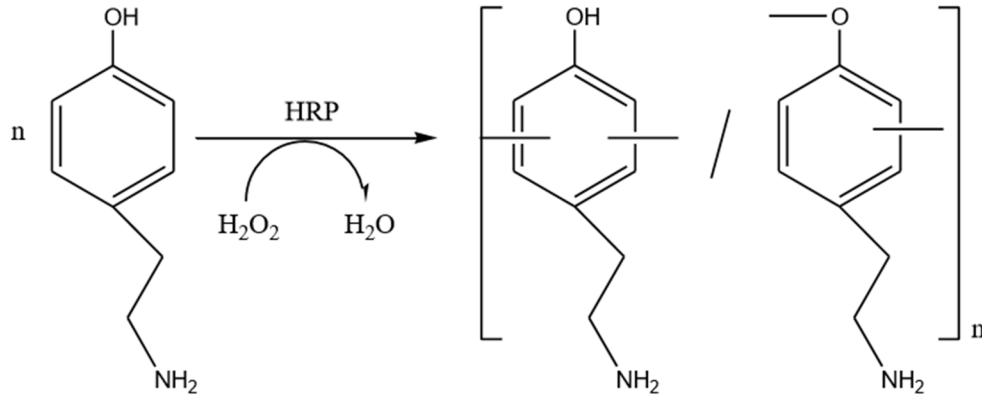
ve kütlenin %5'ini 175°C'de kaybettiği ve kütlelerinin %50'sini 600°C'de kaybettiğini bulmuşlardır [61].

Yıldırım ve arkadaşları para-Benzylamine süstitüe edilmiş oligofenol, 4- (benzilamino) fenolün (BAP) enzimatik oksidatif polikondensasyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Polimerizasyon, sec-amin (benzilamin) grubunu oksitlemeden sadece fenolik kısmı içermiştir. HRP enzimi kullanılarak BAP monomerinin kemoselektif polikondensasyonu, yan zincirde sec-amin işlevselliği ile oligofenol vermiştir. Solvent sistemi, reaksiyon pH'ı ve polikondensasyon üzerindeki sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin etkilerini incelemişlerdir. 24 saat içinde 25°C'de en yüksek verim (%63) ve moleküler ağırlığına (Mn: 5000, polimerizasyon derecesi DP ~ 25) sahip optimum polimerizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Oligomerin karakterizasyonu, ultraviyole görünür spektroskopisi (UV-Vis), <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR, fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), dönüşümlü voltametri (CV), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile yapılmıştır. Polimerizasyon işlemi, hidrojenin BAP'tan ve oligodaki fenolik-OH uç gruplarının (BAP) elimine edilmesini, <sup>1</sup>H NMR ve FT-IR analizleri kullanılarak doğrulanmasını içermiştir. Oligo (BAP)'nun termal olarak kararlılığını ve sırasıyla 247°C ve 852°C 'de termogravimetrik analiz ile belirlenen %5 ve %50 kütle kaybını göstermişlerdir [62].

Gokturk ve arkadaşları yeni bir para-imin fonksiyonu fenol türevi olan 4- (4-hidroksibenzilidenamino) benzoik asitin (HBBA) enzimatik oksidatif polimerizasyonu enzim olarak HRP ve reaksiyonunun başlatılması için hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanılarak, organik çözücülerde (aseton, metanol, etanol, diklorometan, 1,4-dioksan ve tetrahidrofuran) ve 24 saat boyunca farklı sıcaklıklarda, farklı fosfat tamponlarında (pH 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 ve 9,0) incelemişlerdir. Elde edilen oligomerin karakterizasyonunu nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR), infrared spektroskopisi (FT-IR), ultraviyole spektroskopisi (UV-Vis), dönüşümlü voltametri (CV), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve termogravimetrik analiz (TGA/DTA) teknikleri ile yapmışlardır. Polimerizasyon, monomerden karbon dioksit ve hidrojen eliminasyonunu içermiştir ve oligomer yapısının terminal birimleri, uçlardaki fenolik hidroksil (-OH) gruplarından oluşmuştur. Çözücü sistemin etkilerini, polimerizasyon üzerindeki sıcaklık ve tampon pH'ının verim ve moleküler ağırlığı açısından araştırmışlardır. En yüksek moleküler ağırlık (Mn: 3000 g/mol, DP ~ 15) cinsinden en iyi koşulu, 35°C'de 1,4-

dioksan/pH 5,0 fosfat tampon da eşdeğer bir karışım içerisinde elde etmişlerdir. Oligo elektrokimyasal karakterizasyonu (HBBA) farklı tarama oranlarında incelemişlerdir. Elde edilen oligomerin, termogravimetrik analize göre nispeten yüksek termal stabilite gösterdiğini bulmuşlardır [63].

Kawakita; paladyum, platin, altın gibi değerli metallerin geri kazanılması için fenol türevlerini HRP ile enzimatik polimerizasyon yapmıştır. Böylece HRP katalizli polimerizasyonla çözünebilmesi yüksek ve iyon değişim yeteneği olan poli(tiramin)'i sentezlemiştir. Sonrasında paladyum ve platinyum iyonlarını poli(tiramin) üzerine, altın iyonlarını ise hidroksil grupları üzerinde adsorbe etmiştir [64].



Şekil 1.14. Poli(tiramin)'in sentezi [64].

Turac ve Sahmetlioglu, schiffbaz türevi olan 4-[(4-fenilazo-fenilimino)metil]fenol (4-PPMP) monomerini kondenzasyon reaksiyonu yoluyla sentezlemiştir. Bu çalışmada hidrojen peroksiti oksitleyici ajan, HRP enzimini katalizör olarak kullanmışlardır. 4-PPMP azobenzen türevinin enzimatik oksidatif polimerizasyonu (EOP) fosfat tamponlarında ve değişik çözücülerde, oda sıcaklığında yürütmüşlerdir. Yapmış oldukları çalışmalar sonucunda 290°C erime noktasına sahip siyah bir polimeri başarılı ve iyi bir verimle elde etmişlerdir. 1,4 dioksan kullanılarak pH: 6'da elde edilen P-(4-PPMP)'nin karakterizasyonu FT-IR, UV-VİS, <sup>1</sup>H-NMR analizleri ve SEC ölçümleri yoluyla yapılmıştır. Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) 7970,4 g/mol<sup>-1</sup>, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) 8146,2 g/mol<sup>-1</sup> ve polidispers indeksi (PDI) 1,02 g.mol<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [65].

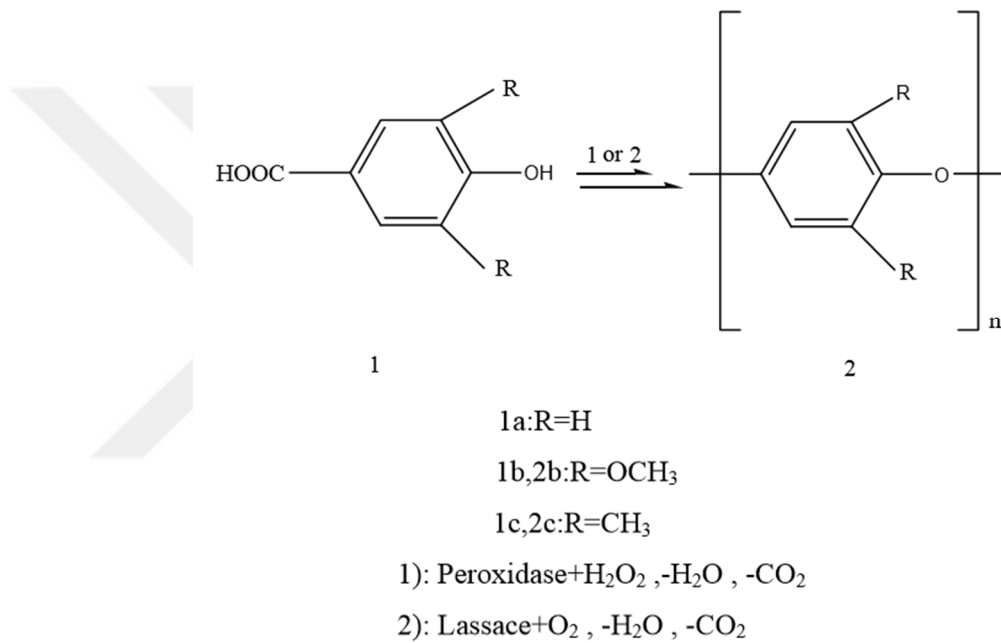
Tanaka ve arkadaşları çalışmalarında, mantar lakkazı kullanarak EOP yöntemi ile polimetoksifenollerin sentezini araştırmışlardır. Fenol, alkilfenol, m- ve p-metoksifenollerin polimerizasyonunda, organik çözücülere ihtiyaç duyulduğunu tespit etmişlerdir. Endüstriyel olarak lakkaz *Trametes sp.*'den üretilen enzim ile, o-metoksifenol ve 2,6-dimetoksifenolün polimerizasyonlarını organik çözücü kullanmadan McIlvaine tamponu (pH 4,5) içinde gerçekleştirmişlerdir. Poli(2,6-dimetoksifenol)'ün %80'i DMF içinde çözünürken, sentezlenen poli(ometoksifenol)'ün N,N-dimetilformamid (DMF) içinde çözüldüğünü belirlemişlerdir. Poli(o-metoksifenol)'ün ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının 7000-11000 g/mol aralığında olduğunu belirlemişlerdir. O-metoksifenol ve 2,6-dimetoksifenol oksidazın hidrojen peroksit ve formaldehidsiz lakkaz kullanılarak polimerizasyonunun çevre dostu fenolik reçine üretimi için uygun olacağını bildirmişlerdir [66].

Uyama ve Kobayashi, kimyasal polimeri sentezlemek için in vitro ortamda biyosentetik olmayan yollarla çalışmışlardır. İzole edilmiş bir enzim ile katalize ederek enzimatik polimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Poliester ve polifenollerle çalışmışlardır. Poliester sentezi için, hidrolazları katalizör olarak kullanmışlardır. Hidrolazların, su ile bir bağ-bölünme reaksiyonunu katalizleyen enzimler olduğunu ve polimer üretimi için bağ oluşturan reaksiyonda, ters hidroliz reaksiyonuna neden olduğunu belirtmişlerdir. Peroksidaz ve lakkaz enzimlerinin fenolik polimeri sentezlerken toksik formaldehit kullanmadan, ılıman reaksiyon koşulları altında oksidatif polimerizasyonu için katalizör olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir [67].

Bayramoğlu ve Arıca, HRP enzimini manyetik poli (glisidilmetakrilat-kometilmetakrilat) üzerine kovalent bağlanma yoluyla immobilize etmişler ve fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Gluteraldehiti kovalent bağlama maddesi olarak kullanmışlardır. İmmobilize HRP'yi manyetik olarak stabilize edilen akışkan yataklı bir reaktör içinde çalıştırmışlardır. Bu sistemi hidrojen peroksit varlığında çözülmüş fenol ve p-klorofenolün uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Sonuç olarak fenol bileşiklerini başarılı bir şekilde uzaklaştırmışlardır [68].

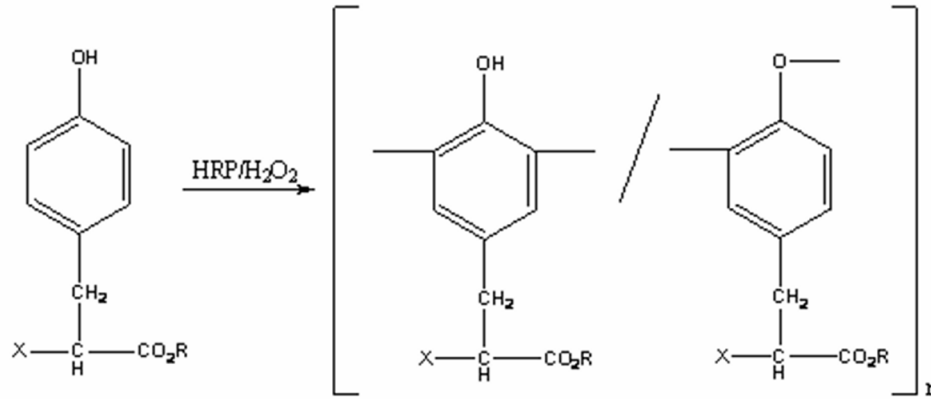
Ikeda ve arkadaşları 4-hidroksibenzoikasit türevlerinin enzimatik polimerizasyonunu oksitleyici bir ajan ile oda sıcaklığında farklı organik çözücülerde sentezlemişlerdir. Bu çalışmada 3,5-dimetoksi-4-hidroksibenzoikasit, 4-hidroksibenzoikasit ve 3,5-dimetil-4-

hidroksibenzoik asit kullanmışlardır. Sonrasında iki monomeri, HRP enzimi yardımıyla poli (1,4-oksifenilen) yapmak amacıyla kullanmışlardır. Böylece kullanılan enzim çeşidinin, polimerizasyon başlangıcında önemli ölçüde rol aldığını göstermişlerdir. Polimer ürünleri ve molekül ağırlığı bakımından çözücü çeşitlerinin etkilerini araştırmışlardır. 4-hidroksibenzoikasitin türevlerinden 3,5-dimetoksi-4 hidroksibenzoik asitin polimerizasyonunu HRP enzimiyle katalizlemişler, asetonun çözücü olduğu pH 7 fosfat tamponunda en yüksek verimi elde etmişlerdir [69].



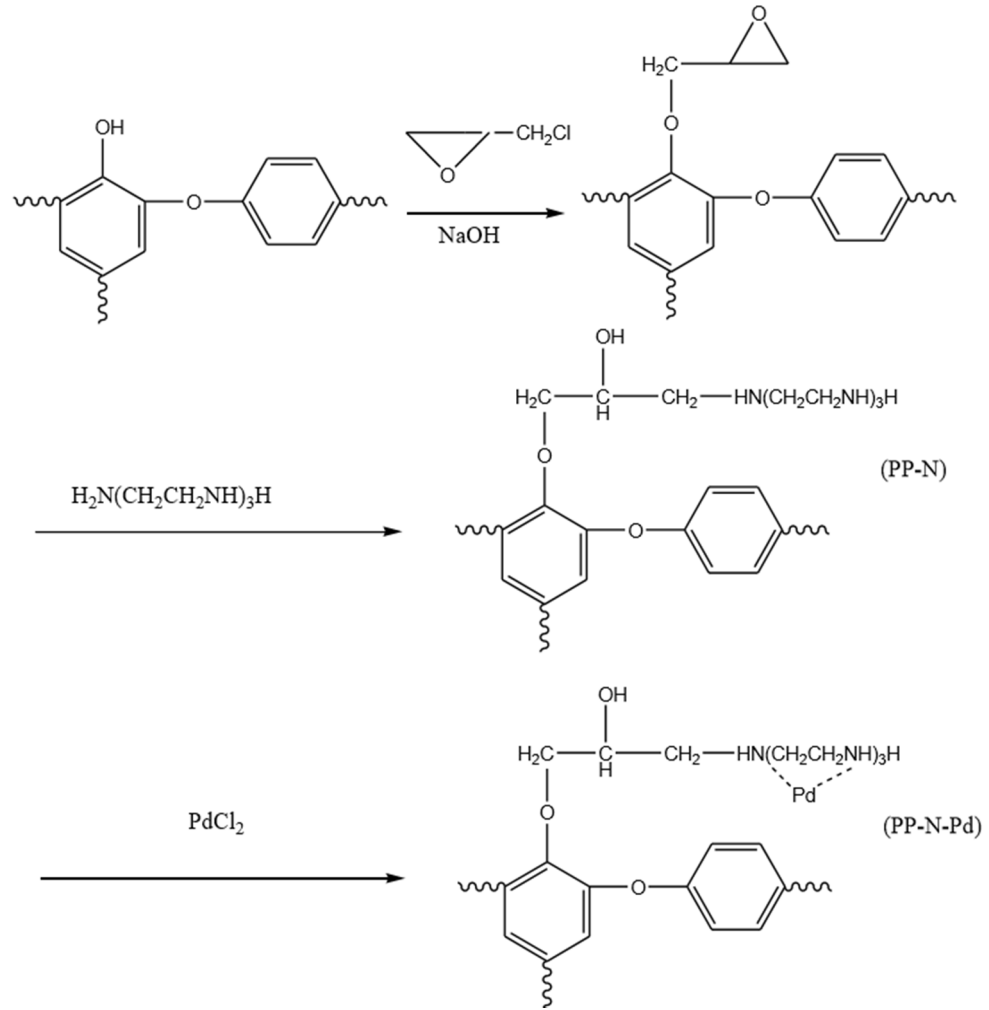
Şekil 1.15. Benzoikasit türevlerinin enzimatik polimerizasyonu [69].

Fukuoka ve arkadaşları tirozin türevlerinin HRP enzim katalizörlüğünde enzimatik oksidatif polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Polimerin en yüksek veriminin pH 7,6 tamponunda gerçekleştiğini ve molekül ağırlığının Mw: 2400 g/mol olduğunu belirtmişlerdir [70].



Şekil 1.16. Tirozin türevlerinin enzimatik oksidatif polimerizasyonu [70].

Zhang ve arkadaşları, fenolün enzimatik polimerizasyonunu sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren pH 7,0 fosfat tamponunda, HRP enzimi katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen polimerin kısmen aseton, THF ve DMF gibi çözücüler içinde çözüldüğünü gözlemlemişlerdir. IR analizleri sonucunda polimerin fenilen ve oksifenilen birimlerinden oluştuğunu belirlemişlerdir. Makalede fenol polimerini epoksi kloropropan ve trietilen-tetramin ile fonksiyonlandırarak çözünmeyen amin fenol polimeri elde etmişlerdir. Aminlenmiş fenol polimerini, Heck reaksiyonu için yeni bir taşıyıcı olan paladyum katalizörünü (PP-N-Pd) hazırlamak için gerekli olduğunu tespit etmişlerdir. PP-N-Pd, akrilik asit ya da stiren ile aril iyodürlerin Heck reaksiyonu için katalitik etki gösterdiğini ve trans-ürün veriminin %90'dan daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Uygun koşullarda, aril bromürler ve aktive edilmiş aril kloritleri de alkenler ile reaksiyona sokmuşlar ve %80'in üzerinde bir verim gösterdiğini bulmuşlardır. XPS analizleri sonucunda, PP-N-Pd içinde ana koordinasyon atomunun N ve PP-N-Pd içinde paladyumun kimyasal değerinin  $Pd^{+2}$  olduğunu göstermişlerdir. Bunların sonucunda yeni geliştirilen katalizörün, Heck reaksiyonu için iyi bir geri dönüşüm gösterdiğini tespit etmişlerdir [71].



Şekil 1.17. PP-N-Pd sentezi [71].

Chen ve arkadaşları 1,4-dioksan-2-bir'in polimerizasyonu lipaz CA'nın katalizör olarak immobilize edildiği ortamda incelemişlerdir. Enzim miktarı ve reaksiyon sıcaklığının polimer üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Hem monomerin dönüşümü hemde poli(1,4-dioksan-2-bir)'in sayıca molekül ağırlığının enzim miktarına bağlı olduğunu ve polimerleşmenin maksimum 80°C'de olduğunu belirtmişlerdir. Polimerizasyonun başlangıcında su moleküllerinin başlatıcı olarak davrandığını gözlemlemişlerdir. Reaksiyonun linear kondenzasyon oluşturduğu ve zamanla reaksiyon içerisinde su açığa çıkardığını ifade etmişlerdir. Aşırı suyun zincir oluşumu sırasında açığa çıkmış bölünme aracı olabileceğini düşünmektedirler. Elde ettikleri poli(1,4-dioksan-2-bir)'in Mw: 58000 gibi yüksek molekül ağırlığında olduğunu tespit etmişlerdir [72].



Oguchi ve arkadaşları suda çözünebilir polifenolün enzimatik oksidatif polimerizasyonunu, HRP'nin enzim katalizör, hidrojen peroksitin başlatıcı olarak kullanıldığı ortamda ilk kez sentezlemişlerdir. pH tamponu ve alkol çözücü karışımını N,N-dimetilformamide karşı polimerin çözünebilirliğini göstermek amacıyla geliştirmişlerdir. İşlemler sonucunda sentezledikleri polimerin fenilen ve oksifenilen kısımlardan oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Polimerin molekül ağırlığı ve kısmi molekül ağırlığını çözücü yapılarını farklılaştırarak kontrol etmişler ve elde ettikleri polimerin yüksek termal kararlılıkta olduğunu belirlemişlerdir [73].

Li ve arkadaşları başka bir çalışmada,  $Fe_3O_4$ /poliakrilonitril (PAN) manyetik nanobüller (MNF'ler), yaban turpu peroksidazını (HRP) immobilize etmek için elektrospinleme yöntemi ile imal edilmiştir, bu da fenol çıkarma uygulaması için karmaşık bir platformdur. Sonuçlar, MNF'lerin ortalama çapının yaklaşık 200–400nm ve maksimum doyma manyetik indüksiyonunun 19,03 emu/g olduğunu göstermiştir. Serbest HRP ile karşılaştırıldığında, değiştirilen HRP optimum pH'da değişiklik göstermemiştir, ancak daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca, %40  $Fe_3O_4$  nanoparçacık yüklemeli immobilize edilmiş MNF'ler en düşük HRP yüklemesine sahipti, fakat MNF'lerin varlığıyla manyetik sinerji nedeniyle en yüksek nispi aktiviteye sahipti. Daha sonra, fenol atık suyunun iyileştirilmesi için %40 H-MNF kullanılmış, fenol atıklarının ilk tur kullanımında %85'e çıkması sağlanmış ve 5 geri dönüşümün ardından verimlilik %52 olarak kalmıştır. H-MNF'lerin fenol giderimi gibi atık su arıtımında potansiyel bir uygulama olması beklenmektedir [74].

Kumar ve arkadaşlarının tanik asidin (TA) HRP katalizli polimerizasyonunu ve p (TA)'nın çeşitli elektrot yüzeylerinde biyomoleküllerin kovalent immobilizasyonu ve biyomoleküller ile sonradan oksidatif eşleşme reaksiyonları için çok yönlü bir platform olarak poli (Tannik asit) (p (TA))' in uygulandığını rapor etmişlerdir. Ayrıca bu yöntemi kanser hücrelerini bir bağlayıcı molekül olan folik asit (FA) yoluyla yakalamak için de kullanmışlardır. p (TA)'in modern yüzeyinin artırılmış elektrokatalitik etkinliğinin askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA) gibi biyolojik olarak önemli elektroaktif moleküllerin eşzamanlı elektrokimyasal tespiti için kullanılabileceğini de göstermişlerdir. TA ve p (TA) esaslı yüzey modifikasyon yönteminin bu HRP katalizörlü polimerizasyonu, biyomoleküllerin kovalent eklenmesi ve hassas

elektrokimyasal algılama cihazlarının geliştirilmesi için çok fonksiyonlu platformlar oluşturmak için basit ve yeni bir çerçeve sağlayabileceğini belirtmişlerdir [75].

Fan ve arkadaşları yaban turpu peroksidazı (HRP), yeni bir enzim taşıyıcısı, grafen oksit aşılınmış sodyum stiren sülfonatın (GO-g-PSSStNa) hidrit bileşiği üzerinde başarıyla immobilize edilmiş ve fenolün sudan çıkarılması için kullanmışlardır. Hidrit kompozit (GO-g-PSSStNa), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile grafen oksit (GO) ve sodyum stiren sülfonat (SStNa) kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen örneklerin morfolojileri ve kimyasal bileşimleri SEM, FTIR ve XPS ile incelenmiştir. Sonuçlar, hidrofilik monomer SStNa'nın GO yüzeyine aşılınmış olduğunu gösterdi. HRP, hidrit materyalin yüzeyi üzerinde immobilize edildi ve yüklemesi, 0°C'de pH 7'nin immobilizasyon koşulları altında 8,0 mg/g'ye ulaştı. Fenolün immobilize HRP için ayrılma verimliliği, serbest enzim için 8'e kaydırılan optimum bir pH 6'ya sahiptir. Hem serbest hem de hareketsizleştirilmiş enzim, 40°C'de aynı optimum sıcaklığı paylaştı. Immobilize edilmiş HRP, serbest HRP'ye kıyasla fenol için daha yüksek temizleme verimliliği gösterdi. En iyi hareketsizleştirme etkisi en az sekiz kez yeniden kullanılabilir. Yüksek fenol giderimi, GO-g-PSSStNa desteği üzerinde adsorpsiyon ile immobilize HPR'nin katalitik aktivitesinin geliştirilmesiyle sonuçlanabilir [76].

Poliakrilamidin redoks sistemi ile sentezine literatürde sıkça rastlanmaktadır. –OH grupları içeren azo başlatıcısı uygun koşullarda seryum tuzları yardımı ile suda çözünebilir polimer olan poliakrilamid sentezlemiştir [77].

Akrilamidin azot atmosferinde sulu nitrik asitte (Ce(IV)-4-4'-azobis(4-siyano pentanol) (ACP) redoks kullanılarak polimerleştirilmesi yapılmıştır [78, 79].

Bir diğer çalışma da Ce(IV)-malonik asit ile başlatılan PAAm ön polimerinin kullanımıyla zincir uzatma ve blok kopolimerizasyonudur [80]. Ayrıca redoks polimerizasyonu ile poli(etilen glikol) bölümleri ile poliakrilamid topaklarının sentezi [81] ve redoks polimerizasyonu ile elde edilen topaklanmış poliakrilamidin: topaklanma üzerine polimer yapısının etkisi [82] çalışmaları yapılmıştır.

Diğer akrilik monomerleri ile kolayca kopolimer yapabilirler. Elde edilen polimerin özellikleri polimerizasyon koşullarına bağlı olarak sert veya kırılğan, yumuşak veya yapışkan olarak değiştirilebilir. Molekül ağırlıklarındaki değişim de polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Düşük molekül ağırlıklı polimerler düşük erime ve çabuk çözünme

gibi özelliklere sahiptir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler çözünmeleri daha zor olup bazısında ise sadece şişme özellikleri gözlemlenmiştir [83].

Şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalarda genellikle horseradish peroksidaz enzimi katalizör olarak kullanılmıştır ve bu şekilde enzimatik oksidatif polimerleşme yapılmıştır. Bu tez çalışmasında manyetik demir oksite APTES ve glutraldehit modifiye edildikten sonra HRP enzimi ile fonksiyonelleştirilerek katalizör malzeme elde edilmiştir. Bu katalizör malzeme ile monomer ve reaksiyon başlatıcı hidrojen peroksit varlığında polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Enzimatik oksidatif polimerizasyon başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Katalizör malzemenin manyetik ayırma ile çok kolay bir şekilde ortamdan ayrılıp yeniden kullanımı deneyler boyunca sağlanmıştır. Bu çalışma ortamda radikalik ürün kalmaması ve insan sağlığına olumsuz etkileri daha az olduğu için çevre dostu bir yöntem olmuştur.

### **1.9. Araştırmanın Amacı ve Önemi**

Katalizör kullanımı malzeme sentezi için önem arz etmekte ancak katalizör kullanımının dezavantajlarından en önemlisi sentez sonrasında katalizörün ortamdan ayrılamamasıdır. Bu bağlamda planlanan çalışmanın amacı sentezlenen çalışma sonrasında katalizörü ortamdan ayırmak ve yeniden kullanımını sağlamaktır ki bu hem teknolojik açıdan hem de ekonomik açıdan önemlidir. Malzeme sentezinde maliyeti düşürmek ve düşük maliyet ile yüksek verimli ürün elde etmek istenilen bir özelliktir.

Bunun yanı sıra üretim sırasında  $H_2O_2$  ve enzim katalizör kullanılacak olması ortamda atık olarak sadece su açığa çıkacağından reaksiyonu çevre dostu hale getirmektedir. Bu bağlamda çevre dostu bir polimerleşme gerçekleştirerek toksik ve kanserojen etkili kimyasal malzemelerin polimer sentezlerinde katalizör olarak kullanımını azaltılmış olacaktır.

## 2. BÖLÜM

### YÖNTEM VE MATERYAL

#### 2.1. Yöntem

Bu çalışmada ilk olarak nanoyapılı manyetik demir oksit sentezi yapıldı. Elde edilen manyetik demir oksit daha sonra sırasıyla aminopropiltrioksolan, gluteraldehit ile modifiye edildi. Daha sonra horseradish peroksidaz (HRP) enzimi ile fonksiyonelleştirildi. Manyetik nanomalzeme destekli enzim katalizör elde edildi.

Katalizörün kullanımı ile vinilik monomer olan akrilamidin polimerleşmesi sağlandı. Polimerleşme koşullarında çözücü ve reaksiyon sıcaklıkları belirlenmesi için çalışmalar yapıldı.

Sentezlenen manyetik demir oksit destekli malzemenin ve sentezlenen polimerlerin yapısı FT-IR, RAMAN, <sup>1</sup>H-NMR, SEM, EDX, XRD analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

#### 2.1.1. Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopartikülünün Sentezi

1 gram demir klorür, 4 gram sodyum asetat, 40 ml etilen glikol teflon kabın %80'lik kısmı dolacak şekilde ayarlanıp kaba alındı ve 15-20 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Sonrasında etüv 180°C sıcaklığa ayarlanarak 6 saatlik etüve kondu.

6 saatin sonunda etüvden alınan teflon kabın içerisindeki malzeme 50 mL'lik cam behere alındı, üzerine etanol eklendi alt kısmına mıknatıs koyarak çöktürme işlemi yapıldı. Bu işlem birkaç kez daha tekrarlanarak safsızlıklardan arındırıldı. Cam beherdeki malzeme 75°C sıcaklıktaki etüvde yaklaşık 6 saat boyunca kurutuldu.

### 2.1.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'e APTES Bağlanması

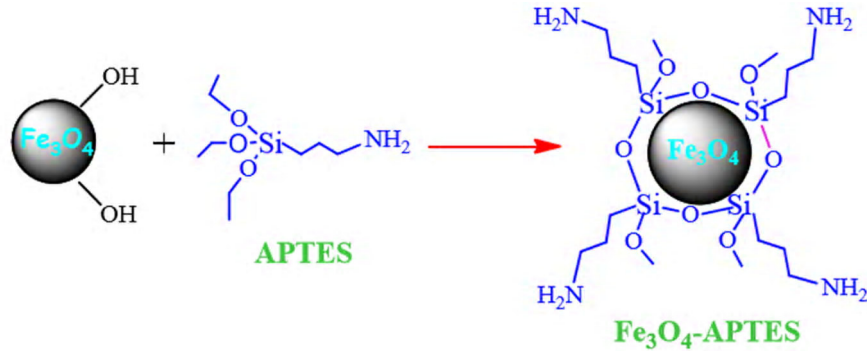
Etüvde kurumaya bırakılan manyetik demir oksit hassas terazi de tartıldı.

250 mL'lik balon içerisine; 100 mL etanol, 100 mL saf su ve 0,50 gram manyetik demir oksit eklendi. İçerisine manyetik balık atıldı ve reaksiyon oda sıcaklığında yaklaşık 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

Karıştırma işlemi 30 dakikayı doldurduktan sonra karışma işlemi devam ederken 4 mL APTES (3-Aminopropiltrioksilan) pipet ile damla damla ve çok yavaş olacak şekilde reaksiyon ortamına eklendi. Karışım manyetik karıştırıcıda 24 saat karışmaya bırakıldı.

İşlem sonunda 50 mL'lik cam behere alınan malzemeye mıknatıslama ile yıkama işlemi yapıldı, işlem 2 kez tekrarlandı. Beherdeki malzeme 75°C'ta ki etüvde yaklaşık 6 saat boyunca kurutuldu.

Böylelikle manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'in yüzeyindeki hidroksil grupları ve APTES arasındaki reaksiyonla APTES ile modifiye edilmiş manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri elde edildi.



Şekil 2.1. APTES modifiye edilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano partiküllerinin hazırlanması

### 2.1.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ APTES'e Gluteraldehit Bağlanması

Kuruyan manyetik demir oksit@APTES etüvden alındıktan sonra beherden kazındı ve tartıldı. pH 7,8 PBS (Phosphate Buffered Saline) tampon hazırlandı.

- PBS tampon hazırlanması; NaH<sub>2</sub>.PO<sub>4</sub>'ten 0,48 gram, Na<sub>2</sub>H.PO<sub>4</sub>-2H<sub>2</sub>O 0,35 gram tartıldı. 250 mL'lik tek boyunlu bir balona alındı ve üzerinde 50 mL deiyonize saf

su eklendi. Ultrasonik banyoda bekletildi. Daha sonra pH metre ile ölçüm yapıldı. pH 7,8 değerini tam olarak ayarlayabilmek için asit ve baz çözeltiler damlatıldı. pH'ı arttırmak için NaOH, azaltmak için HCl çözeltilerinden birer damla damlatıp gözlemleyerek istediğimiz değer elde edildi.

Cam bir kaba alınan 0,45 gram  $Fe_3O_4@APTES$  üzerine 40 mL pH 7,8 PBS tampon eklendi ve ultrasonik banyoda yaklaşık 1 saat bekletildi. Sonrasında manyetik karıştırıcıya alındı, içerisine balık atıldı. 7 mL glutaraldehit (GA) cam behere alınarak pH ölçüm cihazında pH 7 olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra reaksiyon ortamına yavaş yavaş pipet ile 7 mL glutaraldehit damlatıldı ve reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı.

Glutaraldehit kullanımının ana sebebi; serbest enzim molekülleri ile glutaraldehit homo çapraz bağlayıcı reaktifini kullanarak çapraz bağlı enzim agregasyonları oluşturulmasıdır. Glutaraldehit reaktantının her iki ucu reaktif özelliindedir, böylelikle enzim yapısındaki çoğu molekülün bir arada bulunmasıyla çözünür özellikteki yapı çözünmez özellik kazanarak enzim molekülleri öncesinden çok daha güçlü bağlanır.

#### **2.1.4. $Fe_3O_4@APTES@GA$ 'e Enzim Bağlanması**

Karışması sonlanan malzemeye mıknaatıslama yapıldı ve üzerinden sıvısı cam pipet yardımıyla alındı, 2 kere saf su ile yıkama ve mıknaatıslama işlemi yapıldı. 50 mL pH 7 olan PBS tampon yukarıda açıklanan şekilde hazırlandı. Hazırlanan tampon üzerine 25 mg HRP enzimi eklendi. Ultrasonik banyoda oda sıcaklığında ortalama 30 dakika bekletildi. Kapaklı bir cam şişeye alınan tampon çözelti üzerine mıknaatıslama yapıp sıvısı alınan 0,40 gram  $Fe_3O_4@APTES@glutaraldehit$  eklendi. Memmert Çalkalama cihazına kapağı kapalı şekilde kondu ve 48 saat karışmaya bırakıldı. Bu sayede manyetik demir oksit modifiye edilmiş nanokatalizör hale getirilmiştir.

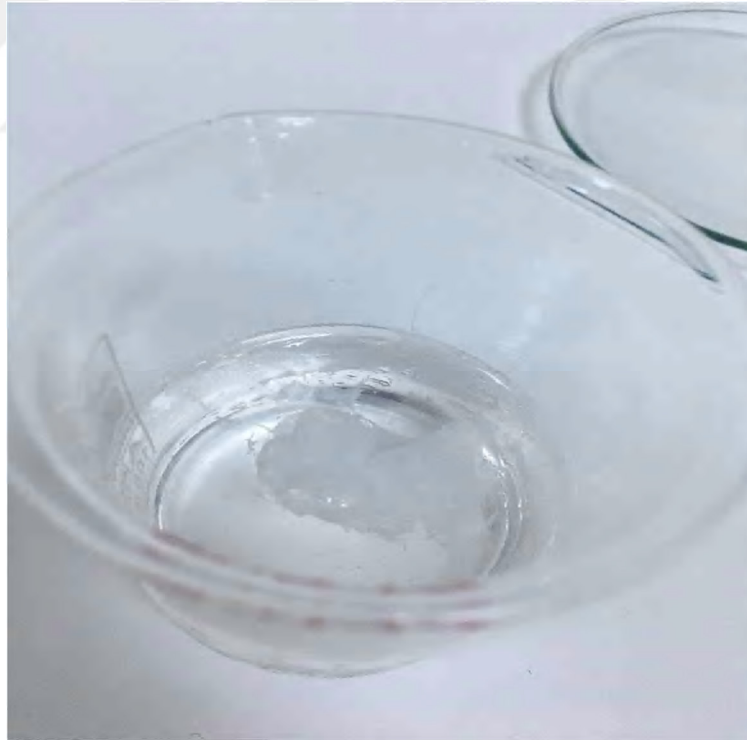
#### **2.1.5. Modifiye Edilmiş $Fe_3O_4$ Katalizörü ile AAm'in Serbest Radikalik Polimerizasyonu**

Çalkalama cihazından alınan malzemeye 2-3 kere mıknaatıslama ve saf su ile yıkama yapıldı. Kapaklı cam tüpe alınan 0,40 gram manyetik demir oksit nanokatalizör üzerine;

2 gram akrilamid, 10 ml saf su eklendi. Oksitleyici olarak 50  $\mu$ L %99,8 saflıkta  $H_2O_2$  ortama 10 dakikada bir toplam 5 kez mikropipet ile damla damla reaksiyona ilave edildi. Reaksiyon karışmak üzere ZHICHENG ZWY-100D orbital çalkalamalı inkübatörde 37,5°C sıcaklıkta 200 rpm de 24 saat karışmaya bırakıldı.

#### 2.1.6. Manyetik Nanokatalizöre Enzim Bağlanarak Polimer Eldesi

İşlem öncesi 50 mL metanol cam behere alınarak buzdolabında soğutuldu. Çalkalama işlemi sonlanan malzemenin altına bir mıknatıs kondu yaklaşık yarım saat beklendi. Tam olarak çökme gözlendikten sonra mıknatısı enzim destekli katalizörden ayırmadan içerisinde metanol olan behere sentezlenen madde boşaltıldı. Bu işlem sonrası metanol içerisinde polimerimsi yapı oluşumu gözlendi. Cam tüpte kalan manyetik nanokatalizör sonrasında yeniden kullanılmak üzere kaldırıldı.



Şekil 2.2. Metanol içerisinde oluşumu gözlenen polimer

Malzeme beherden 50 mL'lik balona alındı ve reaksiyondan çözücüü uzaklaştırmak için 60°C sıcaklıkta yaklaşık 100 dakika ve 75 rpm de evapore işlemi yapıldı.



Şekil 2.3. Evaporatörde çözücü buharlaşma işlemi

Çözücü uzaklaştırma işlemi sonrası evaporatörde 100 dakika tutulan madde yeniden soğutulmuş 50 mL metanol içerisinde alındı ve jelimsi, sakızımsı yapıda polimer oluşumu gözlemlendi.



Şekil 2.4. Manyetik katalizör destekli polimer

Deneysel yöntemlerin her aşamasında analiz yapabilmek için sentezlenen üründen bir miktar karakterizasyon işlemi için kullanıldı. Oluşan polimerimsi yapı saat camı üzerine alınarak kurumaya bırakıldı.



## 2.2. Materyal

### 2.2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Değişik ebatlarda beherler, 50 mL'lik balon, santrifüj tüpleri, otomatik mikro pipet ve pipet uçları, cam pipet ve puar, polietilen ve cam olmak üzere pastör pipetleri, erlan mayer, huni, şırınga, tartım kağıtları, parafilm (ISOLAB), Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, Spatül, kısıkaçlar, Sıcaklık değerlerini teyit etmek için termometre, Tartım için Heidolph marka hassas teraziler, Karıştırma, çalkalama işlemleri için Vortex ve Ultrasonik banyolar kullanılmıştır.

### 2.2.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmam sırasında kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta bulunmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler, Sigma ve Merck firmasından temin edildi. Manyetik demir oksit nanoparçacıkların sentezinde; demir (II) klorür tetrahidrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, %99), demir (III) klorür heksahidrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, %97) kullanılmıştır.

**Akrilamid (AAM):** Merck kimya firmasından temin edildi. Poliakrilamid sentezinde monomer olarak kullanıldı.

**Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):** Merck firmasından %35, d: 1,13 g/mL temin edildi. EOP reaksiyonunda oksitleyici olarak kullanıldı.

**Horseradish peroksidaz (HRP):** Merck kimya firmasından temin edildi. Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanıldı.

**Metanol:** Merck kimya firmasından temin edildi. Blok kopolimeri ve homopolimeri çöktürmek için kullanıldı.

DMF, DMSO, THF, metanol, aseton, toluen, su ve kloroform sentezlenen polimerin çözünürlük testinde kullanıldı.

### 2.2.3. Kullanılan Cihazlar

Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

<b>CİHAZ</b>	<b>MARKA</b>	<b>MODEL</b>
Mekanik Karıştırıcı	Heidolph	RZR 2021
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph	MR Hei-Standard
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph	MR Hei-Tec
Hassas Terazî	Presica	ES 225SM-DR
Ultrasonik Banyo	ISOLAB	621.01.001
Ultrasonik Banyo	Alex Machine	LB.ALX.AXUL4LAB
Zeta Sizer Nano	Malvern	Nano-ZS90
pH metre	inoLAB	pH 7110
Vorteks	Heidolph	Reax top
Ultrasonik Mikro Santrifüj	Hettich Zentrifugen	Universal 320 R
Ultrasonik Santrifüj	Hettich Zentrifugen	Rotofix 32 A
Çalkalamalı Su Banyosu	Memmert	WNB45
Çalkalamalı İnkübatör	Heidolph	Unimax 1010
Orbital Çalkalamalı İnkübatör	ZHICHENG	ZWY-100D
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	Hei-VAP Advantage
Etüv	Memmert	UN 55

Deneyler sırasında kullanılan cihazlar Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi'nde (ERNAM) bulunmaktadır.

SEM ve EDX görüntüleri Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi'nde (ERNAM) bulunan CARL ZEISS marka EVO LS10 model cihazda alınmıştır.

Raman analizleri Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi'nde bulunan WITec marka alpha 300 M+ model cihaz kullanılarak elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (TAUM) bulunan Bruker 400 MHz cihazı kullanılarak yaptırıldı. Çözücü olarak saf su, standart olarak toluen kullanıldı.

XRD analizi Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (TAUM) bulunan Bruker marka AXS D8 Advance model cihaz kullanılarak elde edildi.

FT-IR Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (TAUM) bulunan PELKIN ELMER marka Spotlight 400 model cihaz kullanılarak elde edildi.



### 3. BÖLÜM

#### BULGULAR ve TARTIŞMA

##### 3.1. Manyetik Katalizör Destekli Enzim Polimerin Verimi

Sentezlenen katalizör malzeme çalışmalar boyunca 16 kez tekrar kullanılmıştır. Elde edilen verimlerin ortalaması alındığında çalışmadan elde edilen verim %70 olarak bulunmuştur. Katalizör kullanılmadan yapılan polimerleşme çalışmalarında ürün elde edilmemiştir.

İncelenen tüm karakterizasyonlarda birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum katalizör ve polimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve katalizörün tekrar kullanımında azalmayan verimliliğini bize kanıtlar nitelikte olmuştur.

Tablo 3.1. Yüzelik Verim Tablosu

Monomer	Manyetik Katalizör	Çözücü	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t (saat)	Ürünün Rengi	Yüzelik Verim
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	59
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	69
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	56
2 gram	---	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	---	0
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	65
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	97
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	57
2 gram	---	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	---	0
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	66
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	72
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	78
2 gram	---	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	---	0
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	64
2 gram	---	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	---	0
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	78
2 gram	0,40 gram	H <sub>2</sub> O	50 µL	24	Beyaz	80

### 3.2. Çözünürlük Özellikleri

Polimer DMF, DMSO, metanol, aseton, kloroform, THF, toluen de çözünmemekte suda çözünmektedir. Monomer ise DMF, DMSO, metanol, kloroform, toluen ve THF'de tamamen çözünmekte; suda kısmen çözünmektedir.

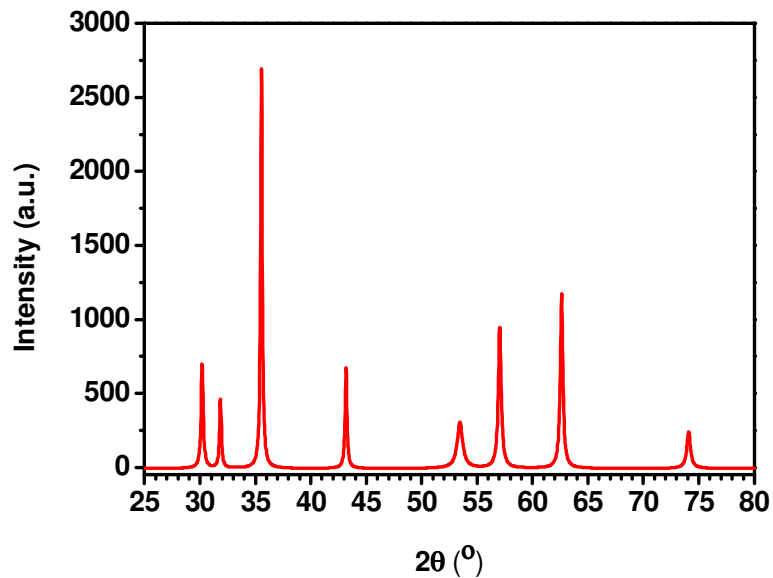
Tablo 3.2. Monomer ve polimerin çözünürlük özellikleri

Çözücü	DMF	DMSO	Aseton	Metanol	Kloroform	THF	Toluen	Saf su
<b>Monomer</b>	++	++	++	++	++	++	++	++
<b>Polimer</b>	--	--	--	--	--	--	--	++

(++: çözünür, --: çözünmez)

### 3.3. Demir Oksitin XRD Spektrumu

Başlangıç maddesi olan manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )'ün yapısını aydınlatmak için XRD tekniği kullanılmıştır. Yaygın olarak manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ve goethit ( $\text{FeO (OH)}$ ) olmak üzere dört tür demir oksit oluşur. Bunların arasında sadece manyetit ve maghemit manyetik özellikler gösterir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2 $\theta$  = 30,1, 31,8, 35,5, 43,1, 53,4, 57,0, 62,6 ve 74,0 kırınım açılarında spesifik pikler göstermiştir (JCPDS card no: 01-088-0315).



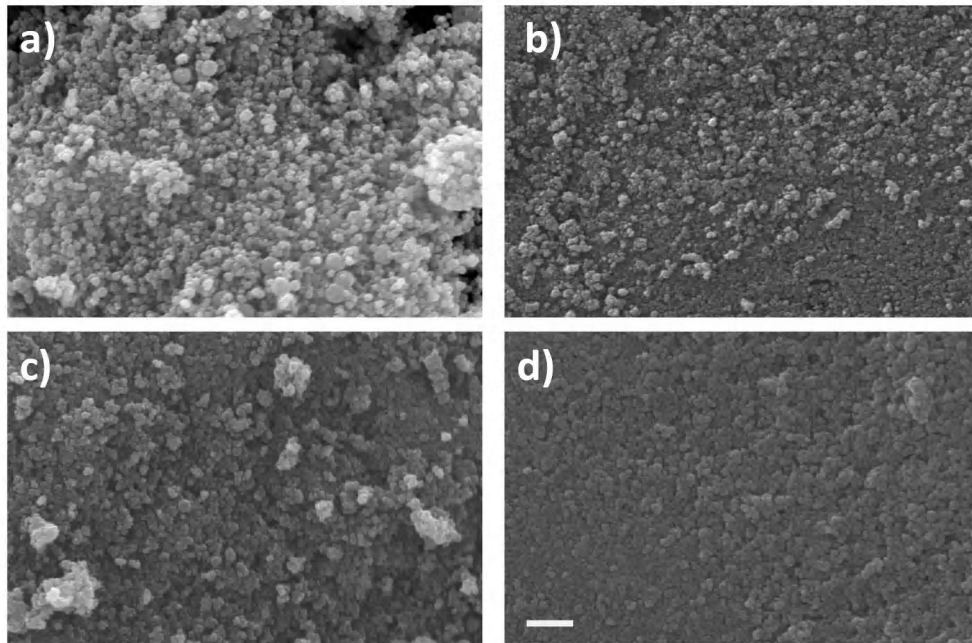
Şekil 3.1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  XRD Spektrumu

### 3.4. Yüzeyin Karakterizasyonu

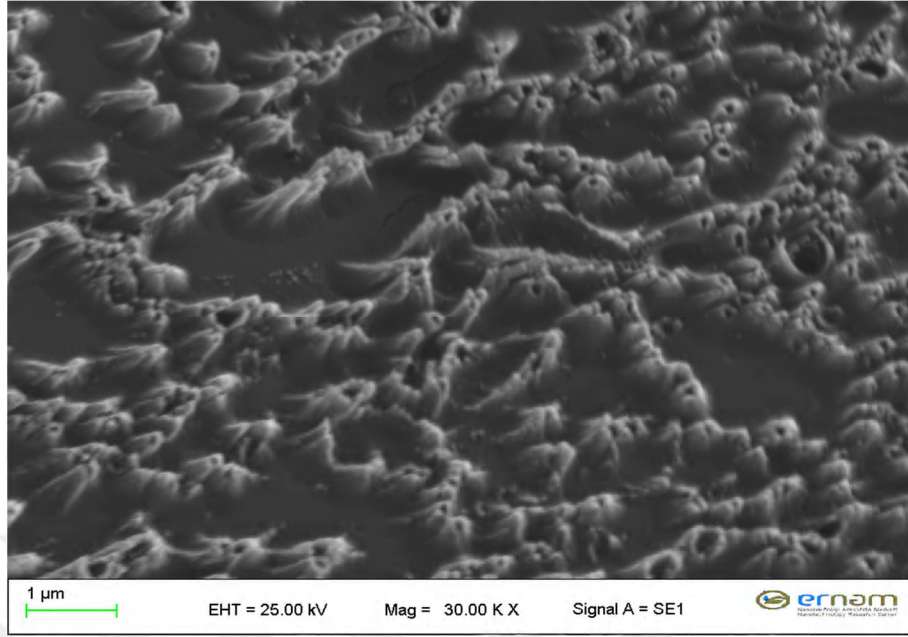
Hazırlanan yüzeyin karakterizasyonu için SEM, EDX, FTIR,  $^1\text{H-NMR}$  ve RAMAN cihazları kullanılmıştır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen görüntüler literatürler ile karşılaştırılmış ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (MNP) yüzeyindeki değişimler açıklanmıştır.

#### 3.4.1. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin SEM ve EDX Analizi

Şekil 3.2-a-d ve Şekil 3.3'de sırası ile MNP, MNP-APTES, MNP-APTES-GA, katalizör ve polimer yapılarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca EDX sonuçları 3.4.a-e'de verilmiştir. Yüzey morfolojisini incelemek için yapılan SEM analizi sonucunda manyetik nanopartikül yapısı APTES ve GA bileşikleriyle fonksiyonlandırıldıktan sonra yüzeyin görüntülerinde bazı değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.2.a-b-c-d). MNP maddesinin fonksiyonlandırıldıktan sonra daha büyük parçacıklara dönüştüğü ve kümelenmiş dairesel grupların olduğu görülmüştür. Chen ve arkadaşları [84] yaptıkları çalışmada MNP molekülünü schiff bazı molekülü ile kaplayarak SEM ile karakterize etmişler ve modifikasyondan sonra yapının daha büyük gruplar halinde kümeleştiğini ve morfolojinin çok değiştiğini belirtmişlerdir. Bu sonucun iyi bir yüzey kaplamasını gösterdiğini ifade etmişlerdir.

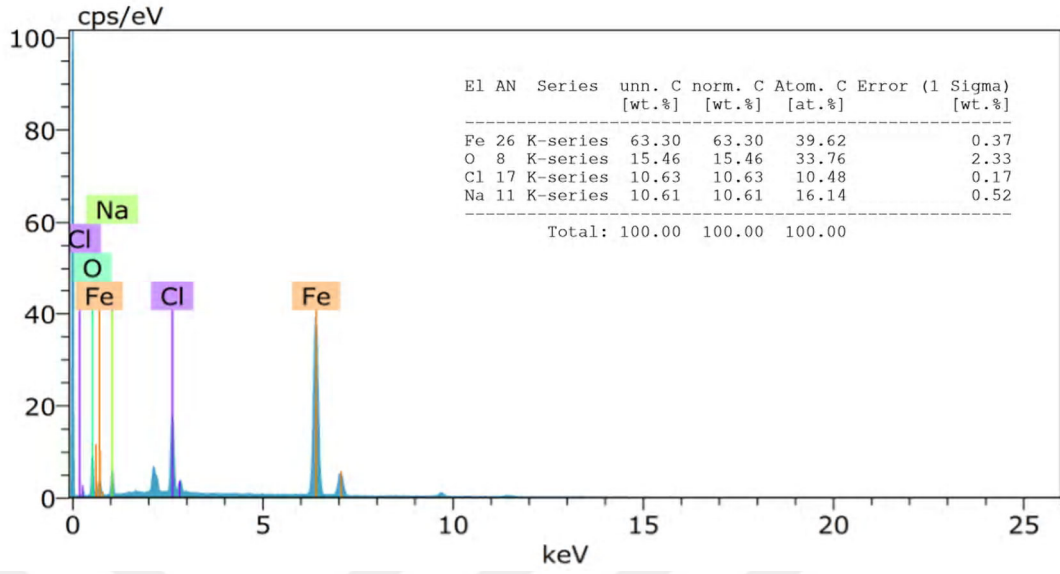


Şekil 3.2. a) MNP b) MNP-APTES c) MNP-APTES-GA d) Katalizöre ait SEM görüntüleri

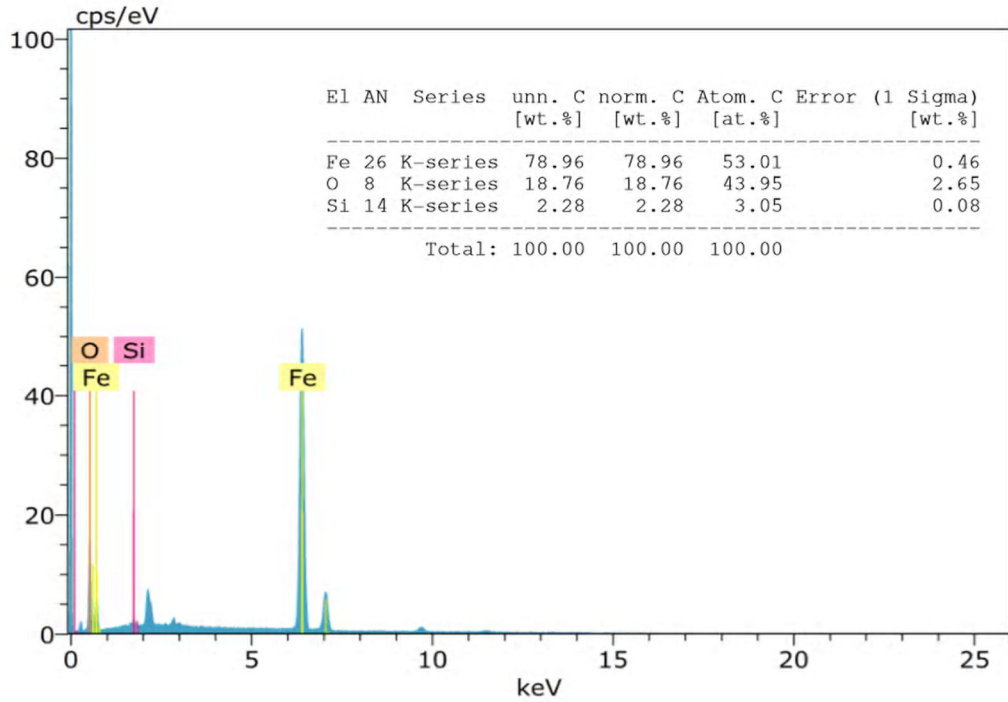


Şekil 3.3. Polimere ait SEM görüntüsü

EDX analizinde MNP molekülüne bakıldığında yapıda sadece demir ve oksijen elementlerinin bulunduğu, görülmektedir. Modifikasyon ile APTES'ten gelen silisyum elementi, glutraldehitten gelen karbon elementleri görülmektedir. Şekil 3.4.d'de HRP'nin yapısından gelen Fe elementi ile Fe oranının arttığı görülmektedir. Bu sonuç modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer bir çalışma olan Choghamarani ve arkadaşları [85] yaptığı çalışmada MNP schiff bazı ile modifiye edilmiş ve ürün EDX ile analiz edilmiştir. Şekil 3.4.e'de ise polimer yapısında akrilamidten gelen azot elementinin bulunduğu görülmektedir. Yapıda sadece karbon, oksijen ve azot elementlerinin varlığı polimerin yüksek saflıkta katalizörden bağımsız olarak sentezlendiğinin göstergesidir.

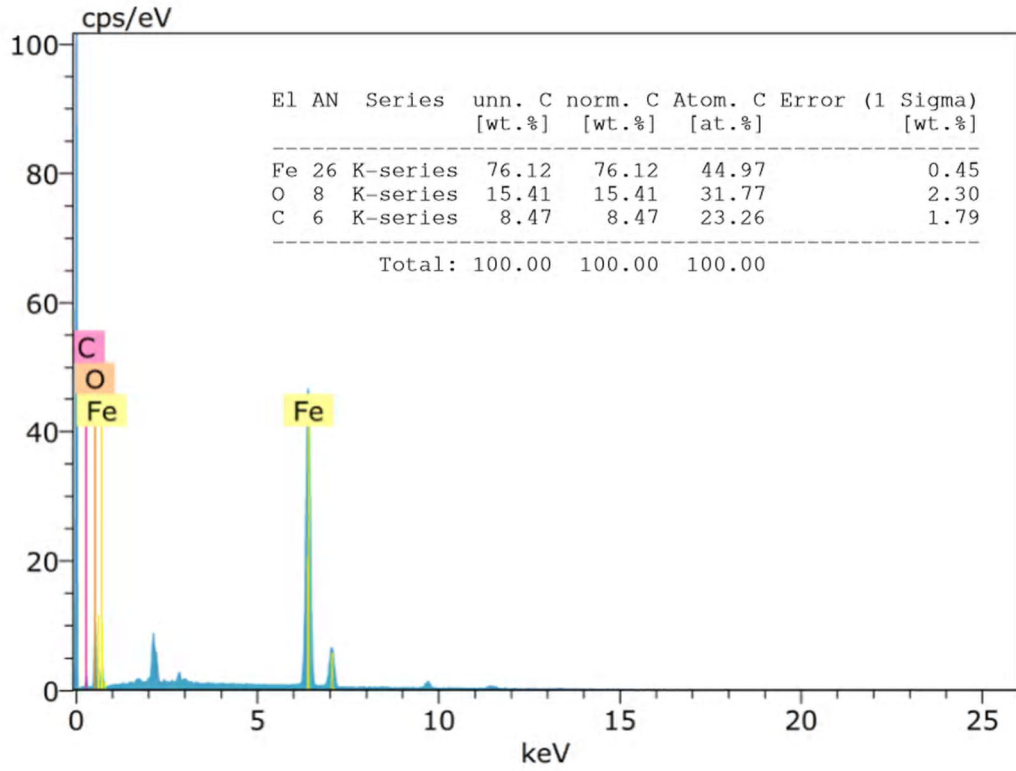


Şekil 3.4.(a).MNP ye ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları

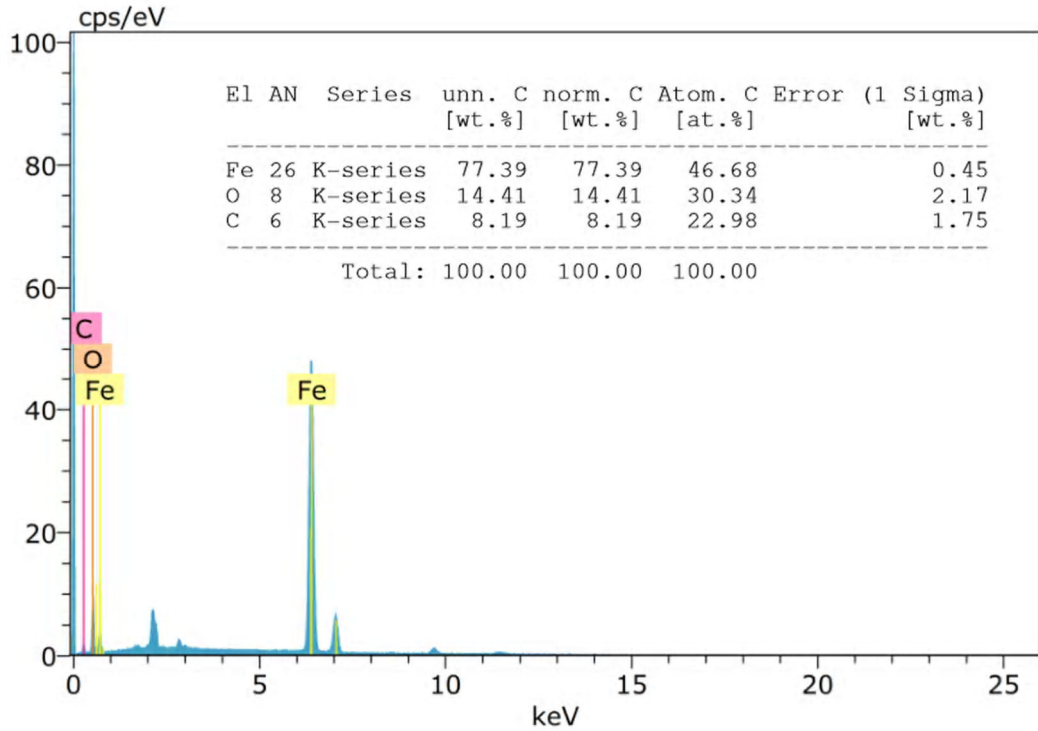


Şekil 3.4.(b).MNP-APTES e ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları

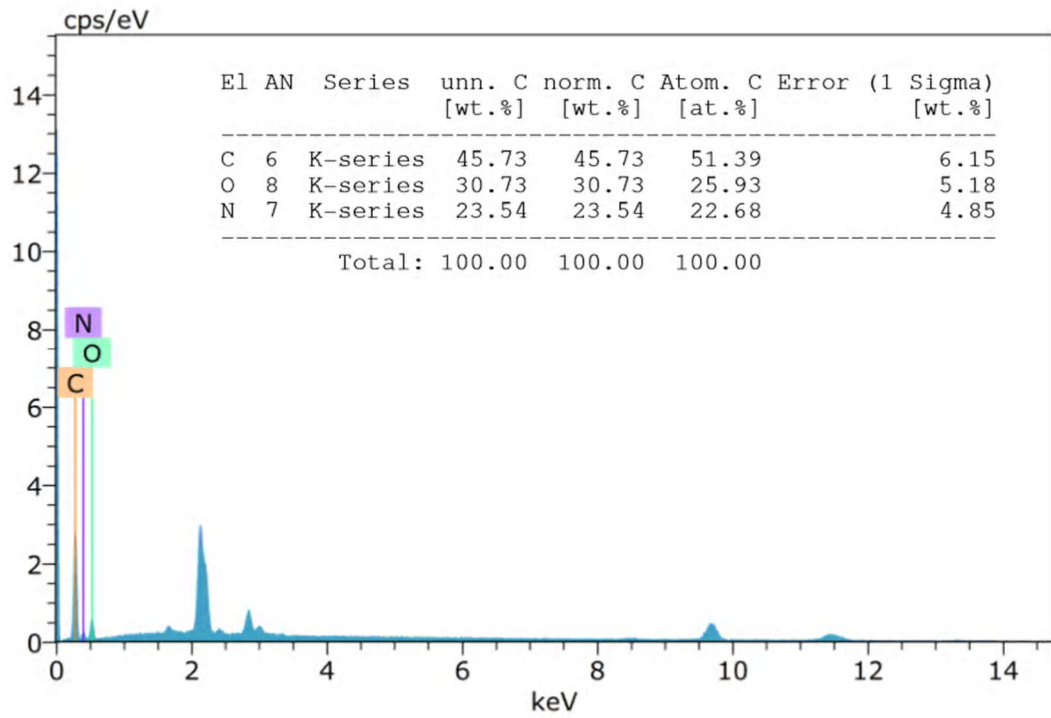




Şekil 3.4.(c).MNP-APTES-GA e ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları

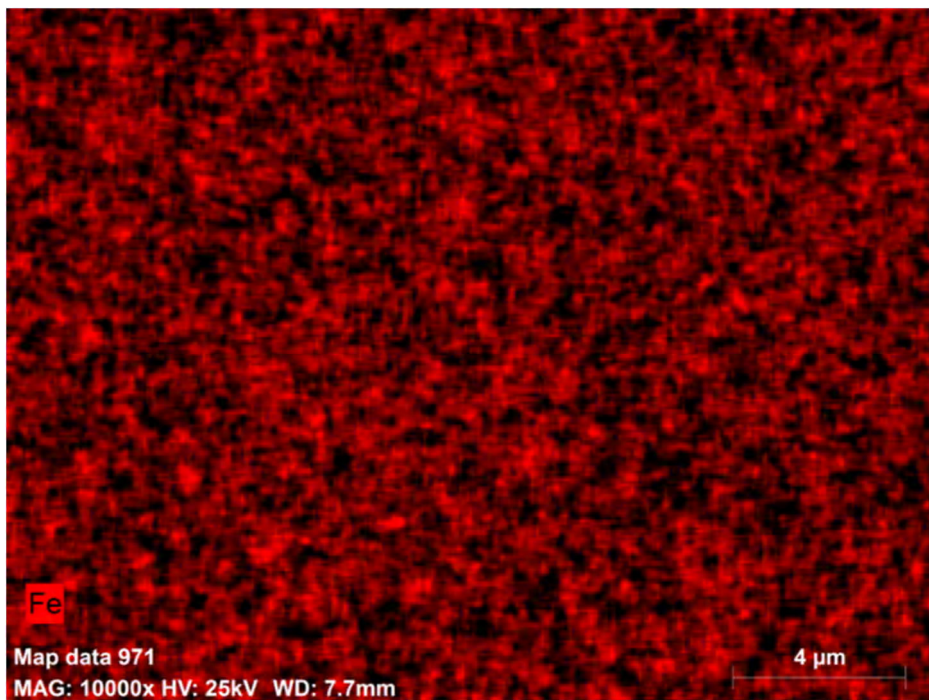


Şekil 3.4.(d).Katalizöre ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları



Şekil 3.4.(e). Polimere ait EDX diyagramı ve ölçüm yapılan alanda bulunan element oranları

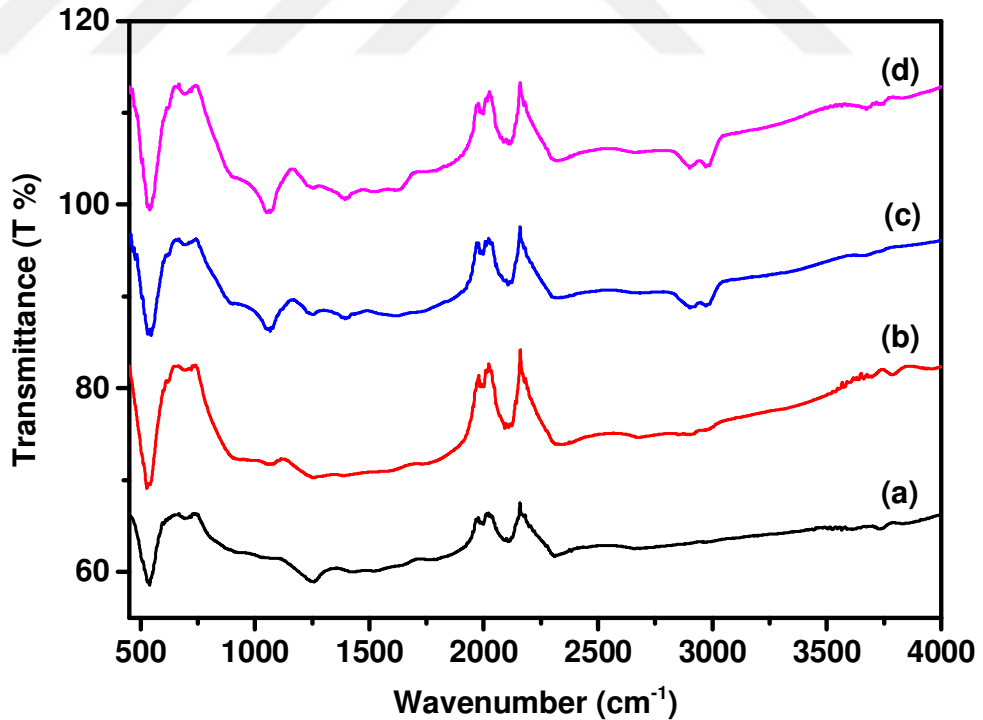
Aşağıda katalizör içinde bulunan manyetik demirin dağılımı kırmızı ile gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Katalizöre ait EDX mapping görüntüsü

### 3.4.2. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin FT-IR Spektrumu

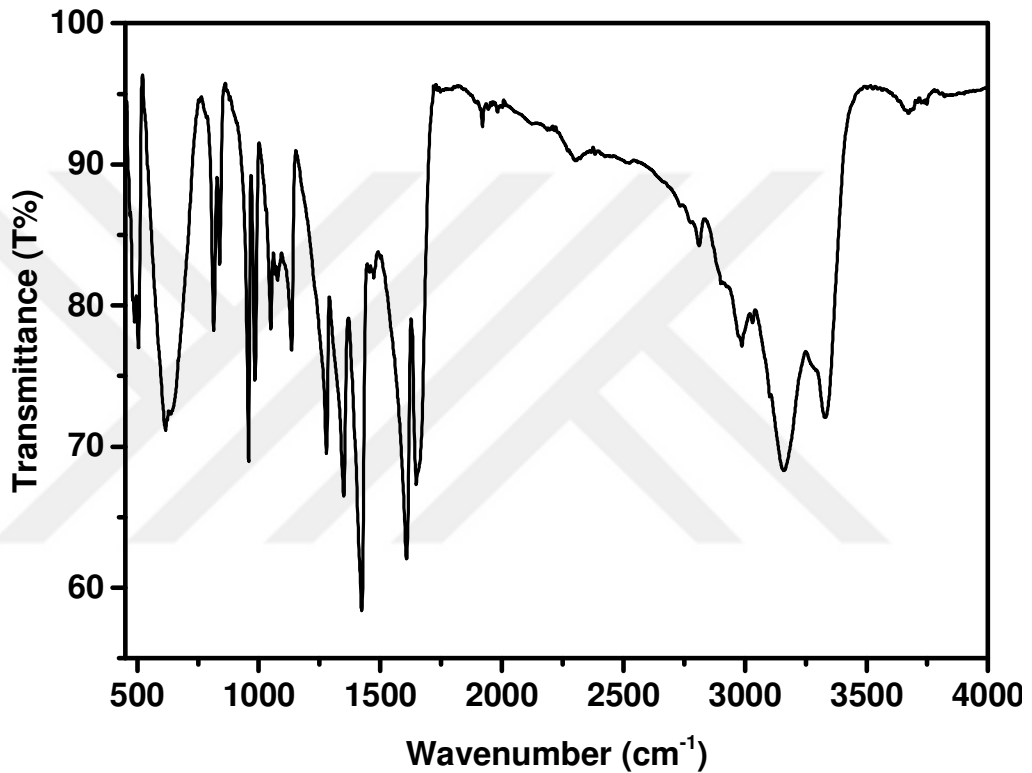
Şekil 3.6.'da katalizöre ait FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumda; (a)  $3744\text{ cm}^{-1}$  O–H gerilme bandından kaynaklanmaktadır.  $1258,6\text{ cm}^{-1}$  yüzeye adsorplanan su moleküllerinin bozulma bandından,  $539,11\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki karakteristik bant Fe–O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. (b) APTES bazik ortamda su fazında Si–O–CH<sub>3</sub> bağları –OH gruplarına dönüşür. Sonrasında manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün yüzeyindeki serbest –OH gruplarıyla silanol grupları arasında kondenzasyon gerçekleşir ve Fe–O–Si bağları elde edilmiş olur.  $2329,8\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik, aminopropil grubu üzerindeki gerilme titreşiminin varlığı ile sağlanır.  $1257,5\text{ cm}^{-1}$ 'de, SiO–H ve Si–O–Si gruplarının varlığına karşılık gelmektedir.  $527,12\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik Fe–O–Si bağlarının güçlü emilimini göstermektedir. (c)  $2901,1\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>– gruplarına ait simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. (d)  $2982,8\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik –CH<sub>2</sub> gruplarının gerilme bantlarını temsil etmektedir.  $1387,7\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik –CONH– bağlarından gelmektedir [86].



Şekil 3.6. Katalizörün FT-IR Spektrumu

a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – APTES c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – APTES – GA d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – APTES – GA – HRP

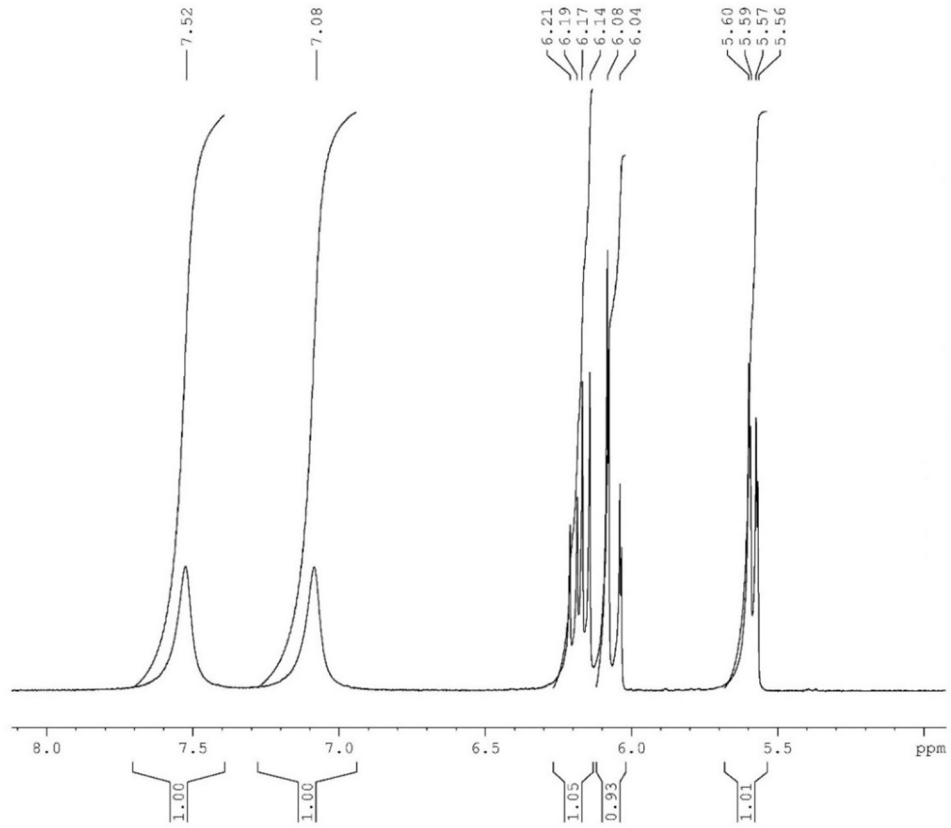
Polimerin FT-IR spektrumunda poliakrilamid  $3325\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{NH}_2$  gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesi gözlenmiştir.  $3160\text{ cm}^{-1}$  arası bandın O–H veya N–H gruplarına ait simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir [87].  $2976\text{ cm}^{-1}$ deki pik C–H gerilme titreşimine aittir.  $1608\text{-}1647\text{ cm}^{-1}$ deki bant ise karboksil ve amid grubundaki ( $\text{CONH}_2$ ) gerilimine ait titreşim frekanslarıdır.  $1349\text{-}1423\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar  $\text{CH}_2$  gerilim frekansına,  $958\text{-}1278\text{ cm}^{-1}$ deki bantlar C–N gerilimine ait piklerdir [88].



Şekil 3.7. Polimerin FT-IR Spektrumu

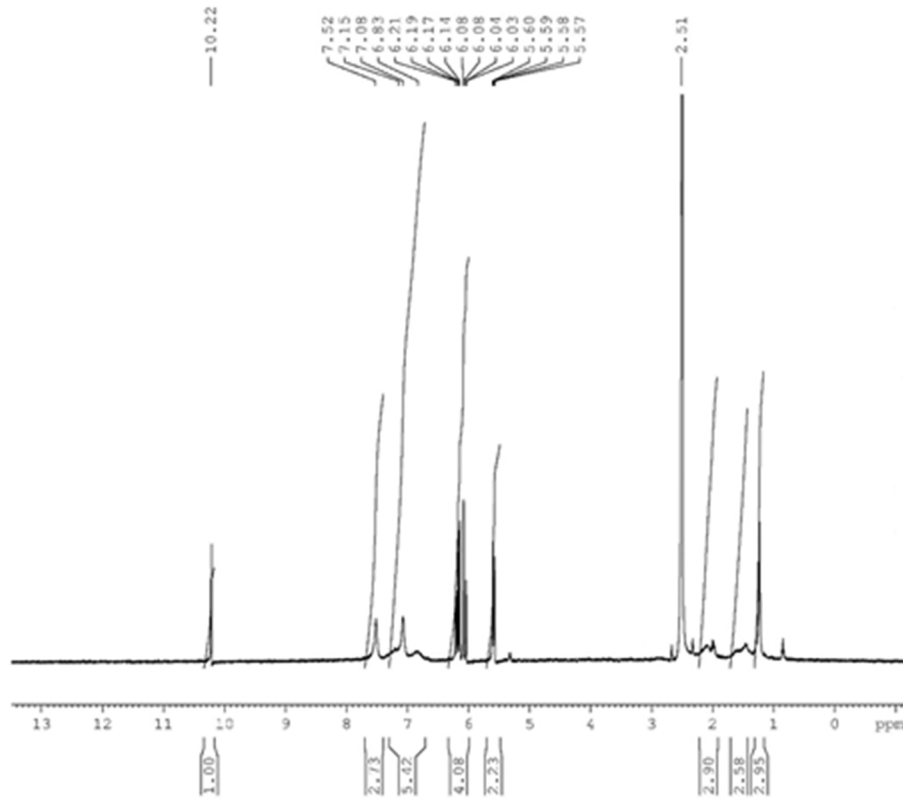
### 3.4.3. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Akrilamidten gelen belirgin  $-\text{NH}_2$  protonları  $7,08\text{-}7,52\text{ ppm}$ 'de çıkmıştır.  $5,56\text{-}6,21\text{ ppm}$  aralığındaki sinyaller ise  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  protonlarından gelmektedir.



Şekil 3.8. Akrilamid'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 3.9'da <sup>1</sup>H-NMR spektrumu protonların tipleri ve numaraları uygun gelen şiddetlere dair rezonans sinyalleri kaydedilmiştir. Bu durumda, 10,22 ppm'deki pikin OH grubundaki hidrojen kaynaklandığı düşünülmektedir. 7,08-7,52 ppm aralığındaki sinyaller AAm ve CONH<sub>2</sub> protonlarından kaynaklanmaktadır. 5,57-6,83 ppm aralığındaki sinyaller ise CH<sub>2</sub> ve CH protonlarından gelmektedir. Benzer sonuçlar, poliakrilamid-g-poli (vinil alkol) kopolimeri için de görülmüştür [89]. 2,51 ppm'de görülen pikler DMSO çözücüsüne aittir.

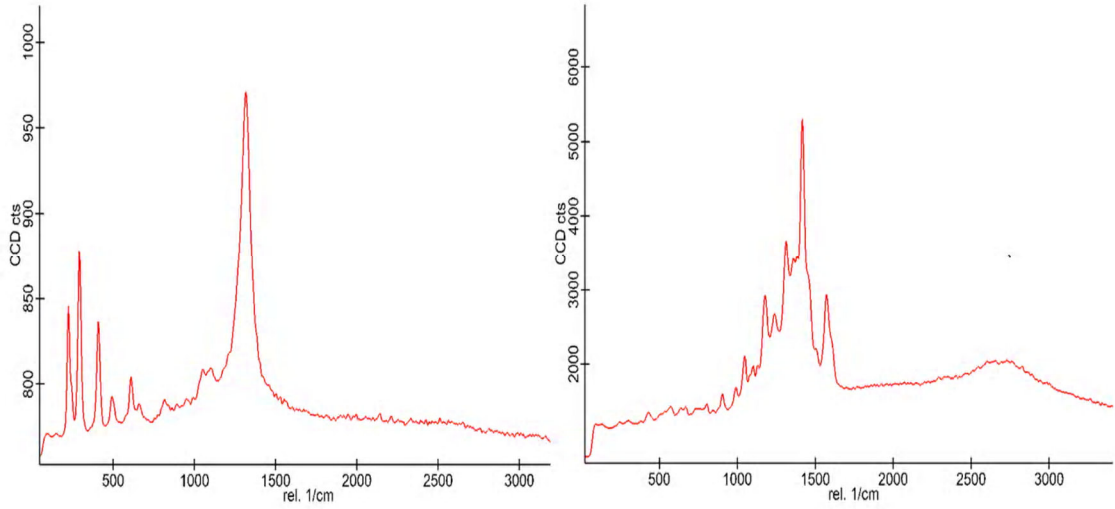


Şekil 3.9. Polimerin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

#### 3.4.4. Manyetik Nanokatalizör Destekli Enzim Polimerin RAMAN Spektrumu

Katalizöre ait  $224,95\text{ cm}^{-1}$ ,  $292,86\text{ cm}^{-1}$ ,  $409,43\text{ cm}^{-1}$ ,  $494,65\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler manyetik demir oksitten kaynaklanmaktadır [90].  $1054,25\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin APTES'ten geldiği düşünülmektedir.  $609,90\text{ cm}^{-1}$  ve  $1316,39\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler Fe–O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler HRP'nin görünür raman pikine atanabilir [91].

PAA'nın raman spektrumunda,  $1047,96\text{ cm}^{-1}$ 'deki C–C zinciri gerilme titreşiminden,  $1179,30\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik polimer zincirindeki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1240,13\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C–H bandından,  $1417,71\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik yapıdaki C–N gerilmesinden kaynaklanmaktadır.  $1572,38\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin  $\text{NH}_2$  bükülme (amid II) bandından geldiği düşünülmektedir [92].



Şekil 3.10. (a) Manyetik Nanokatalizörün Raman Spektrumu, (b) Polimerin Raman Spektrumu

### 3.5. Polimerin Molekül Ağırlığının Belirlenmesi

100 mg tartılan ürün 50 mL saf su içerisinde çözüldü. Molekül ağırlığı hesaplanması için 4 örnek alındı. 4 adet santrifüj tüpüne sırasıyla 5, 10, 15, 20 mL ana solüsyon pipet yardımıyla eklendi ve tüpler 15 mL olacak şekilde saf su ile tamamlandı. Ultrasonik banyoda bir süre tutulduktan sonra Zeta Sizer Nano cihazında  $M_w$  ölçümü yapıldı. Polimerin ağırlıkça molekül ağırlığı ( $M_w$ ): 14500 g/mol olarak bulunmuştur.

## 4. BÖLÜM

### SONUÇ ve ÖNERİLER

#### 4.1. Sonuçlar

- Manyetik katalizör destekli enzim polimerinin enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyon şartları incelendi.
- Bu çalışmada in-vitro (hücre dışı) polimer sentezi gerçekleştirilmiştir.
- Metanol çözücüsü içerisinde en yüksek verimde optimum şartları elde edilmiştir.
- Elde edilen polimerin karakterizasyonu SEM, EDX, FT-IR, RAMAN, XRD, <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.
- Optimum şartlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksitleyicisi kullanarak %70 verimle elde edilen ürünün Mw: 14500 g/mol olarak bulunmuştur.
- Çalışmada amino grubu fonksiyonlu manyetik nanopartikül sentezlenerek HRP enzimi ile modifiye edilmiştir. Elde edilen enzim fonksiyonlu manyetik nanopartiküller akrilamidin enzimatik oksidatif polimerizasyonunda kullanılmıştır.
- Katalizör kullanımı malzeme sentezi için önem arz etmektedir. Bu çalışmada katalizörün ortamdan ayrılıp tekrar kullanılabilirliği gösterilmiştir. Bu sayede sentezlenen malzemenin maliyetinde azalma olmuştur.

#### 4.2. Öneriler

- Bu çalışma ve literatürdeki diğer benzer çalışmalar sayesinde enzimatik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle hidrojen peroksit kullanımı ile reaksiyon sırasında ortamda atık olarak yalnızca su çıkması bize reaksiyonun çevre dostu olduğunu gösterdi. Amacımız doğrultusunda çevre dostu bir polimerleşme gerçekleştirdik. Böylece toksik ve kanserojen etkiye sahip kimyasal malzemelerin polimerlerin



sentezindeki kullanımı azalmış olacaktır. Bu sebeplerden dolayı bu deneylerin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.



## KAYNAKLAR

1. Kobayashi, S., Makino, A., 2009. Enzymatic polymer synthesis: an opportunity for green polymer chemistry. **Chemical Reviews**, **109**(11), 5288–5353.
2. Ikeda, R., Uyama, H., Kobayashi, S., 1996. Novel synthetic pathway to a poly(phenyleneoxide), laccase catalyzed oxidative polymerization of syringic acid. **Macromolecules**, **29**(8), 3053-3054.
3. Kadokawa, J., Kobayash, S., 2010. Polymer synthesis by enzymatic catalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, **14**(2), 145–153.
4. Uyama, H., Kobayashi, S., 2002. Enzyme-catalyzed polymerization to functional polymers. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 19–20, 117–127.
5. Matsumura, S., 2002. Enzyme-catalyzed synthesis and chemical recycling of polyesters. **Macromolecular Bioscience**, **2**(3), 105-126.
6. Kadokawa, J., Kobayashi, S., 2010. Polymer synthesis by enzymatic catalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, **14**(2), 145–153.
7. Kobayashi, S., Shoda, S., Uyama, H., 1995. Enzymatic polymerization and oligomerization. **Advances in Polymer Science**, **121**, 1-30.
8. Kobayashi, S., Uyama, H., Tonami, H., Oguchi, T., Higashimura, H., Ikeda, R., Kubota, M., 2001. Regio- and chemo-selective polimerizasyon of phenols catalyzed by oxidoreductase enzyme and its model complexes. **Macromolecular Symposia**, **175**(1), 1–10.
9. Akkara, J.A., Ayyagari, M.S.R., Bruno, F.F., 1999. Enzymatic synthesis and modification of polymers in nonaqueous solvents. **Trends in Biotechnology**, **17**(2), 67-73.
10. Reihmann, M.H., Ritter, H., 2000. Enzymatically catalyzed synthesis of photocrosslinkable oligophenols. **Macromolecular Chemistry and Physics**, **201**(14), 1593–1597.
11. Oguchi, T., Tawaki, S.İ., Uyama, H., Kobayashi, S., 1999. Soluble polyphenol macromol. **Rapid Communications**, **20**(7), 401–403.
12. Saçak, M., 2004. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara.

13. Kaşgöz, H., 1999. Modifiye poliakrilamidler ve uygulamaları. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 1-2.
14. Entry, J.A., Sojha, R.E., Verwey, S.A., Ross, C.W., 2001. Polyacrylamide removes microorganisms and nutrients from surface water. Northwest Irrigation & Soils Research Lab, Kimberly, ID.
15. Worsfold, P.J., 1995. Classifications and chemical characteristics of immobilized enzymes. **Pure & Applied Chemistry**, **67**(4), 597-600.
16. Telefoncu, A., 1997. Enzimoloji, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir, 1-305.
17. Vandamme, E.J., 1983. Peptide antibiotic production through immobilized biocatalyst technology. **Enzyme and Microbial Technology**, **5**(6), 403–415.
18. Cristallini, C.L.L., Cascone, M.G., Polacco, G., Lupinacci, D., Barbani, N., 1997. Enzymebased bioartificial polymeric materials: the  $\alpha$ -amylase–poly(vinyl alcohol) system. **Polymer International**, **44**(4), 510–516.
19. Cao, L., 2006. Covalent enzyme immobilization. Carrier-Bound Immobilized Enzymes, 169-316.
20. Sarıbuğa, S., 2014. Manyetik nanopartiküllerin analitik incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
21. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., Turek, T., 2009. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
22. Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, **Chemosphere**, **48**(10), 1047- 1060.
23. Şişman, F.Y., 2007. Süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında çözünebilen katalizör sentezi ve kimyasal tepkimelere uygulanması. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
24. Dufaud, V., Davis, M.E., 2003. Design of heterogeneous catalysts via multiple active site positioning in organic-inorganic hybrid materials. **Journal American Chemical Society**, **125**(31), 9403- 9413.

25. Haruta, M., Ishida, T., Kuroda, K., Kinoshita, N., Minagawa, W., 2008. Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Colloid and Interface Science**, **323**(1), 105- 111.
26. Çetinkaya, B., 2002. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 88- 89.
27. Balıkçı, F., 2007. Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
28. Thomas, J.M., Thomas, W.J., 1997. Principles and practice of heterogeneous catalysis. VCH, Weinheim, Germany.
29. Wang, L. Z., Liu, Y., Zhang Z., 2000. Handbook of nanophase and nanostructured materials. Volume I, Kluwer Academic Plenum Publishers, New York.
30. Köhler, K., 2006. Preparation of supported catalysts. Lecture Series Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research, Fritz Haber Institute, TU Berlin & HU Berlin.
31. Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M., 1998. Catalytic abatement of water pollutants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **36**(10), 4374-4380.
32. Tauster, S.J., Fung, S.C., Garten, R.L., 1978. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO<sub>2</sub>. **Journal of American Chemical Society**, **100**(1), 170- 175.
33. Fu, Q., Wagner, T., 2007. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. **Surface Science Reports**, **62**(11), 431- 498.
34. Komathi, S., Manesh, M.K., Gopalan, A.I., Lee, K.P., 2010. Silver nanoparticles distributed into polyaniline bridged silica network: a functional nanocatalyst having synergistic influence for catalysis. **Catalysis Communications**, **11**(10), 913- 918.
35. Kuroda, K., Ishida, T., Haruta, M., 2009. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA. **Journal of Molecular Catalysis**, **298**(1-2), 7- 11.

36. Ishida, T., Okamoto, S., Makiyama, R., Haruta, M., 2009. Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ionexchange resins. **Applied Catalysis**, **353**(2), 243- 248.
37. Yu, L., Chen, D., Li, J., Wang, P. G., 1997. Preparation, characterization, and synthetic uses of lanthanide(III) catalysts supported on ion exchange resins. **Journal of Organic Chemistry**, **62**, 3575- 3581.
38. Teja, A.S., Koh, P.-Y., 2009. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, **55**(1-2), 22-45.
39. Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F., 2012. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. **Science of the Total Environment**, **424**, 1-10.
40. Wu, W., He, Q., Jiang, C., 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, **3**(11) 397-415.
41. Arruebo, M., Fernandez-Pacheco, R., Ibarra, M.R., Santamaria, J., 2007. Magnetic nanoparticles for drug delivery. **Nano Today**, **2**(3), 22-32.
42. Douziech-Evrolles, L., Marchais, H., Herve, K., Munnier, E., Souce, M., Linassier, C., Dubois, P., Chourpa, I., 2007. Nanovectors for anticancer agents based on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **International Journal of Nanomedicine**, **2**(4), 541-550.
43. Sun, C., Lee, J.S.H., Zhang, M., 2008. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, **60**(11), 1252-1265.
44. Zhang, Y., Kohler, N., Zhang, M., 2002. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. **Biomaterials**, **23**(7), 1553-61.
45. Johannsen, M., Thiesen, B., Wust, P., Jordan, A., 2010. Magnetic nanoparticle hyperthermia for prostate cancer. **International Journal of Hyperthermia**, **26**(8), 790795.

46. Kumar, C.S.S.R., Mohammad, F. 2011. Magnetic nanomaterials for hyperthermiabased therapy and controlled drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, **63**(9), 789–808.
47. Laurent, S., Dutz, S., Hafeli, U.O., Mahmoudi, M., 2011. Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, **166**(1-2), 8–23.
48. Oh, J.K., Park, J.M., 2011. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: design, preparation, and biomedical application. **Progress in Polymer Science**, **36**(1), 168-189.
49. Zhao, D.L., Wang, X.X., Zeng, X.W., Xia, Q.S., Tang, J.T., 2009. Preparation and inductive heating property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan composite nanoparticles in an AC magnetic field for localized hyperthermia. **Journal of Alloys and Compounds**, **477**(1-2), 739–743.
50. Singh, A., Kaplan, D., 2002. Enzyme-based vinyl polymerization. **Journal of Polymers and the Environment**, **10**(3), 85-91.
51. Stavila, E., Loos, K., 2015. Synthesis of polyamides and their copolymers via enzymatic polymerization. **Journal of Renewable Materials**, **3**(4), 268-280.
52. Chang, Q., Tang, H., 2014. Immobilization of horseradish peroxidase on NH<sub>2</sub>-modified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> particles and its application in removal of 2,4-dichlorophenol. **Molecules**, **19**(10), 15768-15782.
53. Chang, O., Huang, J., Ding, Y., Tang, H., 2016. Catalytic oxidation of phenol and 2,4-dichlorophenol by using horseradish peroxidase immobilized on graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Molecules**, **21**(8), 1044.
54. Aldhrub, A., Hussein, A., 1981. Immobilization and characterization of human carbonic anhydrase i on amine functionalized magnetic nanoparticles. author 159961; Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. issuing body 9868; 15496 Özmen, İsmail, 1970-thesis advisor.
55. Lei, Y., Ning, Q., Xia, Y., Wang, Y., 2019. Enzyme oxidative polymerization method for improving glycosaminoglycans stability and reducing calcification in bioprosthetic heart valves. **Biomedical Materials**, **14**(2), 025012.

56. Durand, A., Lalot, T., Brigodiot, M., Marechal, E., 2001. Enzyme-mediated radical initiation of acrylamide polymerization: main characteristics of molecular weight control. **Polymer**, **42**(13), 5515-5521.
57. Saif, B., Wang, C.L., Chuan, D., Shuang, S.M., 2015. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated on APTES as carriers for morin-anticancer drug. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, **6**, 267-275.
58. Endo K., Sawada T., 2000. Control of polymer structure by a chain-transfer reaction in the radical polymerization of acrylamide by  $\beta$ -mercaptopropionic acid and 1,2,6-hexanetriol trithioglycolate. **Colloid and Polymer Science**, **279**(11), 1058-1063.
59. Isci I., Gokturk E., Turac E., Sahmetlioglu, E., 2016. Chemoenzymatic polymerization of hydrazone functionalized phenol. **Polymer Science Series B**, **58**(4), 411-420.
60. Kocak, A., Kumbul, A., Gokturk, E., Sahmetlioglu, E., 2016. Synthesis and characterization of imine-functionalized polyphenol via enzymatic oxidative polycondensation of a bisphenol derivative. **Polymer Bulletin**, **73**(1), 163-177.
61. Kumbul, A., Gokturk, E., Sahmetlioglu, E., 2016. Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of ortho-imine-functionalized oligophenol via enzymatic oxidative polycondensation. **Journal of Polymer Research**, **23**(3), 16-22.
62. Yildirim, P., Gokturk, E., Turac, E., Demir, H.O., Sahmetlioglu, E., 2015. Chemoenzymatic polycondensation of para-benzylamino phenol. **Chemical Papers**, **70**, ss.610-619, 2016
63. Kumbul, A., Gokturk, E., Turac, E., Sahmetlioglu, E., 2015. Enzymatic oxidative polymerization of para-imine functionalized phenol catalyzed by horseradish peroxidase. **Polymers for Advanced Technologies**, **26**(9), 1123-1129.
64. Kawakita, H., 2012. Metal recovery using polyphenol prepared by enzymatic reactions of horseradish peroxidase. **Science and Technology**, **2**(1), 25-29.

65. Turac, E., Sahmetlioglu, E., 2010. Oxidative polymerization of poly4-[(4-phenylazophenyimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish peroxidase. **Synthetic Metals**, **160**(1-2), 169–172.
66. Tanaka, T., Takahashi, M., Hagina, H., Nudejima, S., Usui, H., Fujii, T., Taniguchi, M., 2010. Enzymatic oxidative polymerization of methoxyphenols. **Chemical Engineering Science**, **65**, 569-573.
67. Uyama, H., Kobayashi, S., 2002. Enzyme-catalyzed polymerization to functional polymers. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **19–20**, 117–127.
68. Bayramoglu, G., Arica, M.Y., 2008. Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. **Journal of Hazardous Materials**, **156**, 148–155.
69. Ikeda, R., Sugihara, J., Uyama, H., Kobayashi, S., 2006. Enzymatic Oxidative Polymerization of 4-Hydroxybenzoic Acid Derivatives to Poly(phenylene oxide)s. **Polymer International**, **47**, 295-301.
70. Fukuoka, T., Tachibana, Y., Tonami, H., Uyama, H., Kobayashi, S., 2002. Enzymatic polymerization of tyrosine derivatives. Peroxidase and protease-catalyzed synthesis of poly(tyrosine)s with different structures. **Biomacromolecules**, **3**, 768–774.
71. Zhang, L., Zhaob, W., Chena, H., Cuia, Y., 2013. Enzymatic synthesis of phenol polymer and its functionalization. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **87**, 30–36.
72. Chen, R-Y., Zhang, Y-R., Wang, Y-Z., 2009. Synthesis of poly(1,4-dioxan-2-one) catalyzed by immobilized lipase CA. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **57**, 224–228.
73. Oguchi, T., Tawaki, S.Í., Uyama, H., Kobayashi, S., 1999. Soluble polyphenol macromol. *Rapid Communications*, **20**, 401–403.
74. Li, J., Chen, X., D., Pan, K., 2019. Immobilization of horseradish peroxidase on electrospun magnetic nanofibers for phenol removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, **170**, 716-721.



75. Kumar, S., Haque, A.-M.J., Sabaté del Río, J., Gautam, S., Cho, Y.-K., 2019. Universal method for direct bioconjugation of electrode surfaces by fast enzymatic polymerization. **Biosensors and Bioelectronics**, **127**, 50-56.
76. Fan, Y., Wu, Z., Sun, T., Zhan, H., Liu, W., Bi, S., 2018. Poly(sodium styrene sulfonate)-grafted graphene oxide: a novel carrier for horseradish peroxidase immobilization. **Science of Advanced Materials**, **8**, 1729-1736.
77. Serhatlı, E., 1990. Polymerization of acrylamide initiated by the redox system Ce(IV)-4,4'-azobis (4-cyano pentanol). Istanbul Technical University M. Sc. Thesis.
78. Tunca, U., Serhatlı, I.E., Yağcı Y., 1989. Polymerization of acrylamide initiated by the redox system Ce(IV)-4,4'-azobis(4-cyano pentanol). **Polymer Builetin**, **22**, 483-488.
79. Erim, M., Erciyes, A.T., Serhatlı, I.E., Yağcı Y., 1992. Aqueous polymerization of acrylamide initiated by 4,4'-azobis(4-cyano pentanol) and chain extension of polyacrylamide by means of ceric ion redox systems. **Polymer Builetin**, **27**, 361-366.
80. Erbil, C., 1999. Blok copolymerization and chain extension by using PAAm prepolymer initiated with Ce(IV)- malonic acid. **European Polymer Journal**, **35**(10), 1747-1754.
81. Erciyes, T., Erim, M., Hazer, B., Yağcı, Y., 1992. Synthesis of polyacrylamide flocculants with poly(ethylene glycol) segments by redox polymerization. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, **200**, 163-171.
82. Tuter, M., Erciyes, T., 1994. Polyacrylamides obtained by redox polymerization as flocculants: the effect of the polymer structure on flocculating properties. **Turkish Journal of Chemistry**, **18**, 116-119.
83. Tarakçı, Ş., 1992. Redoks yöntemi ile dietil malonat ve l-aspartik asidin akrilamid ile polimerizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

84. Chen, L., Li, B., Liu, D., 2014. Schiff base complex coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: A highly recyclable nanocatalyst for selective oxidation of alkyl aromatics. **Catalysis Letters**, **144**(6), 1053-1061.
85. Choghamarani, A. G., Ghasemi, B., Safari, Z., Azadi, G., 2014. Schiff base complex coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: a highly reusable nanocatalyst for the selective oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols. *Catalysis Communications*.
86. H.J., Kim, Y., Suma, S.H., Lee, J., Kim, H.S., Kim, 2012. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **83**, 8-15.
87. Huijun, W., Mao, P., Jun, Z., Peng, L., 2008. Encapsulation of silica nanoparticles by redox-initiated graft polymerization from the surface of silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, **326**(1), 151-157.
88. Van der Maas, J.H., 1969. Basic infrared spectroscopy, 2. Heyden & Son Limited, London.
89. Demchenko, O., Zheltonozhskaya, T., Turov, A., Tsapka, M., Syromyatnikov, V., 2005. Poly(vinylalcohol)-graft-polyacrylamide with different grafts number and length has studied by <sup>1</sup>HNMR spectroscopy. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, **427**, 225–233.
90. Shebanova, O.N., Lazor, P., 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum. **Journal of Solid State Chemistry**, **174**(2), 424-430.
91. Hashimoto, S., Tatsuno, Y., Kitagawa, T., 1984. 88. Resonance Raman Evidence for the Presence of the FeIV = O Bond in Horseradish Peroxidase Compound **II. Proceedings of the Japan Academy**, **60**, 345-348.
92. Gupta, M.K., Bansil, R., 1981. Laser raman spectroscopy of polyacrylamide. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, **19**(2), 353-360.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı:** SENİHA ŞAKAR  
**Uyruğu:** Türkiye (T.C)  
**Doğum Tarihi ve Yeri:** 30.05.1993 - Aydın  
**Medeni Durum:** Bekar  
**e-mail:** sakarseniha@gmail.com  
**Yazışma Adresi:** sakarseniha@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2019
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2017
Lise	Yavuz Selim Lisesi, Aydın	2011

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2017-2018	KRM Seramik	3 Ay

### YABANCI DİL

İngilizce