

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAMİDAMİNLERİN BAKIR KOMPLEKSLERİ VE
PROTEİNLERLE ETKİLEŞİMLERİ**

Kimya Mühendisi Berrin KURŞUN

**FBE Biyomühendislik Bölümü'nde
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Zeynep Akdeste (YTÜ)

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖNSÖZ	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	4
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	4
2.1.1 Polimerler İle Küçük Moleküllü Maddeler Arasındaki Farklılıklar.....	4
2.2 Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polimerleşme Derecesi.....	5
2.2.1 Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı.....	5
2.2.2 Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı.....	6
2.2.3 Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı.....	6
2.3 Molekül Ağırlığı Dağılımı ve Polimer Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması.....	7
2.4 Polimerizasyon Reaksiyonları.....	12
2.4.1 Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	12
2.4.2 Adım (Polikondenzasyon) Polimerizasyonu.....	13
2.5 Kopolimerizasyon.....	15
2.5.1 Kopolimerizasyon Denklemi.....	16
2.5.2 Monomer Reaktivlik Oranları ve Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	17
2.5.3 Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması.....	19
2.6 Poliamidaminlerle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	20
2.7 Polielektrolitler.....	24
2.8 Polimerlerde Biyobozunurluk	25
2.9 Polimer-Metal kompleksleri.....	27
2.9.1 Polimer-Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması.....	29
2.9.1.1 Polimerik Ligandın Metal İyonu ile Kompleksleşmesi.....	29
2.9.1.2 Çok Fonksiyonlu Ligandların Bir Metalle Kompleksleşmesi.....	32
2.9.1.3 Metal İçeren Monomerin Polimerizasyonu.....	34
2.9.2 Polimer-Metal Kompleksleri İle İlgili Bazı Çalışmalar.....	35
2.10 Polimer-Metal-Protein Üçlü Kompleksleri.....	36
2.10.1 Asit Ortamda Kompleksleşme.....	36
2.10.2 Nötral Sulu Ortamlarda Kompleksleşme.....	37
2.10.3 Polielektrolit Komplekslerinin İmmunolojik Aktivitesi.....	40
2.11 Kullanılan Ölçüm Yöntemleri.....	42
2.11.1 Ultraviyole-Görünür Alan Moleküler Absorbsiyon Spektroskopisi.....	42
2.11.2 İnfrared Spektroskopisi.....	42
2.11.3 Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi.....	43
2.11.4 Floresans Spektroskopisi.....	43
2.11.5 Moleküler Eleme Kromatografisi.....	45

2.11.6	Jel Elektroforezi (SDS-PAGE).....	45
3.	DENEYSEL KISIM.....	46
3.1	Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler.....	46
3.1.1	Kullanılan Cihazlar	46
3.1.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	47
3.2	Kopolimer Özelliklerinin Moleküler Eleme Kromatografisi ve FTIR Spektroskopisi İle Belirlenmesi.....	48
3.2.1	Kopolimerlerin Sentezi.....	48
3.2.2	Moleküler Eleme Kromatografisi Ölçümleri.....	48
3.2.2.1	Kullanılan Çözeltiler.....	48
3.2.2.2	Deneyin Yapılışı.....	48
3.2.3	FTIR Ölçümleri.....	49
3.2.3.1	Örneklerin Hazırlanması.....	49
3.2.3.2	Deneyin Yapılışı.....	49
3.3	Kopolimer Bakır kompleksleri.....	49
3.3.1	Kopolimer Bakır Komplekslerinin Eldesi.....	49
3.3.1.1	Kullanılan Çözeltiler.....	49
3.3.1.2	Deneyin Yapılışı.....	49
3.3.2	Kopolimer Bakır Kompleksinin FTIR Ölçümleri.....	50
3.3.2.1	Örneklerin Hazırlanması.....	50
3.3.2.2	Deneyin Yapılışı.....	50
3.3.3	Kopolimer-Bakır Komplekslerindeki Bakır Miktarının Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Yöntemi İle belirlenmesi.....	50
3.3.3.1	Kullanılan Çözeltiler.....	51
3.3.3.2	Deneyin Yapılışı.....	52
3.4	Kopolimer-Cu-BSA Üçlü Kompleksleri.....	52
3.4.1	Komplekslerin Hazırlanması.....	52
3.4.1.1	Kullanılan Çözeltiler.....	52
3.4.1.2	Kopolimer-Bakır-BSA Üçlü Kompleksinin Sentezinin Yapılışı.....	53
3.4.2	UV Ölçümleri.....	53
3.4.2.1	Kullanılan Çözeltiler.....	53
3.4.2.2	Örneklerin Hazırlanması.....	55
3.4.3	Floresans Ölçümleri	55
3.4.4	SDS-PAGE Elektroforezi.....	56
3.4.4.1	Kullanılan Çözeltiler.....	56
3.4.4.2	Jellerin Hazırlanması.....	56
3.4.4.3	Örneklerin Hazırlanması.....	57
3.4.4.4	Deneyin Yapılışı.....	57
4.	DENEY SONUÇLARI.....	58
4.1	Kopolimerler Özelliklerinin İncelenmesi.....	58
4.1.1	Moleküler Eleme Kromatografisi(SEC) Sonuçları.....	58
4.1.2	FTIR Spektroskopisi Sonuçları.....	64
4.2	Kopolimer-Bakır Kompleksinin Özelliklerinin İncelenmesi.....	65
4.2.1	Kopolimer Bakır Mol Oranlarının Hesaplanması.....	65
4.2.1.1	MBA-PP-AA Terpolimerlerine Katılacak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Miktarları.....	65
4.2.1.2	MBA-PP Kopolimerlerine Katılacak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Miktarları.....	66
4.2.2	Elde Edilen Kopolimer-Bakır Kompleksi Miktarları.....	66
4.2.2.1	Kopolimer-bakır Komplekslerinin FTIR Spektrumları.....	67
4.2.3	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Sonuçları.....	74

4.2.3.1	Komplekslerdeki Cu ²⁺ Miktarlarının Hesaplanması.....	75
4.2.3.2	AAS Verileri İle Hesaplanan Kopolimer Bakır Bağlanma Verimleri.....	79
4.3	Kopolimer-Cu ²⁺ -BSA Üçlü Kompleks Özelliklerinin İncelenmesi.....	82
4.3.1.	Kopolimer BSA Miktarlarının Hesaplanması.....	82
4.3.2	Üçlü Komplekslerin UV Sonuçları Ve Spektrumları.....	85
4.3.2.1	UV Spektrumları.....	85
4.3.2.2	UV Sonuçları.....	91
4.3.3	Floresans Spektroskopisi Sonuçları.....	93
4.3.4	Dikey Elektroforez Sonuçları.....	103
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	105
	KAYNAKLAR.....	108
	ÖZGEÇMİŞ.....	110

SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
E_0	Elektronik enerji
E_v	Titreşimsel enerji
E_r	Dönme enerjisi
g	gr
$I_{\max}$	Maksimum floresans şiddeti
L	litre
mg	miligram
ml	mililitre
M	Molar
$mmol$	mmolar
M_n	sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_v	viskozite ortalama molekül ağırlığı
nm	nanometre
P_n	ortalama polimerleşme derecesi
R_h	Hidrodinamik yarıçap
r	monomer reaktivlik oranı
μg	mikrogram
λ	Dalga boyu
$\lambda_{\max}$	Maksimum dalga boyu
S_0	Temel hal
S_1	Uyarılmış singlet hal

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
BSA	Sığır serum albumini
KBr	Potasyum Bromür
MBA-PP	Metilenbisakrilamid-piperazin kopolimeri
MBA-PP-AA	Metilenbisakrilamid-piperazin-alilamin terpolimeri
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA	[Metilenbisakrilamid-piperazin]-bakır-sığır serum albumini üçlü kompleksi
MWD	Moleküler ağırlık dağılımı
NaCl	Sodyum klorür
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	Sodyum dihidrojen fosfat dihidrate
Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	Disodyum hidrojen fosfat heptahidrate
NaOH	Sodyum hidroksid
(NH ₄) ₂ SO ₄	Amonyum sülfat
PAA	Poliakrilamid
PEC	Polielektrolit kompleksi
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEC	Size exclusion chromatography (moleküler eleme kromatografisi)
TEMED	Tetrametil-etilendiamin

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Polimer molekülünün monomer birimlerinin kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşumu.....	4
Şekil 2.2	Molekül ağırlığı dağılımı grafiği.....	7
Şekil 2.3	SEC teorisini gösteren diagram.....	9
Şekil 2.4	SEC kolonunda değişik boyutlu polimer kürelerinin ilerleyişi ve oluşan grafik..	10
Şekil 2.5	Molekül sayısı-alıkonma zamanı arasındaki grafik.....	10
Şekil 2.6	Molekül sayısı-molekül ağırlığı arasındaki grafik.....	11
Şekil 2.7	Poli(hegzametilen adipamit)in (Nylon 66) oluşumu.....	14
Şekil 2.8	Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlelerinin zamanla Değişimi.....	15
Şekil 2.9	Monomer reaktivlik oranlarının kopolimerizasyon denkleminin grafik çözümü ile bulunması.....	20
Şekil 2.10	P _n 'nin metilen-bis-akrilamidin piperazinin sulu aseton ortamındaki adım reaksiyonunda zamana karşı grafiği.....	21
Şekil 2.11	0.08 molar sulu PAA çözeltisi için potansiyometrik titrasyon eğrisi.....	23
Şekil 2.12	Sulu PAA çözeltisinde viskozitenin pH'a karşı değişimi: (1) NaCl yokken;(2) 0.5 M NaCl varlığında.....	23
Şekil 2.13	Yüksüz polimerlerde ve polielektrolitlerde viskozite konsantrasyon ilişkisi	24
Şekil 2.14	Çok ligandlı polimer-metal kompleksleri.....	31
Şekil 2.15	Moleküller arası, molekül içi köprülü polimer-metal kompleksleri.....	32
Şekil 2.16	Çok fonksiyonlu ligandların bir metalle kompleksleşmesi.....	33
Şekil.2.17	Metal içeren monomerin polimerizasyonu.....	34
Şekil 2.18	PVP-Cu ²⁺ -SA üçlü kompleksi.....	37
Şekil 2.19	Su ortamında proteinlerin üçlü polimer metalik komplekslerinin oluşumunun şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.20	Kopolimer-Cu ²⁺ -Sa üçlü polikompleksinin şematik gösterilmesi ve yapısı.....	41
Şekil 2.21	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	44
Şekil 3.1	Bakır standartları kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi.....	52
Şekil 3.2	Vilber Lourmat Görüntüleme Sistemi.....	57
Şekil 4.1	PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki RI (refraktif indeks) dedektörü cevabı	58
Şekil 4.2	PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki ışık saçılımı dedektörü cevabı.....	59
Şekil 4.3	PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki UV dedektörü cevabı.....	60
Şekil 4.4	PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki viskozite dedektörü cevabı.....	60
Şekil 4.5	PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki RI (refraktif indeks) dedektörü cevabı.....	61
Şekil 4.6	PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki LS(ışık saçılımı) dedektörü cevabı.....	62
Şekil 4.7	PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki UV dedektörü cevabı.....	62

Şekil 4.8	PBS tamponunda pH=7'de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki viskozite dedektörü cevabı.....	63
Şekil 4.9	MBA-PP Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	64
Şekil 4.10	MBA-PP-AA terpolimerinin FTIR Spektrumu.....	64
Şekil 4.11	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP} = 1$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu.....	67
Şekil 4.12	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP} = 0.5$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu.....	68
Şekil 4.13	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP} = 0.25$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu.....	68
Şekil 4.14	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP} = 0.10$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu.....	69
Şekil 4.15	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ kopolimer-metal kompleksini FTIR Spektrumu.....	69
Şekil 4.16	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 0.5$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu.....	70
Şekil 4.17	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 0.25$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ kopolimer-metal Kompleksinin FTIR Spektrumu.....	70
Şekil 4.18	$n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu.....	71
Şekil 4.19	MBA-PP kopolimeri ve değişik bakır-kopolimer oranına sahip [MBA-PP]-Cu ²⁺ kopolimer-bakır komplekslerine ait FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.....	72
Şekil 4.20	MBA-PP-AA kopolimeri ve değişik bakır-kopolimer oranına sahip [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ kopolimer-bakır komplekslerine ait FTIR spektrumlarının Karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.21	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan 0,5 mg BSA\ml derişimli çözeltinin 278 nm'de pik veren UV spektrumu.....	85
Şekil 4.22	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP-AA]} = 1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 276 nm'de pik veren UV spektrumu.....	85
Şekil 4.23	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP-AA]} = 0.5$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 276 nm'de pik veren UV spektrumu.....	86
Şekil 4.24	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP-AA]} = 0.25$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 276 nm'de pik veren UV spektrumu.....	86
Şekil 4.25	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP-AA]} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 276 nm'de pik veren UV spektrumu.....	86
Şekil 4.26	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP]} = 1$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 274 nm'de pik veren UV spektrumu.....	87
Şekil 4.27	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP]} = 0.5$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 276 nm'de pik veren UV spektrumu.....	87
Şekil 4.28	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP]} = 0.25$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 275 nm'de pik veren UV spektrumu.....	88
Şekil 4.29	Fosfat tamponunda pH=7'de hazırlanan ve $n_{Cu}^{2+} / n_{[MBA-PP]} = 0.1$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 275 nm'de pik veren UV spektrumu.....	88
Şekil 4.30	Fosfat tamponunda pH= 4.5'de hazırlanan 0,2 mg BSA\ml derişimli çözeltinin 271 nm'de pik veren UV spektrumu.....	88

Şekil 4.31	Fosfat tamponunda pH= 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]}=1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 269 nm’de pik veren UV spektrumu.....	89
Şekil 4.32	Fosfat tamponunda pH= 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]}=0.5$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 266 nm’de pik veren UV spektrumu.....	89
Şekil 4.33	Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]}=0.25$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 267 nm’de pik veren UV spektrumu.....	89
Şekil 4.34	Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]}=0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 267 nm’de pik veren UV spektrumu.....	90
Şekil 4.35	Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]}=1.0$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 268 nm’de pik veren UV spektrumu.....	90
Şekil 4.36	Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]}=0.5$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 268 nm’de pik veren UV spektrumu.....	90
Şekil 4.37	Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]}=0.25$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 266 nm’de pik veren UV spektrumu.....	91
Şekil 4.38	Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]}=0.1$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA çözeltinin 267 nm’de pik veren UV spektrumu.....	91
Şekil 4.39	PBS tamponunda pH=7’de hazırlanan 0.5 mg BSA/ml derişimli çözeltinin 339 nm’de 986043 şiddetinde pik veren floresans spektrumu.....	93
Şekil 4.40	0.5 mg BSA/ml ile MBA-PP-AA-Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(üst kısım).....	94
Şekil 4.41	0.5 mg BSA/ml ile MBA-PP-Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(üst kısım).....	95
Şekil 4.42	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan 0.2 mg BSA/ml derişimli çözeltinin 335 nm’de 453833 şiddetinde pik veren floresans spektrumu.....	96
Şekil 4.43	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=1$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397nm’de pik veren floresans spektrumu.....	96
Şekil 4.44	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=0.5$ olan [MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397nm’de pik veren floresans spektrumu.....	96
Şekil 4.45	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=0.25$ olan [MBA-PP]- Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397nm’de pik veren floresans spektrumu.....	97
Şekil 4.46	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=0.1$ olan [MBA-PP]- Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 330nm’de pik veren floresans spektrumu.....	98
Şekil 4.47	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}=1$ olan [MBA-PP]- AA-Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397 nm’de pik veren floresans spektrumu.....	98
Şekil 4.48	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}=0.5$ olan [MBA-PP]-AA-Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397 nm’de pik veren floresans spektrumu.....	99

Şekil 4.49	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}= 0.25$ olan [MBA-PP]-AA-Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397 nm’de pik veren floresans spektrumu.....	99
Şekil 4.50	PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}= 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 332 nm’de pik veren floresans spektrumu.....	100
Şekil 4.51	0.2 mg BSA/ml ile MBA-PP-AA-Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(alt kısım).....	101
Şekil 4.52	0.2 mg BSA/ml ile MBA-PP-Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(alt kısım).....	102
Şekil 4.53	Kopolimerlerin([MBA-PP],[MBA-PP-AA]) değişik oranlarda bakır varlığında BSA proteini ile komplekslerini gösteren SDS jel elektroforezi.....	103

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı kondenzasyon polimerleri ve karakteristik bağları.....	14
Çizelge 2.2 Standart bağ enerjileri.....	26
Çizelge 2.3 Tipik polimer ligandları.....	30
Çizelge 4.1 MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerine ait Viscotek ölçüm sonuçları.....	63
Çizelge 4.2 Elde edilen kopolimer-Cu ²⁺ komplekslerinin miktarları.....	67
Çizelge 4.3 Atomik absorpsiyon numaraları ve karşılık gelen konsantrasyonlar.....	74
Çizelge 4.4 [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ kompleksleri ile bilgiler.....	80
Çizelge 4.5 [MBA-PP]-Cu ²⁺ kompleksleri ile bilgiler.....	82
Çizelge 4.6 Karşılaştırma çözeltileri olarak kullanılan BSA çözeltilerinin absorbens ve maksimum verdikleri dalgaboyu değerleri.....	91
Çizelge 4.7 Üst kısımlara ([MBA-PP-AA]- Cu ²⁺ -BSA ve [MBA-PP]- Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de kısmen çözünen kısmı) ait absorbens ve pik dalgaboyu değerleri	91
Çizelge 4.8 Alt kısımlara ([MBA-PP-AA]- Cu ²⁺ -BSA ve [MBA-PP]- Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de çözünmeyen kısmı) ait absorbens ve pik dalgaboyu değerleri	92
Çizelge 4.9 Üst kısımlara ([MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA ve [MBA-PP]- Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de kısmen çözünen kısım) ait pik dalgaboyu ve floresans şiddeti değerleri.....	102
Çizelge 4.10 Alt kısımlara ([MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA ve [MBA-PP]- Cu ²⁺ -BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de çözünmeyen kısım) ait pik dalgaboyu ve floresans şiddeti değerleri.....	103

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi ve desteğiyle beni yönlendiren ve çalışmada bana rehberlik eden sayın danışmanım Yrd.Doç.Dr. Zeynep Mustafaeva Akdeste'ye ,

Bilgi ve değerlendirmeleri ile çalışmamızın önünü açan, tüm laboratuvar olanaklarını tez çalışmaları için kullanma olanağı tanıyan ve rehberlik eden Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü Başkanı sayın hocam Mehmet Mustafaev'e,

Desteklerini benden esirgemeyen Çekemece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Kimya Bölümü Başkanı sayın Dr. Seval Bayülken'e ve sayın Dr.Yusuf Ziya Yılmaz'a,

Öğrencilik hayatımda ve sonrasında manevi desteği ile hep önümü aydınlatmış sayın hocam Doç.Dr. Gülten Gürdağ'a,

Yaşamım boyunca desteklerini benden esirgemeyen aileme,

Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Laboratuvarları'ndaki çalışmalarım sırasında arkadaşlık ve destekleriyle bana yardımcı olan tüm arkadaşlarıma ve özellikle elektroforez deneylerindeki sabır ve desteği için Melda Altıkatoğlu'na ve Viskotek ölçümlerindeki yardımları için Murat Topuzoğulları'na,

Bana ve bu teze emeği geçmiş herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Metilenbisakrilamid ve piperazin monomerleri ile iki farklı bileşenden oluşan MBA-PP kopolimeri; ilk iki monomere alilamin eklenmesi ile üç bileşenden oluşan MBA-PP-AA kopolimeri zincir polimerizasyonu mekanizmasına göre sentezlenmiştir.

Sentezlenen MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerinin özellikleri farklı fizikokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Dört dedektörlü SEC sistemi olan Viscotek ve IR incelemelerinden; IR ile bağ karakterleri aydınlatılarak kopolimer yapısı doğrulanmıştır. Dört dedektörlü Viscotek sisteminde; UV dedektörü ile kopolimerlerin yapısı, RI ve ışık saçınımı dedektörleri ile kopolimerlerin su ortamında kapladıkları hacim(R_h) ve molekül ağırlığı, viskozite dedektörü ile ise kopolimer moleküllerinin su ortamındaki şekli ve molekül ağırlığı hakkında bilgiler elde edilmiştir. Böylelikle bu çalışma ile ilk defa olarak sentezlenmiş MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerinin molekül ağırlığı belirlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

İkinci aşamada, MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerinin bakır ile kopolimer-metal kompleksleri dört farklı bakır kopolimer oranında sentezlendi ve yapılarının aydınlatılması için IR ve AAS ölçümleri gerçekleştirildi. IR ile bağlarda oluşan değişimler, AAS ile ise kopolimer-bakır komplekslerindeki bakır miktarı belirlendi.

Üçüncü aşamada kopolimer-bakır komplekslerinin sığır serum albumini(BSA) ile kopolimer- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleksleri sentezlendi. MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerinin bakırın farklı mol oranlarında proteinlerle etkileşimleri iki farklı pH'da (4.5 ve 7) UV, floresans spektroskopisi ve jel elektroforezi yöntemleri ile araştırıldı.

Bu çalışmada yeni türde biyomedikal preparatların geliştirilmesi için önemli bilgiler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Kopolimer, kopolimer-metal kompleksi, kopolimer-metal-protein kompleksleri, BSA

ABSTRACT

With methylenabisacrylamide and piperazine monomers, MBA-PP copolymers which consisting of two components and by adding allylamine to first two monomers MBA-PP-AA copolymers which consisting of three components were synthesized according to chain polymerization mechanism.

The properties of synthesized MBA-PP and MBA-PP-AA copolymers were investigated by different physicochemical methods. These are IR and Viscotek which is a SEC system with four detectors. With IR copolymer structures are confirmed by clarifying the bond characters. In Viscotek system with four detectors; UV detector gave information about copolymer structure, RI and light scattering detectors gave information about molecular weight and the volume(R_h) which copolymers occupy in water medium and viscosity detector gave information about the forms of copolymer molecules in water and molecular weight. With his work, for the first time molecular weights of MBA-PP and MBA-PP-AA copolymers and structures of them have been confirmed.

In the second step, the copolymer-metal complexes of MBA-PP and MBA-PP-AA copolymers with copper in four different copper/copolymer ratio (1, 0.5, 0.25, 0.1) were synthesized and for confirming their structures, IR and AAS measurements were done. With IR the changes occurred in bond characters and with AAS the copper amount in copolymer-copper complexes were determined

In the third step, the triple complexes(copolymer-copper-BSA) of copolymer-copper complexes with bovine serum albumine(BSA) were synthesized. For the first time, the interaction of MBA-PP ve MBA-PP-AA copolymer with protein in presence of different copper amounts was investigated with UV, fluorescence spectroscopy and gel electrophoresis in different pH (4.5 and 7) values.

As a result, with the results gained in this work important informations were obtained about development of new biomedical preperates.

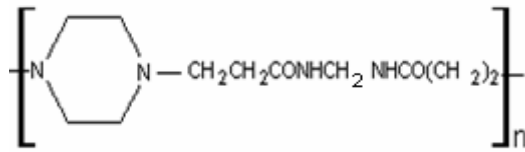
Key words: Copolymer, copolymer-metal complex, copolymer-metal-protein complexes, BSA

1.GİRİŞ VE AMAÇ

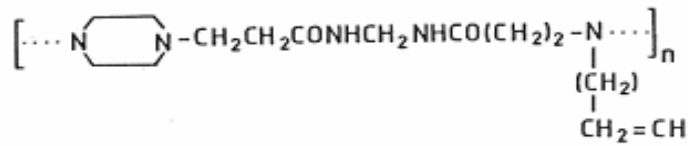
Son zamanlarda suda çözünen biyopolimerler tıbbi uygulamalar açısından çok önemli konuma gelmiştir. Çünkü fizyolojik olarak etkin gruplar içeren bu tür polimerler etkileri nedeni ile [örneğin acuvant etki(antijenlerin oluşturduğu bağışıklık cevabını güçlendiren maddeler), antitrombojen etki (kan dolaşımını engelleyen tortuların çözülmesi), antimikrobiyal, ilaç salınımında taşıyıcı, ilaç etken maddelerinin uzun zaman organizmada saklanması etkisi vb.] canlı organizmalarda değişik amaçlarla kullanılabilirler.

Bu amaçlarla kullanılan biyopolimerin ya organizmada uzun süre kalabilmek için enzimatik bozunmaya karşı dirençli olması (yapısında C-C sigma bağları taşıması) ya da organizmada kısa süre kalabilmek için biyobozunur bağlar (C-N, C-S, C-P) taşıması gerekir.

Metilenbisakrilamid-piperazin kopolimeri (MBA-PP) ve metilenbisakrilamid-piperazin-alilamin terpolimeri (MBA-PP-AA) yapılarında biyobozunur C-N bağları taşırlar. Bu polimerlerin tıbbi amaçlı olarak kullanılmalarındaki en büyük neden biyobozunur, zehirsiz ve proteinlerle kompleks oluşturabiliyor olmalarıdır.



Metilenbisakrilanid-piperazin kopolimeri



Metilenbisakrilamid-piperazin-alilamin terpolimeri

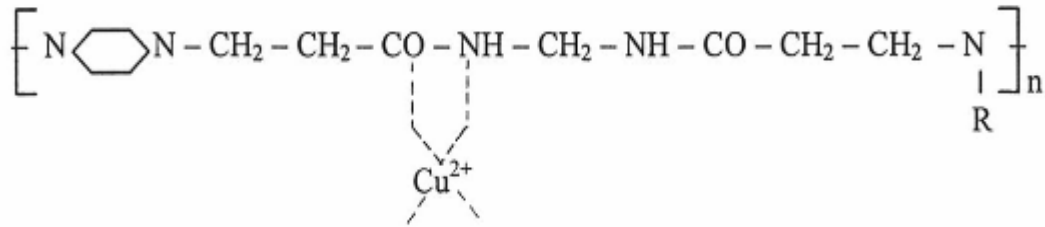
Önceki çalışmalarda bu polimerlerin sentezi yapılmış [(Murfin vd.,1970) ve Bayraktar. 1997)] ve Cu^{2+} ve Fe^{2+} komplekslerinin çözünürlük, absorpsiyon, pH, iletkenlik özellikleri incelenmiştir (Bayraktar, 1997).

$$\begin{aligned} &\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HN} \text{ (pyrrolidine ring) } \text{NM} \rightarrow \\ &\text{HN} \text{ (pyrrolidine ring) } \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HN} \text{ (pyrrolidine ring) } \text{NH} + \\ &\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \\ &\left[\dots \text{N} \text{ (pyrrolidine ring) } \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2 - \text{N} \text{ (pyrrolidine ring) } \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2 - \text{N} \dots \right]_n \end{aligned}$$

Alilaminin yapıya eklenmesi MBA'nın çifte bağı ile alkil aminin hidrojeni arasında piperazin aktif hidrojeninin de için de olduğu eş zamanlı bir reaksiyonu ortaya çıkarır. Yani piperazin ve alkil amin MBA ile yarışmalı olarak reaksiyon vermektedir.

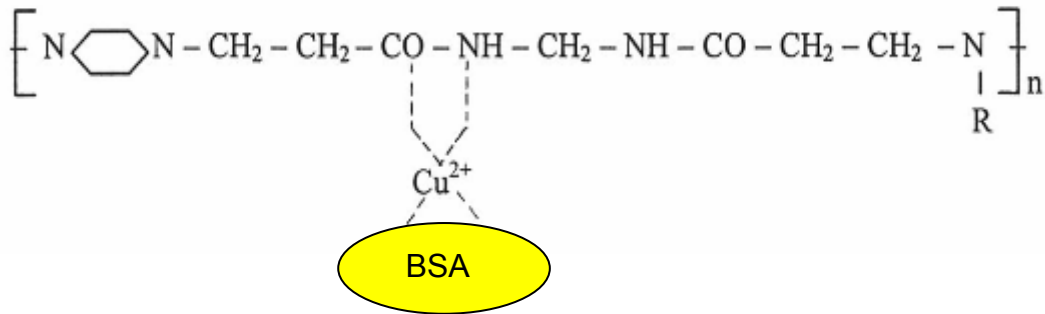


Polimerler-metal kompleksleri sentezlenip incelendiğinde metal konsantrasyonu arttıkça pH'ın düştüğü (kompleks oluştuğunda H atomu açığa çıkar) ve iletkenliğin arttığı görülmüştür (Bayraktar. 1997) .



M BA-PP-AA Terpolimerinin Cu²⁺ kompleksinin şematik gösterimi

Kullanılan polimer yapıları fonksiyonel grup içermediğinden fizyolojik aktif maddelerle kovalent bağ oluşturmamayıp yeterli kararlılıkta kompleksler meydana getiremezler. Bunun için geçiş metali iyonları yapıya eklenerek yeterli kararlılıkta bir yapının(üçlü polimer-metal-protein) oluşumu iyon koordinasyon bağı oluşumu ile sağlanır.



Bu çalışmada sentezlenmiş MBA-PP kopolimeri ve MBA-PP-AA terpolimerlerinin 4 dedektörlü moleküler eleme kromatografisi (SEC) yöntemi ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiş daha sonra sentezlenen polimer-bakır komplekslerinin özellikleri IR ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemleri ile incelenmiş ve komplekslerdeki Cu²⁺ miktarları bulunmuştur. Oluşan üçlü kompleksler absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve dikey elektroforez yöntemleri ile incelenmişlerdir. Bu çalışmada amacımız üçlü polimer protein komplekslerinin yapılarını aydınlatarak model olarak kullandığımız polimer ve protein dışında da pek çok kompleksin sentezlenebilmesidir. Tek polimer yada polimer-metal kompleksinden çok daha immunojenik olan bu üçlü yapıların ilaç olarak kullanımında bir adım atabilmektir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimer terimi, çok anlamına gelen “**poly**” ve tanecik, küçük parça anlamına gelen “**meros**” kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler çok sayıda alt birimin (monomerin) kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları ve özellikleri kendini oluşturan alt birimlerden farklı olan makromoleküllerdir. Polimer molekülünü oluşturan alt birimlerin her birine “monomer” adı verilir. Bir polimer molekülünün monomerlerinin bir araya gelmesi ile oluşumu reaksiyonuna polimerleşme tepkimesi denir. Monomerler bir tesbihin taneleri ve polimer ise tesbih tanelerinin ip(kovalent bağ) ile bir araya getirilmesi sonucu oluşan tesbih olarak düşünülebilir (Saçak, 2002).



Şekil 2.1. Polimer molekülünün monomer birimlerinin kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşumu

2.1.1 Polimerler İle Küçük Moleküllü Maddeler Arasındaki Farklılıklar

Polimerlerin pek çok özelliği küçük moleküllü maddelerden farklıdır. Bir sentetik polimer kütlesi pek çok farklı molekül ağırlığındaki polimer zincirinin karışımıdır. Küçük moleküllü maddelerde olduğu gibi bir polimer kütlesi için tek bir molekül ağırlığından değil, ancak ortalama bir molekül ağırlığından bahsedilebilir. Bu nedenle polimer çözeltileri tek bir sıcaklık değerinde değil birkaç derecelik sıcaklık aralığında erir, ancak küçük mol kütleli maddeler eğer saf iseler tek bir sıcaklık değerinde erir. Ayrıca polimer zincirlerinin çözeltideki hareketlerini kısıtlayan temel etken kendi ağırlıklarıdır. Çözeltide bulunan bir polimer zincirinin parçası komşu zincirlerden bağımsız hareket edemez ve onların hareketinden etkilenir. Bunun sonucu olarak polimer zincirlerinin bütün olarak çözeltide yer değiştirmesi küçük moleküllere göre çok yavaş olur ve zaman alır. Bu nedenlerden dolayı

polimer çözeltileri küçük mol kütleli maddelerin çözeltileri ile kıyaslanamayacak kadar viskozdur (Saçak, 2002).

2.2 Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polimerleşme Derecesi

Tüm polimerleşme işlemleri farklı uzunluklara sahip polimer zincirleri verir. Yani polimer kütlesi, farklı polimerleşme derecesine ve moleküler ağırlığa sahip farklı sayıda yapısal birim içeren makromoleküllerden oluşacaktır. Bu nedenle polimerler için tek bir molekül ağırlığından değil, ortalama bir molekül ağırlığından söz edilebilir. Polimer molekül ağırlığı önemlidir çünkü molekül ağırlığı pek çok fiziksel özelliği belirler. Çeşitli ortalama molekül ağırlıkları tanımlanabilir. Bu tanımlama ortalama molekül ağırlığının saptanmasında kullanılan yöntemle göre yapılır.

2.2.1 Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

Sadece çözeltide bulunan moleküllerin sayısına duyarlı olan ve karışımındaki hiçbir taneciğin boyutundan etkilenmeyen kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, ozmotik basınç gibi özelliklerin kullanılması ile belirlenen ortalama molekül ağırlığa sayıca ortalama molekül ağırlığı denir. Böyle özellikler için önemli olan ortalama molekül ağırlığı tüm polimer kütlesinin polimer molekülleri sayısına bölümü ile elde edilen ağırlıktır [1]. Sayıca ortalama molekül ağırlığı küçük mol ağırlıklı türlerin ağırlık kesrindeki değişimlere çok hassastır, çünkü küçük moleküller için az bir madde miktarı çok sayıda molekül demektir [2].

Sayıca ortalama molekül ağırlığı,

$$M_n = \sum M_i N_i / \sum N_i \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplanır. Burada N_i , i moleküllerinin polimer kütlesi içindeki sayısı, M_i i moleküllerinin molekül ağırlığıdır. i moleküllerinin kütle içindeki mol kesri, X_i

$X_i = N_i / \sum N_i$ eşitliği ile gösterilirse (2.1) eşitliği

$$M_n = \sum X_i M_i \quad (2.2) \text{ şeklini alır.}$$

2.2.2 Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

Sadece polimer moleküllerinin sayısına değil aynı zamanda her bir polimer molekülünün boyutuna ve ağırlığına duyarlı olan ışık saçılımı gibi yöntemlerle belirlenen ortalama molekül ağırlığına ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı denir[1]. Bu ortalama ağırlık, büyük moleküllerin toplam polimer ağırlığının daha çoğunu oluşturduğu gerçeğine dayanır [3] .

$$\text{Ağırlıkça ortalama mol ağırlığı, } M_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i \quad (2.3)$$

formülü ile hesaplanır. Burada i moleküllerinin polimer kütlesi içindeki sayısı, M_i i moleküllerinin molekül ağırlığıdır.

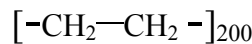
2.2.3 Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı

Viskozite ölçümleri ile hesaplanır. Gerçekte ölçülen çözeltideki polimer moleküllerinin hacimleridir. Polimer molekülleri ne kadar ne kadar büyükse etkileşimler (tanecikler arası sürtünme) atacak ve viskozite de artacaktır. Bu sebeple büyük moleküller viskozite ortalama molekül ağırlığına daha çok katkıda bulunur.

$$\text{viskozite ortalama molekül ağırlığı, } M_v = \left[\sum M_i^\alpha N_i / \sum M_i N_i \right]^{1/\alpha} \quad (2.4)$$

formülü ile verilir. Burada i moleküllerinin polimer kütlesi içindeki sayısı, M_i i moleküllerinin molekül ağırlığıdır. α Mark-Hauwink viskozimetrik üstelidir ve genellikle 0,5-1,0 arasında değişir. $\alpha = 1$ olduğunda viskozite ortalama molekül ağırlığı ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına eşit olur.

Bir polimer zincirine bağlı olan ortalama monomer sayısına polimerleşme derecesi denir. Verilen polietilen örneğinde polimerleşme derecesi 200'dür.

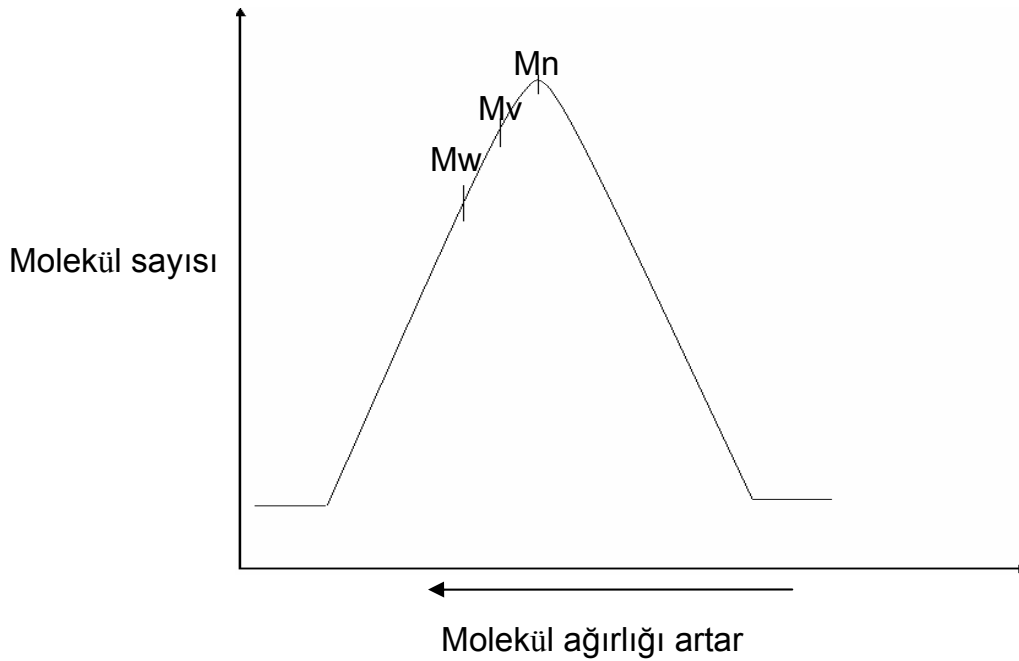


$$\overline{P_n} = \frac{M_w}{M_{\text{mon}}} \quad (2.5)$$

formülü ile verilir. Burada M_w ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, M_{mon} monomerin molekül ağırlığıdır.

2.3 Molekül Ağırlığı Dağılımı ve Polimer Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması

Bir polimer örneği çeşitli molekül ağırlığında ve boyutunda polimer moleküllerinin bir karışımı olduğundan tek bir molekül ağırlığından değil molekül ağırlığı dağılımından bahsedilir. Eğer bu polimer örneği için bir molekül ağırlığı dağılımı grafiği çizer ve anlatılan ortalama molekül ağırlıklarını grafik üzerinde işaretlersek, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı dağılımının yüksek molekül ağırlıklı kısmında, viskozite ortalama molekül ağırlığı ağırlıkça ortalamaya yakın ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ise dağılımın düşük molekül kısmına yakın olur (Baysal, 1981).



Şekil 2.2 Molekül ağırlığı dağılımı grafiği

Eğer tüm polimer molekülleri aynı molekül ağırlığındalar ise, tüm molekül ağırlığı ortalamaları aynı olur. Bu pratikte yapay polimerler için geçerli değildir. Polimerler, bir polimerin molekül ağırlığı dağılımı genişliğinin ölçüsü olan **molar ağırlık dağılımı** kavramını kullanırlar. Bu ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranıdır. **Molar ağırlık dağılımı** 1'e yaklaştıkça molekül ağırlığı dağılımı daralır.

$$MWD = M_w / M_n \text{ 'dir (2.6)}$$

$M_w / M_n > 1$ ise polimer örneği polidispers

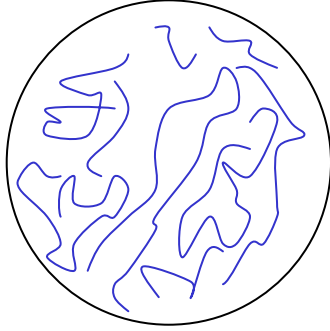
$M_w / M_n = 1$ ise polimer örneği monodisperstir denir.

Molar ağırlık dağılımının dar olması polimerin bazı özelliklerini homojenleştirir. Örneğin polimerin sertliğini, uzamaya karşı direncini, ısı ve kimyasal bozunmaya direncini artırır ve çözünürlüğünü azaltır. Bunun sebebi polimer kütlesi içinde bulunabilecek kısa zincirlerin plastikleştirici etkisi yaparak polimerin kristalinliğini azaltmasıdır. Tüm zincirler aynı boyda olursa bu etki olmayacak, polimer en iyi şekilde kristallenecektir. Molar ağırlık dağılımı genişledikçe polimer örneğinin de her türlü özelliği de heterojenleşecektir.

Molar ağırlık dağılımı grafiğinde, bir polimer örneğindeki polimer moleküllerinin gerçekte kaç tanesinin ortalama molekül ağırlığına sahip, kaçının daha ağır, kaçının daha hafif olduğu görülür.

Molar ağırlık dağılımı grafiği polimer kütlesi hakkında gerekli bilgiyi verecek yetkinliktedir. Bu çeşit bir grafik moleküler eleme kromatografisi (SEC) yöntemi ile elde edilir. Bu yöntemde incelenecek polimer örneği sürükleyici fazla uygun bir çözücüde çözülür, daha sonra polimer çözeltisi çapraz bağlı polimer taneciklerinden oluşan dolgu maddesi ile dolu kolona verilir. Kolon dolgu maddesi farklı boyutlarda gözenekler içerir. Bu önemlidir, tüm gözenekler aynı boyutta olursa moleküler eleme kromatografisi yöntemi işlemez. Çünkü polimer çözeltisi kolona girdiği zaman polimer zincirleri kolondaki gözeneklerce yakalanır, daha sonra kurtulur ve kolonda bir miktar yol alır ve bir başka gözenekte tekrar yakalanır. Ve en sonunda kolondan çıkar. Fakat bu her polimer zinciri için aynı zamanda gerçekleşmez. Büyük polimer molekülleri küçük gözeneklerin bazılarında giremez ve kolondan görece daha küçük polimer moleküllerine göre daha çabuk çıkar [4].

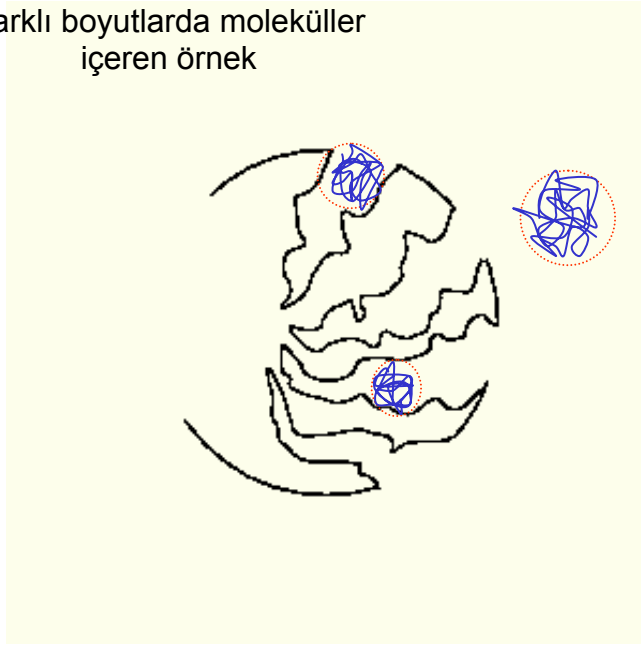
Örnek



Örnek çözeltisi

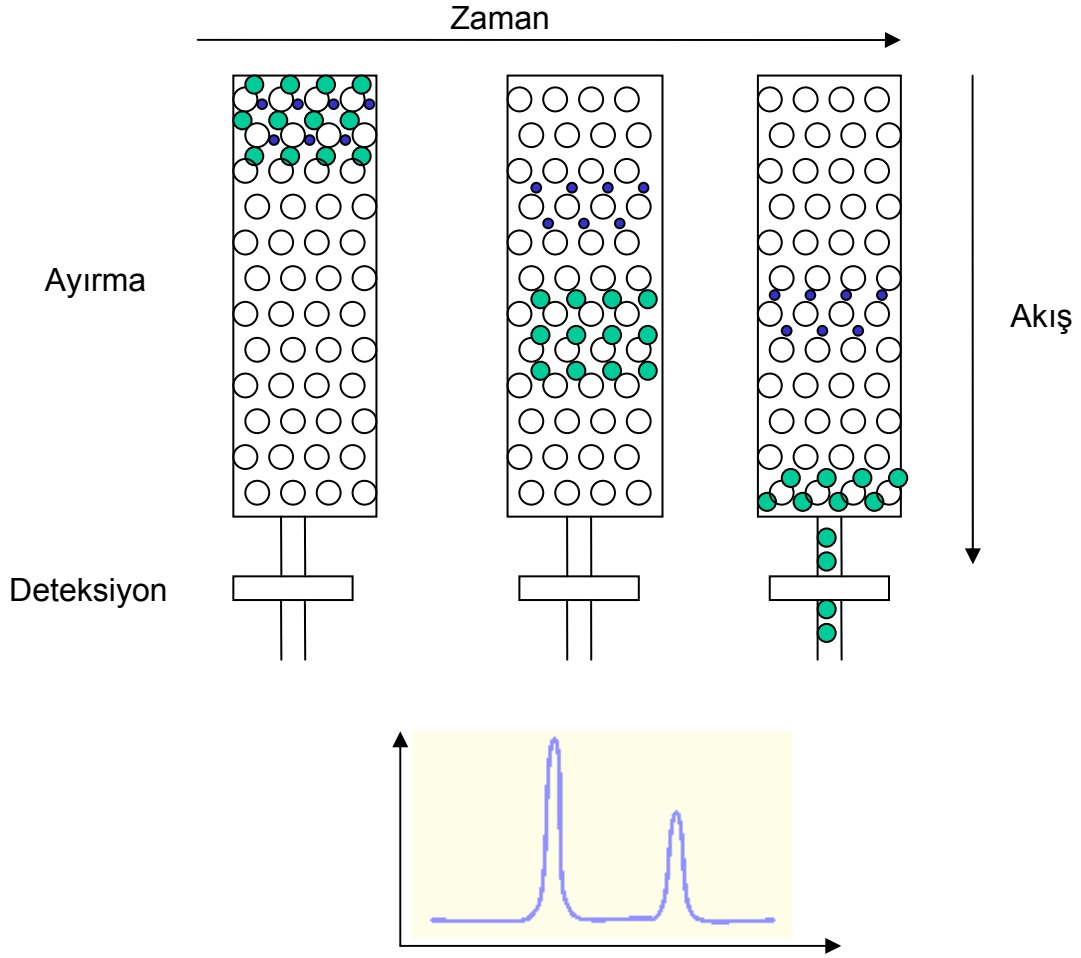


Farklı boyutlarda moleküller
içeren örnek



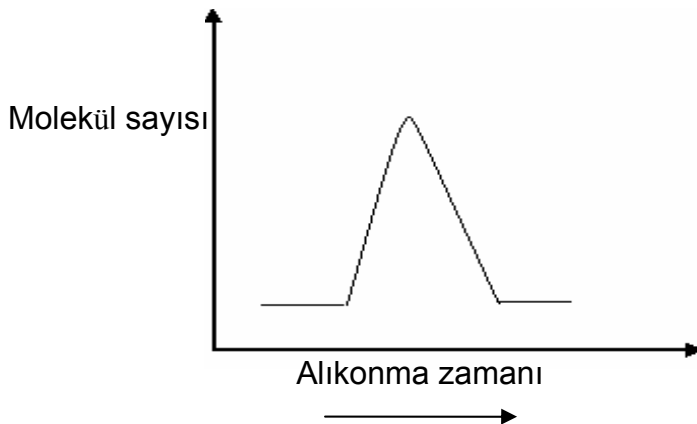
Çözücü
Akışı

Şekil 2.3 SEC teorisini gösteren diagram



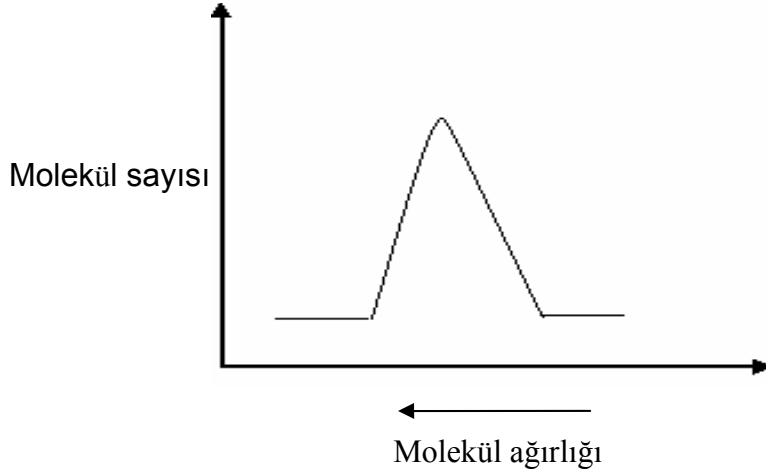
Şekil 2.4 SEC kolonunda değişik boyutlu polimer kürelerinin ilerleyişi ve oluşan grafik

Moleküler eleme kromatografisi doğru kalibre edildiğinde polimerin molekül ağırlığını kolondan çıkış süresine bağlı olarak bulabiliriz. Bu sürede kaç polimer molekülünün kolondan çıktığını belirleyebilen dedektörler de bulunmaktadır.



Şekil 2.5 Molekül sayısı-alıkonma zamanı arasındaki grafik

Hata!olekül ağırlığı alıkonma zamanından hesaplanabileceğinden bu grafik molekül ağırlığı-molekül sayısı grafiğine dönüşebilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kolondan çıkması daha az zaman aldığından, bu grafikte molekül ağırlığı soldan sağa azalır.



Şekil 2.6 Molekül sayısı-molekül ağırlığı arasındaki grafik

Moleküler eleme kromotografisinde gerçekte doğrudan ölçülen değer molekül ağırlığı değildir. Gerçekte polimerin çözeltide kapladığı hacmin yarıçapı olan hidrodinamik yarıçap ölçülür ve buradan molekül ağırlığına geçilir.

Kullandığımız dört dedektörlü (uv dedektörü, ışık saçınımı dedektörü, refraktif indis dedektörü ve viskozite dedektörü) moleküler eleme kromatografisi sistemi ile kolona verilen polimer örneği hakkında istenen tüm veriler elde edilebilmektedir. Bunlar gerçek viskozite, molekül boyutu(R_g , R_h) ve absorbans değerleridir; ancak molekül ağırlığı hesaplamalarında bunlardan sadece boyut ve viskozite parametreleri kullanılır, absorbans değeri kullanılmaz. Hidrodinamik yarıçap ve viskozite ölçümleri ile aşağıdaki bağıntı kullanılarak molekül ağırlığı belirlenebilir. Bu sistemde polimer zincirleri küre olarak kabul edilir

$$[\eta]M = \frac{10}{3} \pi \cdot R_h^3 \quad (2.7)$$

Moleküler eleme kromatografisinde kullandığımız dedektör cevapları

- $UV = K \cdot dA/dc \cdot C \quad (2.8)$
- $Refraktometre = K \cdot dn/dc \cdot C \quad (2.9)$
- $Viskometre = K \cdot \text{İntrinsik Viskozite} \cdot C \quad (2.10)$
- $\text{Işık Saçılması} = K \cdot M_w \cdot (dn/dc)^2 \cdot C \quad (2.11)$

Şeklinde formüle edilebilir. Burada C örnek konsantrasyonunu, dA/dc absorbansın konsantrasyona göre değişimini, dn/dc kırınım indisinin konsantrasyona göre değişimini, k ise alete ait bir sabiti göstermektedir. Böylelikle molekül yapısı hakkında (dallanma, konformasyon, agregasyon gibi) tam bir bilgi edinilebilir (Lough ve Wainer, 1992).

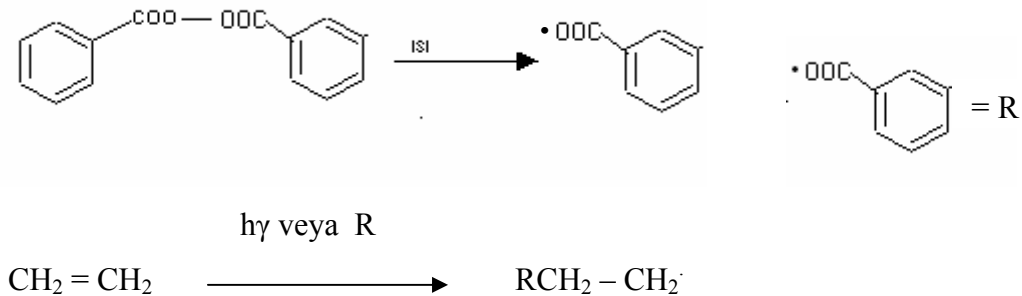
2.4 Polimerizasyon Reaksiyonları

2.4.1 Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Karbon atomları arasında çift bağ taşıyan polimer monomerlerinin yapısındaki düşük enerjili pi bağının kırılması ile polimerleşme gerçekleşir. Pi bağının kırılması ısı, radyasyon yada kimyasal başlatıcılarla yapılabilir. Örneğin benzoilperoksit gibi bazı organik maddeler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar ve kimyasal başlatıcı olarak kullanılabilirler. Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Bu yüzden her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Etilen örneği üzerinden polimerleşme tepkimesinin tüm aşamaları açıklanabilir.

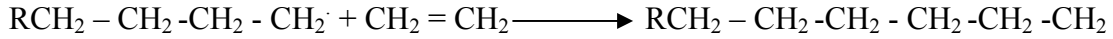
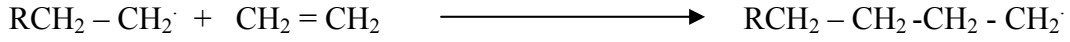
i-) Başlama

Bu aşamada etilendeki karbon atomları arasındaki pi bağı başlatıcılar yada ısı ve radyasyon gibi enerjilerle kırılır. Etilen çiftleşmemiş bir elektronu olan radikal haline gelir.



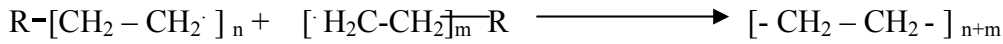
ii-) Büyüme

Burada ise radikalik haldeki monomer molekülleri normal haldeki monomerler ile reaksiyona girerek büyüyen bir polimer zinciri oluştururlar. Her yeni monomer yapısındaki pi bağının kırılması ve bir uçtan yeni monomer molekülünün katılabilmesi için çiftleşmemiş bir elektron bulunduracak şekilde büyüyen zincire katılır.

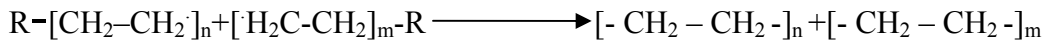


iii-) Sonlanma

Sonlanma iki şekilde gerçekleşebilir. Büyüyen iki radikalik zincirin birleşmesi ile zincirlerin radikal olma özellikleri sonlanır ve belli bir molekül ağırlığına sahip kararlı polimer oluşur.

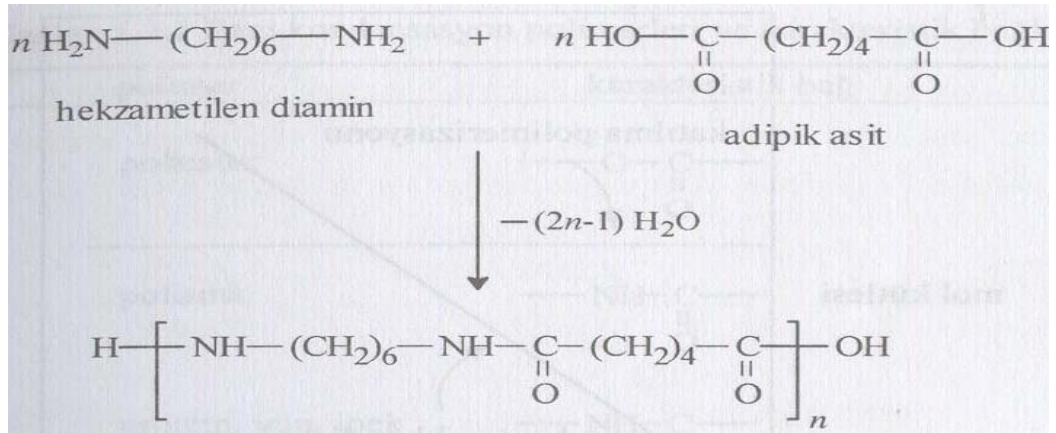


Yada orantısız sonlanma sonucu H transferi ile iki aktifliğini kaybetmiş polimer molekülü oluşur.



2.4.2 Adım (Polikondenzasyon) Polimerizasyonu

Katılma tepkimelerinde -OH, -COOH, -NH₂ gibi işlevsel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir, tepkimede yan ürün olarak H₂O, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır. Polikondenzasyon polimerizasyonunda kondenzasyon tepkimesi verebilecek difonksiyonel monomerler seçilir. Böylece her adımda polimerizasyonun devamı için moleküllerin ucunda fonksiyonel bir grup kalacaktır.

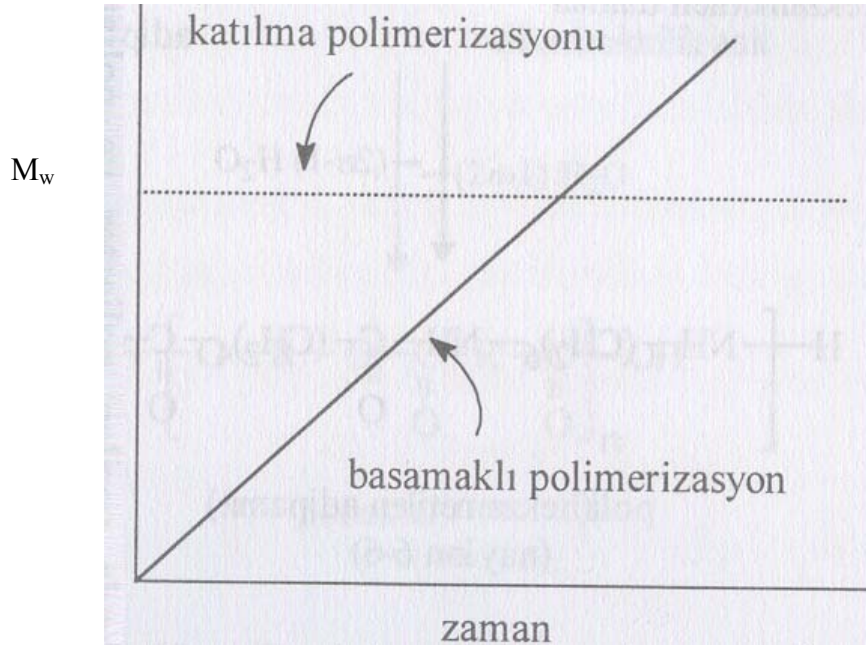


Şekil 2.7 Poli(hekzametilen adipamit)in (Naylon 66) oluşumu

Polikondensasyon tepkimelerinde zincir büyümesi adım adım ve yavaştır; önce iki monomer birleşir, uçta iki fonksiyonel grubu bulunan dimer diğer monomer veya büyümekte olan zincirlerle tepkimeye girer. Polimerizasyon benzer tepkimelerin gerçekleşmesi ile devam eder. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarında elde edilir (Saçak, 2002).

Çizelge 2.1 Bazı kondenzasyon polimerleri ve karakteristik bağları

çeşit	karakteristik bağ
poliester	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array} $
poliamit	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array} $
poliüre	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}- \end{array} $
poliüretan	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array} $
polisiloksan	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array} $
protein	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array} $



Şekil 2.8 Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi

2.5 Kopolimerizasyon

İki yada daha çok monomer biriminin aynı polimer içinde bağlanması olayına kopolimerizasyon ve böyle bir reaksiyonla elde edilen ürüne de kopolimer denir. Çeşitli kopolimer moleküllerinde ve hatta bir tek kopolimer molekülünün değişik kısımlarında farklı monomer birimlerinin sayıları aynı olmayabilir. Ancak, kopolimerler iki çeşit homopolimerin karışımı değildir ve her kopolimer molekülünde farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmıştır.

Zincir polimerizasyonları monomer karışımları ile yapılırsa bu birimler kopolimerizasyona uğrar, basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarının çoğunda zaten iki farklı monomer (naylon 66 sentezinde olduğu gibi) kullanılmaktadır. Yani, kopolimerizasyon reaksiyonları hem basamaklı polimerizasyonu hem de zincir polimerizasyonu mekanizmalarına göre gerçekleşebilir.

Kopolimerizasyon reaksiyonları, özellikle monomerlerin kopolimerizasyondaki davranışlarının incelenmesiyle kimyasal yapının reaktivite oranları üzerindeki etkisinin araştırılmasında yararlıdır. Ayrıca kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilmesi ile hemen hemen sayısız sayıda ve özellikle polimer sentezlenebilir. Örneğin kolayca kırılan, darbe dayancısı düşük, çözücülere karşı dayanıksız bir plastik olan polisitrenin değişik monomerlerle kopolimerizasyonu sonucu kullanım alanları

artmaktadır. Stirenin akrilonitril ile kopolilimerizasyonu ile darbe direnci yüksek, çözücülere dayanıklı polimerler elde edilir. Stirenin butadienle verdiği kopolimerlerde ise elastomerik özelliklere yol açar.

2.5.1 Kopolimerizasyon Denklemi

Kopolimerizasyon reaksiyonunda, büyümekte olan kopolimer zincirinin reaktifliği (bu zincir bir serbest radikal, karbonyum katyonu yada bir karbanion olabilir) sadece zincirin ucundaki monomer birimine bağlıdır. M_1 ve M_2 monomerlerinin kopolimerizasyonu ele alınırsa reaksiyon süresince büyümekte olan ikitür radikal bulunacaktır. Bunlardan birinin son birimi M_1 öbürününki ise M_2 olur. Bu zincir radikallerini M_1^* ve M_2^* olarak gösterebiliriz. Bu radikallere yeni monomer birimlerinin katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğunu kabul edersek, dört şekilde çoğalma reaksiyonun mümkün olduğunu görürüz.

<u>REAKSİYON</u>	<u>HIZ</u>
$M_1^* + M_1 \longrightarrow M_1^*$	$k_{11} [M_1^*] [M_1]$
$M_1^* + M_2 \longrightarrow M_2^*$	$k_{12} [M_1^*] [M_2]$
$M_2^* + M_1 \longrightarrow M_1^*$	$k_{21} [M_2^*] [M_1]$
$M_2^* + M_2 \longrightarrow M_2^*$	$k_{22} [M_2^*] [M_2]$

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

M_1^* türündeki radikaller yukarıdaki dizide üçüncü reaksiyonla (hız sabiti k_{21}) ve ayrıca başlama reaksiyonu ile oluşur. İkinci reaksiyonla (hız sabiti k_{12}) ve radikal sonlanma reaksiyonları ile yok olur. Kararlı halde M_1^* radikalinin yok olma ve oluşma hızları eşit olacaktır. Ve büyümekte olan polimer zinciri uzunsa başlama ve sonlanma olayları önemini yitireceğinden kararlı hak koşulu,

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad (2.12)$$

bağıntısı ile ifade edilir. M_1 ve M_2 monomerlerinin harcanma hızları için,

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.13)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.14)$$

yazılabilir. Yukarıdaki denklemler taraf tarafa bölünerek ve radikal derişimlerinden biri (2.11) denklemine yerleştirilirse

(2.15) bağıntısı elde edilir. Burada, (2.15) denklemine **kopolimerizasyon denklemi** yada **kopolimer bileşimi denklemi** denir.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.16) \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.17)$$

2.16 ve 2.17 eşitlikleriyle tanımlanan r_1 ve r_2 parametreleri monomer reaktiflik oranlarını gösterir.

2.5.2 Monomer Reaktiflik Oranları ve Kopolimerizasyon Çeşitleri

Monomer reaktiflik oranlarını tanımlayan r_1 ve r_2 parametreleri, verilen bir radikalın kendi monomerini katma hızı sabitinin diğer monomeri katma hızı sabitine oranını gösterir. Bu nedenle; $r_1 > 1$ verilen M_1^* radikalının M_1 monomerini katmayı yeğlediğini, $r_1 < 1$ ise M_2 monomerini katmak istediğini gösterir. Örneğin, stiren (M_1) ve metil metakrilat (M_2) monomerlerinin karışımından oluşan bir kopolimerizasyon sisteminde 60°C 'de $r_1 = 0.52$ ve $r_2 = 0.46$ olarak bulunmuştur. Buradan da bir radikalın diğer monomeri kendi monomerine göre hemen hemen iki kat daha hızlı katacağı görülür.

Yukarıda verilen kopolimerizasyon denkleminde başlama ve sonlanma hız sabitleri bulunmadığından, kopolimer bileşimi toplu reaksiyon hızına ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlı değildir. Pek çok halde, reaktiflik oranlarının sistemde bulunan önleyici, zincir transfercisi gibi maddelerden yada çözücülerden etkilenmediği bulunmuştur.

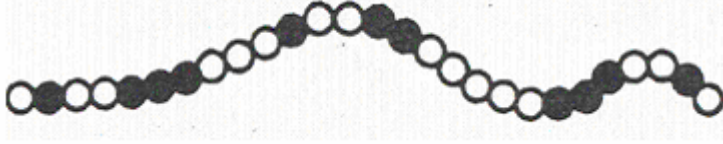
a-) İdeal Kopolimerizasyon

Bir kopolimerizasyon sisteminde büyümekte olan M_1^* ve M_2^* radikal türlerinin iki monomerden birini yada diğerini katmak için aynı ilgiyi göstermeleri durumunda ideal kopolimerler elde edilir. Kolayca görülebileceği gibi bunun gerçekleşebilmesi için ,

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}$$

yani, $r_1 = 1 \setminus r_2, r_1 r_2 = 1$ olmalıdır.

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkis bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar.



Rastgele kopolimer

İdeal kopolimerizasyonda kopolimerizasyon denklemi,

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

bağıntısına indirgenir. İyonik kopolimerizasyonların çoğu ideal sistemlerin davranışlarını gösterir.

Belirli bir monomer karışımı için $r_1 > 1$ olduğunda kopolimer M_1 bakımından daha zengin, $r_1 < 1$ olduğunda ise daha fakirdir. Bu tür kopolimerizasyonda, iki monomerin reaktivlikleri arasındaki fark büyüdükçe her iki monomerden de önemli miktarda madde içeren kopolimerin sentezinin güçleşeceği görülmektedir.

b-) Seçenekli Kopolimerizasyon

Büyümekte olan her radikal diğer monomer çeşidi ile reaksiyon vermek ister. $r_1 = r_2 = 0$ ($r_1 r_2 = 0$) yazılabilir. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirime girmesi başlangıç bileşimine bağlı değildir. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde sıralı olarak sıralanırlar.



Seçenekli kopolimer

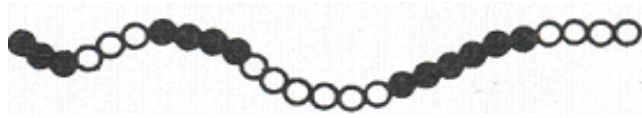
Kopolimerizasyon denklemi,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad \text{bağıntısına indirgenir.}$$

Monomer karışımlarının çoğu ideal ve ardışık kopolimerizasyon arasında değişen bir davranış gösterirler. Bir başka deyişle reaktivlik parametreleri arasındaki bağıntı $0 < r_1 r_2 < 1$ olur. $r_1 r_2$ çarpımı 1'den 0'a doğru küçüldükçe sıralı kopolimer oluşturma eğilimi artar. Pek çok önemli kopolimer hazırlanmasında bu eğilimden yararlanılır.

c-) Blok Kopolimerizasyon

$r_1 r_2 \gg 1$ ise blok kopolimerler oluşur. Kopolimer zincirinde her bir monomerden oluşan parçalar birbirine bağlanır. Blok kopolimer verme eğilimi sınırlı sayıda sistemde gözlenmiş olup koordinasyon katalizörleri ile başlatılan reaksiyonlarla elde edilmişlerdir.



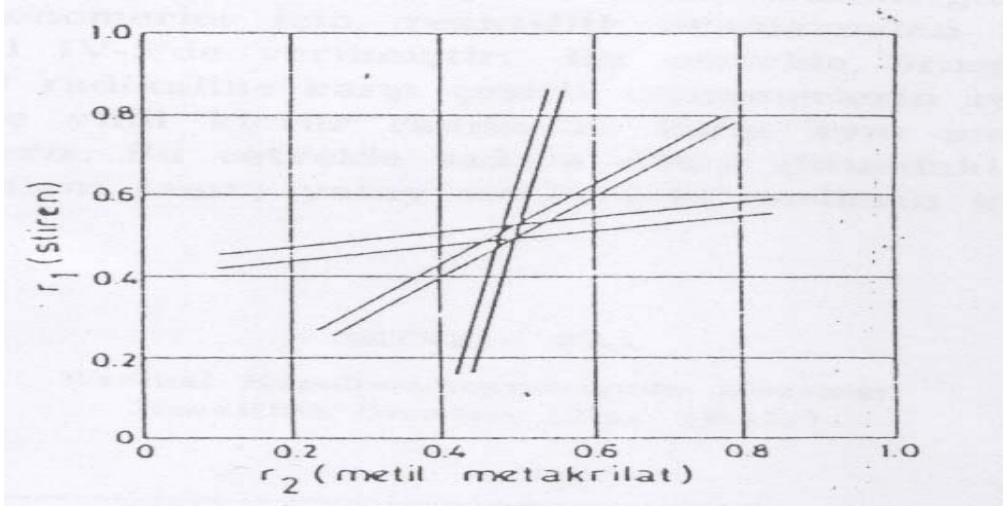
Blok kopolimeri

2.5.3 Monomer Reaktivlik Oranlarının Bulunması

Reaktivlik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenmesi için monomerin değişik oranlardaki başlangıç karışımları düşük konsantrasyonlarda (yaklaşık $< 5\%$) kopolimerizasyona uğrattılır. Bu koşullar altında elde edilen kopolimer örnekleri incelenir. Elementel analiz, reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği, fiziksel ölçümler, ultraviyole, infrared gibi spektroskopik yöntemler uygulanır.

Kopolimerizasyon denklemi reaktivlik oranlarından biri için çözülür. Bunun için, monomer karışımının ve elde edilen kopolimerin deneysel olarak bulunan bileşimleri (2.18) denkleminde yerine konur. r_1 değerleri r_2 'ye karşı çizilir. Belirli bir komonomer karışımı için her deneyden bir doğru elde edilir. Çeşitli komonomer karışımları için elde edilen doğruların kesişme noktası r_1 ve r_2 'yi verir. Deneysel hatalar nedeniyle bütün çizgiler aynı noktada kesişmeyebilir. Kesişme bölgesi, deneysel olarak bulunan bileşim verilerinin duyarlılığı üzerinde bilgi sağlar (Baysal, 1981).

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^{-1} \right] \quad (2.18)$$



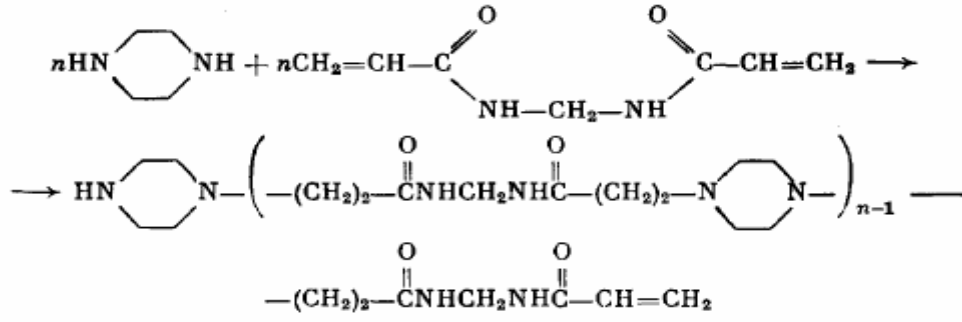
Şekil 2.9. Monomer reaktiflik oranlarının kopolimerizasyon denkleminin grafik çözümü ile bulunması

2.6 Poliamidaminlerle İlgili Yapılan Çalışmalar

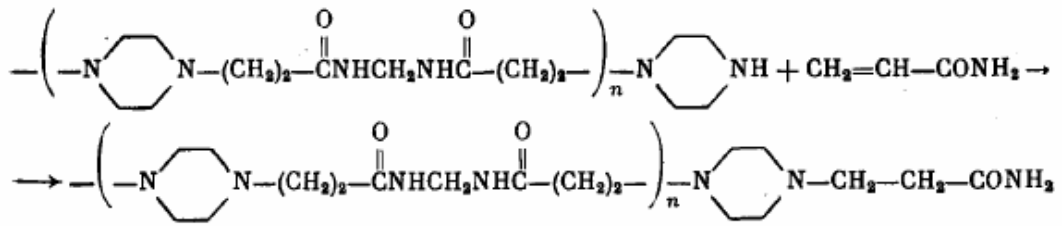
V. A. Kabanov ve arkadaşları piperazin ve metilen-bis-akrilamidin su-aseton ortamında zincir, polimerizasyonu ile kopolimerizasyonunu gerçekleştirmiş ve poliamidamin makromerleri elde etmişlerdir (Kabanov vd., 1990). Bu reaksiyonun karakteristiklerini ve oluşan makromerleri incelemişlerdir. Makromerler zincirinin bir ucunda fonksiyonel grup içeren oligomerlerdir. Bu bileşikler özellikleri bilinen aşılardan oluşan aşı kopolimerlerinin sentezi problemini kolayca çözerler ve bu amaçla kullanılırlar. Ayrıca Tsurutave arkadaşları (1981 ve 1986) divinilbenzene sekonder diaminlerin eklenmesi ile poliamin makromeri sentezinde adım polimerizasyonunu kullanmıştır.

Kabanov ve arkadaşlarının(1990) çalışması poliakrilamidin(PAA) suda çözünen makromerinin sentezini ve makromerlerle hidroksimetil metakrilatın (HEMA) kopolimerizasyonunu kapsamaktadır.

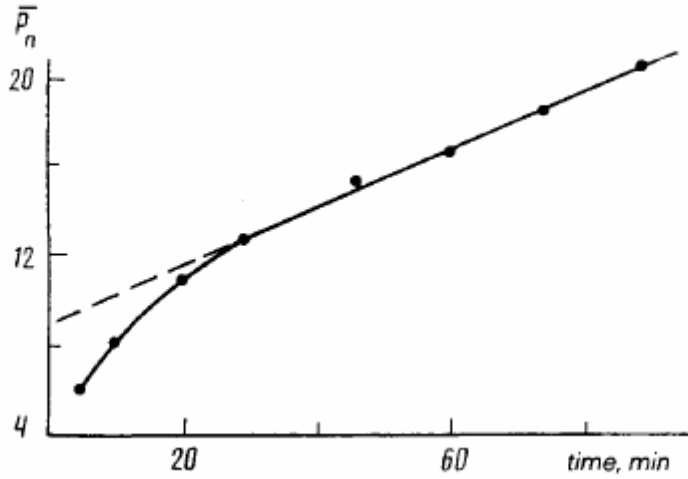
Ortalama zincir uzunluğundaki makromerler, eşit mol oranlarında monomerin 45⁰C'de deneysel olarak belirlenen süre kopolimerizasyona tabii tutulması ile elde edildi. Monofonksiyonel akrilamit molekülü polimerleşme derecesini ayarlayabilmek için kullanıldı ve miktarı yine deneysel olarak belirlendi .



Metilen-bis-akrilamidin piperazin ile kopolimerizasyonu



Kopolimere akrilamit eklenmesi ile reaksiyonun durdurulması



Şekil 2.10 $\bar{P}_n$ 'nin metilen-bis-akrilamidin piperazinin sulu aseton ortamındaki adım reaksiyonunda zamana karşı grafiği (45°C)

$\bar{P}_n$ ile t arasındaki bağıntı adım reaksiyonu için genellikle doğrusal bölge için

$$\bar{P}_n = 1 + k_{\text{c0}} t \quad (2.19)$$

bağıntısı ile verilir. c_0 bileşenlerin mol oranları eşit olduğundaki ilk konsantrasyonları ve k reaksiyonun hız sabitidir. Ancak bu doğrusallıktan monomerlerin var olduğu reaksiyonun ilk anlarından sapmalar meydana gelir. Bu sapma monomerler ve oligomerler arasındaki reaktiflik farkından ileri gelir. Monomerler kayboldukça ve uzunluktan bağımsız olarak fonksiyonel uç grup reaktifliğine sahip oligomerler reaksiyona girmeye başladıkça doğrusallaşma gerçekleşecektir.

$k = 1.5 \times 10^{-3}$ litre/mol.s olarak bulunmuştur ve bu oligomerler arasındaki hız sabitidir. Ancak grafik ekstrapole edilerek monomerler arasındaki reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.

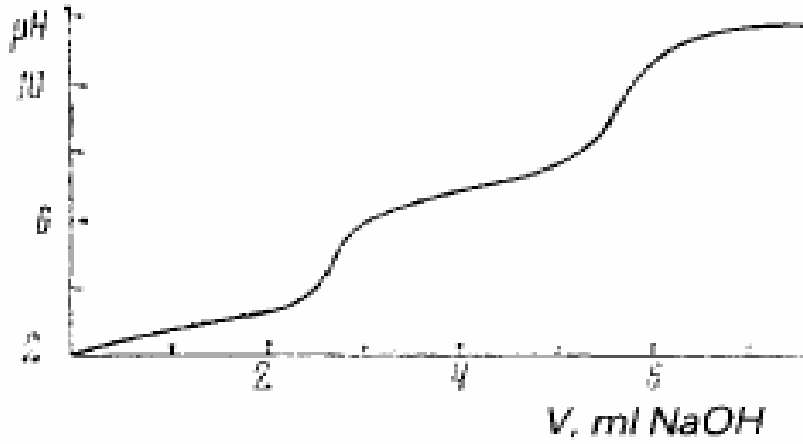
$k' = 1.8 \times 10^{-2}$ litre/mol.s olarak bulunmuştur.

Bu verilerle istenen zincir uzunluğunda makromerlerin reaksiyonun uygun sürede kesilmesiyle eldesi ve reaksiyon sistemine verilen sürede eklenmesi gereken monofonksiyonel akrilamit bileşiği miktarının hesaplanması sağlanır.

Sonuç olarak elde edilen makromer, belli bir zincir uzunluğuna sahip, bir ucundaki vinil grubu reaktifliğini korurken diğer ucu akrilamit ile deaktive edilmiş bir yapıdadır. Ayrıca, görülmektedir ki monomerlerin reaksiyonunda hız sabiti oligomerlerin hız sabitinin 12 katıdır. Yani, PAA oluşumunun ilk aşamalarında dimerler sistemde birikip daha sonra birbirleri ile etkileşmektedirler.

PAA suda ve su ile karışık organik çözücülerde çözünürdür. Asidik ve zayıf bazik ortamda PAA hidroliz olur. Nötral sulu çözeltilerde uzun süre kararlıdır.

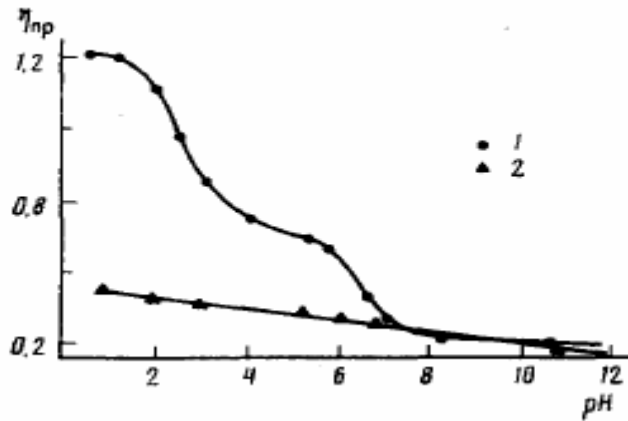
PAA zinciri hem amit hem de amin grupları içermektedir, yani PAA polibazdır. Sulu PAA çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisi düşük molekül ağırlıklı diaminlerin karakteristik biçimine sahiptir. Eğri piperazinin titrasyonunda olduğu gibi belirgin iki sıçrama gösterir. Böyle bir poliakrilamid titrasyon eğrisi tekrar eden PAA birimlerindeki amino grubu çiftlerinin her biri diğer çiftlerden ayrı olarak titre edilmektedir ve zincirdeki diğer komşu birimlerin bağıl olarak uzak iyonik gruplarından çok az etkilenirler. Bu durumda, PAA zincirindeki her piperazin halkası makromerin iyonlaşma derecesinden bağımsız olarak özgün pK_a değerlerine ($pK_{a1} = 2.9$ ve $pK_{a2} = 6.9$) sahiptir.



Şekil 2.11 0.08 molar sulu PAA çözeltisi için potansiyometrik titrasyon eğrisi

PAA'nın sulu çözeltilerinde, viskozite PAA zincirindeki piperazinin protonlanmasına bağlı olarak pH'nın düşmesi ile artar. Ancak PAA'da bu iki basamakta gerçekleşir. Ayrıca ortamın pH'a bağlı olarak viskozitenin değişimi de basamaklıdır. Viskozitenin artma hızı pK_{a1} ve pK_{a2} bölgesinde en fazladır. Bu amino gruplarının iyonlaşmasına bağlanabilir. Bu etki çözeltiye küçük molekül ağırlıklı bir tuzun eklenmesi ile aşılabılır.

PAA diğer polibazlar gibi poliasitlerle reaksiyon vererek polielektrolit kompleksleri(PEC) oluşturabilir. Sulu bir PAA çözeltisi sulu poliakrilik asit çözeltisi ile pH 1,6-6.0 aralığında karıştırılırsa polielektrolit kompleksi oluşur ve çöker. $pH > 6$ olduğunda PEC oluşmaz, bu PAA zinciri üzerindeki yük yoğunluğundan ileri gelebilir.



Şekil 2.12 Sulu PAA çözeltisinde viskozitenin pH'a karşı değişimi: (1) NaCl yokken; (2) 0.5 M NaCl varlığında

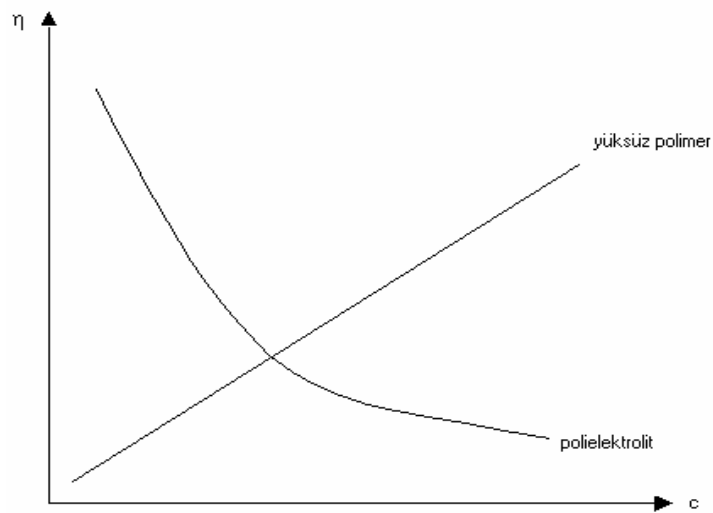
Ortalama polimerleşme derecesi 9 ($P_n=9$) olan PAA makromeri ile HEMA'nın kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. HEMA'nı homopolimerizasyonu sulu ortamda çapraz bağlı polimer oluşumu ile sonuçlanır. Çözünebilen bir ürün ancak alkol gibi organik çözücülerde reaksiyon sürdürülürse elde edilebilir[15]. Bu çözücülerde PAA çözülemez. Bu sebeple HEMA PAA kopolimerleşmesi, hem polihidroksietil metakrilatın elde edilebileceği hem de PAA için uygun bir çözücü olan su-aseton karışımında(hacimce 1:2) radikal kopolimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

İşlem aşısı kopolimeri eldesi amacı ile gerçekleştirildiğinden HEMA'nın mol oranı PAA'ye göre oldukça fazla tutulmuş(HEMA:PAA= 5 ve 23 oranları çalışılmış) ve $M_2 \gg M_1$ kopolimerizasyon denkleminde yapılan sadeleştirmeler ve kabuller yapılarak $r_2=2.7$ bulunmuş, r_1 güvenilir olarak hesaplanamamıştır. Ancak aşısı kopolimerinin sentezi gerçekleştirilebilmiştir.

2.7 Polielektrolitler

Polielektrolitler, iyonik olmayan polimerlerden farklı olarak, ana zincirinde artı ve eksi yük taşıyan polimerlerdir. Ortamın pH'ına göre bu polielektrolitler amaca uygun olarak metal iyonları ile iyon koordinasyon bağıyla yada çeşitli makromoleküllerle elektrostatik etkileşimle bağlanıp suda çözünen yada çözünmeyen polikomplekslerin oluşumunu sağlarlar.

Polimerlerde derişim arttıkça viskozite artarken polielektrolitlerde konsantrasyon azalırken viskozitenin artar. Bunun nedeni azalan derişimle artı ve eksi yüklerin birbirlerini itmeleri ve polielektrolitin şişmesidir.



Şekil 2.13 Yüksüz polimerlerde ve polielektrolitlerde viskozite konsantrasyon ilişkisi

70'li yılların başlarında immünologların ve kimyacıların ortak çalışmaları ile bazı polielektrolitlerin bağışıklık yanıtını kuvvetli etkisi aydınlatılmış ve yapay polielektrolitlerin bu gibi amaçlar için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Çünkü polielektrolitlerin sentezi ve modifikasyonu daha kolaydır, istenen molekül ağırlığında, elektrik yükünde, konformasyonda veya yüksek moleküler yapıda elde etmek olasıdır. Suda iyi çözünürler ve bilinen yapılarda çeşitli komplekslerini sentezlemek mümkündür.

Polielektrolitlerde molekül ağırlığı polimerleşme derecesi ile orantılıdır. Polimerleşme derecesinin artması istenilen kompleksin oluşumunu destekleyici yönde etki eder ve polimerin bağlanma miktarında artış gözlenir. Bunu yanı sıra polielektrolit çözeltilerinin elektrokimyasal özellikleri genellikle poliyonun zincir boyuna bağlıdır; yani polikompleksin çökmesi vb. özellikler polimerin polimerleşme derecesine bağlıdır (Mustafaev, 1996).

2.8 Polimerlerde Biyobozunurluk

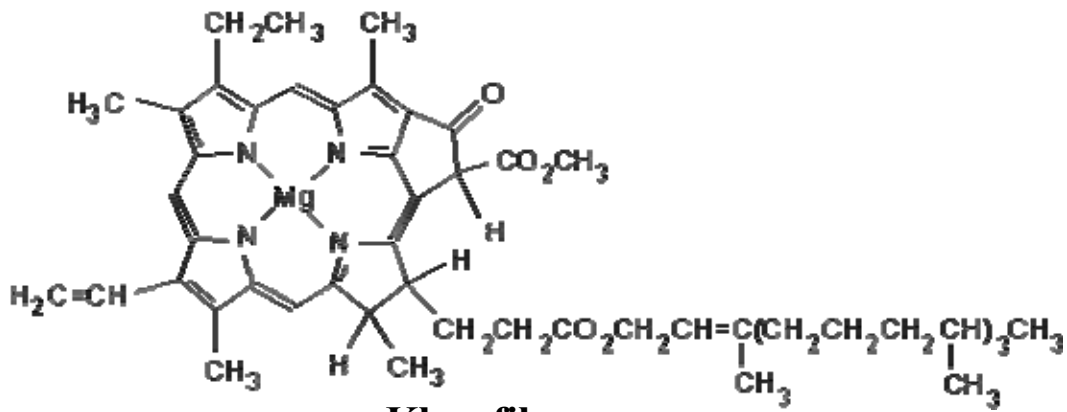
Biyobozunurluk bir yapının biyolojik ortamda enzimatik etkilerle daha küçük birimlere dönüşebilmesidir. Polimerler için bu daha küçük mol kütleli yapılara dönüşmek, hidroliz olmak anlamına gelir. Canlı enzimlerin bu parçalayıcı etkileri gösterebilmesindeki etkin faktör koparılacak bağın standart bağ enerjisidir. Karbon-azot tek bağının standart bağ enerjisi 73 kcal/mol, karbon-fosfor tek bağının standart bağ enerjisi de 73 kcal/mol'dür. Ancak görülebileceği gibi karbon-karbon tek bağının standart bağ enerjisi 83 kcal/mol'dür. Bu bakış açısı biyobozunurluğun açıklanmasını çok kolaylaştırır. İskelet yapısı standart bağ enerjisi yüksek karbon-karbon bağından oluşan bir polimer zinciri biyobozunur değil, 25 karbon-azot yada karbon-fosfor iskelet yapıları polimerler biyobozunurdur. Çünkü standart bağ enerjileri düşüktür ve enzimlerin katalitik etkinlikleri yapıyı bozundurmak için gerekli aktivasyon enerjisi eşiğini aşmaya yeter. Aynı olay polisilanlar içinde geçerlidir. Yapıya hakim olan Si-O bağının standart bağ enerjisi 110 kcal/mol olup bu yapı da enzimatik bozunmaya uğramayan bir yapıdır [5].

Çizelge 2.2 Standart bağ enerjileri[5].

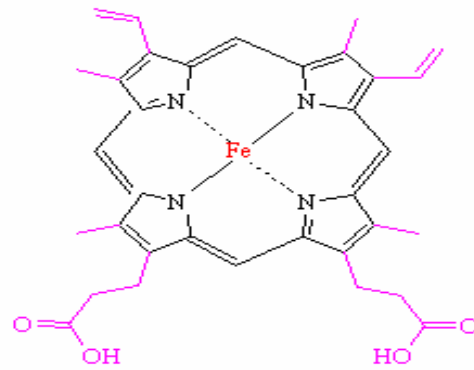
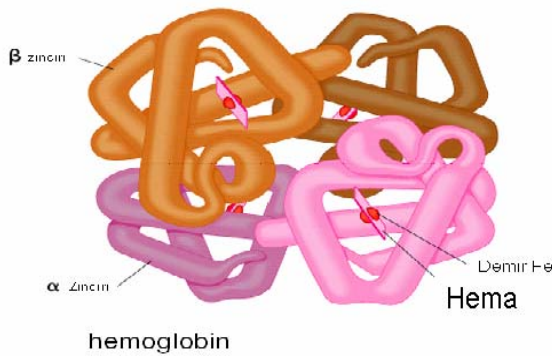
STANDART BAĞ ENERJİLERİ					
TEK BAĞLAR	ΔH° (kcal)	TEK BAĞLAR	ΔH° (kcal)	ÇOKLU BAĞLAR	ΔH° (kcal)
H-H	104.2	B-F	154	C=C	146
C-C	83	B-O	123	N=N	109
N-N	38.4	C-N	73	O=O	119
O-O	35	N-CO	86	C=N	147
F-F	36.6	C-O	85.5	C=O (CO ₂)	192
Si-Si	52	O-CO	110	C=O (aldehit)	177
P-P	51	C-S	65	C=O (keton)	178
S-S	54	C-F	116	C=O (ester)	179
Cl-Cl	58	C-Cl	81	C=O (amit)	179
Br-Br	46	C-Br	68	C=O	177
I-I	36.	C-I	51	C=S (CS ₂)	138
H-C	99	C-B	94	N=O (HONO ₂)	143
H-N	93	C-Si	83	P=O (POCl ₃)	110
H-O	111	C-P	73	P=S (PSCl ₃)	70
H-F	135	N-O	55	S=O (SO ₂)	128
H-Cl	103	S-O	87	S=O (DMSO)	93
H-Br	87.5	Si-F	132	P=P	84
H-I	71	Si-Cl	86	P≡P	117
H-B	90	Si-O	110	C≡O	258
H-S	81	P-Cl	79	C≡C	200
H-Si	70	P-Br	65	N≡N	226
H-P	77	P-O	96	C≡N	213

2.9 Polimer-Metal kompleksleri

Bir koordinasyon bileşiği, genellikle sayıları karşılık gelen merkez atom yada iyonun oksidasyon sayısını geçen iyon yada moleküllere tutunmuş merkezi bir atom yada iyon içeren bileşikler olarak tanımlanabilir. Merkezi metal yada iyon simetrik olarak yerleşecek tarzda koordinasyon yada koordinasyon-kovalent bağla bağlanan gruba “ligand” olarak adlandırılır. Koordinasyon bileşikler kimyası şu sıralarda çeşitli disiplinlerde çabuk ilerlemeler kaydetmektedir. Bu alandaki ilerleme zorluğu polimer-metal komplekslerinin pek çok biyolojik özelliklerinden kaynaklanmıştır. Metal kelatları yaşayan maddede temel roller oynayabilir. Örneğin klorofil Mg(II) ve hemoglobin Fe(II) kompleksidirler (Vernon ve Seely, 1966). Biyolojik öneme sahip pek çok metal proteinleri ve metal kompleksleri ile çalışılmıştır.

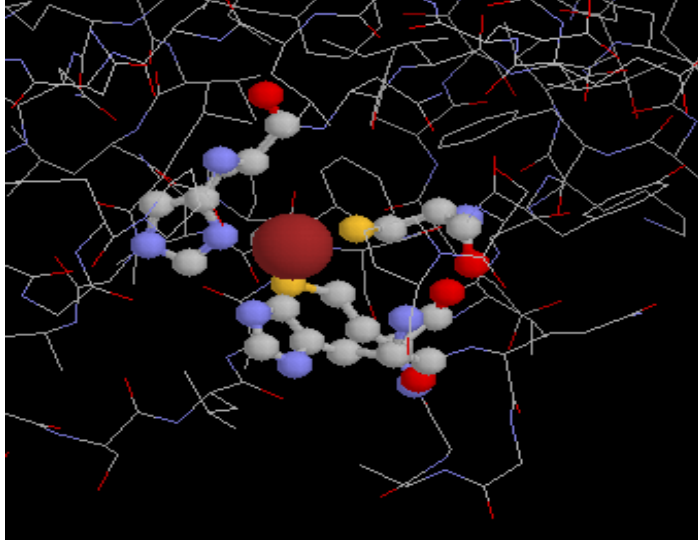


Klorofil



HEM

Metaloenzim, doğada metal iyonlarının belli bir üç boyutlu yapıdaki bir devasa protein molekülü tarafından sarıldığı bir çeşit polimer-metal kompleksidir. Yapısı belirlenmiş böyle bir metaloenzime plastosinin (bir çeşit mavi bakır proteini) tipik bir örnektir (Colman vd., 1978). Plastosiyaninde bakır iyonu bozulmuş bir terahedral yapı gösterir ve metioninin sülfür atomu ile koordinasyon bağı ile bağlanır. Bu düşük molekül ağırlıklı metal komplekslerinde normal bir durum değildir. Bu anormal koordinasyon davranışı ve bakır iyonu etrafında dev protein molekülü tarafından oluşturulan hidrofobik çevre bakır iyonunun alışılmamış indirgen davranışına neden olur. Genellikle metaloenzimdeki protein sadece kimyasal yapıyı değil aynı zamanda kendi polimer zincirinde konformasyon değişimi yoluyla allosterik etkiye neden olur. Metali çevreleyen proteinin yetisine ışık tutabilmek için yapay polimer-metal kompleksleri üzerinde çalışmalara başlanmıştır.



Plastosiyanin

Biyolojik alan dışında kimya endüstrisinde de polimer-metal kompleksleri temel roller oynar. Örneğin 1963'te Nobel ödülü K. Ziegler ve G. Natta'ya alüminyum ve titanyum içeren yeni bir metal kompleksi katalizörü geliştirdikleri için verilmiştir. Bu katalizör polimer sentezinde bir devrim olmuştur.

Polimer-metal kompleksleri son otuz yıldır pek çok araştırmacının potansiyel uygulama alanları yönünde ilgisini çekmiştir. Örneğin, organik sentez (Samuelson,1963), atık su arıtım (Bolto,(1980), hidrometalurji (Vermon,1976), polimer ilaç greftleri (Ramirez ve Andrade 1974), eser metal elementlerinin geri kazanımı (Coleman,1975), nükleer kimya Schmuckler, 1965) alanlarında ve ayrıca enzimler için model [(Banazak vd,1965) ve (Plumbo vd., 1978)] olarak kullanıldılar.

Bir polimer-metal kompleksi yapay bir polimer ve polimer ligandına koordinasyon bağı ile bağlı metal iyonlarından oluşur. Bir polimer ligandı azot, oksijen, sülfür gibi koordine edici monomerin polimerleşmesi ile yada bir polimer ve koordine edici yeteneği olan küçük molekül ağırlıklı bileşik arasındaki tepkime ile oluşan bağlayıcı kısımlar içerir. Polimer iskeletine tutturulmuş metal atomları düşük molekül ağırlıklı eşleniklerinde olduğundan oldukça farklı bir biçimde karakteristik katalitik davranış gösterir. Gerçekte pek çok yapay polimer-metal kompleksinin yüksek katalitik etkinliğin yanı sıra yarıiletkenlik, ısı direnç ve biyolojik potansiyel özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur.

2.9.1 Polimer-Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Polimer-metal kompleksleri hazırlama yöntemi ile belirlenen metalim işgal ettiği konuma göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Yöntem, polimer örgüsüne tutunmuş bir ligand fonksiyonu ile metal iyonu arasındaki kompleksleşmeyi, çok fonksiyonlu ligandın metal iyonu ile tepkimesini ve metal içeren monomerlerin polimerleşmesini kapsar.

2.9.1.1 Polimerik Ligandın Metal İyonu ile Kompleksleşmesi

Normalde bir metal iyonu suda hidratlı bir iyon yada pek çok anyonla asosiyasyonundaki kompleks bir tür olarak ve kelatlayıcı polimere aktarılmak için çok az yada hiçbir eğilim taşımayacak şekilde bulunurlar. Metal iyonunu ekstrakte edilebilir bir türe dönüştürebilmek için yükü nötrallenmeli ve su hidratlarının bir kısmı uzaklaştırılmalıdır. Ayrıca çözeltideki metal iyonları ile kompleks oluşturma yeteneğine sahip donör atom yada fonksiyonel grupların doğası da çok önemlidir ve kelatlayıcı polimerleri bu temelde sınıflamak akılcıdır (Kantipuly vd., 1990)

Bu tür polimer-metal kompleksleri ligand içeren polimerin metal iyonları ile reaksiyonu sonucu oluşur.

Genellikle, polimerik ligandın bir metal iyonu yada bir koordinasyon kısmı boş kalmış kararlı bir metal kompleksi ile tepkimesi, asılmış yada moleküller arası-molekül içi köprülü polimer-metal kompleksleri olarak sınıflandırılabilir farklı yapılarla sonuçlanır (Tsuchida vd., 1977).

Çizelge 2.3 Tipik polimer ligandları

Koordine edici gruplar	Polimerik ligandın tekrar eden grupları
1 Alkoller asitler $\begin{matrix} > \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{matrix}$ karboksilli	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-, -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{S-H}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-, -\text{NH}-\underset{\text{C=S}}{\text{N}}-,$ $\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-$
2 Tioller $\text{S}-\text{SH}$	$-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}(\text{SH})-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$
3 Aminler $\begin{matrix} > \text{NH}_2 \\ > \text{NH} \\ > \text{N} \end{matrix}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-,$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-,$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-,$
4 Heterosiklik azot	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-,$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-,$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-,$

i-) Asılmış Metal Kompleksleri

Asılmış polimer-metal kompleksi, polimer zincirine iliştirilmiş bir ligand fonksiyonuna tutturulmuş metal iyonundan oluşan bir komplekstir. Ligandın kelatlama yeteneğine bağlı olarak, asılmış kompleksler tek dişli ve çok dişli polimer-metal kompleksleri olarak sınıflandırılırlar.

Monodentat polimer-metal kompleksleri boş kalan bir koordinasyon kısmı dışında merkez metal iyonunun düşük molekül ağırlıklı bir ligand tarafından hali hazırda maskelendiği metal yada kararlı metal komplekslerinden oluşur. Bu komplekslerde, polimer zincirlerinin etkileri açıkça görülür ve polimer metal kompleksleri çözünürlüğü azaltan köprülü yapıları daha az içerdiklerinden genellikle suda ve organik çözücülerde çözünürler.

Metal iyonu yada metal kompleksi iki yada daha fazla ligand içerse de uygun reaksiyon koşullarının seçilmesiyle monodentat kompleks oluşturulması olasıdır. Metal iyonu veya metal kompleksi ile polimerik ligand arasındaki reaksiyon metal iyonunun veya metal kompleksinin fazlası ile gerçekleştirildiğinde, metal iyonunun ikinci ligandının yer değiştirmesi çok az olur ve bu baskın olarak monodentat tipin oluşması ile sonuçlanır (Kurimara vd., 1971).

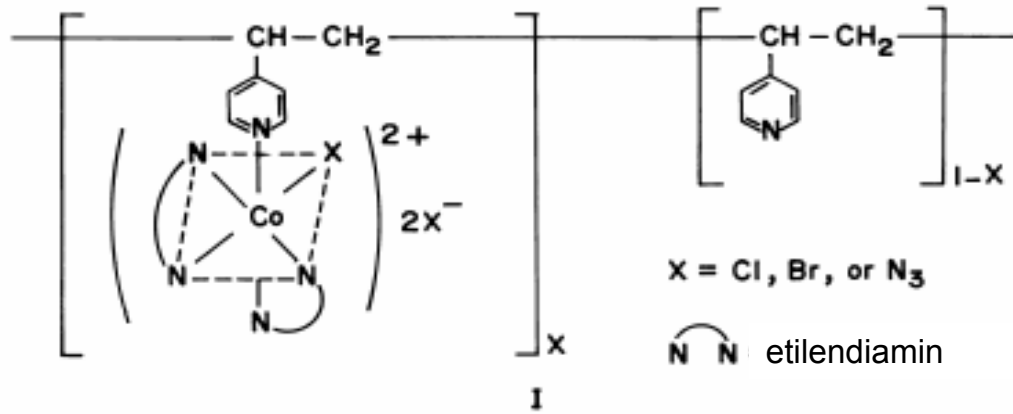
Polimer iskeleti çoklu liganlar içerdiğinde polimer-metal kompleksinin koordinasyon yapısı şekil 2.14'deki gibi olur.



L= koordine edici atom yada grup

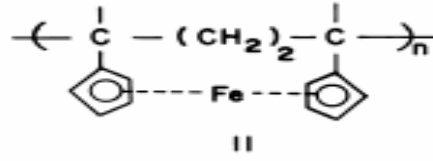
M= Metal iyonu

Şekil 2.14 Çok ligandlı polimer-metal kompleksleri



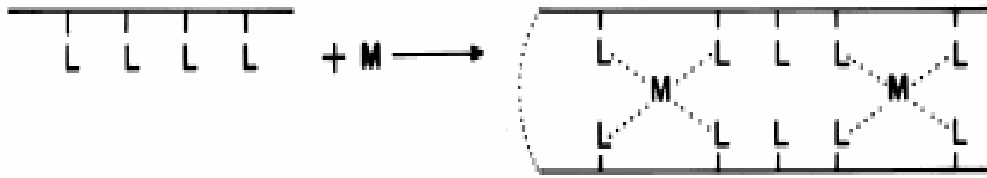
Örnek olarak verilebilir.

Çok dişli ligandlar genellikle köprülü yapıda kararlı metal komplekslerinin oluşumunu(II) gerçekleştirir (Vernon ve Seely, 1966) . Kelatlayıcı reçinelerin pek çoğu bu gruba girer. İyi tanımlanabilen koordinasyon sayısı ile betimlenirler, burada belirleyici olan polimer zincirinin etkisidir (Colman vd., 1978) .



ii) Moleküller Arası, Molekül İçi Köprülü Polimer-metal Kompleksleri

Polimer ligandı, genellikle dört yada altı koordinasyon bağlama bölgesi olan metal iyonu ile doğrudan karıştırıldığında polimer-metal kompleksi polimer içi kelat türü yada polimerler arası kelat tipinde olabilir.



L= koordine edici atom yada grup
M= Metal iyonu

Şekil 2.15 Moleküller arası, molekül içi köprülü polimer-metal kompleksleri

Bu tür polimer-metal kompleksinde koordinasyon yapısı açık değildir ve moleküller arası ve molekül içi köprülenmeyi birbirinden ayırmak zordur. Polimer-metal kompleksinin özellikleri incelenirken polimerin etkisini açıklamak zordur. Polimer içi metal kompleksi bazen çözünebilir iken polimerler arası metal kompleksi poli(akrilik asit)-Cu(II) kompleksleri ile örneklendiği gibi doğrusal polimer-metal komplekslerinin çökmesi ile sonuçlanır (Tsuchida vd., 1974).

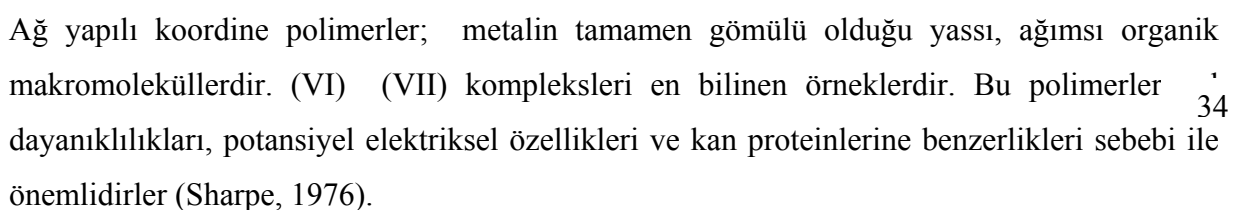
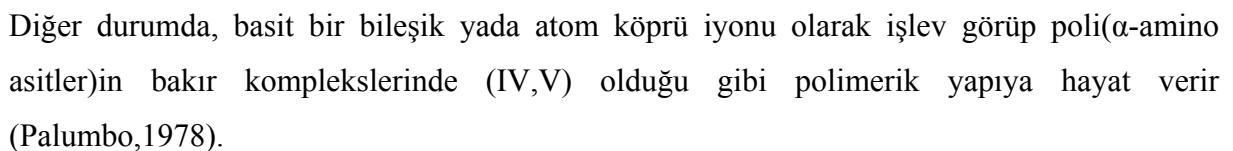
2.9.1.2 Çok Fonksiyonlu Ligandların Bir Metalle Kompleksleşmesi

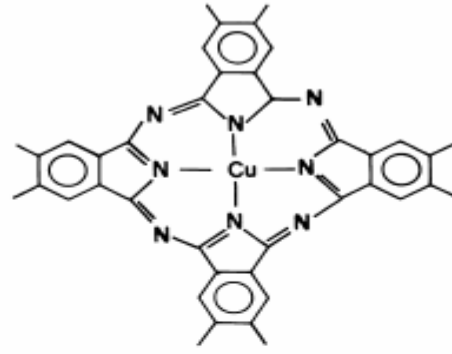
Koordinasyon polimerleri kayıtlı tarih öncesinden beri kullanılmakla birlikte son zamanlarda fark edilmişlerdir. Örneğin, derilerin tabaklanması postu oluşturan proteinlerin metal iyonları ile koordinasyonuna dayanır. Protein-metal kompleksleri, tabaklanmamış derilerin uğradığı hava etkisi ile bakteriyel bozunmaya karşı direnir. Proteinleri de içeren doğal polimerlere

Moleküllerinin her iki ucunda çok fonksiyonlu ligandlar içeren düşük molekül ağırlıklı bileşikler ağ yapılı doğrusal polimerler oluştururlar. Polimer zinciri koordinasyon bağlarından oluşur ve ligand şemada gösterildiği gibi köprü oluşturu birimdir.

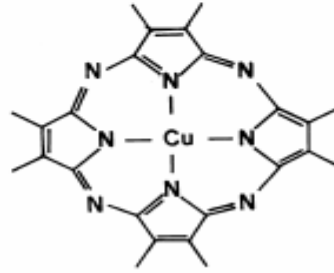


Doğrusal koordine polimerler iki tür olabilir. İlk durumda polimer zinciri poli(tiosemikarbazid)in bakır kompleksinde(III) olduğu gibi çift fonksiyonlu bir ligand ve metal iyonundan oluşur[Tomic ve Campbell, 1962) ve Donaruma vd.,1979)].





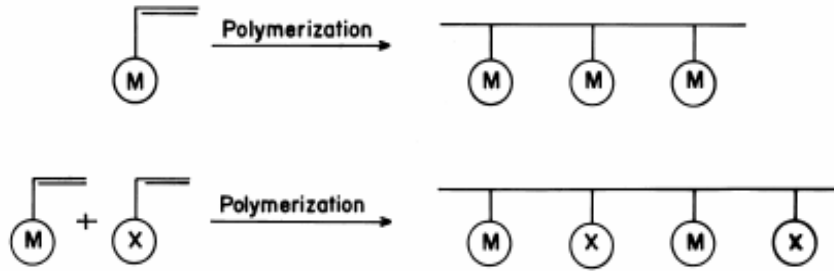
VI



VII

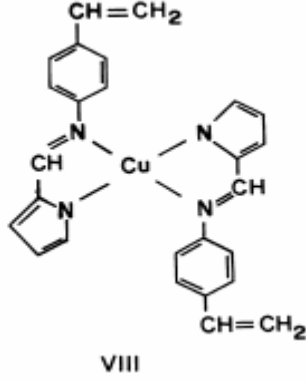
2.9.1.3 Metal İçeren Monomerin Polimerizasyonu

Bu tür polimer-metal kompleksleri açık koordinasyon yapıları ile bilinirler. Polimerizasyon radikal yada iyonik başlama ile olup yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasıyla sonuçlanır.



Şekil 2.17 Metal içeren monomerin polimerizasyonu

Vinil grubu içeren Schiffbazı ligandlı bir bakır kompleksi bildirilmiştir (Tsuchida vd.,1974)



2.9.2 Polimer-Metal Kompleksleri İle İlgili Bazı Çalışmalar

N. Sebastian ve arkadaşları poliakrilik asidin çeşitli metallerle komplekslerini sentezlemiş ve bu komplekslerin karakterizasyonu ile birlikte termogravimetrik incelemesini yapmıştır. Buldukları sonuçlara göre polimer-metal komplekslerinin oluşum $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)}$ olarak bulunmuştur. Bakır iyonun kompleksleşmesinin diğerlerinden yüksek olması, ligand dağılımının Cu(II) kompleksleşmesi için en iyi stereokimyasal gereksinimleri karşılaması ile açıklanmıştır (Sebastian vd.,1998).

Y. Zheng ve arkadaşları sitozaanın bakır komplekslerini hazırlamış ve antitümör etkinlik için en iyi bileşimi bulmaya çalışmışlardır. Çalışma sonuçlarına göre sitozaan-bakır kompleksi sitozaanın ve CuSO_4 'ün tek başına gösterdiği etkinin kat kat fazlasını göstermiştir (Zheng vd.).

2.10 Polimer-Metal-Protein Üçlü Kompleksleri

Çok bileşenli sistemlerde oluşan makromoleküller arası çarpışma tepkimeleri, canlı organizmada çok önemlidir. Bu yüzden böyle sistemlerde makro moleküller arasındaki tepkimeler ve bu tepkime ürünlerinin(polikomplekslerin) incelenmesi canlı arganizmaya polielektrolit yardımı ile hedeflenmiş biçimde etki etme şansı verebilir. Ancak, polielektrolit molekülü uygun fonksiyonel gruplara sahip değillerse kimyasal modifikasyonları gerekir. Bu ise çoğu durumda polimerin biyolojik etki(zehirlilik vb.) tayfinin değişmesine neden olur. Bu durumda küçük kompleks oluşturunca katkıların(geçiş metal iyonu gibi) yardımı ile kararlı polimer-protein komplekslerinin oluşumu mümkündür (Mustafaev ve Kabanov,1981).

Geçiş metal iyonları DNA'dan histon proteinlerinin çıkarılması, ribozom bileşenlerinin birbirleri ile yada taşıyıcı RNA ile asosiyasyonunda olduğu gibi çok önemli biyokimyasal işlemde görevleri vardır. Böyle iyonlar reaksiyon parçacıklarının birleşmesinde olduğu kadar karalılıklarını korunmasında da etkin olarak rol alırlar. Biyopolimerlerin işlevlerini etkileyerek onlara yeni ve karakteristik olmayan biyolojik etkiler kazandırabilirler.

2.10.1 Asit Ortamda Kompleksleşme

Üçlü polimer-metal-protein komplekslerinin incelenmesi Morawetz'in çalışmaları ile başlamıştır. Özellikle BSA'nın (sığır serum albumini) fraksiyonsuz PAA ve Ba^{2+} varlığındaki çözünmeyen kompleksleri Morawetz tarafından incelenmiştir [(Morawetz ve Hunges, 1952) ve, (Morawetz,1965)].

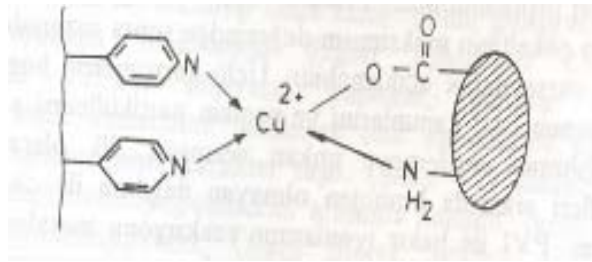
Asit ortamda yani protein ve polimer bileşenleri + yüklü iken ve birbirleri ile bağlanamadıkları şartlarda metal iyonlarının eklenmesi ile üçlü komplekslerin oluşum koşulları ve mekanizması anlatılacaktır (Mustafaev ve Kabanov,1981).Sulu asetik asit ortamında pH= 4.2 'de serum albümin(SA) poli-4-vinil pridin(PVP) ile kompleks oluşturamaz. Bu şartlarda hem protein hem de PVP + yüklüdür. Aynı yüklü küresel ve doğrusal zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti kompleks oluşumunu engeller. Protein-polimer karışımına $CuSO_4.5H_2O$ eklendiğinde sistemde faz geçişi meydana gelir.Protein miktarına bağlı olarak, kritik protein konsantrasyonunda sistem tamamen suda çözünmüş hale gelir. Çökelti santrfüj yöntemi ile ayrılarak süzüntü sedimetasyon yöntemi ile incelenir. Alınan sedimentagramlarda 20:30 sv (PVP'nin polimerleşme derecesi 10^3 'dür.) ve 50:80 sv (polimerleşme derecesi 7.5×10^3 ile karakterize edilen tek bir pik görülmektedir.

1-) SA'nın sedimentasyon sabitinin çok düşük olması(4.5 sv)

2-) Bu derişimlerde proteinin kendisinin bakır iyonları ile agrege olmaması

3-) PVP-Cu²⁺ kompleksinin deneysel şartlarda çözünmemesi çok büyük doğrulukla sedimentagramlardaki pikin SA ve polikasyonun birleşme ürününe uygun olduğunu gösterir.

pH = 4.2’de değesinde sistemde bakır iyonları yokken polimer ile proteinin bağlanmadığını düşünerek Cu²⁺ iyonlarını aynı yüklü küresel protein ve polikasyon zincirleri arasında bağlayıcı görevi üstlendiği söylenebilir. Diğer bir deyişle, sistemde çözünen üçlü SA-Cu²⁺-PVP kompleksinin oluşumu görülür.



Şekil 2.18 PVP-Cu²⁺-SA üçlü kompleksi

2.10.2 Nötral Sulu Ortamlarda Kompleksleşme

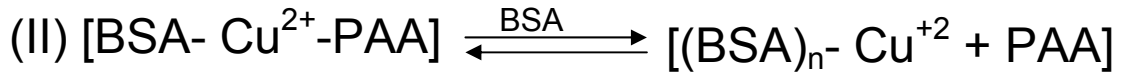
PAA, PVI, akrilasitin vinil pridin ve vinil prolidon ile kopolimerleri, vinil imidazol, vivil pridin ve diğer monomerlerin vinil prolidon ile kopolimerleri vb. polimerlerle üçlü komplekslerin nötral su ortamında oluşumu araştırılmıştır. Protein olarak serum albumin, ovalbumin ve veba hastalığının proteini (F₁) kullanılmıştır. Geçiş metal iyonu olarak Cu²⁺ iyonu kullanılmıştır.

Üçlü karışımların homojen çözeltilerinin incelenmesi, kompleks oluşumunun bazı kanunlarını ve protein parçacıklarını adsorplayan polimer molekülleri arasında dağılımını incelemeye imkan vermiştir. PVI ile bakır iyonlarının reaksiyonun metalin heterojen dağılımı ile oluşur. Bu tip sistemin , proteinin düşük konsantrasyonundan başlayarak SA proteini eklendiğinde sistemde faz geçişi meydana gelir. Süzütünün sedimentasyon incelemesi ancak serbest PVI’ye uygun olduğunu gösterir. Çökeltide ise, suda çözünmeyen üçlü kompleks bulunur. Protein/ polimer oranı arttıkça çökelti miktarı artarak, maksimum değere gelir.

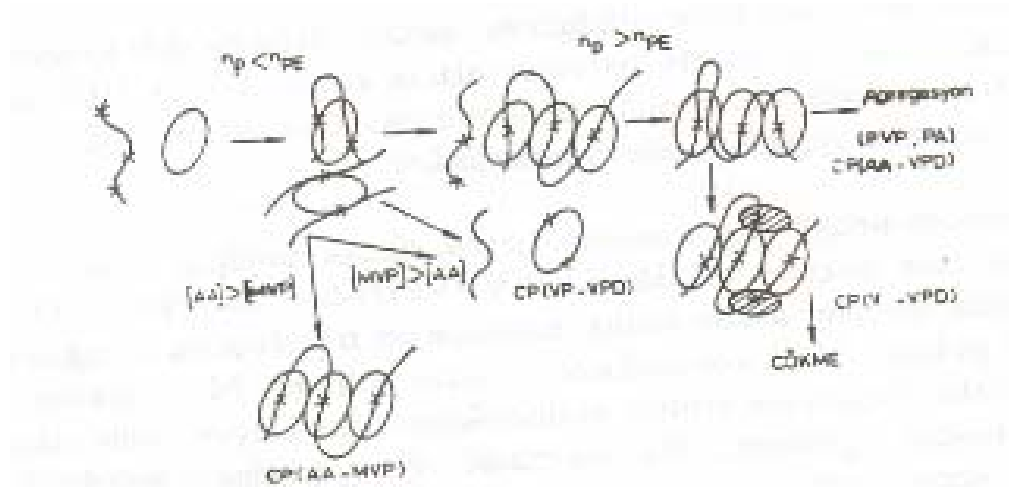
Kopolimer(VI-VDP)-Cu²⁺-SA ve poli-N-etilpiperazinoksit (PNO)-Cu²⁺-SA karışımlarının çözeltilerinin sedimentasyon analizi sistemde iki fraksiyonun olduğunu gösterir. Bu fraksiyonlar serbest polimer-metal kompleksine ve üçlü polimer-metal protein sistemine uygundur. Bu da, kompleks oluşumuna protein moleküllerini adsorplayan poliyonlar arasında heterojen olarak dağıldığını gösterir. Ancak maksimum çökmeye uygun olan oranlar arttıkça protein eklenmesi ile oluşan çözünmeyen üçlü komplekslerin kısmen yada tamamen çözünmesi mümkündür. Çöküntünün miktarının orana bağlı olarak değişmekte olduğu saptanmıştır. Sistemin optikçe sıklığını polimer/protein oranının basit olmayan karakterini aşağıdaki şekilde açıklamak mümkündür. Protein/polimer oranının optik sıklıkla değişiminde maksimum değerden (N_m) sonra sistemde kompleks oluşumunu iki faktör etkiler. Birincisi, maksimum N_m değerinden sonra sistemde protein parçacıkları bunları adsorplayan polielektrolitler arasında eterojen olarak dağılırlar ve böylece stokiometrik yapılı (1:1) olmayan kompleksler oluşur. Diğer bir deyişle, bir polimer molekülü ile çok miktarda protein molekülü bağlanır. Bu ise kompleksin suda çözünmesine neden olur. İkincisi, protein molekülümün derişimi arttıkça, proteinin metal iyonlarını daha kuvvetli adsorplaması ile çözünmeyen üçlü komplekslerin parçalanması mümkündür. Böylece sistemde polimer ve protein metal kompleksleri oluşur. Mustafaev vd. tarafından polielektrolitin kimyasal yapısına bağlı olarak, bu iki etmenden hangisinin etkili olduğu çeşitli polimerler için incelemiştir. Metal iyonları ile kuvvetli polimer-metal kompleksi veren poliasit ve polibazlar PAA, PMAA, PVP, PVP alkil türevleri, PVI ve bu gibidir. Uygun şartlarda birinci faktörün etkisi ile polikompleks oluşur. Polielektrolit zincirinin metal iyonları ile kompleks monomerler ile seyreltilmesi (örneğin pirolidon eklenmesi ile oluşan kopolimer) ikinci faktörün etkinliğini daha fazla göstermektedir. Diğer bir deyişle protein/polimer oranının maksimum değeri aşıldığında ($N > N_m$) üçlü kompleks parçalanır. Buna göre incelenen sistemler, biyolojik sistemlerdeki benze yapıların davranışlarını anlamak için model olabilir. Örnek olarak nükleik asitlerin ve polsakkaritlerin biyolojik sistemlerde aynı yüklü bileşenlerin metal iyonları varlığında kompleks oluşumu ve antijen antikör reaksiyonları verilebilir (Mustafaev, 1996). Poliakrilik asit (PAA) ve BSA arasında bakırlı kompleks oluşumu nötral su ortamında çalışılmıştır. Cu²⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak, PAA-Cu²⁺ ve BSA arasındaki kompleks, iki farklı şekilde sonuçlanabilir. Düşük Cu²⁺ derişimlerinde ($n_{Cu}/n_{AA} < 0.15$), BSA derişimindeki fazlalık kompleksin aşağıdaki mekanizmada olduğu gibi kırılmasına neden olur.



Yüksek Cu^{2+} derişimlerinde ($n_{Cu}/n_{AA} > 0.15$), BSA derişimindeki fazlalık stokiyometrik olmayan komplekslerin oluşumuna neden olur (Mustafaev vd., 1996).



İyonize olmuş PAA ve diğer polielektrolitler Cu^{2+} iyonu varlığında spektroskopik yöntemlerle incelenmiş ve bu çalışmalar kararlı kompleks oluşumunu göstermişlerdir [(Mustafaev ve, Norimov,1990), (Mustafaev vd.,1995), Tabaka vd., 1999)]. Poli(N-izopropilakrilamid-co-akrilik asit) ve BSA'nın Cu^{2+} varlığındaki kompleks oluşumu nötral, fizyolojik tuz çözeltisinde incelenmiştir. Kararlılık bağımlılığı, spektrofotometrik titrasyon ve jel filtrasyon kromatografisi ile çalışılmıştır (Mustafaev, 1998). Çözünen ve çözünmeyen Cu^{2+} varlığındaki farklı protein ve polianyonların oluşturduğu üçlü kompleksler iyon değişimi kromatografisi ve voltametrisi yöntemleri ile de incelenmiştir (Mustafaev, 1996)



Şekil 2.19 Su ortamında proteinlerin üçlü polimer metalik komplekslerinin oluşumunun şematik gösterimi

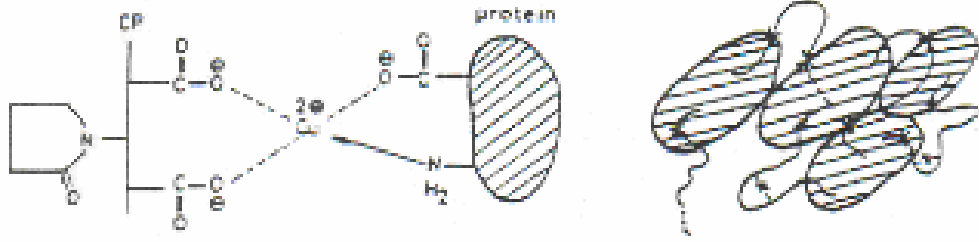
Cu^{2+} etkisi ile BSA ve anyonik polielektrolitlerle [poliakrilik asit (PAA), poli(N-izopropil akrilamit)[poli(NIPAAm)], N- izopropilakrilamit ve akrlik asidin kopolimeri sulu ortamda floresans tekniği ve HPLC analizleri ile incelenmiştir. Etkileşimin karakteri monomerin bilişimi ($r = [\text{COOH}] / [\text{NIPAAm}]$, $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{PE}]$ ve $[\text{BSA}] / [\text{PE}]$ oranları ve çözeltinin pH'ına bağlıdır. Üçlü kompleks parçacığının iki türü kopolimerin r monomer bileşimine bağlı olarak oluşturulur. r'de $1/3$ 'de $1/1$ 'e , üçlü polikompleks yapısındaki protein molekülü polimer tarafından sıkı bir şekilde sarmalanır ve uygulamada suyla ilişkisi azalır. $r > 3/1$ 'de ise üçlü polikompleks (PAA- Cu^{2+} -BSA) parçacığında protein molekülleri çözeltinin daha fazla etkisindedir (Mustafaeva vd.,2001)

2.10.3 Polielektrolit Komplekslerinin İmmunolojik Aktivitesi

Yüklü olmayan veya su ortamında yüklenmeyen polimerler (polivinilpirolidon, polietilen glikol), eritrositlerin immün cevabını pratik olarak değiştirmezler yani acuvant etkiye sahip değildir. Bazı polimerlerin adjuvant olarak kullanılması tam zıt etki gösterir. Örneğin akrilasitin metilvinilpridin kopolimerleri homopolimerlerden farklı olarak bağışıklık cevabını keskin olarak azaltmaktadır, yani bağışıklık cevabını yatıştırıcı göstermektedir. Bu farklar, adjuvant olarak kullanılan polimerlerin etki mekanizmalarının kimyasal yapılarına bağlı olmadığını göstermiştir .

Çalışmalardan elde edilen sonuç, en fazla immünolojik aktifliğe kararlı yapıda kompleksler (veya konjugatlar) sahiptirler. Böyle sistemlere örnek olarak polielektrolit ve antijen moleküllerinin kooperatif, elektrostatik ve hidrofob karşılıklı etkiyle kararlı kompleksleri veya fonksiyonel grupları kovalent bağla bağlanmış bileşenlerden oluşan konjugatları göstermek mümkündür. Ancak, polielektrolit veya antijen molekülleri birbiri ile bağlanmak için uygun fonksiyonel gruplar veya hidrofob radikallere sahip değillerse bunların kimyasal modifikasyonu problemi ortaya çıkar. Bu ise polimerlerin biyolojik etkisinin geniş boyutta değişmesine neden olur.

Doğal polielektrolit ve metal iyonları esasında ilaç preparatlarının elde edilme yöntemi bir seri araştırmada gösterilmiştir [44]. Mikroplar yüzünden oluşmuş hastalıkların tedavisinde protein-polisakkarit karışımı bazı metallerin katkısı ile kullanılabilir. Günümüzde BN menenjit serogrubu için özgün olan proteinle polisakkaritin farmakolojik metalle üçlü kompleksleri uygulamada kullanılmaktadır. Çeşitli protein antijenlerinin sentetik polielektrolitlere metal katılması ile oluşan üçlü kompleksler esasında yüksek etkili immunjenler elde edilmiştir [44]. Bu sistemlerin önemi, polielektrolit-protein karışımına çok az miktarda metal iyonu eklenmesi ile kararlı üçlü kompleks oluşunu ile anlaşılmıştır. İşlem teknolojik açıdan çok basittir ve bileşenlerin kimyasal yapısının değişmemesi en önemli avantajlardır. Küçük molekül katkılar veya ara bağlayıcılar gibi yüzey aktif maddeler ve geçiş metal iyonları kullanılmıştır.



Şekil 2.20 Kopolimer- Cu^{2+} -SA üçlü polikompleksinin şematik gösterilmesi ve yapısı(Mustafaev, 1996)

B. Dincer ve S. Bayülken çalışmalarında poliakrilik asidin Cu^{2+} varlığında BSA ile oluşturduğu üçlü kompleksi HPLC yöntemi ile incelemişler ve en fazla kompleks oluşumu için en uygun metal derişimini ve protein/polimer oranını araştırmışlardır. Sonuçlarına göre artan metal konsantrasyonu kompleks oluşumunu polimer zinciri ile protein kürecikleri arasında bağlayıcı olduklarından arttırmaktadır (Dinçer ve Bayülken 2004).

2.11 Kullanılan Ölçüm Yöntemleri

2.11.1 Ultraviyole-Görünür Alan Moleküler Absorbsiyon Spektroskopisi

Tek renkli ve I_0 şiddetindeki ışık demeti kalınlığı l cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki moleküller tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Bu azalma Lambert-Beer eşitliği ile ifade edilir.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A$$

Burada c mol/l'ten cinsinden derişimi, ϵ l/mol.cm cinsinden molar sönmülenme katsayısını ve b de cm cinsinden örnek kabının kalınlığını temsil etmektedir. A 'ya ise absorbans yada optik yoğunluk adı verilir. Absorbans ile derişim arasındaki bu ilişkiden analitik olarak yararlanılır. Ancak biz çalışmamızda proteinlerin belli dalga boyunda (280 nm civarı) absorbans piki verdikleri gerçeğine dayanarak ultraviyole-görünür alan moleküler absorbsiyon spektroskopisi yöntemini tanıma amaçlı kullandık.

2.11.2 İnfrared Spektroskopisi

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak uzayıp kısıalma veya moleküldeki açıların yine periyodik olarak değişmesinden ileri gelen titreşim hareketleri oluşmaktadır. İnfrared spektroskopinin ölçüm alanı bu titreşim düzeyleridir ve bu titreşimlerin enerjileri tayfın kızıl ötesi kısmına düşer. Titreşim özellikleri her madde için karakteristiktir ve elde edilen infrared spektrumuna maddenin parmak izi denir. İnfrared spektrumları geçirgenlik (transmütans) ile genellikle dalga sayısı arasında çizilir.

Geçirgenlik (T) = $I / I_0 = 10^{-\epsilon bc}$ ve dalga sayısı (cm^{-1}) = $1/\lambda$, λ = dalga boyu

2.11.3 Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi

Atomik absorbsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorbsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Alevli yada grafit fırınlı AA spektrometreleri mevcuttur. Asetilen-hava karışımı gibi yanıcı ve yakıcı gaz karışımları kullanılarak sıcaklıkla maddenin temel halden uyarılmış hale geçmesi sağlanır. Oyuk katot lambaları olarak biline AAS ışık kaynakları düşük basınçta neon yada argon gazları ile doldurulmuş silindir biçimde lambalardır ve bunlarda kullanılan katot oyuk bir silindir şeklindedir ve incelenecek elementten yapılmıştır. Bu lambadan çıkan ışını sadece incelenecek element atomu soğurur ve bu şekilde ölçülen absorbans ile elementin derişimi bulunabilir. Çalışmada Cu oyuk katot lambaları kullanılarak polimer-Cu kompleksindeki bakır miktarları hesaplanmıştır Yıldız, ve Genç, (1993).

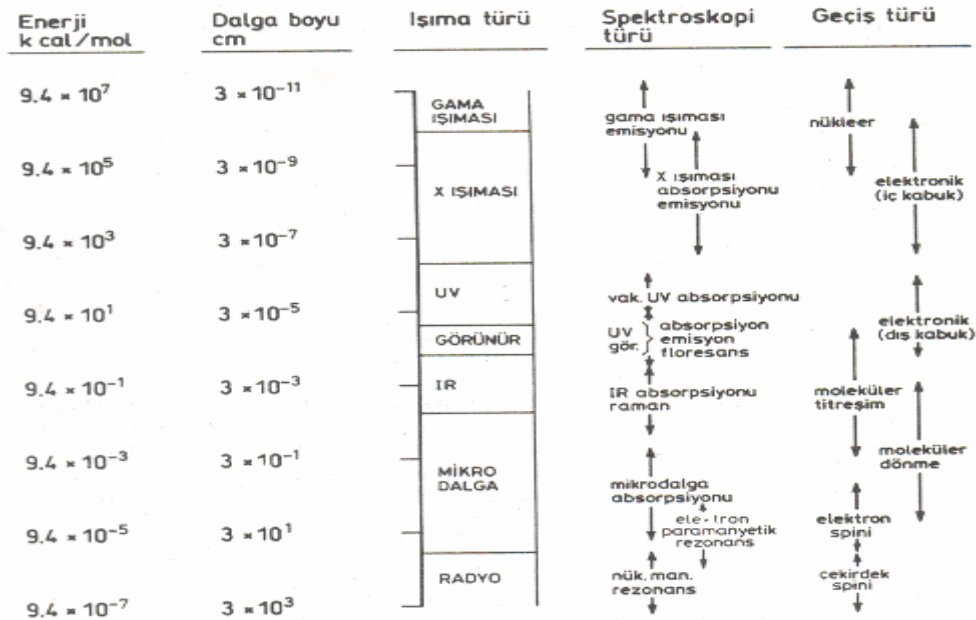
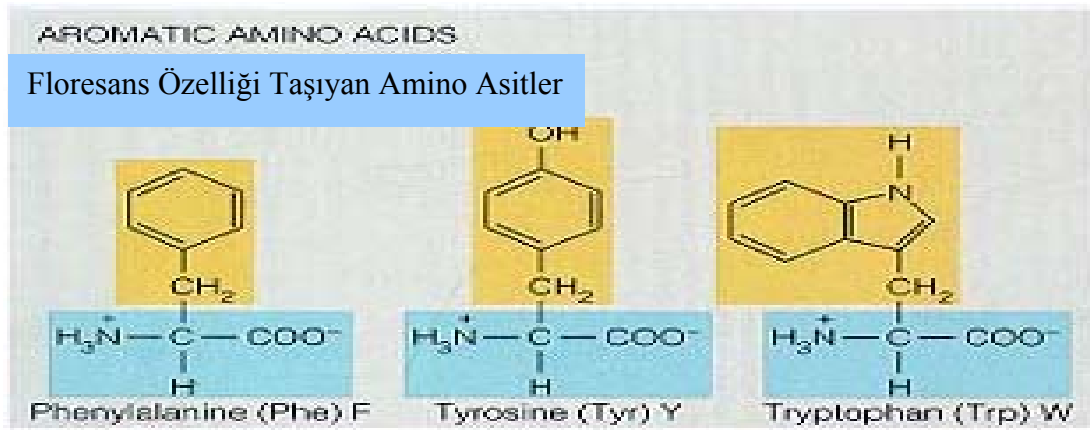
2.11.4 Floresans Spektroskopisi

Bir molekülün enerjisi elektronik (E_0), titreşimsel (E_v), dönme (E_r) enerjilerinin toplamından oluşmaktadır. Her elektronik enerji seviyesi bir seri alt titreşimsel seviye içermektedir. Titreşimsel seviyeler de birbirine oldukça yakın olarak yer alan dönme seviyelerinden oluşmaktadır. Genel bir kural olarak, oda sıcaklığında moleküllerin çoğunun temel elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesinde bulunduğu kabul edilir. Moleküler yörüngede dönüşleri ters yönde olacak şekilde yerleşmiş elektron çiftinin durumu singlet hal olarak adlandırılır. Bu elektronlarının aynı yönde olduğu hal ise triplet hal olarak ifade edilir.

Işık enerjisi soğurulduğunda temel hal S_0 'dan üst enerji seviyelerine geçişler(uyarılma) olur. Absorbsiyon spektroskopisinde birbirine çok yakın olarak yer alan dönme seviyeleri arasındaki geçişler algılanmaz. Titreşimsel seviyeler arası geçişler ise absorbsiyon spektrumunda bir seri maksimum noktası şeklinde izlenebilir.

Uyarılmış singlet hal S_1 'in (molekülün en düşük enerjili uyarılmış halindeki seviyesi) en düşük titreşim seviyesinden temel hal S_0 'ın her hangi titreşim-dönme seviyesine geçişte yayınımına **floresans** denir. Yani floresans spektroskopisinde absorbsiyon spektroskopisinde belirlenemeyen dönme sevyeleri arasındaki geçişler belirlenebilir ve bu yöntemi çok daha duyarlı yapar. Floresans özellikli maddenin uyarılmış halde kalma süresi floresans ömrü olarak adlandırılır. Yayınımın yüksek hızda gerçekleştiği ömür 10^{-8} s kadardır (Lakowicz, 1986).

Proteinlerde floresans özelliğine sahip triptofan amino asidi gibi halkalı yapıların varlığından yararlanılarak ve normal durumda belli bir dalga boyundaki floresansta bağlanma veya herhangi bir etkileşim sonucu oluşan kaymalar yoluyla bu yöntem sayesinde incelenen yapı hakkında bilgi edinilir. Örneğin incelediğimiz sığır serum albumini kopolimer-bakır kompleksi ile bağlandığında hem kayma vermiş hem de floresans şiddeti düşmüştür. Aşağıda proteinlerdeki floresans özelliği taşıyan aminoasitler gösterilmiştir.



Şekil 2.21 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

2.11.5 Moleküler Eleme Kromatografisi

Polimer moleküllerinin molekül ağırlıklarının bulunması anlatılırken konu hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir.

2.11.6 Jel Elektroforezi (SDS-PAGE)

Jel elektroforezi makromoleküler ayırma için kullanılan yöntemlerin en güçlü ve güvenli olanlardan biridir. Genellikle kullanılan poliakrilamit ve agaroz jeller boyutları belirlenebilen gözeneklere sahiptir. Moleküler ayırma ayrılan moleküllerin elektroforetik hareketliliklerine ve jel filtrasyonuna dayanır. Jel elektroforezindeki jeller büyük molekülleri küçüklere göre yavaşlatır. Jel elektroforezinde çözücü boşluğu olmadığından moleküller jel boyunca göç ettikçe büyük moleküller engellenecektir.

Poliakrilamit jel elektroforezinde (PAGE) jeller N-N'-metilenbisakrilamid ve akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu ile seçilen bir tamponda yapılır. Tampon makromoleküllerin alt kısımdaki anoda göç etmesi için net yüklerinin eksi olmasını sağlayacak pH'ta olmalıdır (proteinler için genellikle pH 9 civarı). 10 µg'a kadar düşük miktarda örnek, mümkün olduğunca az miktardaki gliserol yada süktroz çözeltisinde üst jelle karışmayı engellemek için çözülür ve jelle uygulanır.

Sodyum dodesil sülfat bir deterjandır ve proteinlerin çubuksu bir şekil almasını sağlar. Pek çok protein ve SDS aynı oranda bağlanır (1.4 g SDS/ 1 g protein = her iki protein kalıntısına bir SDS molekülü). SDS'nin taşıdığı eksi yük proteinin gerçek yükünü maskeler ve SDS ile muamele edilmiş proteinler benzer şekil ve aynı yük-kütle oranına sahip olurlar. Sonuç olarak SDS içeren jelle proteinlerin elektroforezi onları moleküler ağırlıklarına göre ayırır (Voet ve Voet, 1990).

3.DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

- WTW pH level 1 pH metre
- Jasco V-530 UV-VIS Spektrofotometre
- Varian Specr AA 200 Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
- CEM MARS 5 Kapalı Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemi
- Manfredi OLSA PTA makinesi
- Perkin Elmer Spektrum One FTIR spektrometresi
- Viscotek 4 Dedektörlü GPC(SEC) sistemi (Viscotec TDA 302 üçlü dedektör dizisi, Viscotek Model 2501 UV dedektör, Viscotek GP max ve 2001 GPC örnek modülü kısımlarından oluşur.)
- PTI Quanta Master 4 Floresans Spektrometresi
- Vilber Lourmat Görüntüleme Sistemi (Elektroforez jelinin görüntülenmesi için)
- Precisa XB 220A Hassas Terazî
- Heidolph MR 3001 Isıtıcıli Mantetik Karıştırıcı
- Binder Vakum Etüvü
- Finnpiette Mikropipet (1-10 ml, 100-1000 µl, 5-50 µl ve 0.2-2 µl)
- Milipor-Q Gradient Ultra Saf Su Cihazı
- Thermo EC 120 Mini Dikey Jel Sistemi (Elektroforez)
- Kerman Eliwell IC 902 Su Banyosu

3.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Bakır sülfat pentahidrat)	Sodyum hidrojen fosfat(Na_2HPO_4)
Sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4)	Sodyum klorür (NaCl)
Sığır serum albümini (BSA)	KBr
Etanol	Asetik asit
Amonyak	HCl
TRIS	SDS(sodyum dodesil sülfat)
Akrilamid	Bisakrilamid
Amonyum persülfat	TEMED
2-merkaptotanol	Bromfenol Mavisi
Commase Brilliant Blue	Metanol
Gliserin	

3.2 Kopolimer Özelliklerinin Moleküler Eleme Kromatografisi ve FTIR Spektroskopisi İle Belirlenmesi

3.2.1 Kopolimerlerin Sentezi

MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerleri literatür [(Murfin vd.,1970) ve Bayraktar. 1997)] 'deki gibi sentezlenmiştir.

3.2.2 Moleküler Eleme Kromatografisi Ölçümleri

3.2.2.1 Kullanılan Çözeltiler

A-) 0,01 mol/lit 'lik PBS Tamponu (pH = 7)

1,1998 g NaH_2PO_4 ($M_w=119,98$ g/mol) tartılarak 500 ml ultra saf suda çözülür. Aynı zamanda 2.6807g Na_2HPO_4 (268.07) tartılarak yine 500 ml ultra saf suda çözülür. Bu iki çözeltiden sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) çözeltisi sodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) çözeltisinin üzerine pH=7 olana dek eklenir ve bu karışıma 8.766 g (0.15 M) NaCl eklenmesi ile çözelti hazırlanmış olur.

B-) MBA-PP Kopolimer Çözeltisi (3 mg/ml)

3 mg MBA-PP kopolimerinin 1ml PBS tamponunda pH 7'de çözünmüş olacağı şekilde hazırlandı.

C-) MBA-PP-AA Terpolimer Çözeltisi

3 mg MBA-PP-AA terpolimerinin 1 ml PBS tamponunda pH 7'de çözünmüş olacağı şekilde hazırlandı.

3.2.2.2 Deneyin Yapılışı

Tartılan kopolimer kütlelerine karşılık gelen miktarlarda PBS tamponu kopolimerlerin üzerine eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında çözünme gerçekleşene kadar karıştırılmışlardır. Daha sonra elde edilen kopolimer çözeltileri 0,45 μm 'lik mikrofiltrelerden süzülerek 4 dedektörlü Viscotek SEC sistemine 25⁰C ,0.8 ml/dk akış hızı,100 μl enjeksiyon hacmi ile TSK G5000 PWxl kolonuna verilmiştir. Sistemden kopolimerlerin pek çok karakteristiği hakkında bilgi elde edilmiştir.

3.2.3 FTIR Ölçümleri

3.2.3.1 Örneklerin Hazırlanması

Kopolimerler katı halde tartılır. Tartılan kopolimer miktarının 99 katı KBr eklenir. Böylece kopolimerin karışımdaki oranı 1\ 100 olacak şekilde IR örneği hazırlanmış olur.

3.2.3.2 Deneyin Yapılışı

Hazırlanan örnekler teker teker havanda öğütülerek un gibi toz haline getirilir. Toz halindeki örnek 5 dakika süreyle 100 bar basınç uygulanarak Manfredi OLSA PTA makinesinde tablet şekline getirilir ve örneklerin Perkin Elmer Spektrum One FTIR spektrometresi ile ölçümü alınır.

3.3 Kopolimer Bakır kompleksleri

3.3.1 Kopolimer Bakır Komplekslerinin Eldesi

3.3.1.1 Kullanılan Çözeltiler

A-) %1'lik Asetikasit Çözeltisi

950 mikrolitre CH₃COOH'ün 99 ml ultra saf suya eklenmesi ile hazırlanmıştır.

B-) $n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP-AA = 1.0$ olan 10 ml [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

C-) $n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP-AA = 0.5$ olan 10 ml [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

D-) $n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP-AA = 0.25$ olan 10 ml [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

E-) $n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP-AA = 0.10$ olan 10 ml [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

F-) $n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP = 1.0$ olan 10 ml [MBA-PP]- Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

G-) $n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP = 0.50$ olan 10 ml [MBA-PP]- Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

H-) $n \backslash n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP = 0.25$ olan 10 ml [MBA-PP]- Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

I-) $n_{Cu^{2+}} \backslash nMBA-PP = 0.10$ olan 10 ml [MBA-PP]- Cu²⁺ Kompleks Çözeltisi

3.3.1.2 Deneyin Yapılışı

100 mg kopolimer tartılarak 10ml %1'lik asetik asit çözeltisinde çözülür ;bunun için manyetik karıştırıcıda çözünme gerçekleşene kadar karıştırılır. Daha sonra çözeltiye hesaplanan mol oranlarında CuSO₄.5H₂O tartılarak katılır ve bakırın koyu mavi rengi görünene kadar karıştırmaya devam edilir. Elde edilen çözeltinin pH'ı seyreltik amonyak ile 7'ye ayarlanır ve 80⁰C 'de 3 saat karıştırılır. Örnekler oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözelti hacminin en az 4 katı hacimdeki etanole boşaltılır . Oluşan kompleksin çökmesi için buzdolabında

bekletilir. Çökmenin tamamlanması ile alkolün ayrılan kısmı dekante edilir ve kalan kısmı uçurulur. Çökelti deiyonize milipor su ile defalarca yıkanır ve yine suyun fazlası dekante edilir. Çökelti vakum etüvünde kurutulur. Dekante edilen kısımda kalan kompleks ise santrfüjle ayrılır ve kurutularak çökelti kısmına eklenir.

3.3.2 Kopolimer Bakır Kompleksinin FTIR Ölçümleri

3.3.2.1 Örneklerin Hazırlanması

Kopolimer bakır kompleksleri katı halde tartılır. Tartılan kopolimer miktarının 99 katı KBr eklenir. Böylece kopolimer bakır kompleksinin karışımdaki oranı 1\ 100 olacak şekilde IR örneği hazırlanmış olur.

3.3.2.2 Deneyin Yapılışı

Hazırlanan örnekler teker teker havanda öğütülerek un gibi toz haline getirilir. Toz halindeki örnek 5 dakika süreyle 100 bar basınç uygulanarak Manfredi OLSA PTA makinesinde tablet şekline getirilir ve ölçüm alınır.

3.3.3 Kopolimer-Bakır Komplekslerindeki Bakır Miktarının Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Yöntemi İle Belirlenmesi

Her örnek bir sayı ile kodlanmıştır:

1 = $n_{Cu^{2+}} / n_{MBA-PP-AA} = 1.0$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

2 = $n_{Cu^{2+}} / n_{MBA-PP-AA} = 0.5$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

3 = $n_{Cu^{2+}} / n_{MBA-PP-AA} = 0.25$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

4 = $n_{Cu^{2+}} / n_{MBA-PP-AA} = 1.0$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

5 = $n_{Cu^{2+}} \setminus n_{MBA-PP} = 1.0$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

6 = $n_{Cu^{2+}} \setminus n_{MBA-PP} = 0.5$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

7 = $n_{Cu^{2+}} \setminus n_{MBA-PP} = 0.25$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

8 = $n_{Cu^{2+}} \setminus n_{MBA-PP} = 0.1$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

3.3.3.1 Kullanılan Çözeltiler

A-) Standart Cu^{2+} Çözeltileri

1 mg/ml'lik (1 ppm'lik) Cu^{2+} çözeltisi

2 mg/ml'lik (2 ppm'lik) Cu^{2+} çözeltisi

4 mg/ml'lik (4 ppm'lik) Cu^{2+} çözeltisi

5 mg/ml'lik (5 ppm'lik) Cu^{2+} çözeltisi

B-) Kompleks Çözeltileri

Tartılan miktarlarda kopolimer-bakır örneğinin çözünürleştirmeden sonra hacimlerinin ultra saf su ile 10 ml'ye tamamlanması yoluyla elde edilmişlerdir.

1 = 5.4 mg

2 = 5.3 mg

3 = 8.4 mg

4 = 3.0 mg

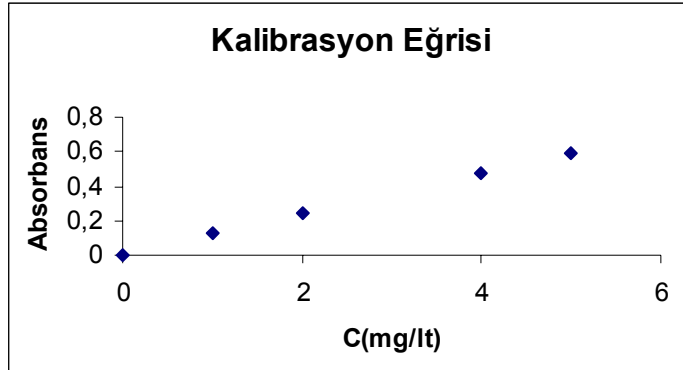
5 = 5.0 mg

6 = 5.3 mg

7 = 5.2 mg

8 = 3.3 mg

Kalibrasyon Grafiği



Şekil 3.1 Bakır standartları kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisi

3.3.3.2 Deneyin Yapılışı

Bakır miktarı belirlenecek örnekler tartılarak kapalı devre çözünürleştirme sisteminde kopolimer-bakır kompleks yapısının bozularak bakırın serbest kalabilmesi için her örneğe 3 ml H_2SO_4 ve 3 ml HNO_3 eklenerek mikrodalga etkisi ile çözünürleştirilir. Her çözelti ultra saf su ile 10 ml hacme tamamlanır. Daha sonra konsantrasyonları bilinen bakır çözeltileri (1 mg Cu\L, 2 mg Cu\L, 4 mg Cu\L, 5 mg Cu\L) hazırlanarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Konsantrasyonu bilinmeyen örneğin absorpsiyonu ölçülerek karşılık gelen konsantrasyon değeri ile kalibrasyon eğrisinden örneğin konsantrasyonu bulunur.

3.4 Kopolimer-Cu-BSA Üçlü Kompleksleri

3.4.1 Komplekslerin Hazırlanması

3.4.1.1 Kullanılan Çözeltiler

A-) 0,01 mol/lit 'lik PBS Tamponu (pH = 7)

1,1998 g NaH_2PO_4 (Mw=119,98 g/mol) tartılarak 500 ml ultra saf suda çözülür. Aynı zamanda 2.6807g Na_2HPO_4 (268.07 g/mol) tartılarak yine 500 ml ultra saf suda çözülür. Bu iki çözeltilerden sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) çözeltisi sodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) çözeltisinin üzerine pH=7 olana dek eklenir ve bu karışıma 8.766 g (0.15 M) NaCl eklenmesi ile çözelti hazırlanmış olur.

B-) BSA Çözeltisi

3 mg BSA'nın 3 ml fosfat tamponunda çözülmesi ile hazırlanmıştır

C-) Polimer-bakır çözeltileri

İçinde 3 mg kopolimer olacak şekilde tartılan kopolimer-bakır komplekslerinin üzerine 3 ml fosfat tamponu eklenerek hazırlanmışlardır.

3.4.1.2 Kopolimer-Bakır-BSA Üçlü Kompleksinin Sentezinin Yapılışı

Gerekli miktarda BSA tartılarak üzerine PBS tamponu eklenir ve BSA homojen olarak çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 1mg BSA'ya 1 mg polimer içerecek miktarda kopolimer-bakır kompleksi tartılarak gerekli miktarda PBS tamponu eklenir ve manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra çözünmüş BSA çözeltisi mikropipetle kopolimer-bakır çözeltisine eklenir. Ve bir gece soğuk odada karışmaya bırakılırlar. Böylelikle ml'sinde 0.5 mg BSA'ya karşılık 0.5 mg kopolimer içeren üçlü kompleks çözeltileri hazırlanmış olur.

3.4.2 UV Ölçümleri

Oluşan üçlü polimer-bakır-BSA kompleksi pH=7'de iyi çözünmediği için alt kısım ve üst kısım olarak iki ayrı kısmın absorpsiyonları ölçülmüştür.

3.4.2.1 Kullanılan Çözeltiler

A-) 0,01 mol/lit 'lik PBS Tamponu (pH = 7)

1,1998 g NaH_2PO_4 ($M_w=119,98$ g/mol) tartılarak 500 ml ultra saf suda çözülür. Aynı zamanda 2.6807g Na_2HPO_4 (268.07 g/mol) tartılarak yine 500 ml ultra saf suda çözülür. Bu iki çözeltilerden sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) çözeltisi sodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) çözeltisinin üzerine pH=7 olana dek eklenir ve bu karışıma 8.766 g (0.15 M) NaCl eklenmesi ile çözelti hazırlanmış olur.

B-) 0.5 mg/ml derişimli Kopolimer- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltileri

Kopolimer-bakır kompleksleri için AAS ölçümlerinde yapılan kodlamaya sadık kalınmıştır.

1 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP-AA}} = 1.0$ olan 0.5 mg/ml derişimli $[\text{MBA-PP-AA}]-\text{Cu}^{2+}$ -BSA üçlü kompleks çözeltisi

2 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.5$ olan 0.5 mg/ml derişimli $[\text{MBA-PP-AA}]-\text{Cu}^{2+}$ -BSA üçlü kompleks çözeltisi

3 = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP-AA = 0.25$ olan 0.5 mg/ml derişimli [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

4 = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP-AA = 0.1$ olan 0.5 mg/ml derişimli [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

5 = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 1.0$ olan 0.5 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

6 = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 0.5$ olan 0.5 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

7 = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 0.25$ olan 0.5 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

8 = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 0.1$ olan 0.5 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

C-) 0.2 mg/ml derişimli Kopolimer- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltileri (pH=4.5)

1' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP-AA = 1.0$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

2' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP-AA = 0.5$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

3' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP-AA = 0.25$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

4' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP-AA = 0.10$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

5' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 1.0$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

6' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 0.5$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

7' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 0.25$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

8' = $n_{Cu^{2+}} \setminus nMBA-PP = 0.1$ olan 0.2 mg/ml derişimli [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisi

3.4.2.2 Örneklerin Hazırlanması

A-) Üst Kısım ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA, [MBA-PP]-Cu²⁺-BSA üçlü kompleks çözeltileri; pH=7'de kısmen çözünen kısım)

Hazırlanan çözeltilerden alınan üst kısımların ek bir işlem yapılmadan pH=7'de absorbansları ölçülmüştür.

B-) Alt Kısımlar ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA, [MBA-PP]-Cu²⁺-BSA üçlü kompleks çözeltileri; pH=7'de kısmen çözünmeyen kısım)

Çözünme pH=7'de gerçekleşmediğinden 6 ml'lik örneklerin her birinden 2 ml alınarak üzerlerine 3 ml fosfat tamponu eklenmiş ve pH'ları 4.5'e ayarlanıp karışmaya bırakılarak çözünürleştirilmiştir. Bu durumda çözeltinin mililitresinde 0.2 mg BSA'ya karşılık 0.2 mg kopolimer bulunmaktadır. Bu işlemlerden sonra hazırlanan örneklerin absorbansı ölçülmüştür.

3.4.3 Floresans Ölçümleri

Ölçüm yine alt ve üst kısımlar için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

A-) Üst Kısım([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA, [MBA-PP]-Cu²⁺-BSA üçlü kompleks çözeltileri; pH=7'de kısmen çözünen kısım)

Yine çözeltilere ek işlem yapılmada pH=7'de floresans değerleri okunmuştur.

B-) Alt Kısım ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA, [MBA-PP]-Cu²⁺-BSA üçlü kompleks çözeltileri; pH=7'de kısmen çözünmeyen kısım)

Absorbsiyon ölçümü için hazırlanan ve pH= 4.5'de çözünürleştirilmiş olan aynı alt kısım örneklerinin floresansı PTI Quanta Master 4 Floresans Spektrometresi ile ölçülmüştür.

3.4.4 SDS-PAGE Elektroforezi

3.4.4.1 Kullanılan Çözeltiler

A-)TRIS çözeltisi(1.5 M pH = 8.8)

B-)TRIS-HCl çözeltisi(1 M pH = 6.8_

C-) % 10'luk SDS(sodyum dodesil sülfat) çözeltisi

D-) % 30'luk akrilamid-bisakrilamid çözeltisi

E-) % 10'luk amonyum persülfat çözeitisi

F-) PAGE yükleme tampunu: 1 ml 1M TRIS çözeltisi, 1.6 ml gliserin, 0.2 ml SDS çözeltisi, 0.4 ml 2-merkaptotanol, 8 ml çift destile su karıştırılarak hazırlanır ve uzun süre dayanır.

G-) 2-merkaptotanol (Kendi şişesinden alınarak kullanılır.)

H-) Bromfenol mavi çözeltisi(%1'lik)

I-) Boyama çözeltisi : 2.5 g Commasie Brilliant Blue, 454 ml çift destile suda çözülür. Üzerine 454 ml metanol ve 92 ml susuz astik asit eklenir. İyice karıştırılır. Koyu renkli şişede agzı sıkıca kapatılarak saklanır.

J-) Boya çıkartma çözeltisi: % 10'luk astik asit çözeltisi

K-) PAGE yürütme tamponu: 3 g TRIS, 15 g Gliserin ve 1 g SDS ayrı ayrı çift destile suda çözüldükten sonra hacmi 1lt'ye tamamlanır.

L-) TEMED (Kendi şişesinden alınır ve en son kullanılır.)

3.4.4.2 Jellerin Hazırlanması

A-) Alt Jelin Hazırlanması

4 ml çift destile su, 3.3 ml akrilamid-bisakrilamid çözeltisi, 2.5 ml pH= 8.8 TRIS tamponu, 0.1 ml amonyum persülfat çözeltisi, 0.1 ml SDS çözeltisi, 0.004 ml TEMED karıştırılarak hazırlanır.

B-) Üst Jelin Hazırlanması

3.4 ml çift destile su, 0.63 ml pH=6.8 TRIS tamponu, 0.83 ml akrilamid-bisakrilamid çözeltisi, 0.05 ml amonyum persülfat çözeltisi, 0.05 ml SDS ve 0.005 ml TEMED karıştırılarak hazırlanır.

3.4.4.3 Örneklerin Hazırlanması

İncelenecek kopolimer-bakır-BSA çözeltilerinden 15 µl alınarak ependorf tüplere konulmuş daha sonra her örneğin üzerine aynı hacimde yükleme tamponu eklenmiştir. Bu örnekler sıcak su banyosunda birkaç dakika bekletildikten sonra örnekler kuyucuklara verilmiştir.

3.4.4.4 Deneyin Yapılışı

İçinde jelin polimerleşeceği kuru ve temiz cam levhalar (10x10 cm) 1 mm aralıkla üst üste yerleştirilir, yanları ve alt kısımları bant ile kapatılır. Tarağın alt ucundan 1 cm uzaklık cam kalemi ile işaretlenir. Alt jel hazırlanarak cam levhalar arasına konur. Polimerleşmesi için 20 dakika beklenir. Daha sonra üst jel hazırlanarak cam levhalar arasına dökülür, ancak üst jel çok çabuk polimerleştiğinden hızlı davranmak gerekir. Tarak yerleştirilerek örneklerin konulacağı kuyuların oluşması sağlanır. Örnekler kuyulara konulacağı zaman tarak çıkarılır ve aralara dolan yürütme tamponu kurulanır. Daha sonra su banyosunda kalarak denatüre edilmiş protein kompleksleri ve standart olarak kullanılan BSA çözeltisi kuyulara konur. Cam levha elektroforez tankına yerleştirilir. Elektrotlar bağlanarak 220 V akım uygulanır. İşlem 2-2.5 saat sürer. Elektroforez tamamlanınca cam levhalar bir spatül yardımı ile açılarak boyama çözeltisine atılır.

Oda sıcaklığında 1-1.5 saat bırakılır. Daha sonra boya çıkarma çözeltisine alınarak protein bantlarının belirginleşmesi sağlanır. Aşağıda gösterilen görüntüleme sisteminde UV ışıkla fotoğrafı çekilir. Kullanılan standartlarla kıyaslanarak yorum yapılır. Bu deneyin sonuçları şekil 4.53'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Vilber Lourmat Görüntüleme Sistemi

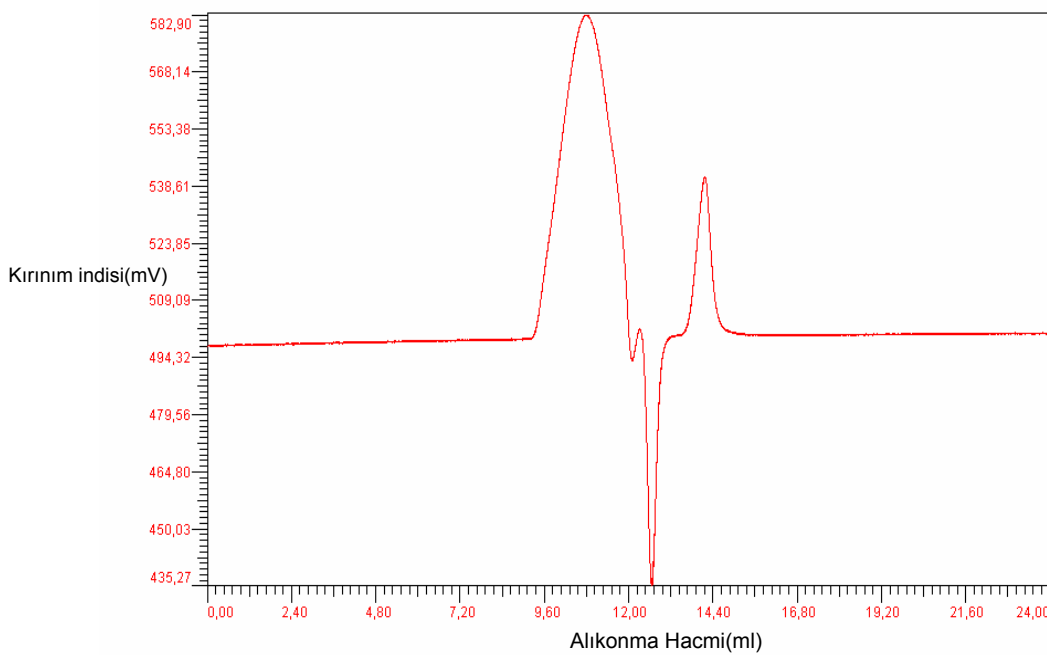
4. DENEY SONUÇLARI

4.1 Kopolimerler Özelliklerinin İncelenmesi

4.1.1 Moleküler Eleme Kromatografisi(SEC) Sonuçları

Sentezlenmiş polimerlerin bileşimini, çözeltideki şeklini, molekül ağırlığını bulabilmek için Viscotek cihazında incelemeler yapılmıştır. Aşağıda bu incelemelerin sonuçları gösterilmiştir.

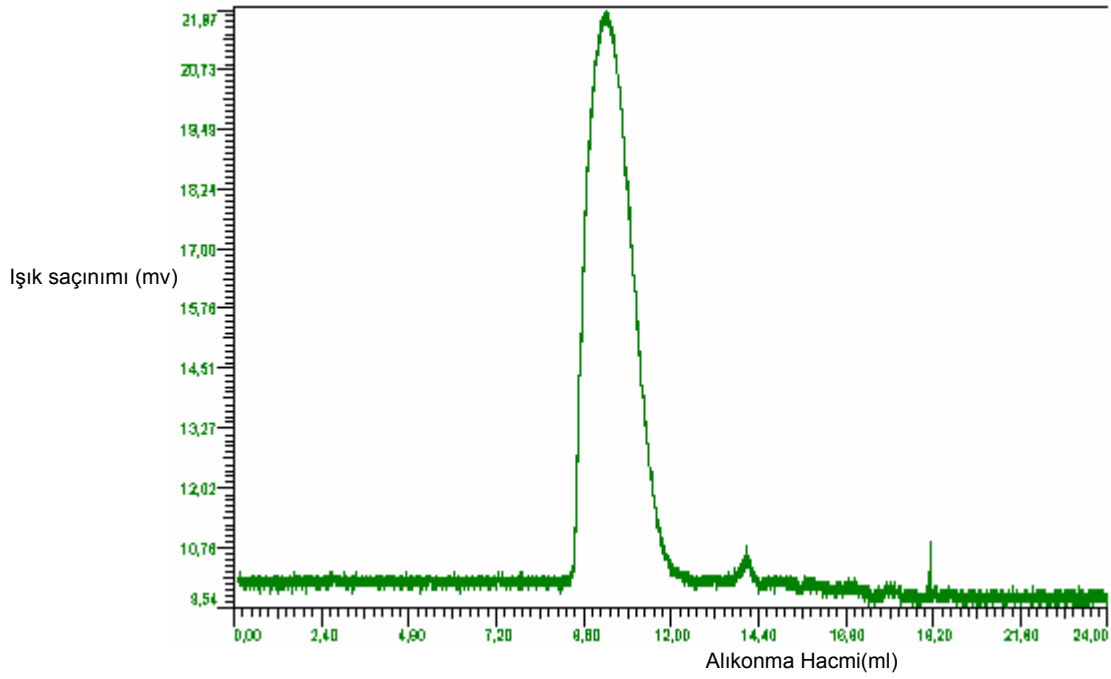
a-) MBA-PP-AA



Şekil 4.1 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki RI (refraktif indeks) dedektörü cevabı

$$\text{Refraktometre} = K \cdot \frac{dn}{dc} \cdot C \quad (2.9)$$

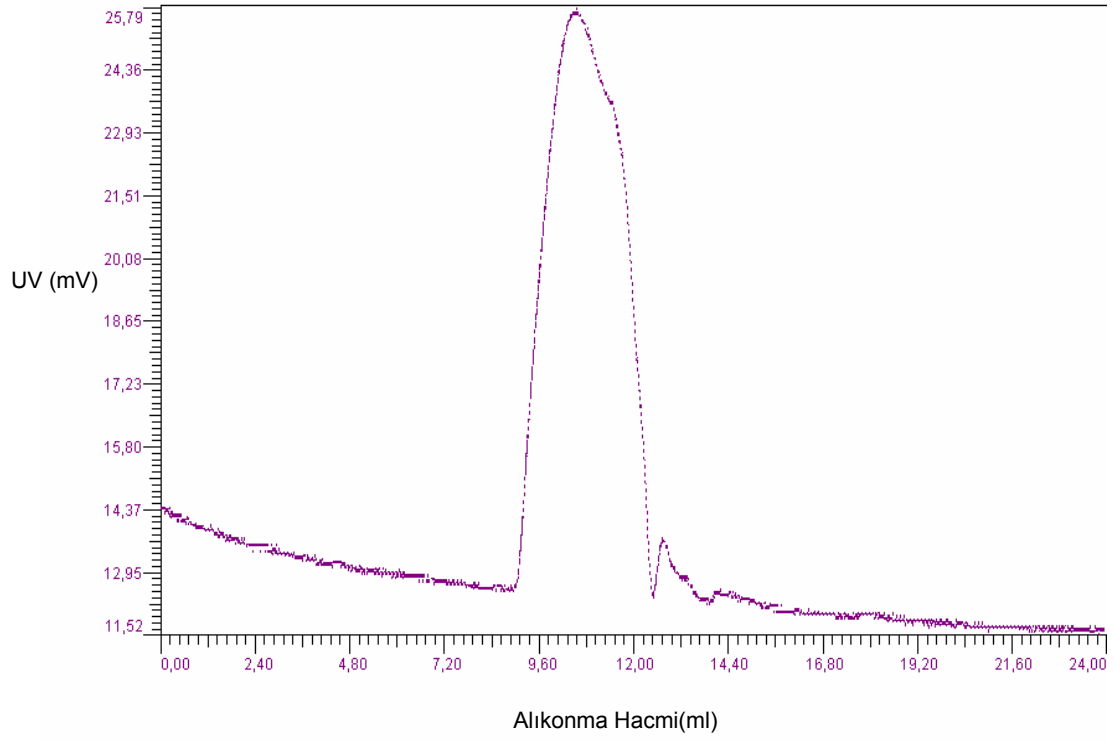
Refraktometre dedektöründen alınan sinyal yardımı ile dn/dc değeri bulunur.



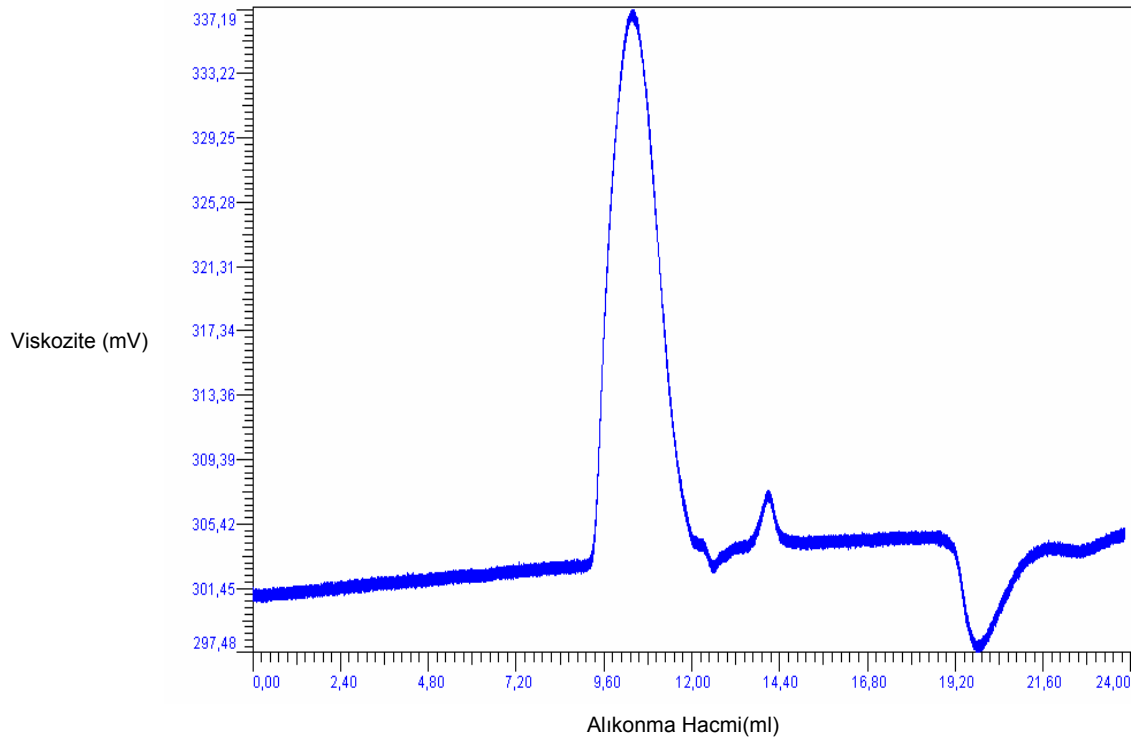
Şekil 4.2 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki ışık saçılımı dedektörü cevabı

Işık saçınımı dedektöründen alınan sinyal bu değerin karesi ile orantılıdır ve çözelti derişimi de bilinen bir değerdir. Bu yolla incelenen kopolimer örneğinin Mw değeri aşağıdaki denklem kullanılarak bulunur.

$$\text{Işık Saçılması} = K \cdot M_w \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot C \quad (2.11)$$



Şekil 4.3 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki UV dedektörü cevabı



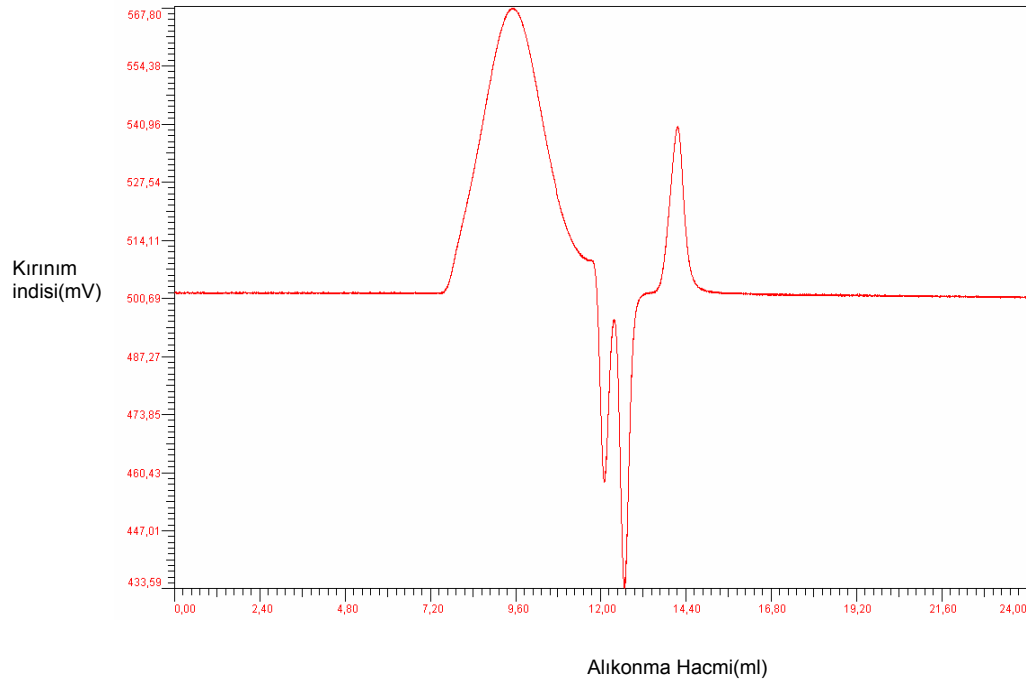
Şekil 4.4 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP-AA terpolimerinin viscotek cihazındaki viskozite dedektörü cevabı

$$\text{Viskometre} = K \cdot \text{İntrinsik Viskozite} \cdot C \quad (2.9)$$

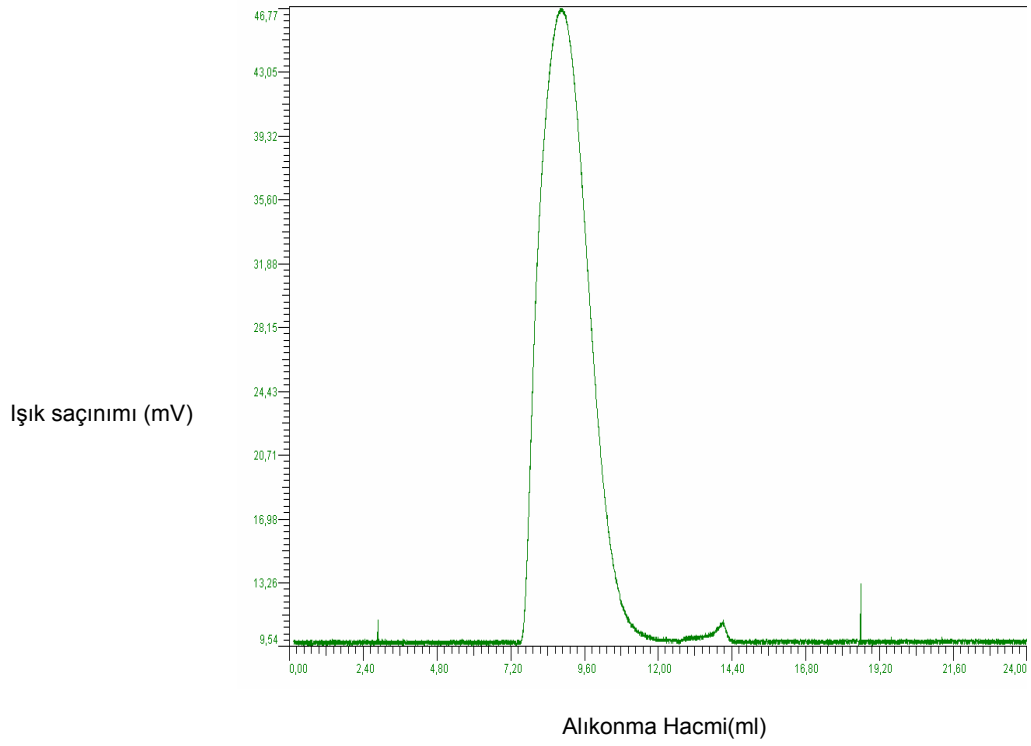
$$[\eta]M = \frac{10}{3} \pi \cdot R_h^3 \quad (2.7)$$

Viskozite ölçümü ile gerçek viskozitenin değerin bulunması ile hidrodinamik yarıçapı ışık saçınımı ölçümü ile bulunan kopolimer örneğinin molekül ağırlığı bulunur.

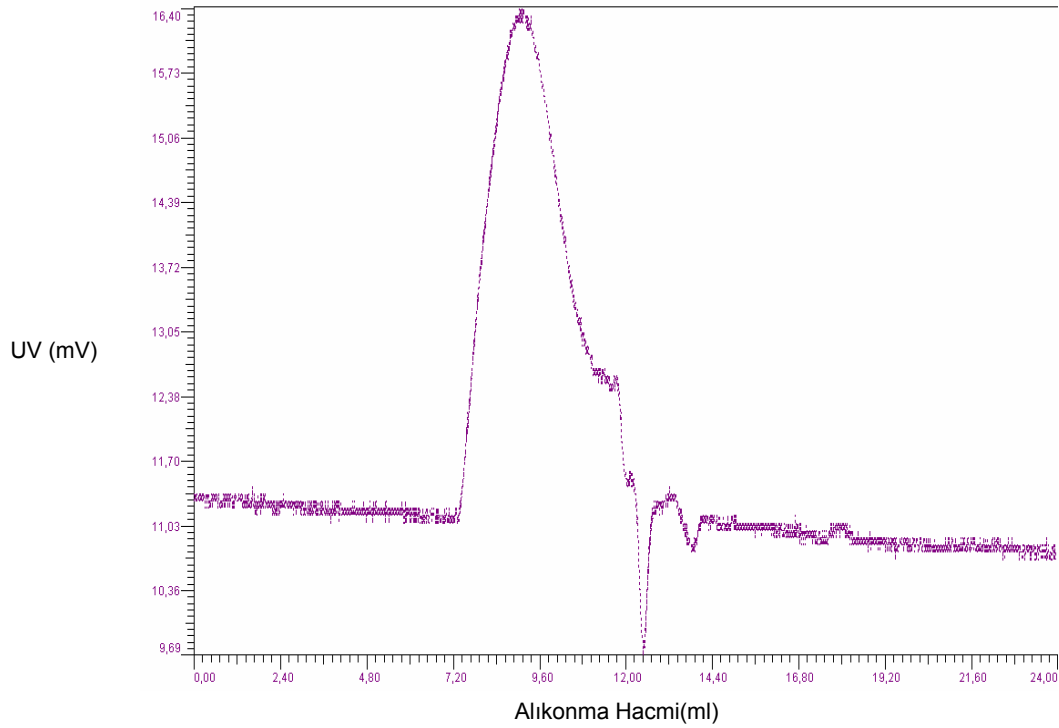
b-)MBA-PP



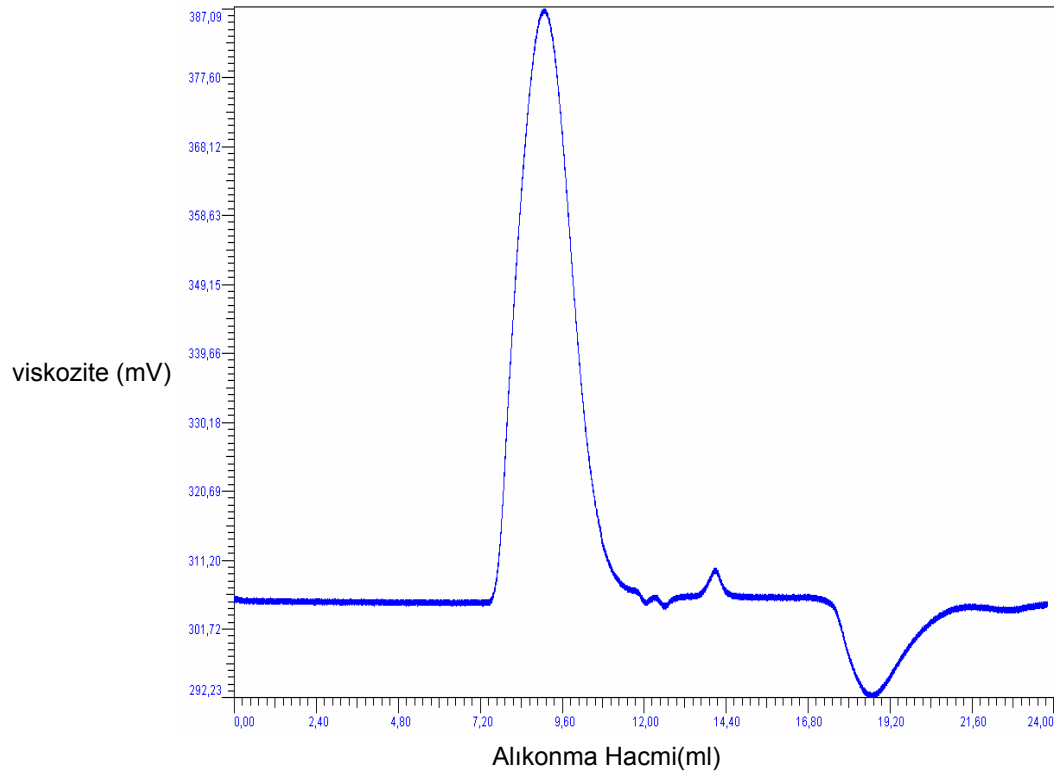
Şekil 4.5 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki RI (refraktif indeks) dedektörü cevabı



Şekil 4.6 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki LS(ışık saçınımı) dedektörü cevabı



Şekil 4.7 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki UV dedektörü cevabı

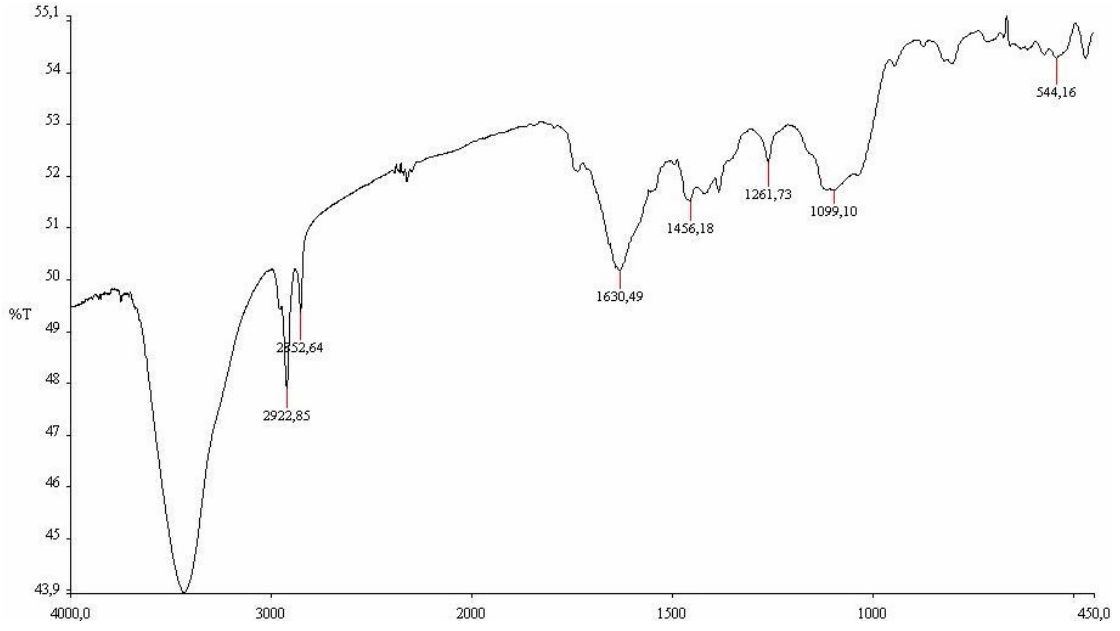


Şekil 4.8 PBS tamponunda pH=7de hazırlanan 3mg/ml derişimli MBA-PP kopolimerinin viscotek cihazındaki viskozite dedektörü cevabı

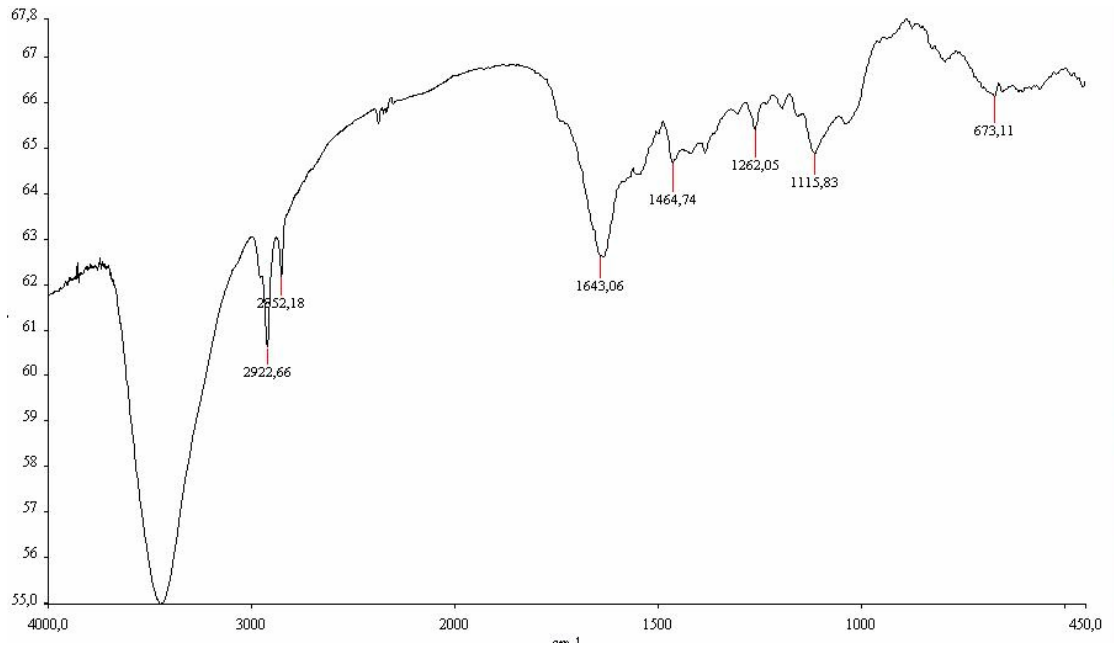
Çizelge 4.1 MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerine ait Viscotek ölçüm sonuçları

	MBA-PP-AA	MBA-PP
Pik alıkonma Hacmi(ml)	10.765	9.496
M_n (Dalton)	12349	40890
M_w (Dalton)	19494	75245
M_z (Dalton)	28180	115038
M_w/M_n	1.579	1.84
Gerçek Viskozite(dl/g)	0.1556	0.4640
R_h (nm)	3.496	7.835
Mark-Hauwink a	0.722	0.711
Mark-Hauwink log K	-3.881	-3.765
dn/dc	0.1475	0.1509

4.1.2 FTIR Spektroskopisi Sonuçları



Şekil 4.9 MBA-PP Kopolimerinin FTIR Spektrumu



Şekil 4.10 MBA-PP-AA terpolimerinin FTIR Spektrumu

4.2 Kopolimer-Bakır Kompleksinin Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1 Kopolimer Bakır Mol Oranlarının Hesaplanması

4.2.1.1 MBA-PP-AA Terpolimerlerine Katılacak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Miktarları

$$M_{\text{MBA}} = 154.17 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{PP}} = 86.14 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{AA}} = 57.10 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{mon}} = \frac{M_{\text{MBA}} + M_{\text{PP}} + M_{\text{AA}}}{3}$$

$$M_{\text{mon}} = 154.17 + 86.14 + 57.10 / 3 = 99.14 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{MBA-PP-AA}} = m/M = 0.1/99.14 = 0.00101 \text{ mol}$$

$$\text{a-) } n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP-AA}} = 1 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP-AA}} = n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.00101 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.00101 = 0.252 \text{ g} = 252 \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{b-) } n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.5 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.00101 \text{ mol}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.5 \times 0.00101 = 0.000505 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.000505 = 0.126 \text{ g} = 126 \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{c-) } n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.25 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.00101 \text{ mol}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.25 \times 0.00101 = 0.0002525 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.0002525 = 0.063 \text{ g} = 63 \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{d-) } n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.10 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.00101 \text{ mol}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.10 \times 0.00101 = 0.000101 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.000101 = 0.0252 \text{ g} = 25.2 \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

4.2.1.2 MBA-PP Kopolimerlerine Katılacak CuSO₄.5H₂O Miktarları

$$M_{\text{mon}} = \frac{M_{\text{MBA}} + M_{\text{PP}}}{2}$$

$$M_{\text{mon}} = 154.17 + 86.14 / 2 = 120.155 \text{ g/ mol}$$

$$n_{\text{MBA-PP}} = m/M = 0.1 / 120.155 = 0.000832 \text{ mol}$$

$$\text{a-)} n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP}} = 1 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP}} = n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.000832 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.000832 = 0.2078 \text{ g} = 207.8 \text{ mg}$$

CuSO₄.5H₂O

$$\text{b-)} n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP}} = 0.5 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.000832 \text{ mol}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.5 \times 0.000832 = 0.000416 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.000416 = 0.1039 \text{ g} = 103.9 \text{ mg}$$

CuSO₄.5H₂O

$$\text{c-)} n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP}} = 0.25 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP}} = 0.000832 \text{ mol}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.25 \times 0.000832 = 0.000208 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.000208 = 0.052 \text{ g} = 52 \text{ mg}$$

CuSO₄.5H₂O

$$\text{d-)} n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{\text{MBA-PP}} = 0.10 \text{ için}$$

$$n_{\text{MBA-PP}} = 0.00101 \text{ mol}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 0.10 \times 0.000832 = 0.0000832 \text{ mol}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \times 0.0000832 = 0.02078 \text{ g} = 20.78 \text{ mg}$$

CuSO₄.5H₂O

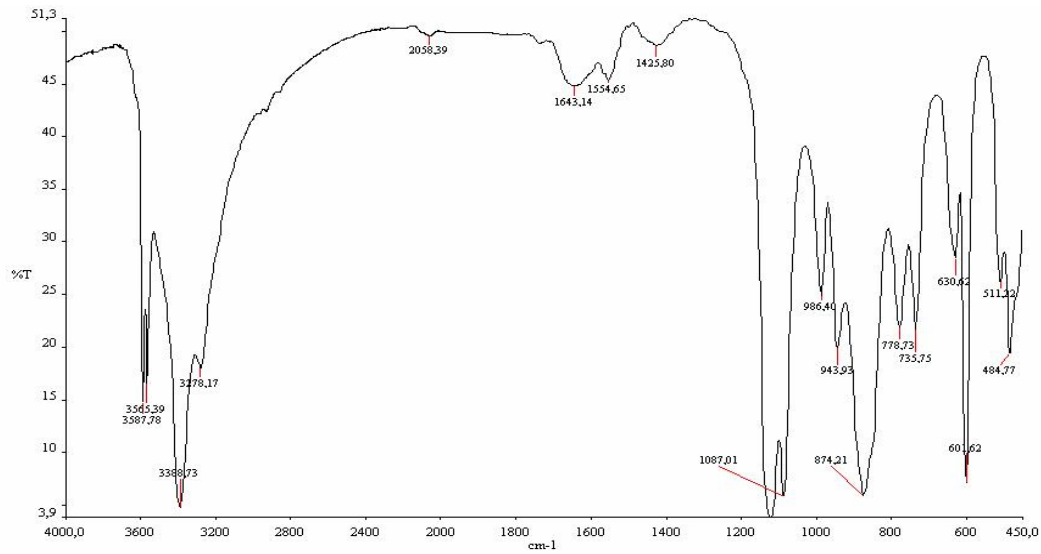
4.2.2 Elde Edilen Kopolimer-Bakır Kompleksi Miktarları

Yapılan iki sentez sonucu elde edilen kopolimer-bakır kompleksi miktarları aşağıda tablo şeklinde verilmiştir.

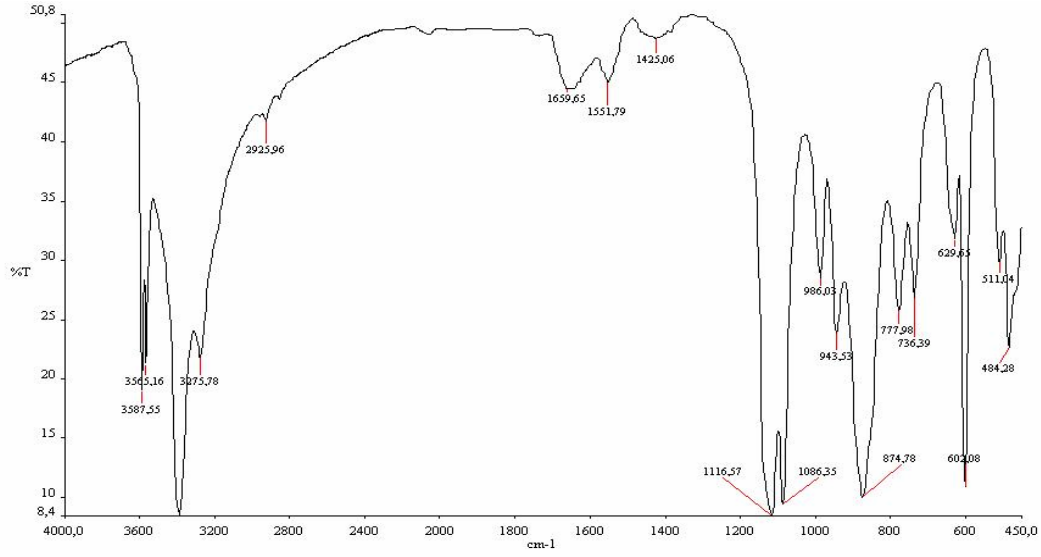
Çizelge 4.2 Elde edilen kopolimer-Cu²⁺ komplekslerinin miktarları

Kompleks	Madde Miktarı(mg)
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 1.00$ [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺	116.5
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 0.50$ [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺	64.2
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 0.25$ [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺	49.0
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP-AA} = 0.10$ [MBA-PP-AA]-Cu ²⁺	5.7
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP} = 1.00$ [MBA-PP]-Cu ²⁺	114.8
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP} = 0.50$ [MBA-PP]-Cu ²⁺	73.0
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP} = 0.25$ [MBA-PP]-Cu ²⁺	31.9
$n_{Cu^{2+}} \backslash n_{MBA-PP} = 0.10$ [MBA-PP]-Cu ²⁺	13.3

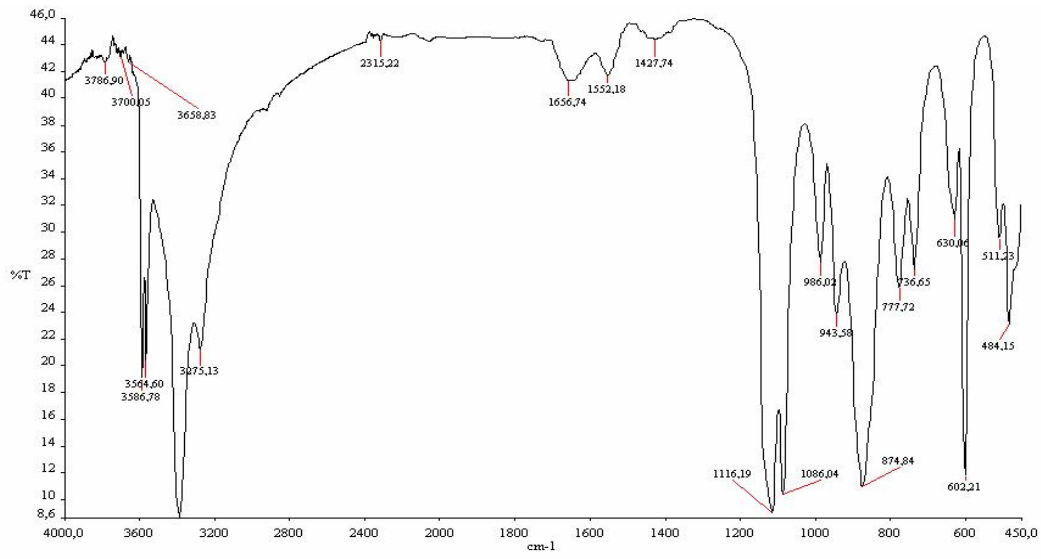
4.2.2.1 Kopolimer-bakır Komplekslerinin FTIR Spektrumları



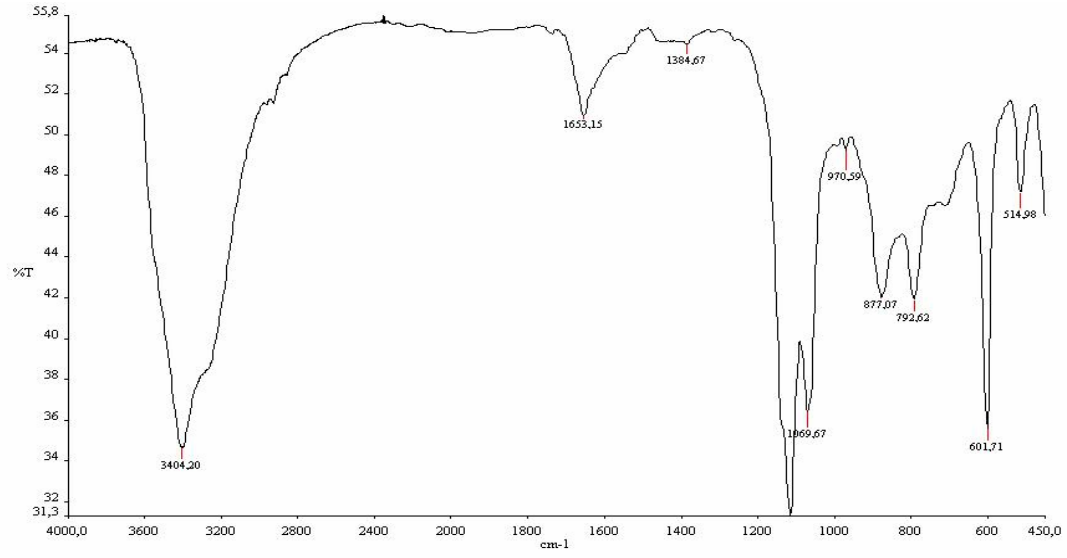
Şekil 4.11 $n_{Cu} \backslash n_{MBA-PP} = 1$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR spektrumu



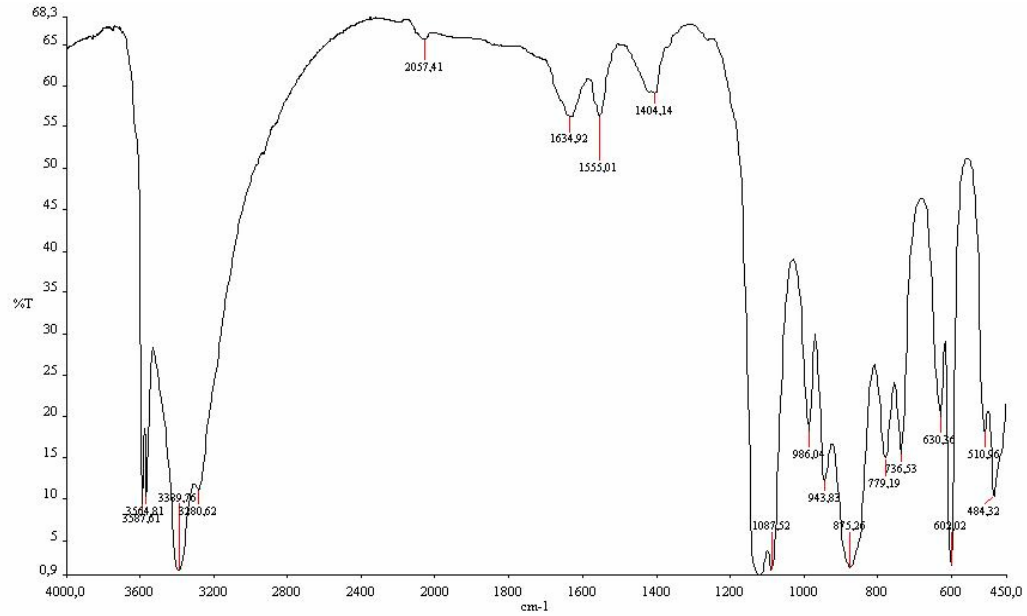
Şekil 4.12 $n_{Cu}/n_{MBA-PP} = 0.5$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu



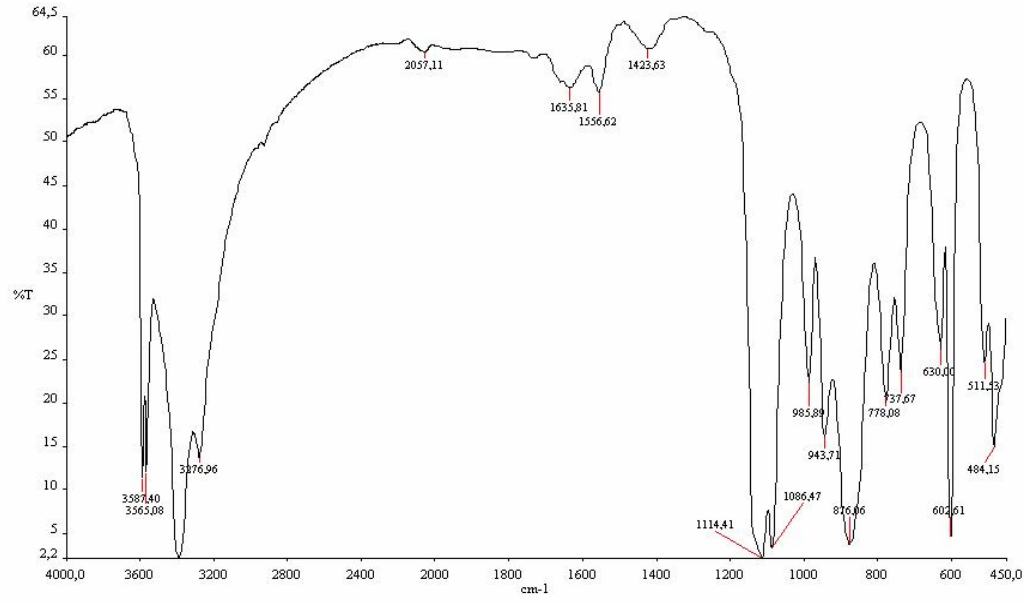
Şekil 4.13 $n_{Cu}/n_{MBA-PP} = 0.25$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu



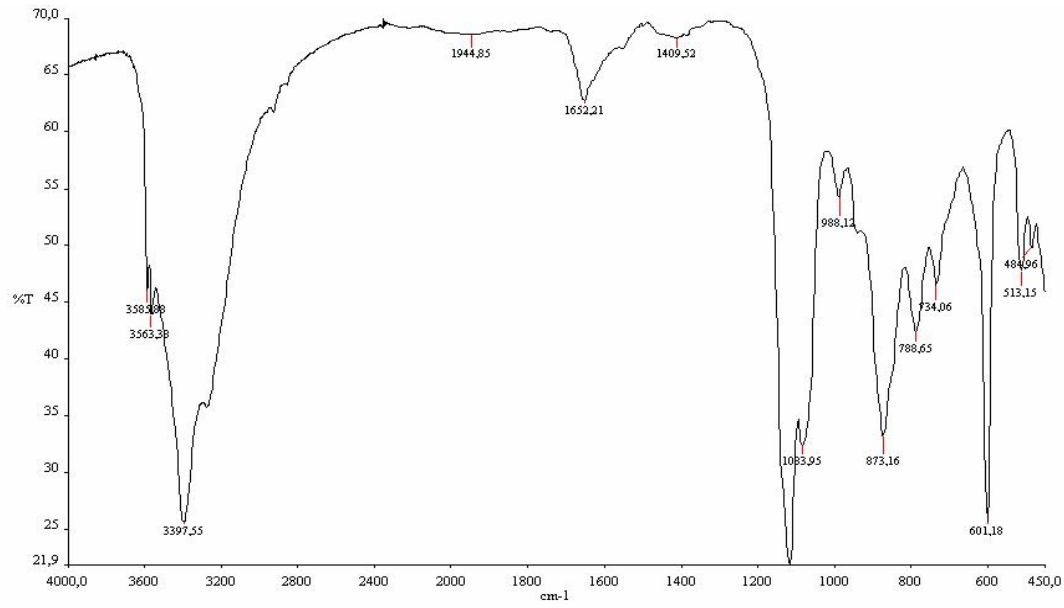
Şekil 4.14 $n_{Cu} / n_{MBA-PP} = 0.10$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu



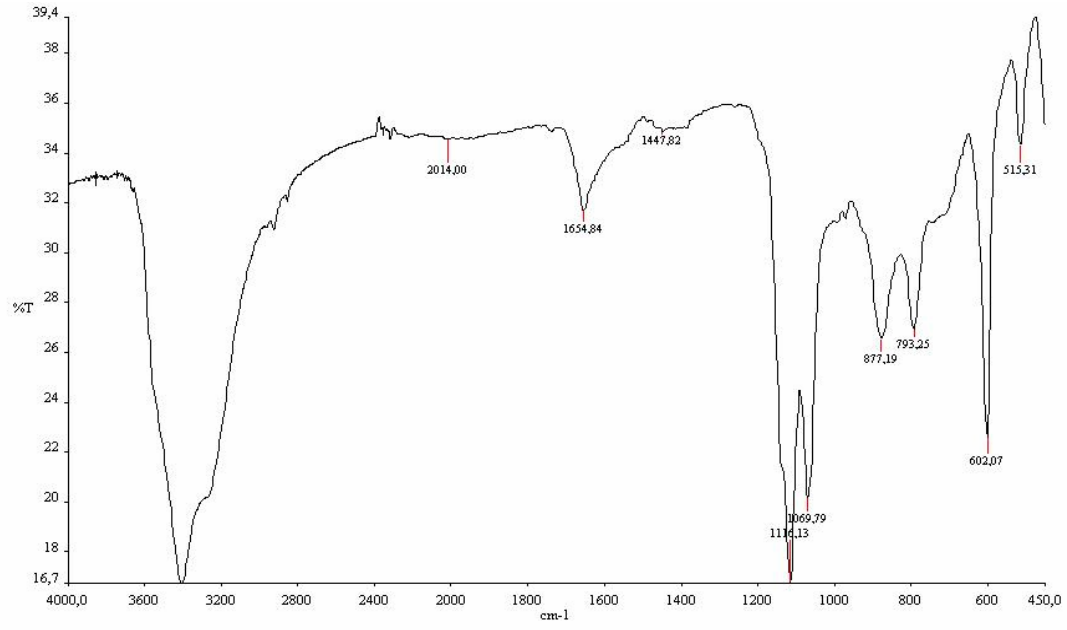
Şekil 4.15 $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu



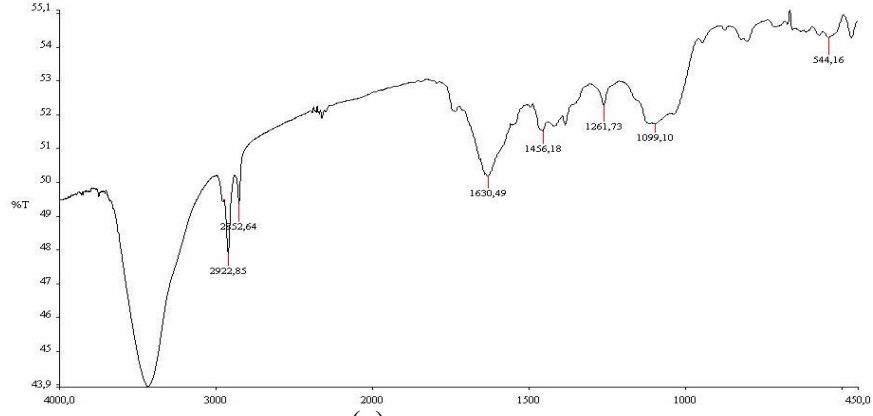
Şekil 4.16 $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 0.5$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu



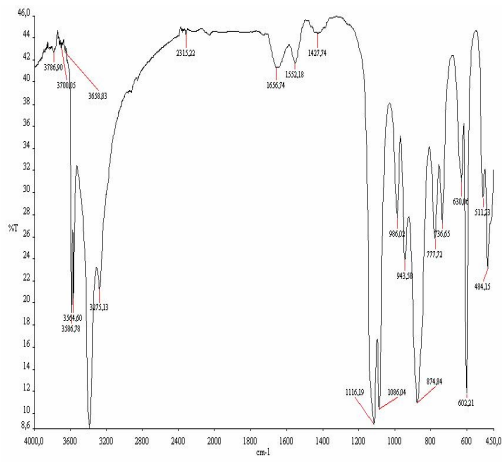
Şekil 4.17 $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 0.25$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu



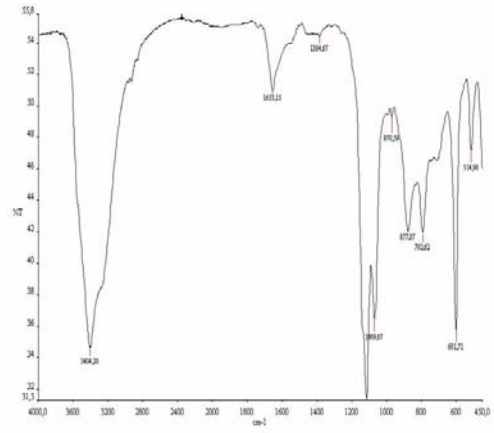
Şekil 4.18 $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksinin FTIR Spektrumu



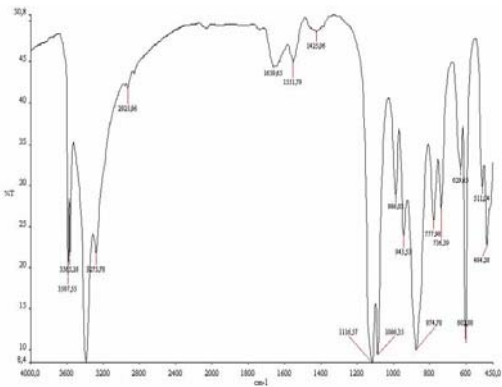
(a)



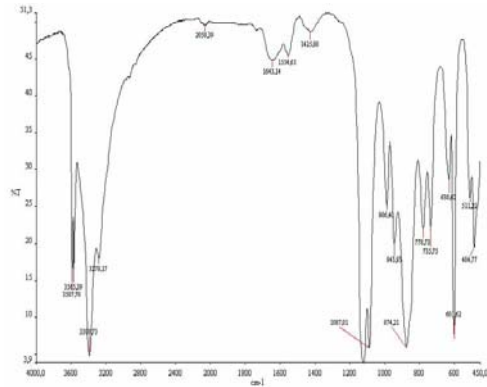
(c)



(b)

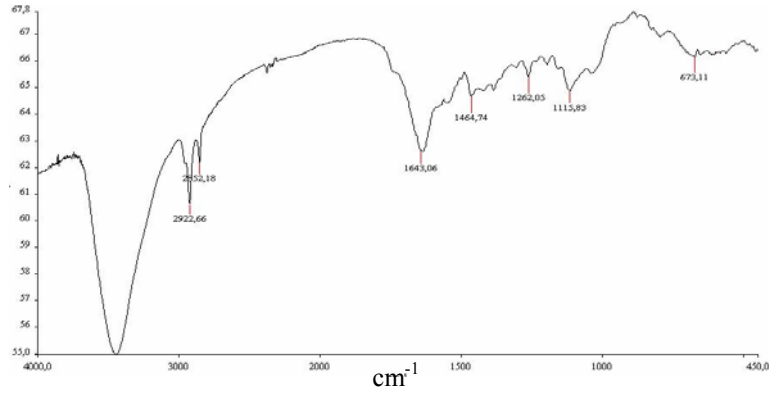


(d)

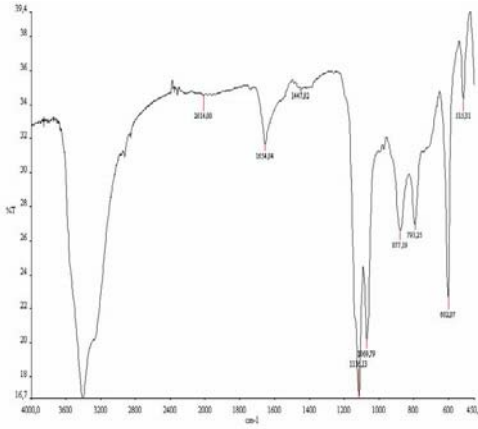


(e)

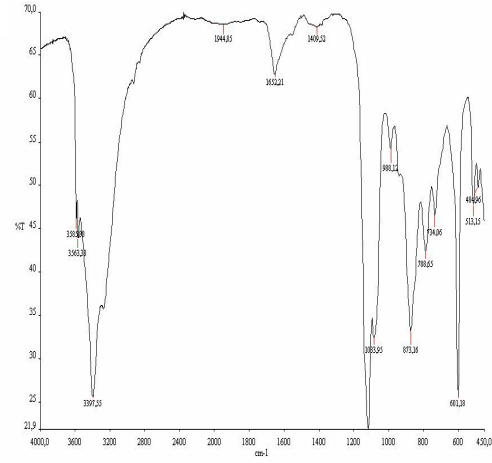
Şekil 4.19 MBA-PP kopolimeri ve değişik bakır-kopolimer oranına sahip [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-bakır komplekslerine ait FTIR spektrumlarının karşılaştırılması;(a) MBA-PP kopolimeri, (b) $n_{Cu} / n_{MBA-PP} = 0.1$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi, (c) $n_{Cu} / n_{MBA-PP} = 0.25$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi, (d) $n_{Cu} / n_{MBA-PP} = 0.5$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi, (e) $n_{Cu} / n_{MBA-PP} = 1$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi



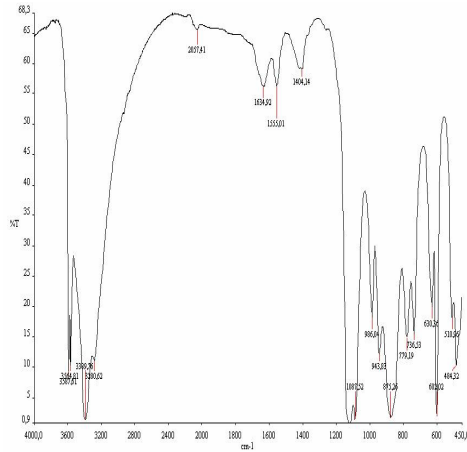
(a)



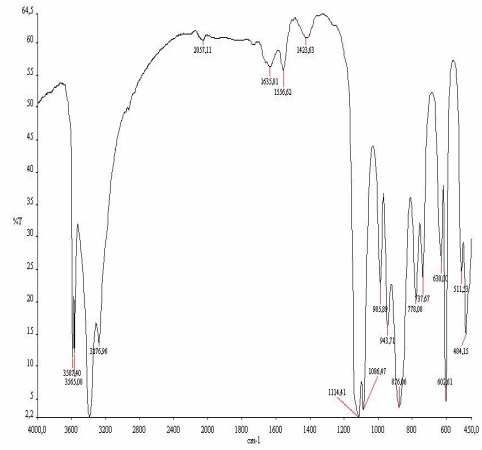
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.20 MBA-PP-AA kopolimeri ve değişik bakır-kopolimer oranına sahip [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-bakır komplekslerine ait FTIR spektrumlarının karşılaştırılması; (a) MBA-PP kopolimeri, (b) $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi, (c) $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 0.25$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi, (d) $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 0.5$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi, (e) $n_{Cu} / n_{MBA-PP-AA} = 1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kopolimer-metal kompleksi

4.2.3 Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Sonuçları

Her örnek için 3 ölçüm yapılmış ve sonuç olarak ortalamaları alınmıştır. Bu ölçümler her kopolimer-bakır kompleksinde ne kadar bakır olduğunu bulmak amacı ile yapılmıştır.

Çizelge 4.3 Atomik absorbsiyon numaraları ve karşılık gelen konsantrasyonlar

Örnek numaraları	Cu ²⁺ (mg/lt)
1	4.070
2	4.085
3	4.113
4	2.882
5	2.860
6	2.869
7	0.852
8	0.851
9	0.848
10	1.353
11	1.358
12	0.966
13	2.696
14	2.703
15	2.710
16	4.854
17	4.864
18	4.856
19	4.938
20	4.909
21	4.889
22	0.749
23	0.745
24	0.741

1,2,3 [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP-AA] = 1'e ait ölçümler
4,5,6 [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP-AA] = 0.5'e ait ölçümler
7,8,9 [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP-AA] = 0.25'e ait ölçümler
10,11,12 [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP-AA] = 0,1'e ait ölçümler
13,14,15 [MBA-PP]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP] = 1'e ait ölçümler
16,17,18 [MBA-PP]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP] = 0.5'e ait ölçümler
19,20,21 [MBA-PP]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP] = 0.25'e ait ölçümler
22,23,24 [MBA-PP]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP] = 0.1'e ait ölçümler

4.2.3.1 Cu²⁺ Miktarlarının Hesaplanması

$$1 = [\text{MBA-PP-AA}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 1$$

M_{örnek} = 5.4 mg, Toplam kompleks miktarı = 116.5, mg M_{Cu} = 63.5 mg/mmol

$$M_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 99.14 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 4.070 + 4.085 + 4.113 / 3 = 4.089 \text{ mg/l} = 4.089 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

Ölçüm sırasında 10 ml hacme sahip örnek derişik olduğu için seyreltilerek ölçüm alınabilmiştir. 10 ml'lik örnekten 2 ml alınıp 50 ml'ye, daha sonra 50 ml'den 20 ml alınıp 50 ml'ye tamamlanmıştır.

$$\text{Düzeltilme } \text{çarpanı} = 50/20.10/2 = 12.5$$

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 4.089 \text{ } \mu\text{g/ml} \times 50 \text{ ml} \times 12.5 = 2555.625 \text{ } \mu\text{g Cu}^{2+} / 5.4 \text{ mg kompleks} \\ = 2.56 \text{ mg Cu}^{2+} / 5.4 \text{ mg kompleks}$$

$$\begin{array}{rcl} 5.4 \text{ mg komp} & 2.56 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ varsa} & \\ 116.5 \text{ mg komp} & x \text{ mg Cu}^{2+} & \end{array}$$

$$x = 2.56 \times 116.5 / 5.4 = 55.23 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ vardır ; } n_{\text{Cu}^{2+}} = 55.23 / 63.5 = 0.870 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{kopolimer}} = 116.5 - 55.23 = 61.27 \text{ mg , } n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 61.27 / 99.14 = 0.618 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{[\text{MBA-PP-AA}]}} = \frac{0.870}{0.618} = 1.410$$

$$2 = [\text{MBA-PP-AA}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 0.5$$

m_{örnek} = 5.3 mg , Toplam kompleks miktarı = 64.2 mg, M_{Cu} = 63.5 mg/mmol

$$M_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 99.14 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 2.882 + 2.860 + 2.869 / 3 = 2.870 \text{ mg/l} = 2.870 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

10 ml'lik ilk örnekten 1 ml alınıp 100 ml'ye seyreltilmiştir.

Düzeltilme çarpanı = 10

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 2.870 \text{ } \mu\text{g/ml} \times 100 \text{ ml} \times 10 = 2870 \text{ } \mu\text{g} / 5.3 \text{ mg örnek} = 2.87 \text{ mg} / 5.3 \text{ mg örnek}$$

$$\begin{array}{rcl} 5.3 \text{ mg komp} & 2.870 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ varsa} & \\ 64.2 \text{ mg komp} & x \text{ mg Cu}^{2+} & \end{array}$$

$$x = 2.870 \times 64.2 / 5.3 = 34.16 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ vardır. , } n_{\text{Cu}^{2+}} = 34.16 / 63.5 = 0.538 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{kopolimer}} = 64.2 - 34.16 = 30.04 \text{ mg} , n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 30.04/99.14 = 0.303 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{[\text{MBA-PP-AA}]}} = \frac{0,538}{0.303} = 1.770$$

$$3 = [\text{MBA-PP-AA}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 0.25$$

$$m_{\text{örnek}} = 8.4 \text{ mg} , \text{ Toplam kompleks miktarı} = 49.0 \text{ mg}, M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ mg/mmol}$$

$$M_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 99.14 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 0.852 + 0.851 + 0.848 / 3 = 0.850 \text{ mg/lt} = 0.850 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

100 ml'lik ilk örnekten 2 ml alınıp 100 ml'ye seyreltilmiştir.

$$\text{Düzeltilme çarpanı} = 100/2 = 50$$

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 0.850 \text{ } \mu\text{g/ml} \times 100 \text{ ml} \times 50 = 4250 \text{ } \mu\text{g} / 8.4 \text{ mg örnek} = 4.25 \text{ mg} / 8.4 \text{ mg örnek}$$

$$\begin{array}{rcl} 8.4 \text{ mg komp} & 4.25 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ varsa} & \\ 49.0 \text{ mg komp} & x \text{ mg Cu}^{2+} & \end{array}$$

$$x = 4.25 \times 49/8.4 = 24.79 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ vardır.}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 24.79 / 63.5 = 0.390 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{kopolimer}} = 49.0 - 24.79.16 = 24.21 \text{ mg} , n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 24.21/99.14 = 0.244 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{[\text{MBA-PP-AA}]}} = \frac{0,390}{0.244} = 1.598$$

$$4 = [\text{MBA-PP-AA}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 0.1$$

$$m_{\text{örnek}} = 3.0 \text{ mg} , \text{ Toplam kompleks miktarı} = 5.7 \text{ mg}, M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ mg/mmol}$$

$$M_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 99.14 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 1.353 + 1.358 / 2 = 1.355 \text{ mg/lt} = 1.355 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

10 ml'lik ilk örnekten 1 ml alınıp 100 ml'ye seyreltilmiştir.

$$\text{Düzeltilme çarpanı} = 10$$

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 1.355 \text{ } \mu\text{g/ml} \times 100 \text{ ml} \times 10 = 1355 \text{ } \mu\text{g} / 3 \text{ mg örnek} = 1.355 \text{ mg} / 3 \text{ mg örnek}$$

$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ mg komp} & 1.355 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ varsa} & \\ 5.7 \text{ mg komp} & x \text{ mg Cu}^{2+} & \end{array}$$

$$x = 1.355 \times 5.7/3 = 2.575 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ vardır.}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 2.575 / 63.5 = 0.040 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{kopolimer}} = 5.7 - 2.575 = 3.125 \text{ mg}, n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 3.125/99.14 = 0.0315 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{[\text{MBA-PP-AA}]}} = \frac{0,0400}{0.0315} = 1.270$$

$$5 = [\text{MBA-PP}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP}]} = 1$$

$$m_{\text{örnek}} = 5 \text{ mg}, \text{ Toplam kompleks miktarı} = 114.8 \text{ mg}, M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ mg/mmol}$$

$$M_{[\text{MBA-PP}]} = 120.155 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 2.696 + 2.703 + 2.710 / 3 = 22.703 \text{ mg/lt} = 2.703 \text{ µg/ml}$$

10 ml'lik ilk örnekten 1 ml alınıp 100 ml'ye seyreltilmiştir.

Düzeltilme çarpanı = 10

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 2.703 \text{ µg/ml} \times 100 \text{ ml} \times 10 = 2703 \text{ µg} / 5 \text{ mg örnek} = 2.703 \text{ mg/5 mg örnek}$$

$$\frac{5 \text{ mg komp}}{114.8 \text{ mg komp}} \quad \frac{2.703 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ varsa}}{x \text{ mg Cu}^{2+}}$$

$$x = 2.703 \times 114.8/5 = 62.06 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ vardır.}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 62.06 / 63.5 = 0.977 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{kopolimer}} = 114.8 - 62.06 = 52.74 \text{ mg}, n_{[\text{MBA-PP}]} = 52.74/120.155 = 0.439 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{[\text{MBA-PP}]}} = \frac{0,977}{0.439} = 2.220$$

$$6 = [\text{MBA-PP}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP}]} = 0.5$$

$$m_{\text{örnek}} = 5.3 \text{ mg}, \text{ Toplam kompleks miktarı} = 73 \text{ mg}, M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ mg/mmol}$$

$$M_{[\text{MBA-PP}]} = 120.155 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 4.854 + 4.864 + 4.856 / 3 = 4.858 \text{ mg/lt} = 4.858 \text{ µg/ml}$$

11.2 ml'lik ilk örnekten 1 ml alınıp 50 ml'ye seyreltilmiştir.

Düzeltilme çarpanı = 11.2

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 4.858 \text{ µg/ml} \times 50 \text{ ml} \times 11.2 = 2720 \text{ µg} / 5.3 \text{ mg örnek} = 2.72 \text{ mg/5.3 mg örnek}$$

$$\begin{array}{rcl} 5.3 \text{ mg komp} & 2.72 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ varsa} & \\ 73.0 \text{ mg komp} & x \text{ mg Cu}^{2+} & \end{array}$$

$$x = 2.72 \times 73/5.3 = 37.47 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ vardır.}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 37.47 / 63.5 = 0.590 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{kopolimer}} = 73 - 37.47 = 35.53 \text{ mg}, n_{[\text{MBA-PP}]} = 35.53 / 120.155 = 0.296 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{[\text{MBA-PP}]}} = \frac{0.590}{0.296} = 1.990$$

$$7 = [\text{MBA-PP}] - \text{Cu}^{2+} \quad n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{[\text{MBA-PP}]} = 0.25$$

$$m_{\text{örnek}} = 5.2 \text{ mg}, \text{ Toplam kompleks miktarı} = 31.9 \text{ mg}, M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ mg/mmol}$$

$$M_{[\text{MBA-PP}]} = 120.155 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 4.938 + 909 + 4.889 / 3 = 4.912 \text{ mg/lt} = 4.912 \mu\text{g/ml}$$

10 ml'lik ilk örnekten 1 ml alınıp 50 ml'ye seyreltilmiştir.

Düzeltilme çarpanı = 10

$$M_{\text{Cu}^{2+}} = 4.912 \mu\text{g/ml} \times 50 \text{ ml} \times 10 = 2456 \mu\text{g} / 5.2 \text{ mg örnek} = 2.456 \text{ mg} / 5.3 \text{ mg örnek}$$

$$\begin{array}{rcl} 5.2 \text{ mg komp} & 2.456 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ varsa} & \\ 31.9 \text{ mg komp} & x \text{ mg Cu}^{2+} & \end{array}$$

$$x = 2.456 \times 31.9 / 5.2 = 15.07 \text{ mg Cu}^{2+} \text{ vardır.}, n_{\text{Cu}^{2+}} = 15.07 / 63.5 = 0.237 \text{ mmol}$$

$$M_{\text{kopolimer}} = 31.9 - 15.07 = 16.83 \text{ mg}, n_{[\text{MBA-PP}]} = 16.83 / 120.155 = 0.140 \text{ mmol}$$

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{n_{[\text{MBA-PP}]}} = \frac{0.237}{0.140} = 1.69$$

$$8 = [\text{MBA-PP}] - \text{Cu}^{2+} \quad n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{[\text{MBA-PP}]} = 0.1$$

$$m_{\text{örnek}} = 3.3 \text{ mg}, \text{ Toplam kompleks miktarı} = 13.3 \text{ mg}, M_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ mg/mmol}$$

$$M_{[\text{MBA-PP}]} = 120.155 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{Cort} = 0.749 + 0.745 + 0.741 / 3 = 0.745 \text{ mg/lt} = 0.745 \mu\text{g/ml}$$

10 ml'lik ilk örnekten 1 ml alınıp 50 ml'ye seyreltilmiştir.

Düzeltilme çarpanı = 10

$$M_{Cu^{2+}} = 0.745 \mu g/ml \times 500 ml \times 10 = 372.5 \mu g / 3.3 mg \text{ örnek} = 0.3725 mg / 3.3 mg \text{ örnek}$$

$$\begin{array}{rcl} 3.3 mg \text{ komp} & 0.3725 mg Cu^{2+} \text{ varsa} & \\ 13.3 mg \text{ komp} & x mg Cu^{2+} & \end{array}$$

$$x = 0.3725 \times 13.3 / 3.3 = 1.5 mg Cu^{2+} \text{ vardır.}, n_{Cu^{2+}} = 1.5 / 63.5 = 0.024 mmol$$

$$M_{kopolimer} = 13.3 - 1.5 = 11.8 mg, n_{[MBA-PP]} = 11.8 / 120.155 = 0.098 mmol$$

$$\frac{n_{Cu^{2+}}}{n_{[MBA-PP-AA]}} = \frac{0.024}{0.098} = 0.245$$

4.2.3.2 AAS Verileri İle Hesaplanan Kopolimer Bakır Bağlanma Verimleri

1-) [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ Kompleksi

$$M_{mon} = 99.14 g/mol, M_w = 19494 g/mol, P_n = M_w / M_{mon} = 19494 / 99.14 = 196$$

Alilaminde **1** amin azotu, piperazinde **2** amin azotu ve metilenbisakrilamidde **2** aminazotu ve **2** karboksil oksijeni bulunmaktadır. Yani bir monomerde bakır bağlayabilecek **7 ligand** vardır.

1 polimer zincirinde 7x 196 = 1372 bakır bağlayabilecek ligand vardır.

1 mol polimer zincirinde 1372 mol bakır bağlayabilecek ligand vardır.

a-) $n_{Cu^{2+}} / n_{[MBA-PP-AA]} = 1.0$ mol oranı için

$$m_{komp} = 116.5 mg \quad m_{Cu} = 55.23 mg \quad m_{pol} = 61.27 mg = 0.06127 g$$

$$\begin{array}{rcl} 19494 g/mol \text{ pol} & \text{en fazla } 1372 \times 63.5 g \text{ Cu bağlarsa} & \\ 0.06127 g \text{ pol} & \text{en fazla } x g \text{ Cu bağlar} & \end{array}$$

$$x = 1372 \times 63.5 \times 0.06127 / 19494 = 0.2738 g Cu = 273.8 mg Cu$$

$$\% \text{ Verim} = \text{Bağlanan Cu} / \text{Maksimum Cu} \times 100 = 55.23 / 273.8 \times 100 = \% 20.17$$

b-) $n_{Cu^{2+}} / n_{[MBA-PP-AA]} = 0.5$ mol oranı için

$$m_{komp} = 64.2 mg \quad m_{Cu} = 34.16 mg \quad m_{pol} = 30.04 mg = 0.03004 g$$

$$\begin{array}{rcl} 19494 g/mol \text{ pol} & \text{en fazla } 1372 \times 63.5 g \text{ Cu bağlarsa} & \\ 0.03004 g \text{ pol} & \text{en fazla } x g \text{ Cu bağlar} & \end{array}$$

$$x = 1372 \times 63.5 \times 0.03004 / 19494 = 0.1342 g Cu = 134.2 mg Cu$$

$$\% \text{ Verim} = \text{Bağlanan Cu} / \text{Maksimum Cu} \times 100 = 34.16 / 134.2 \times 100 = \% 25.45$$

c-) $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]} = 0.25$ mol oranı için

$m_{komp} = 49$ mg $m_{Cu} = 24.79$ mg $m_{pol} = 24.21$ mg = 0.02421 g

19494 g/mol pol en fazla 1372x63.5 g Cu bağlarsa
0.02421 g pol en fazla x g Cu bağlar

$x = 1372 \times 63.5 \times 0.02421 / 19494 = 0,1082$ g Cu = 108.2 mg Cu

% Verim= Bağlanan Cu / Maksimum Cu x 100 = 24.79/108.2 x 100 = % 22.91

d-) $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]} = 0.1$ mol oranı için

$m_{komp} = 5.7$ mg $m_{Cu} = 2.575$ mg $m_{pol} = 3.125$ mg = 0.003125 g

19494 g/mol pol en fazla 1372x63.5 g Cu bağlarsa
0.003125 g pol en fazla x g Cu bağlar

$x = 1372 \times 63.5 \times 0.003125 / 19494 = 0,0140$ g Cu = 14.0 mg Cu

% Verim= Bağlanan Cu / Maksimum Cu x 100 = 2.575/14.0 x 100 = % 18.39

Çizelge 4.4 [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ kompleksleri ile bilgiler

Komp miktarı(mg)	Kopol miktarı(mg)	Sentez $n_{Cu^{2+}}/n_{kop}$ oranı	Gerçek $n_{Cu^{2+}}/n_{kop}$ oranı	Maksimum Cu ²⁺ miktarı(mg)	Bağlanan Cu ²⁺ miktarı(mg)	%Verim
116.5	61.27	1.0	1.410	273.8	55.23	20.17
64.2	30.04	0.50	1.710	134.2	34.16	25.45
49	24.21	0.25	1.598	108.2	24.79	22.91
5.7	3.125	0.10	1.270	14.00	2.275	18.39

2-) [MBA-PP]-Cu²⁺ Kompleksi

$M_{mon} = 120.155$ g/ mol, $M_w = 75245$ g/mol, $P_n = M_w / M_{mon} = 75245/120.155 = 626$

Piperazinde 2 amin azotu ve metilenbisakrilamidde 2 aminazotu ve 2 karboksil oksijeni bulunmaktadır. Yani bir monomerde bakır bağlayabilecek 6 ligand vardır.

1 polimer zincirinde 6x 626 = 3756 bakır bağlayabilecek ligand vardır.

1 mol polimer zincirinde 3756 mol bakır bağlayabilecek ligand vardır.

a-) $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]} = 1.0$ mol oranı için

$$m_{komp} = 114.8 \text{ mg} \quad m_{Cu} = 62.06 \text{ mg} \quad m_{pol} = 52.74 \text{ mg} = 0.05274 \text{ g}$$

75245 g/mol pol	en fazla 3756x63.5 g Cu bağlarsa
0.05274 g pol	en fazla x g Cu bağlar

$$x = 3756 \times 63.5 \times 0.05274 / 75245 = 0.167 \text{ g Cu} = 167 \text{ mg Cu}$$

$$\% \text{ Verim} = \text{Bağlanan Cu} / \text{Maksimum Cu} \times 100 = 62.06/167 \times 100 = \% 37.16$$

b-) $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]} = 0.5$ mol oranı için

$$m_{komp} = 73 \text{ mg} \quad m_{Cu} = 37.47 \text{ mg} \quad m_{pol} = 35.53 \text{ mg} = 0.03553 \text{ g}$$

75245 g/mol pol	en fazla 3756x63.5 g Cu bağlarsa
0.03553 g pol	en fazla x g Cu bağlar

$$x = 3756 \times 63.5 \times 0.03553 / 75245 = 0.1126 \text{ g Cu} = 112.6 \text{ mg Cu}$$

$$\% \text{ Verim} = \text{Bağlanan Cu} / \text{Maksimum Cu} \times 100 = 37.47/112.6 \times 100 = \% 33.28$$

c-) $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]} = 0.25$ mol oranı için

$$m_{komp} = 31.9 \text{ mg} \quad m_{Cu} = 15.07 \text{ mg} \quad m_{pol} = 16.83 \text{ mg} = 0.01683 \text{ g}$$

75245 g/mol pol	en fazla 3756x63.5 g Cu bağlarsa
0.01683 g pol	en fazla x g Cu bağlar

$$x = 3756 \times 63.5 \times 0.01683 / 75245 = 0.05335 \text{ g Cu} = 53.35 \text{ mg Cu}$$

$$\% \text{ Verim} = \text{Bağlanan Cu} / \text{Maksimum Cu} \times 100 = 15.07/53.35 \times 100 = \% 28.25$$

d-) $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]} = 0.1$ mol oranı için

$$m_{komp} = 13.3 \text{ mg} \quad m_{Cu} = 1.5 \text{ mg} \quad m_{pol} = 11.8 \text{ mg} = 0.0118 \text{ g}$$

75245 g/mol pol	en fazla 3756x63.5 g Cu bağlarsa
0.0118 g pol	en fazla x g Cu bağlar

$$x = 3756 \times 63.5 \times 0.0118 / 75245 = 0.0374 \text{ g Cu} = 37.4 \text{ mg Cu}$$

$$\% \text{ Verim} = \text{Bağlanan Cu} / \text{Maksimum Cu} \times 100 = 1.5/37.4 \times 100 = \% 4.04$$

Çizelge 4.5 [MBA-PP]-Cu²⁺ kompleksleri ile bilgiler

Komp miktarı(mg)	Kopol miktarı(mg)	Sentez n _{Cu²⁺} /n _{kop} oranı	Gerçek n _{Cu²⁺} /n _{kop} oranı	Maksimum Cu ²⁺ miktarı(mg)	Bağlanan Cu ²⁺ miktarı(mg)	%Verim
114.8	52.74	1.0	2.220	167.0	62.06	37.16
73	35.53	0.50	1.990	112.6	37.47	33.28
31.9	16.83	0.25	1.690	53.35	15.07	28.25
13.3	11.8	0.10	0.245	37.40	1.500	4.04

4.3 Kopolimer-Cu²⁺-BSA üçlü Kompleks Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1. Kopolimer BSA Miktarlarının Hesaplanması

Her örnekte 1 mg BSA'ya karşılık 1 mg kopolimerin bulunması istenmektedir. Yani her örnekte m_{BSA}=m_{kopolimer}=1 olacaktır. Değişken olan bakırın polimere olan oranıdır.

1-) [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP-AA]= 1.0

116.5 mg komplekste 61.27 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 116.5/61.27 = 1.90 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir.3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

3 x 1.90 = 5.7 mg komplekste bulunur

2-) [MBA-PP-AA]-Cu²⁺ n_{Cu²⁺}/n_[MBA-PP-AA]= 0.5

64.2 mg komplekste 30.04 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 64.2/30.04 = 2.13 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir.3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

3 x 2.13 = 6.39 mg komplekste bulunur.

3-) $[\text{MBA-PP-AA}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 0.25$

49 mg komplekste 24.21 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 49/24.21 = 2.02 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir. 3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

$$3 \times 2.02 = 6.06 \text{ mg komplekste bulunur}$$

4-) $[\text{MBA-PP-AA}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 0.1$

5.7 mg komplekste 3.125 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 5.7/3.125 = 1.824 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir. 3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

$$3 \times 1.824 = 5.472 \text{ mg komplekste bulunur}$$

5-) $[\text{MBA-PP}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 1.0$

114.8 mg komplekste 52.74 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 114.8/52.74 = 2.176 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir. 3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

$$3 \times 2.176 = 6.528 \text{ mg komplekste bulunur}$$

6-) $[\text{MBA-PP}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 1.0$

73 mg komplekste 35.53 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 73/35.53 = 2.05 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir. 3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

$$3 \times 2.05 = 6.15 \text{ mg komplekste bulunur}$$

7-) $[\text{MBA-PP}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}= 0.25$

31.9 mg komplekste 16.83 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 31.9/16.83 = 1.895 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir. 3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

$$3 \times 1.895 = 5.685 \text{ mg komplekste bulunur}$$

8-) $[\text{MBA-PP}]\text{-Cu}^{2+} n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}= 0.1$

13.8 mg komplekste 11.8 mg kopolimer varsa
x mg komplekste 1 mg kopolimer vardır.

$$x = 13.3/11.8 = 1.127 \text{ mg kompleks}$$

6 ml'lik 0.5 mg BSA/ml derişimli çözelti için 3 mg BSA gerekir. 3 mg BSA için 3 mg kopolimer ;

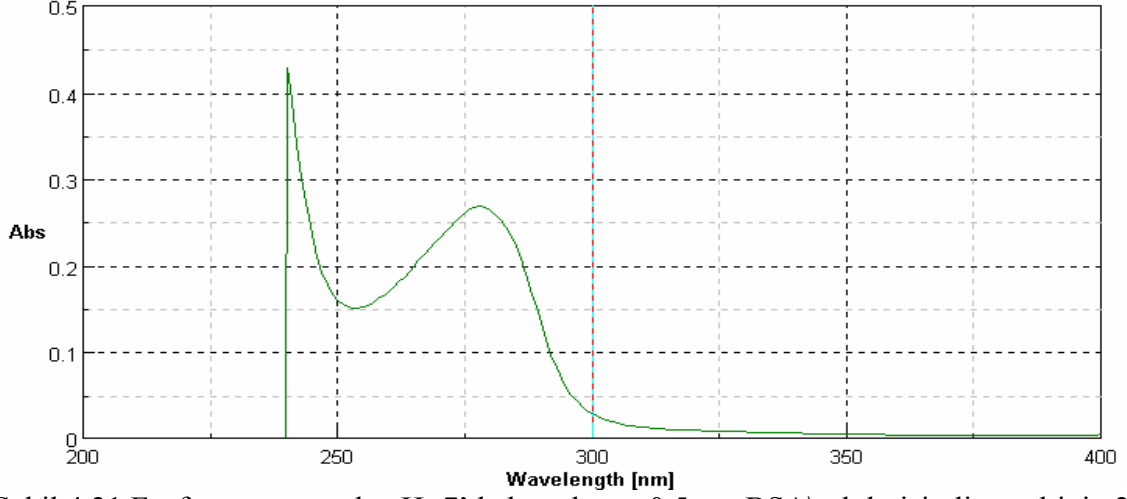
$$3 \times 1.127 = 3.381 \text{ mg komplekste bulunur}$$

Bulunan miktarlar tartılmış ve çözeltiler hazırlanmıştır.

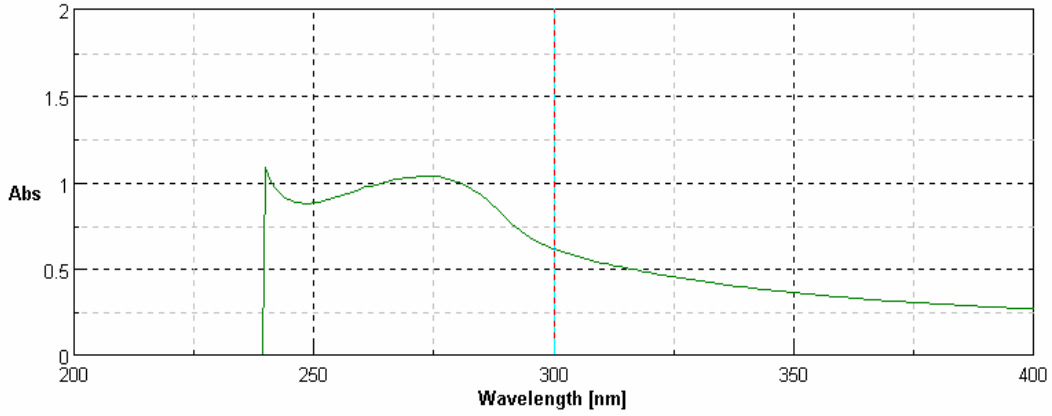
4.3.2 Üçlü Komplekslerin UV Sonuçları Ve Spektrumları

4.3.2.1 UV Spektrumları

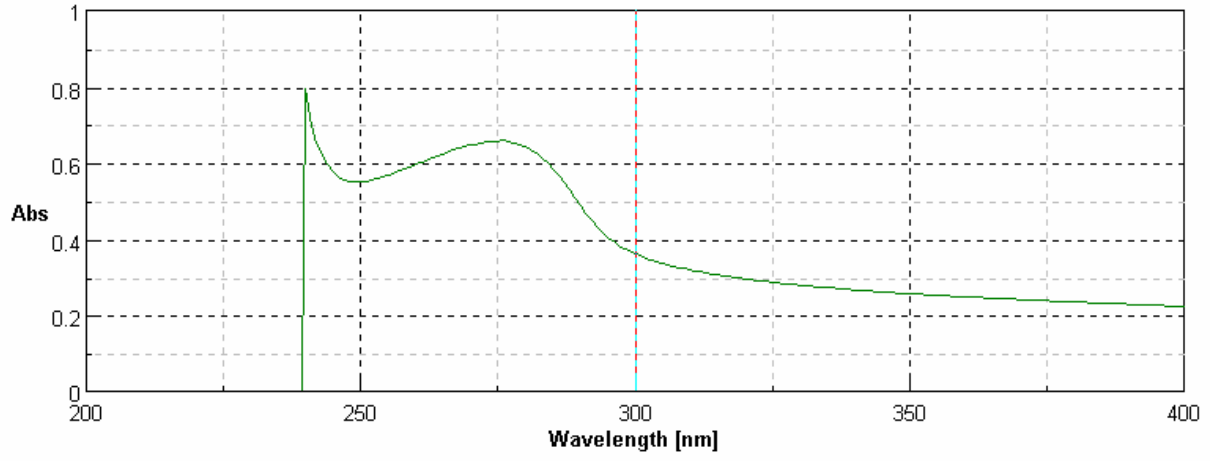
a-) Üst Kısımlar ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA ve [MBA-PP]- Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de kısmen çözünen kısmı)



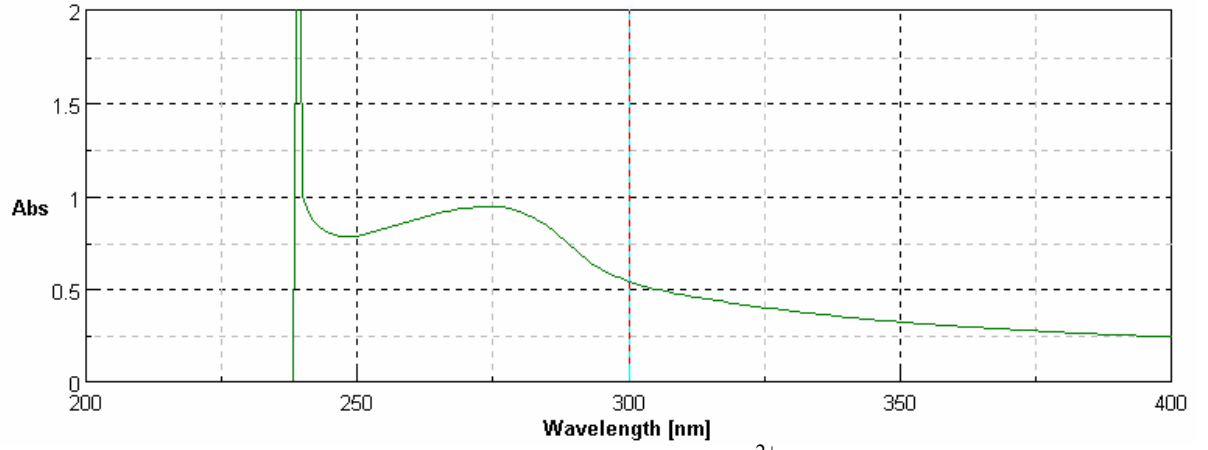
Şekil 4.21 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan 0,5 mg BSA\ml derişimli çözeltinin 278 nm’de pik veren UV spektrumu



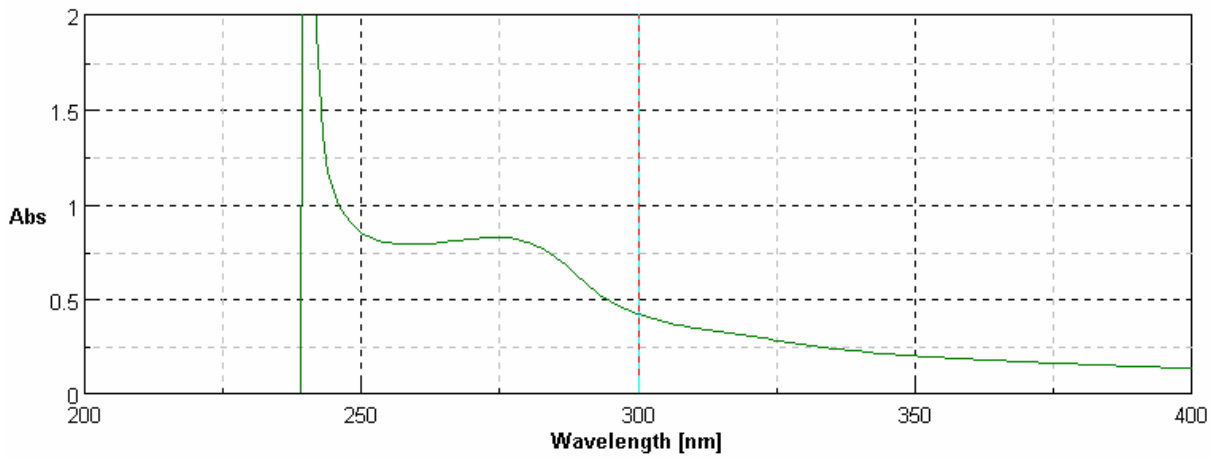
Şekil 4.22 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}} / n_{[MBA-PP-AA]} = 1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA çözeltinin 276 nm’de pik veren UV spektrumu



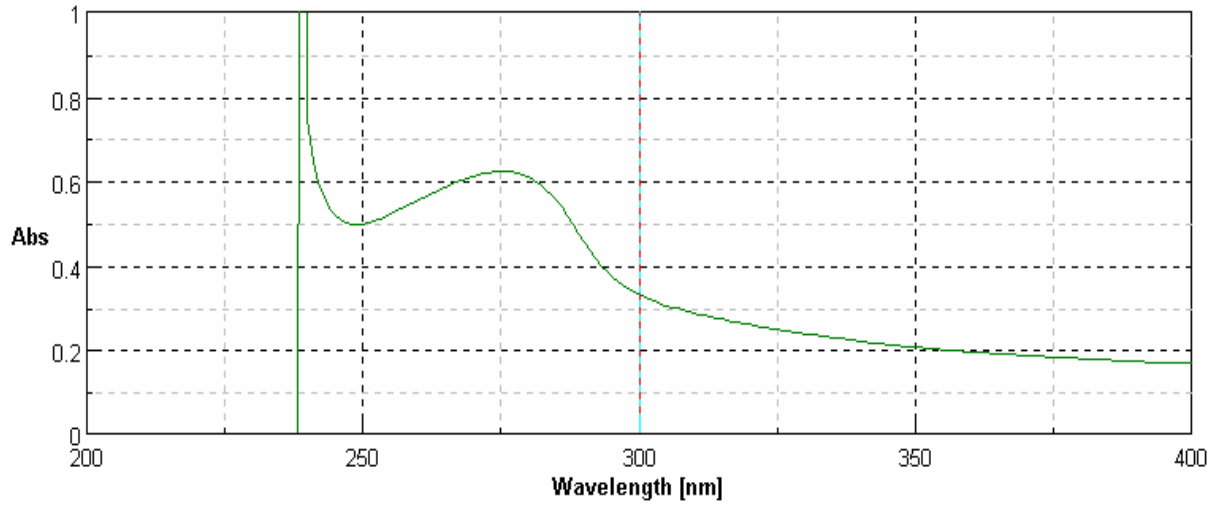
Şekil 4.23 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}=0.5$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 276 nm’de pik veren UV spektrumu



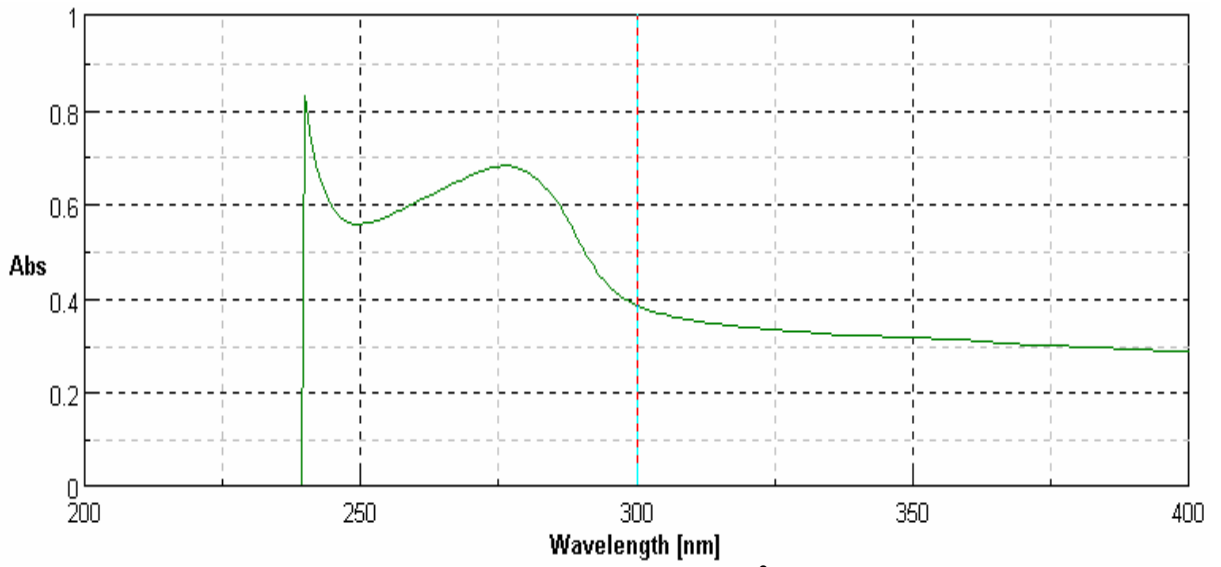
Şekil 4.24 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}=0.25$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 276 nm’de pik veren UV spektrumu



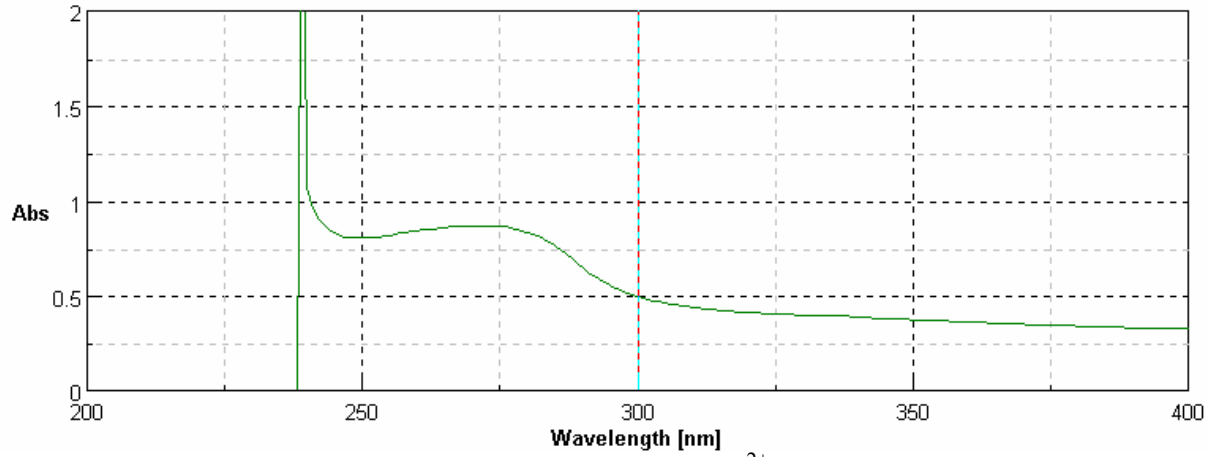
Şekil 4.25 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}=0.1$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 276 nm’de pik veren UVspektrumu



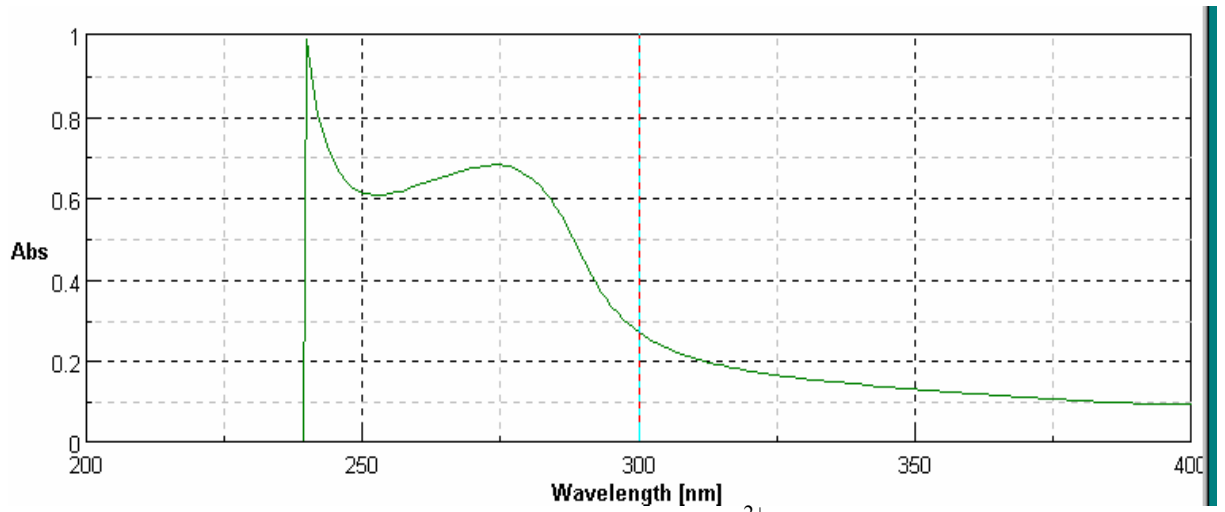
Şekil 4.26 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]}=1$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 274 nm’de pik veren UV spektrumu



Şekil 4.27 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP]}=0.5$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 276 nm’de pik veren UV spektrumu

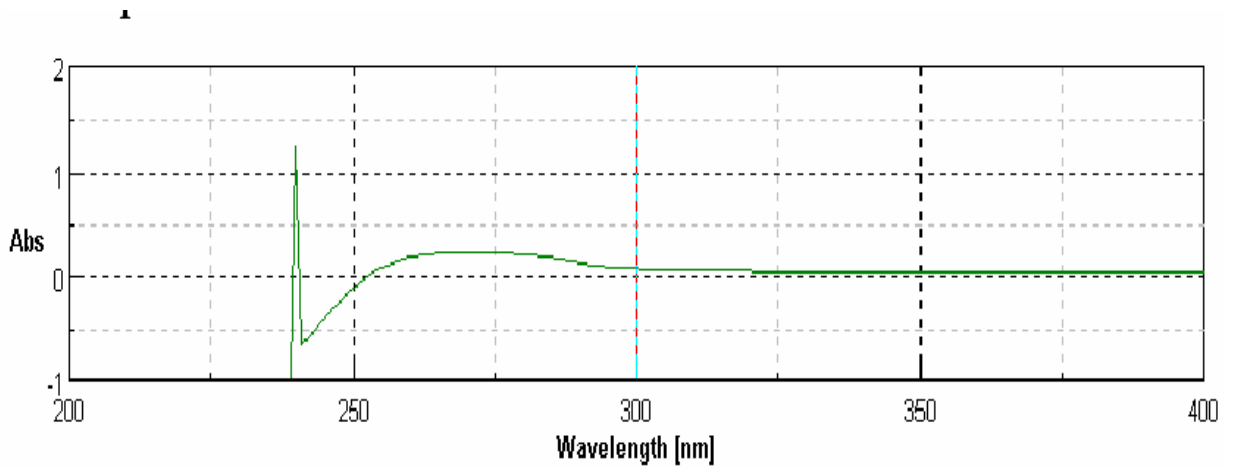


Şekil 4.28 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP}]}=0.25$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 275 nm’de pik veren UV spektrumu

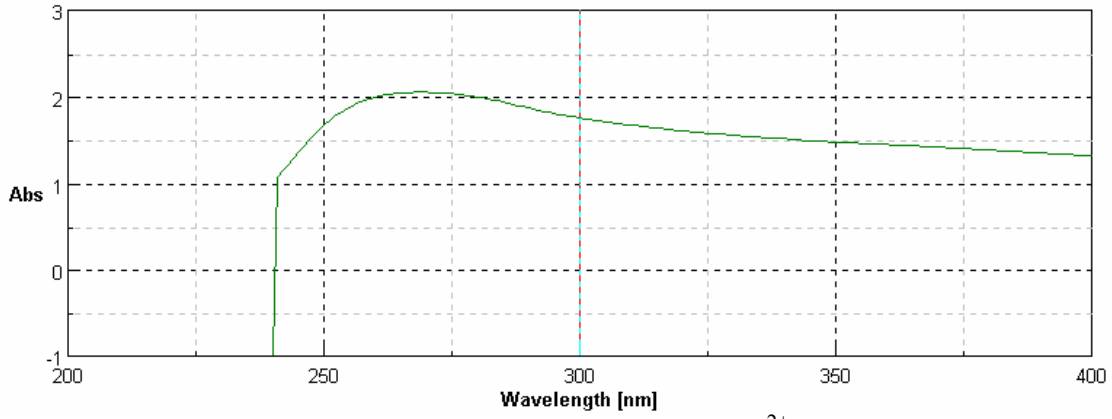


Şekil 4.29 Fosfat tamponunda pH=7’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP}]}=0.1$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 275 nm’de pik veren UV spektrumu

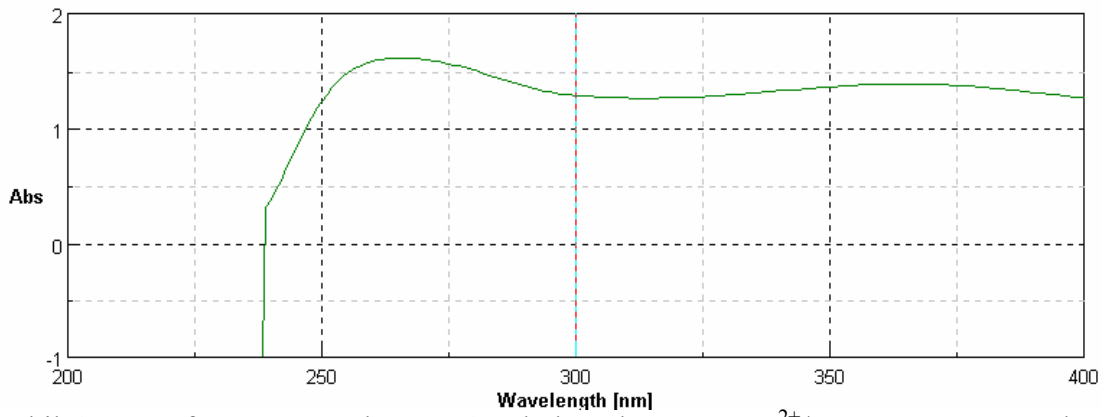
b-) Alt Kısımlar ([MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA ve [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de çözünmeyen kısmı)



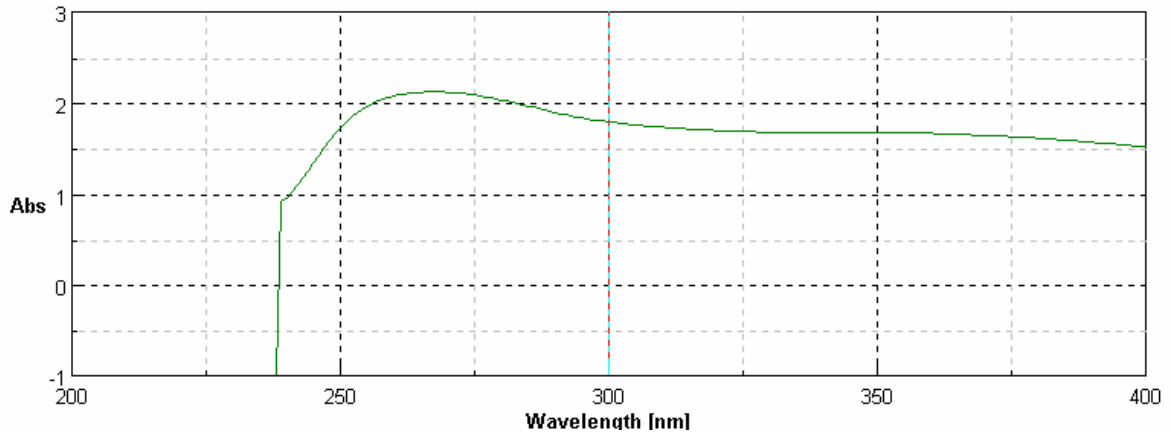
Şekil 4.30 Fosfat tamponunda pH= 4.5’de hazırlanan 0,2 mg BSA\ml derişimli çözeltinin 271 nm’de pik veren UV spektrumu



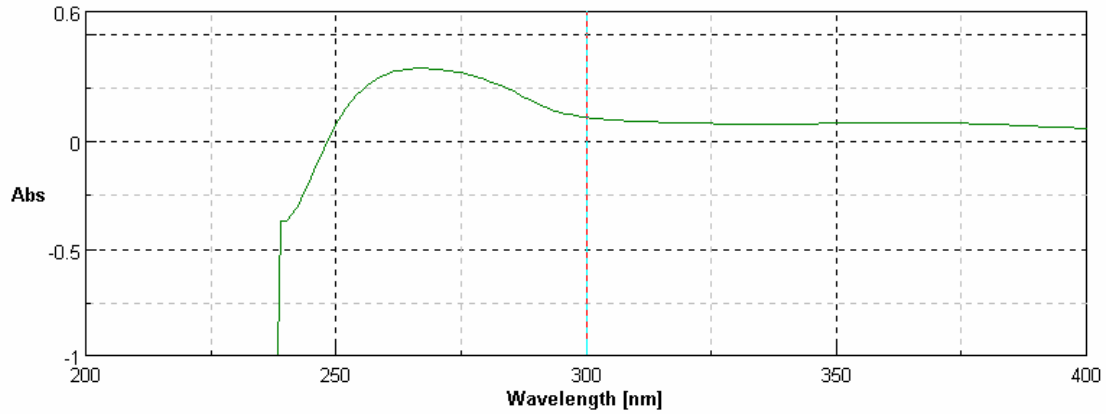
Şekil 4.31 Fosfat tamponunda pH= 4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}=1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA çözeltinin 269 nm’de pik veren UV spektrumu



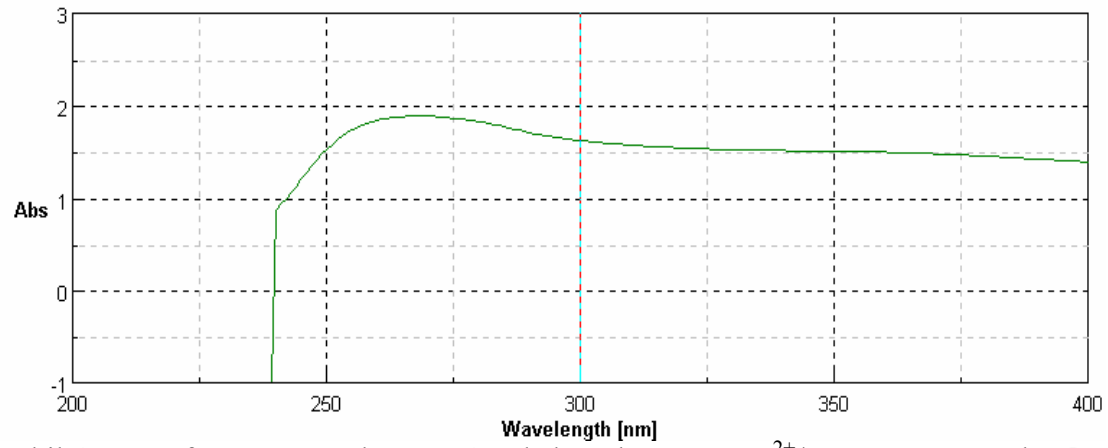
Şekil 4.32 Fosfat tamponunda pH= 4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}=0.5$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA çözeltinin 266 nm’de pik veren UV spektrumu



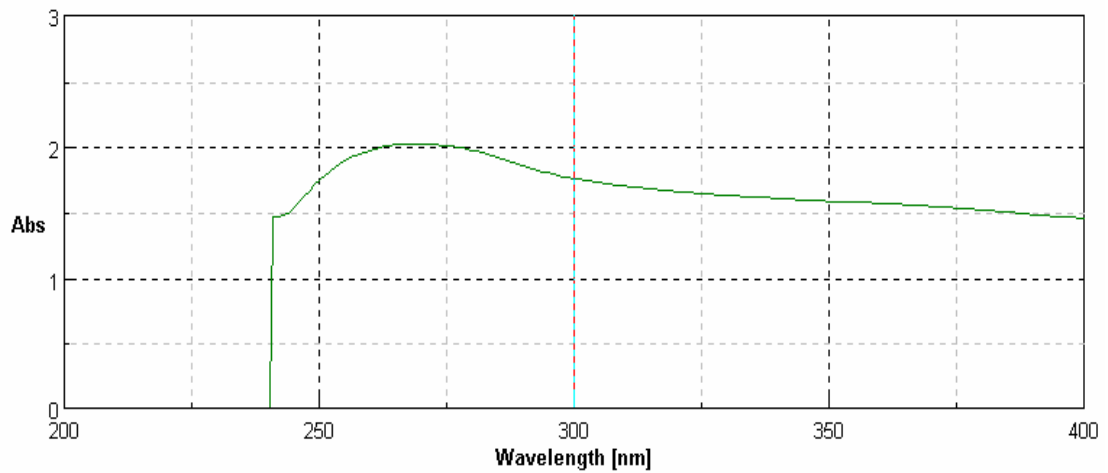
Şekil 4.33 Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}}/n_{[\text{MBA-PP-AA}]}=0.25$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA çözeltinin 267 nm’de pik veren UV spektrumu



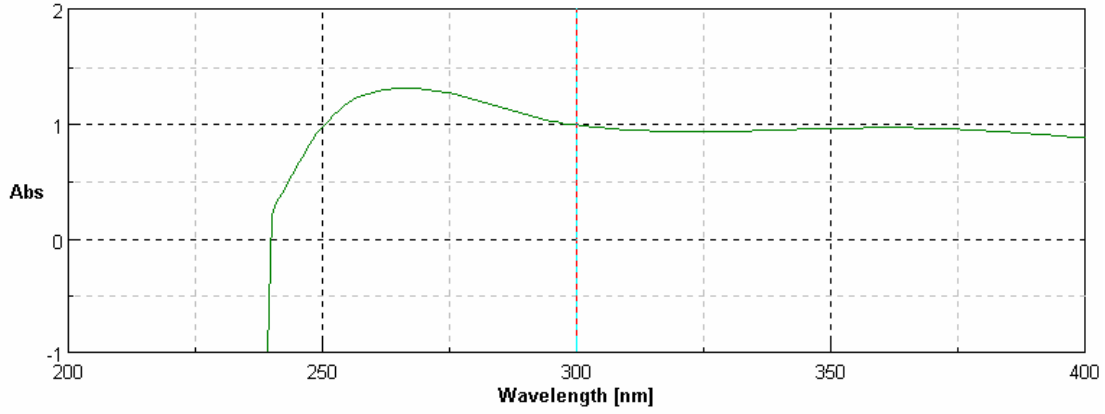
Şekil 4.34 Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{[\text{MBA-PP-AA}]} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA çözeltinin 267 nm’de pik veren UV spektrumu



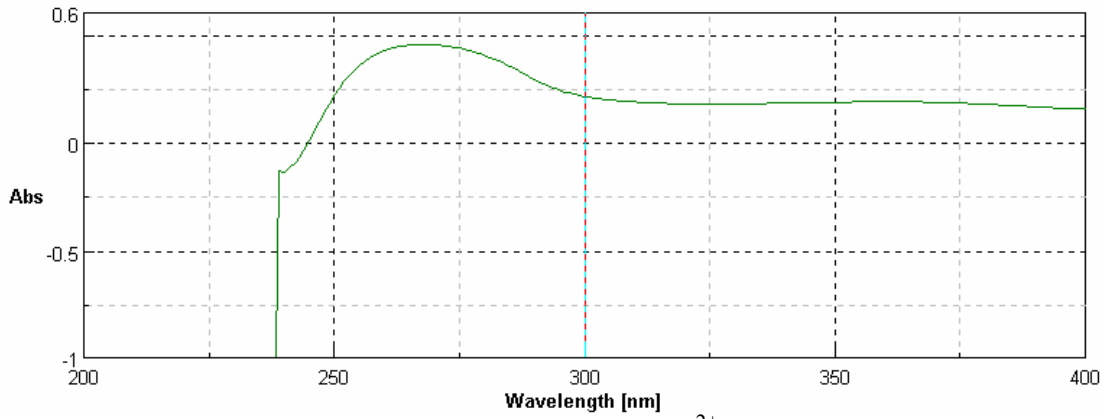
Şekil 4.35 Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{[\text{MBA-PP}]} = 1.0$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺-BSA çözeltinin 268 nm’de pik veren UV spektrumu



4.36 Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}^{2+}} / n_{[\text{MBA-PP}]} = 0.5$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺-BSA çözeltinin 268 nm’de pik veren UV spektrumu



4.37 Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}} / n_{[MBA-PP]} = 0.25$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 266 nm’de pik veren UV spektrumu



4.38 Fosfat tamponunda pH = 4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu^{2+}} / n_{[MBA-PP]} = 0.1$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA çözeltinin 267 nm’de pik veren UV spektrumu

4.3.2.2 UV Sonuçları

Çizelge 4.6 Karşılaştırma çözeltileri olarak kullanılan BSA çözeltilerinin absorbans ve maksimum verdikleri dalgaboyu değerleri

Madde	$\lambda_{max}(nm)$	Absorbans
0.2 mg BSA/ml pH= 4.5	271	0.24895
0.5 mg BSA/ml pH= 7	278	0.26925

Çizelge 4.7 Üst kısımlara ([MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA ve [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de kısmen çözünen kısmı) ait absorbans ve pik dalgaboyu değerleri

Madde	$\lambda_{max}(nm)$	Absorbans
[MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA 1	276	0.62712
[MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA 0.5	276	0.68311
[MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA 0.25	276	0.87176
[MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA 0.1	276	0.68195
[MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA 1	274	1.04144
[MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA 0.5	276	0.66185
[MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA 0.25	275	0.95008
[MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA 0.1	275	0.83270

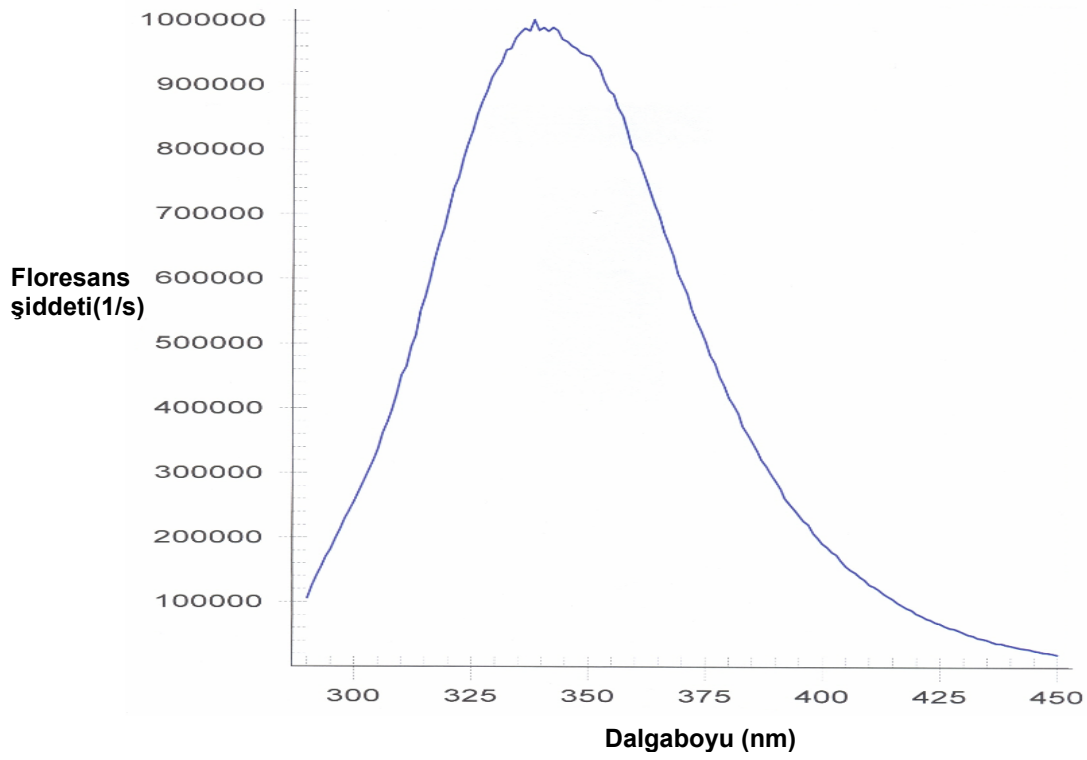
Çizelge 4.8 Alt kısımlara ([MBA-PP-AA]- Cu²⁺-BSA ve [MBA-PP]- Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de çözünmeyen kısmı) ait absorbands ve pik dalgaboyu değerleri

Madde	λ_{max} (nm)	Absorbans
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 1	269	2.06785
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.5	266	1.62382
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.25	267	2.13711
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.1	267	0.44643
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 1	268	1.90568
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.5	268	2.03202
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.25	266	1.31769
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.1	267	0.45967

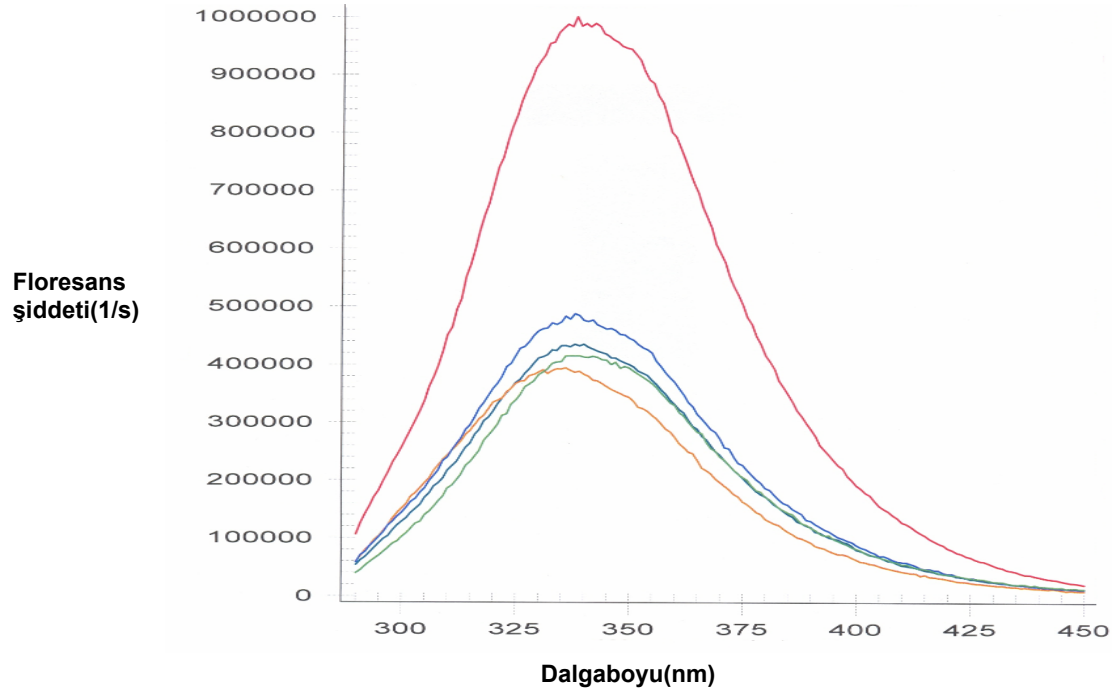
4.3.3 Floresans Spektroskopisi Sonuçları

Floresans Spektrumları

a-) Üst Kısımlar ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA ve [MBA-PP]- Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de kısmen çözünen kısmı)



Şekil 4.39 PBS tamponunda pH=7’de hazırlanan 0.5 mg BSA/ml derişimli çözeltinin 339 nm’de 986043 şiddetinde pik veren floresans spektrumu



0.5 mg BSA/ml

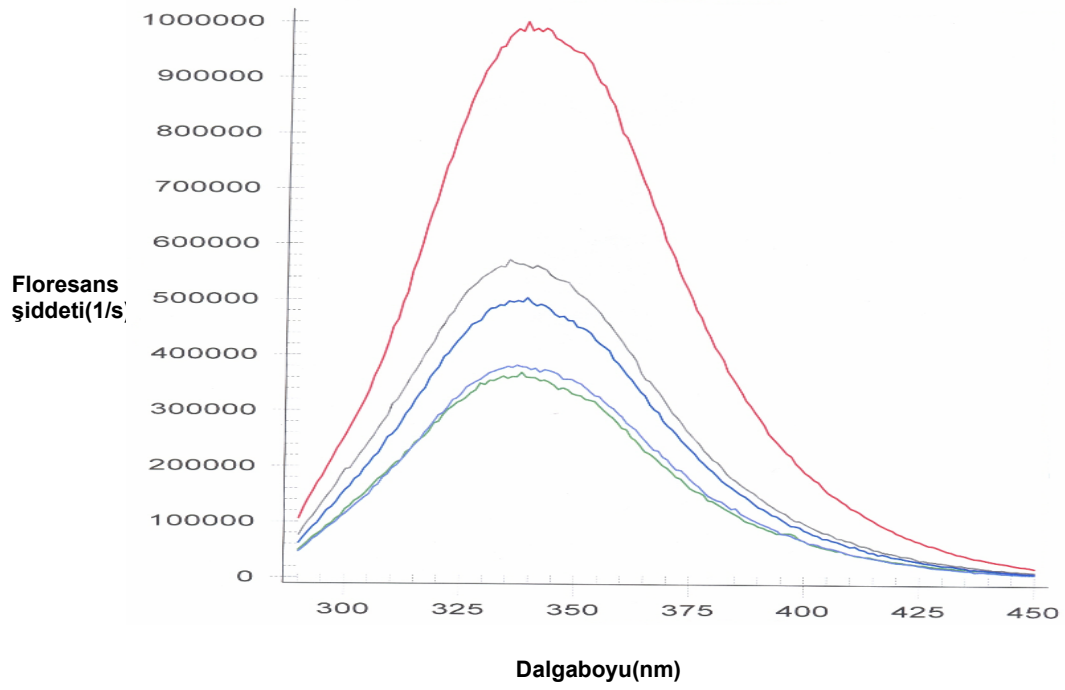
$[MBA-PP-AA]-Cu^{2+}-BSA \ n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}=0.25$

$[MBA-PP-AA]-Cu^{2+}-BSA \ n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}=0.10$

$[MBA-PP-AA]-Cu^{2+}-BSA \ n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}= 1.0$

$[MBA-PP-AA]-Cu^{2+}-BSA \ n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]}=0.50$

Şekil 4.40 0.5 mg BSA/ml ile MBA-PP-AA- Cu^{2+} -BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(üst kısım)



0.5 mg BSA/ml

[MBA-PP]-Cu²⁺-BSA $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=0.50$

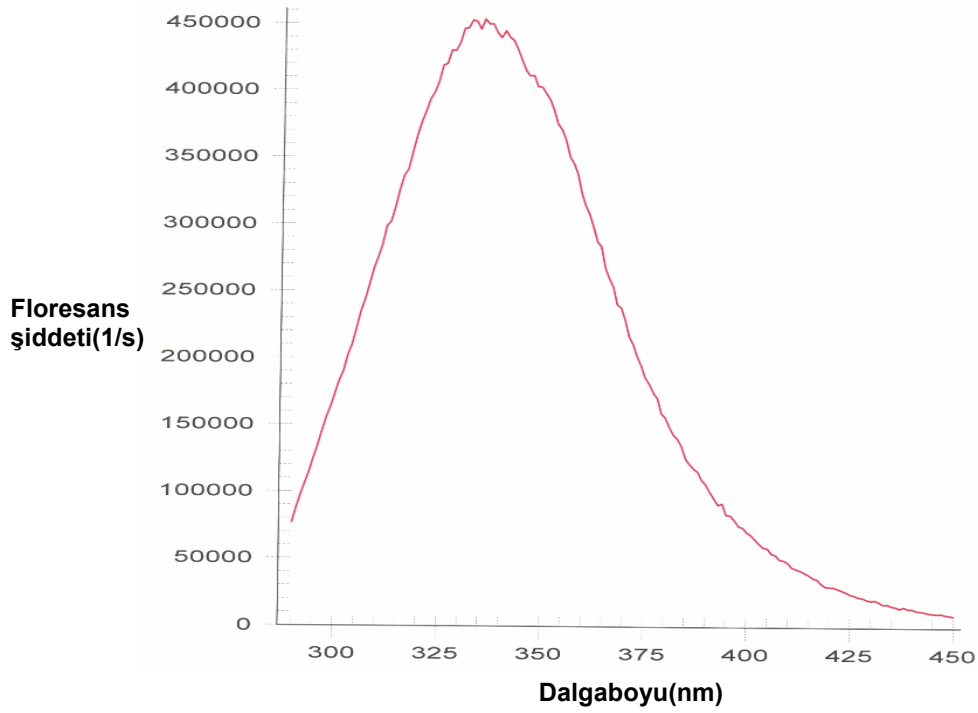
[MBA-PP]-Cu²⁺-BSA $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=0.10$

[MBA-PP]-Cu²⁺-BSA $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=0.25$

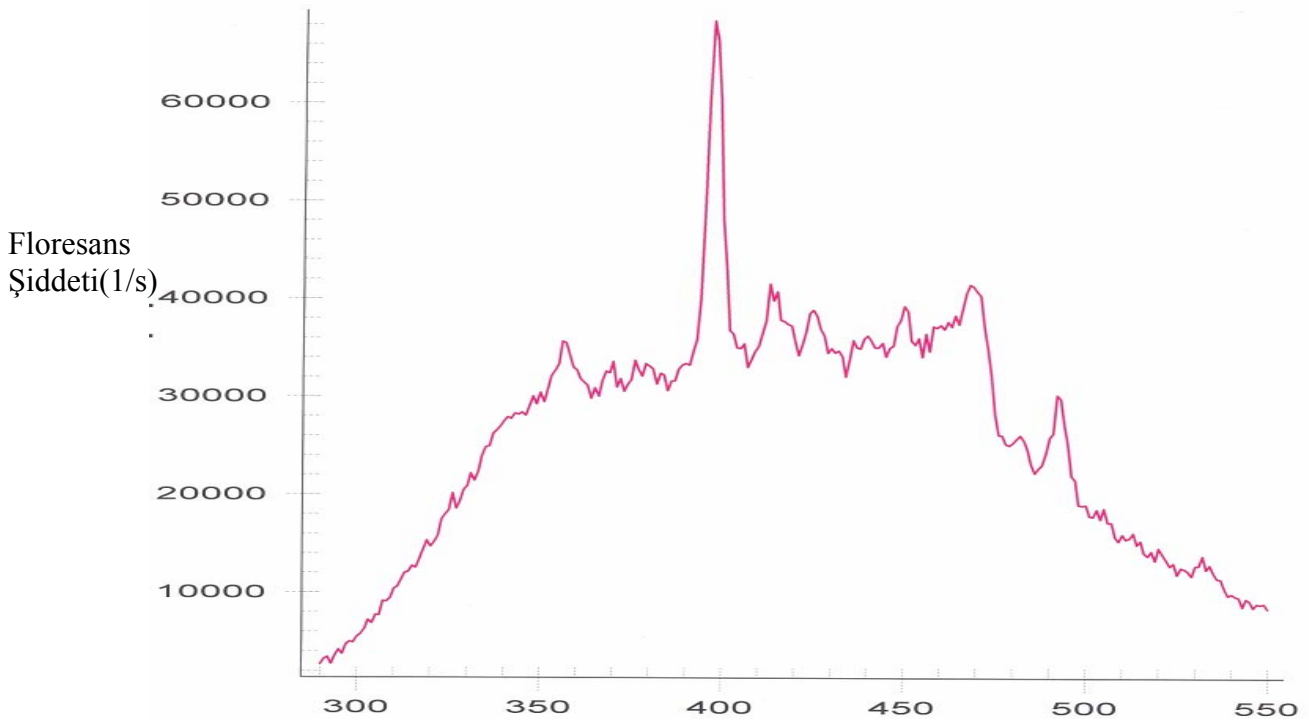
[MBA-PP]-Cu²⁺-BSA $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}= 1.0$

Şekil 4.41 0.5 mg BSA/ml ile MBA-PP-Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(üst kısım)

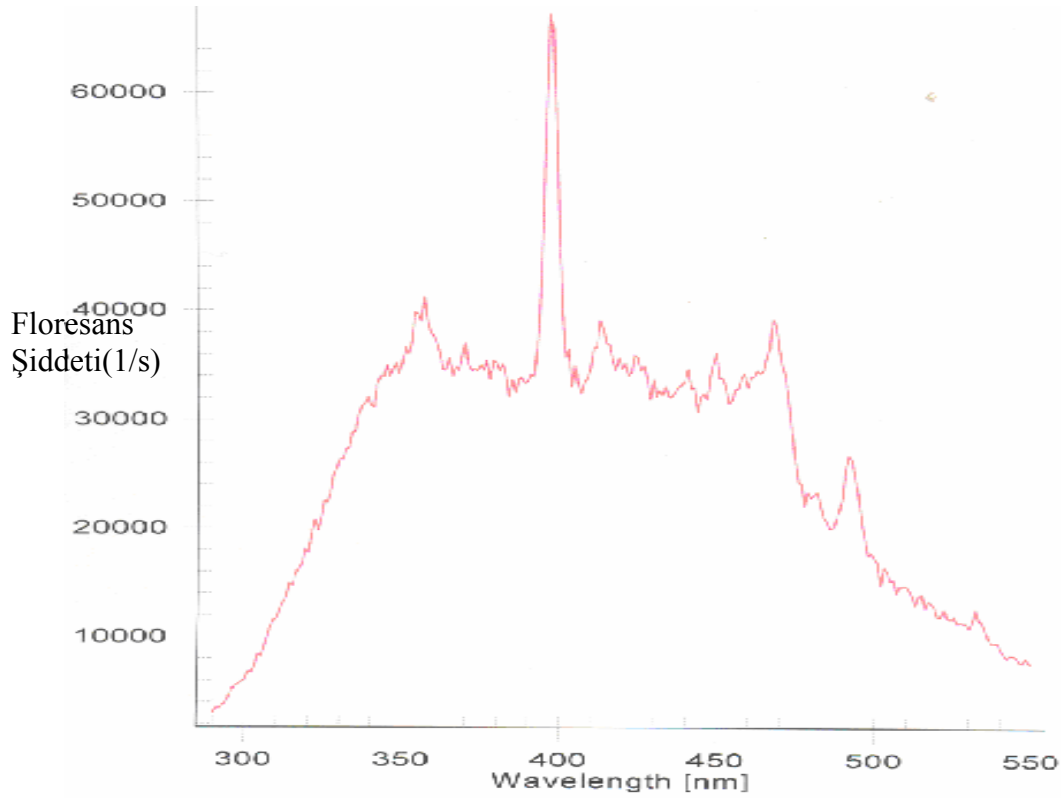
b-) Alt Kısımlar ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA ve [MBA-PP]- Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin pH=7'de çözünmeyen kısmı)



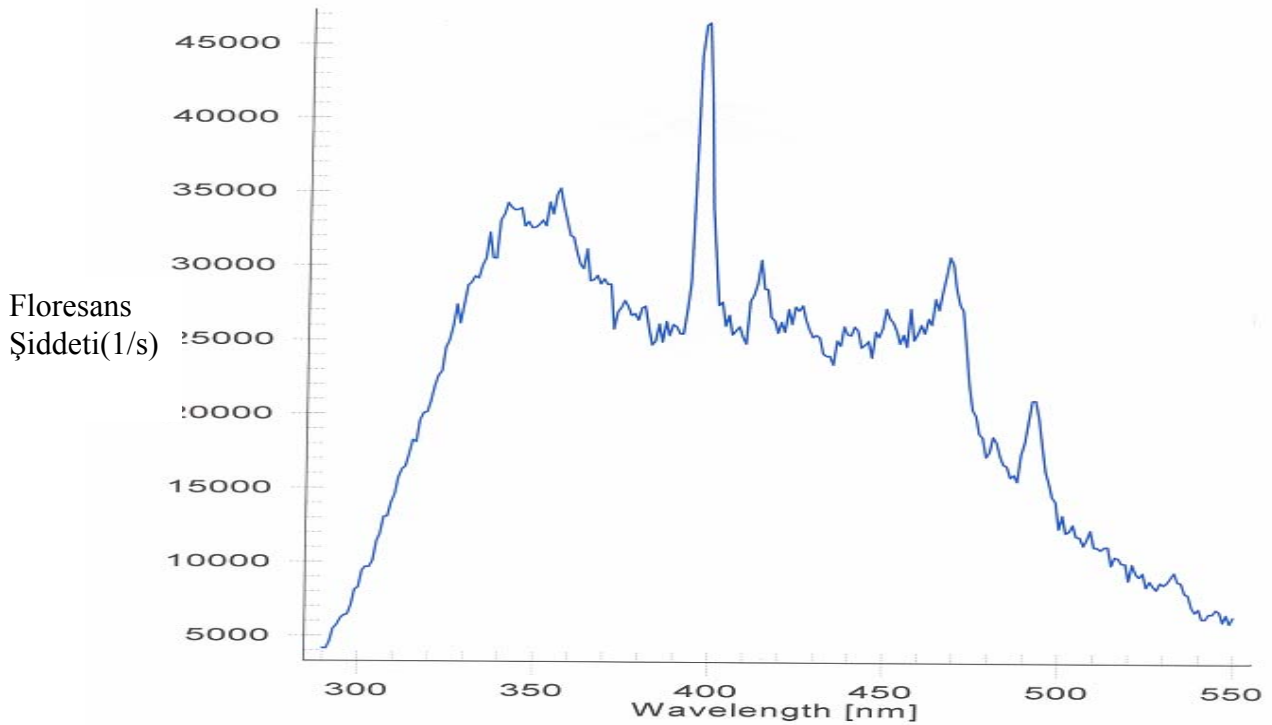
Şekil 4.42 PBS tamponunda pH=4.5'de hazırlanan 0.2 mg BSA/ml derişimli çözeltinin 335 nm'de 453833 şiddetinde pik veren floresans spektrumu



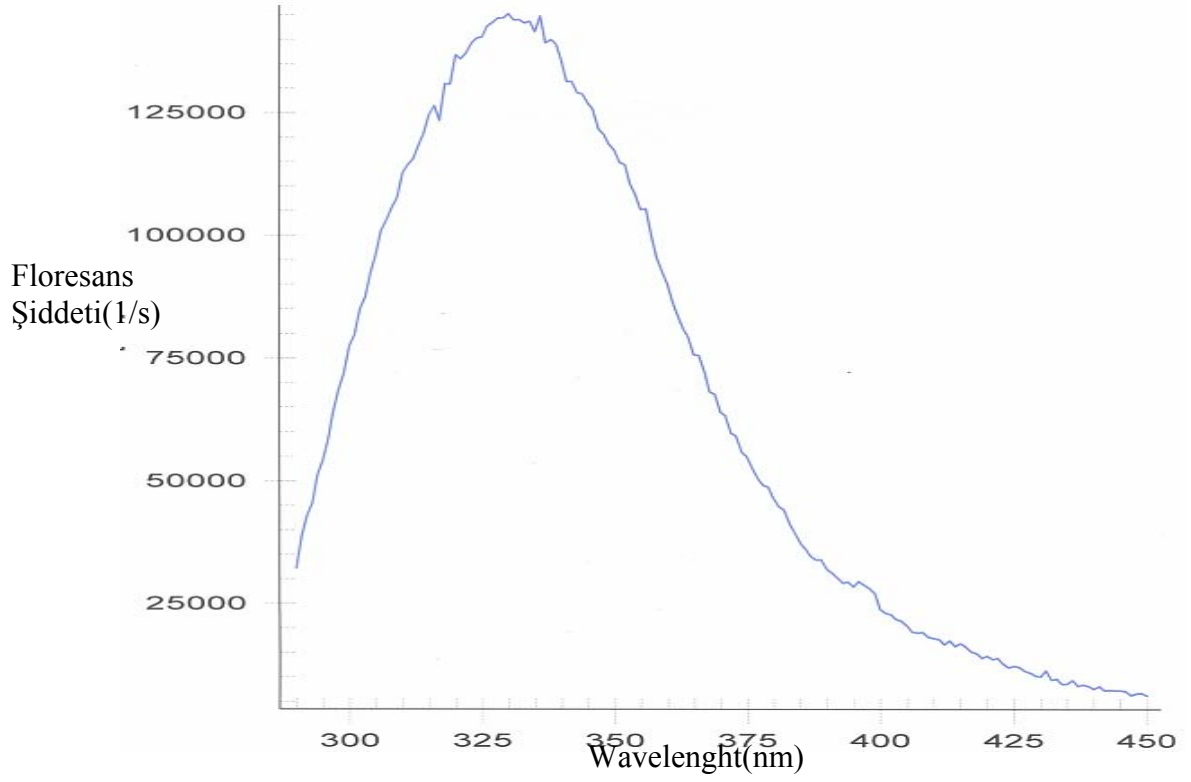
Şekil 4.43 PBS tamponunda pH=4.5'de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]}=1$ olan [MBA-PP]-Cu²⁺-BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397nm'de pik veren floresans spektrumu



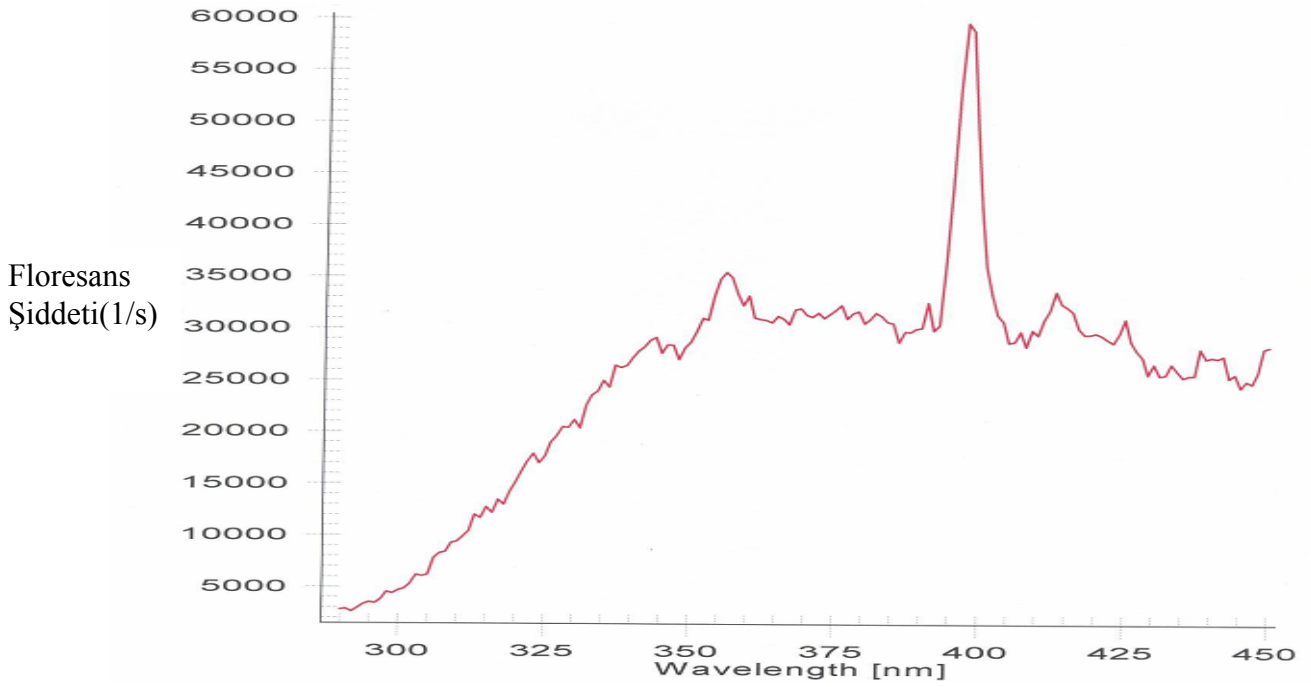
Şekil 4.44 PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}}/n_{[\text{MBA-PP}]}=0.5$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397nm’de pik veren floresans spektrumu



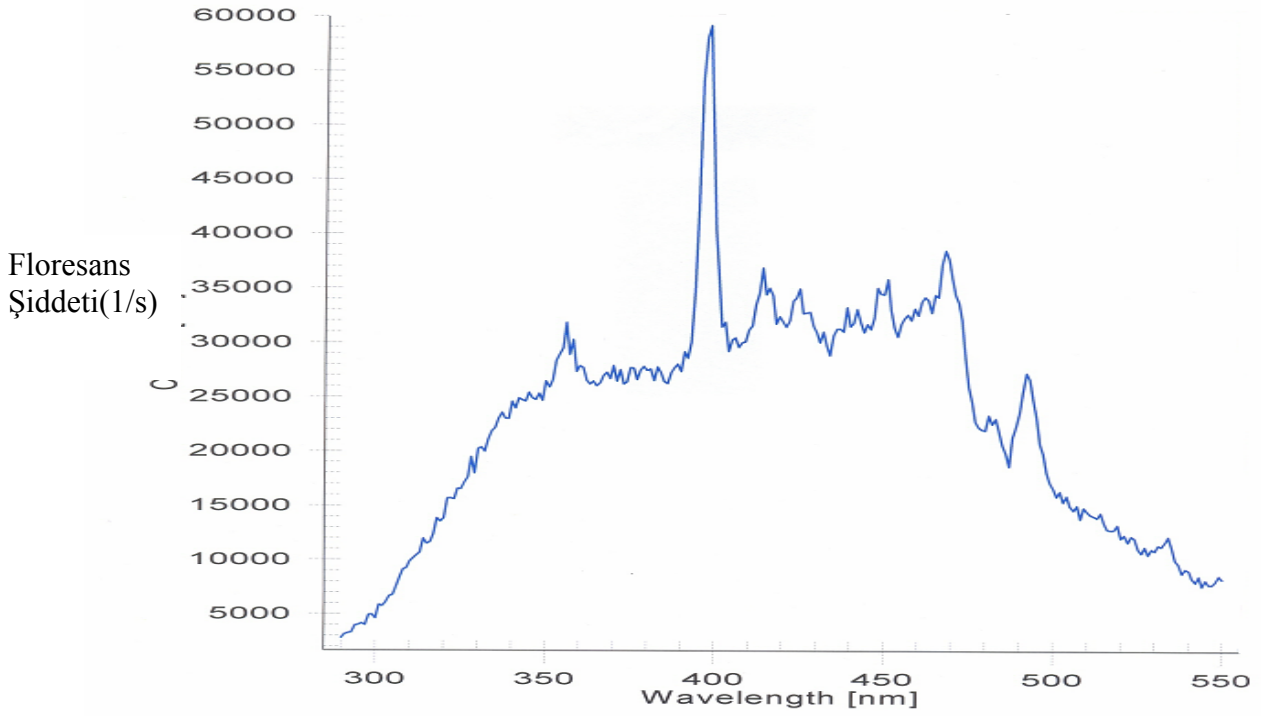
Şekil 4.45 PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{\text{Cu}}/n_{[\text{MBA-PP}]}=0.25$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397nm’de pik veren floresans spektrumu



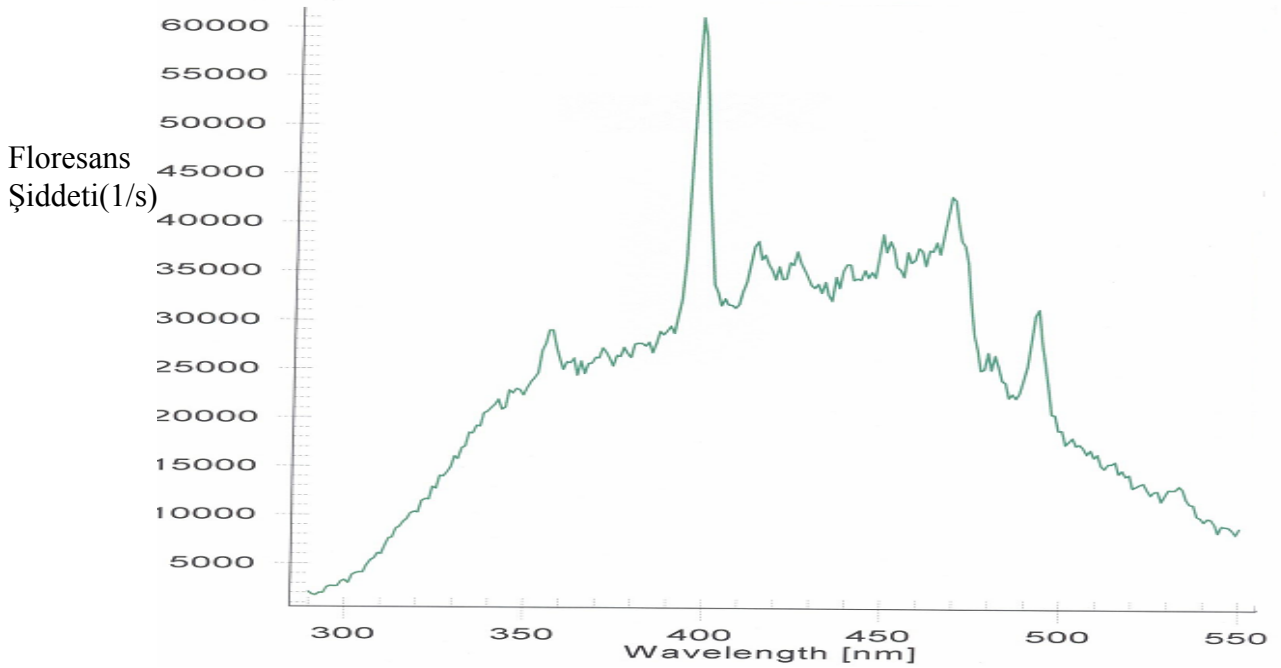
Şekil 4.46 PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP]} = 0.1$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 330nm’de pik veren floresans spektrumu



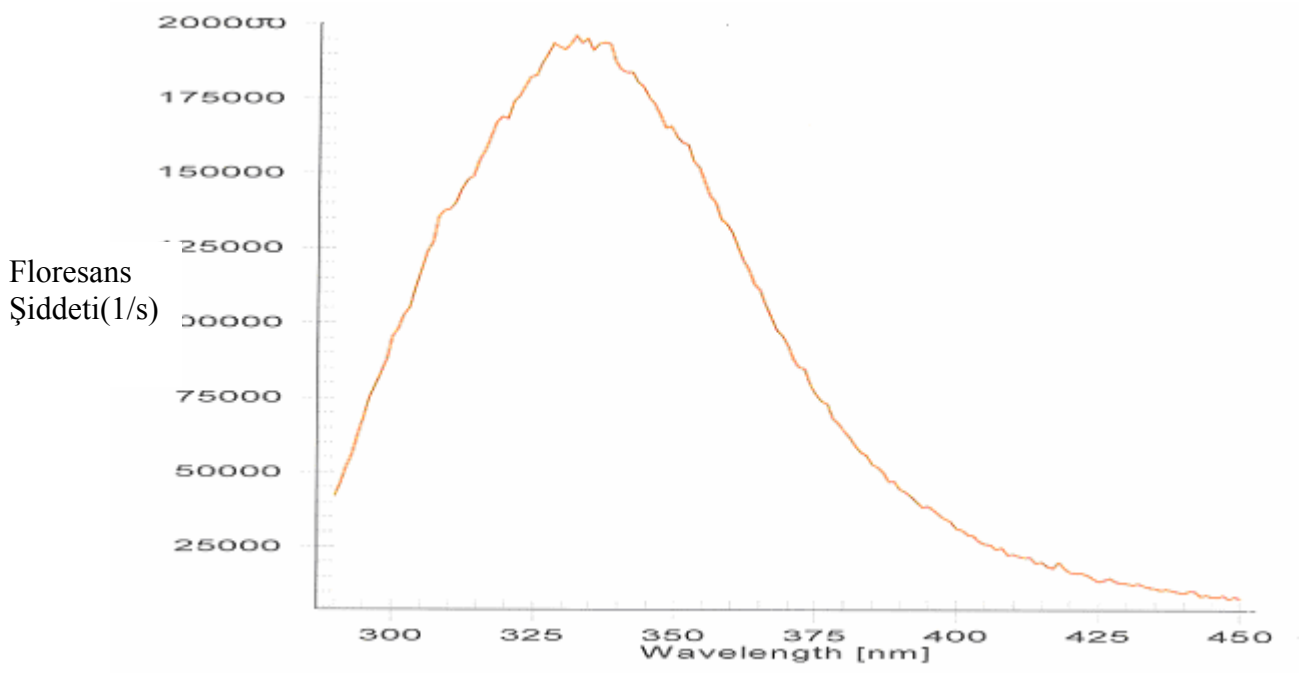
Şekil 4.47 PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]} = 1$ olan [MBA-PP]-AA- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397 nm’de pik veren floresans spektrumu



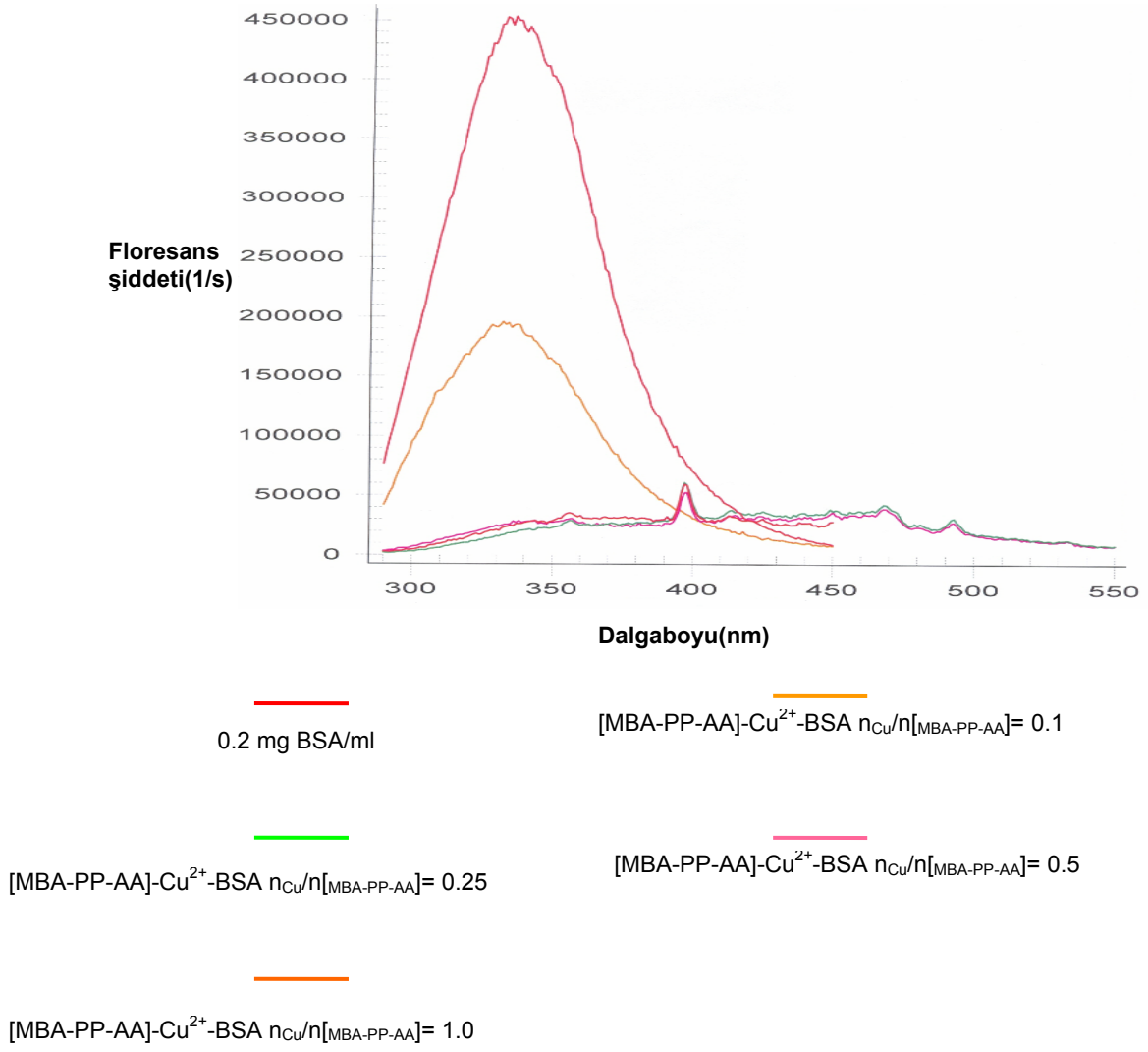
Şekil 4.48 PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]} = 0.5$ olan [MBA-PP]-AA-Cu²⁺-BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397 nm’de pik veren floresans spektrumu



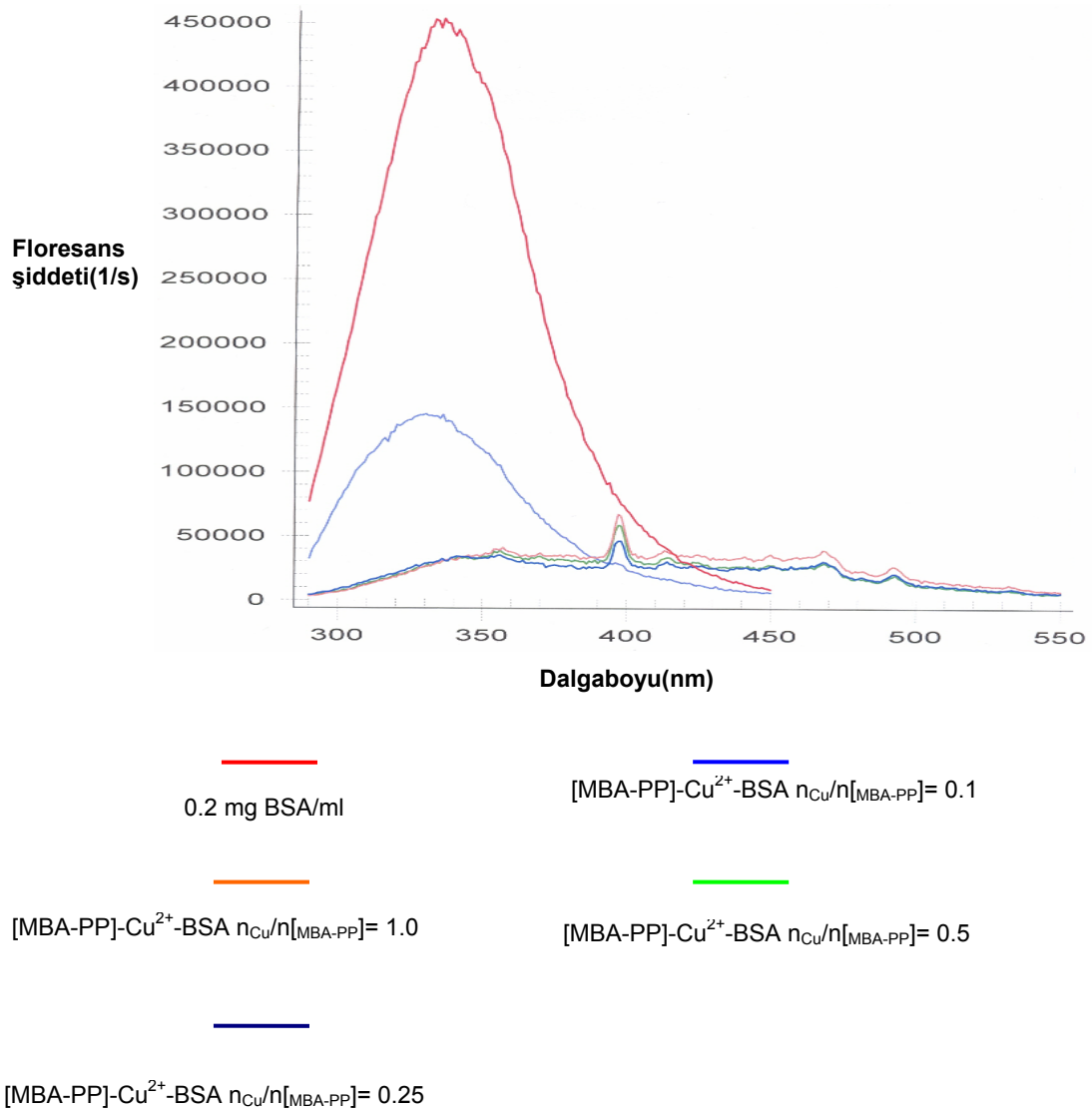
Şekil 4.49 PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]} = 0.25$ olan [MBA-PP]-AA-Cu²⁺-BSA üçlü kompleks çözeltisinin 397 nm’de pik veren floresans spektrumu



Şekil 4.50 PBS tamponunda pH=4.5’de hazırlanan ve $n_{Cu}/n_{[MBA-PP-AA]} = 0.1$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleks çözeltisinin 332 nm’de pik veren floresans spektrumu



Şekil 4.51 0.2 mg BSA/ml ile MBA-PP-AA- Cu^{2+} -BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(alt kısım)



Şekil 4.52 0.2 mg BSA/ml ile MBA-PP-Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin floresans şiddetlerinin karşılaştırılması(alt kısım)

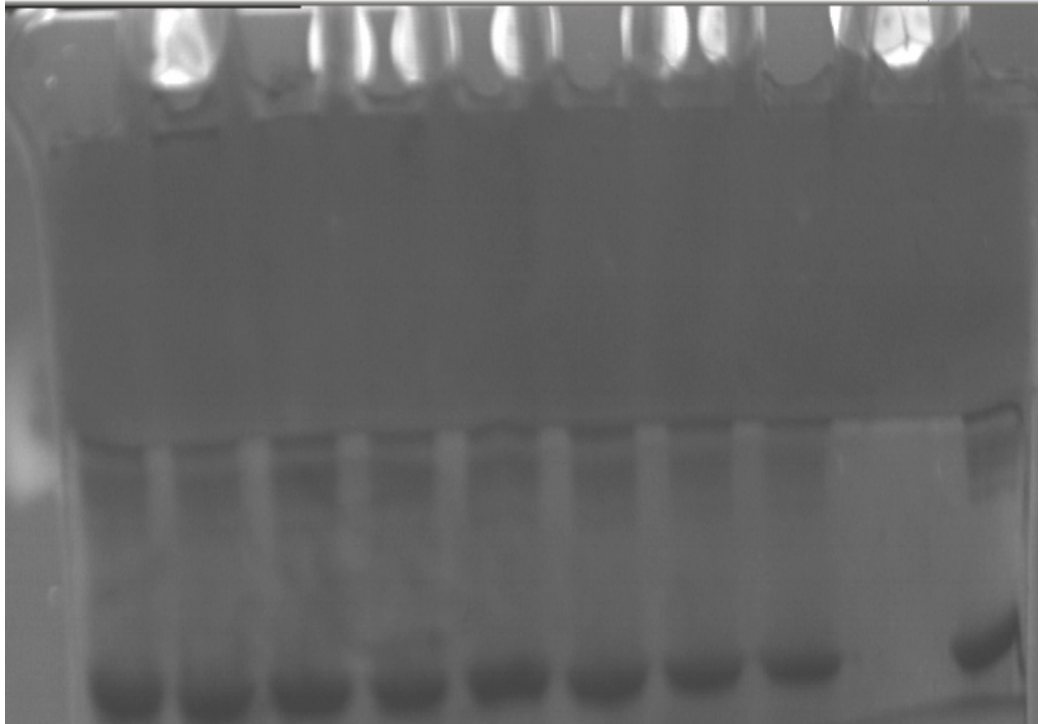
Çizelge 4.9 Üst kısımlara ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA ve [MBA-PP]- Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de kısmen çözünen kısım) ait pik dalgaboyu ve floresans şiddeti değerleri

Madde	λ_{max} (nm)	Floresans Şiddeti(1/s)
0.5 mg BSA/ ml pH=7	339	986043
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 1	339	433283
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.5	336	395096
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.25	338	488712
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.1	340	471609
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 1	338	370625
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.5	335	572948
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.25	337	383152
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.1	339	504598

Çizelge 4.10 Alt kısımlara ([MBA-PP-AA]-Cu²⁺-BSA ve [MBA-PP]- Cu²⁺-BSA üçlü komplekslerinin pH=7’de çözünmeyen kısmı) ait pik dalgaboyu ve floresans şiddeti değerleri

Madde	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	Floresans Şiddeti(1/s)
0.2 mg BSA/ ml pH=4.5	335	453833
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 1	397	59692
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.5	397	58156
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.25	397	61147
[MBA-PP-AA]-Cu ²⁺ -BSA 0.1	332	196235
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 1	397	68469
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.5	397	67309
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.25	397	46369
[MBA-PP]-Cu ²⁺ -BSA 0.1	330	145356

4.3.4 Dikey Elektrophorez Sonuçları



8 7 6 5 4 3 2 1 BSA

Şekil 4.53 Kopolimerlerlerin([MBA-PP],[MBA-PP-AA]) değişik oranlarda bakır varlığında BSA proteini ile komplekslerini gösteren SDS jel elektroforezi

Nunaralamalarda AAS’deki kodlamalara sadık kalınmıştır.

1 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP-AA}} = 1.0$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

2 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.5$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

3 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.25$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

4 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP-AA}} = 0.10$ olan [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} Kompleksi

5 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP}} = 1.0$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

6 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP}} = 0.5$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

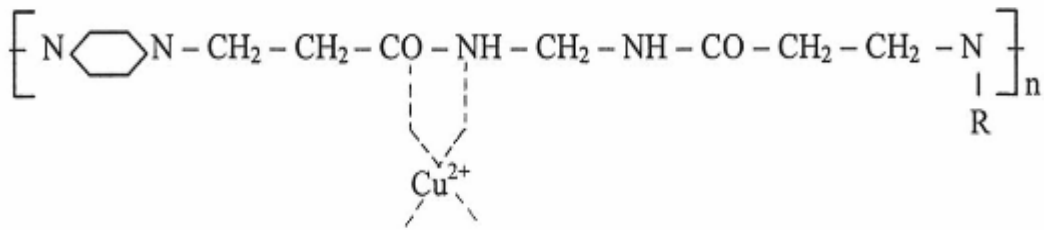
7 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP}} = 0.25$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

8 = $n_{\text{Cu}^{2+}} \setminus n_{\text{MBA-PP}} = 0.10$ olan [MBA-PP]- Cu^{2+} Kompleksi

Şekilden görüldüğü gibi 4 ve 8 numaralı örneklerde kompleks oluşumu daha zayıftır. Bakır miktarları arttıkça kompleks oluşumu da güçlenmektedir. Bu bantların genişliğini ölçmek için ek deneylere ihtiyaç duyulmaktadır. Ama genel olarak söylenebilir ki oluşan BSA-metal-kopolimer komplekslerinin kararlılıkları bakır miktarına göre değişmektedir.

dedektörü ile yapılan ölçümlerden kopolimerlerin kırınım indislerinin konsantrasyona göre değişim(dn/dc) değeri saptanmış ve ışık dedektörü ile bu değerden yararlanılarak kopolimerlerin moleküler ağırlığı ve bulunmuştur. Burada tablo 4.1’den de görülebileceği gibi MBA-PP için $M_w = 75245$ g/mol ve MBA-PP-AA için ise $M_w = 19494$ g/mol değerleri bulunmuştur. Şu söylenebilir ki üçüncü monomerin eklenmesi polimerleşme derecesini düşürmüştür. Kısaca RI ve ışık saçınımı dedektörleri kopolimer moleküllerinin moleküler ağırlıklarının bulunması ve ayrıca ışık saçınımı dedektörü kopolimer moleküllerinin su ortamında kapladığı hacim(R_h) değerinin bulunmasını sağlamıştır. Viskozite dedektörü ile ölçümde bulunan R_h değerinden yararlanılarak kopolimer moleküllerinin molekül ağırlıkları ve su ortamındaki şekilleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Mark-Hauwink viskozimetrik üsteli α değeri 0’dan büyük ve 1’den küçükse polimer molekülü nün çözeltide yumak şeklinde olduğu anlaşılır ve bu çalışmada yine tablo 4.1’den görülebileceği MBA-PP kopolimeri değeri $\alpha = 0.711$ ve MBA-PP-AA kopolimeri için $\alpha = 0.722$ olarak bulunmuştur. Yani kopolimerler çözelti ortamında yumak biçimindedirler. IR incelemelerinden ile ise bağ karakterleri aydınlatılarak kopolimer yapısı doğrulanmıştır.

İkinci aşamada, MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerinin bakır ile kopolimer-metal kompleksleri dört farklı bakır kopolimer oranında sentezlenmiştir ve yapılarının aydınlatılması için IR ve AAS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. IR ile bağlarda oluşan değişimler, AAS ile ise kopolimer-bakır komplekslerindeki bakır miktarı belirlenmiştir.



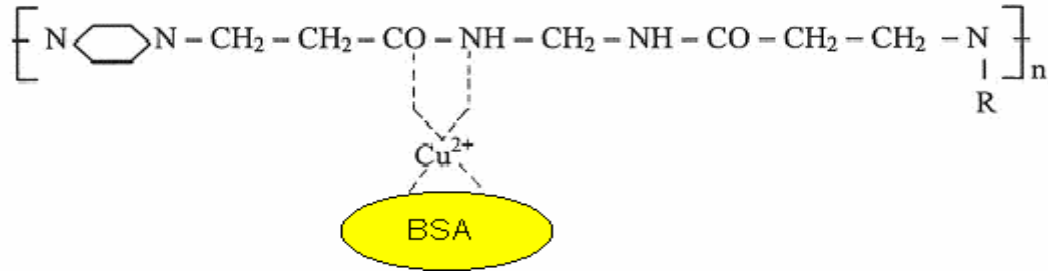
MBA-PP-AA Terpolimerinin Cu^{2+} kompleksinin şematik gösterimi

IR ölçümlerinde, karşılaştırma şekilleri 4.19 ve 4.20’den de görüldüğü gibi bakır/kopolimer oranları arttıkça bağlanma kararlılığı artmaktadır ve $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ ve $1200-600\text{ cm}^{-1}$ bant aralıklarındaki değişimler, bakırın kopolimerlere karboksil oksijeninden ve amin azotundan bağlandığını göstermektedir.

AAS ölçümleri sonucunda tablo 4.4’den görülebileceği gibi, MBA-PP-AA kopolimerinde bakırın kopolimere bağlanma verimi % 25,45-18.39 arasında değişmekte ve en yüksek verim $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]}$ oranı 0.5’e eşit olduğunda elde edilmektedir. Tablo 4.5’de $[MBA-PP]-Cu^{2+}$ kopolimer-metal kompleksi ile ilgili bilgiler verilmiştir ve burada da görülebileceği gibi

bağlanma verimi % 37.16- 4.04 arasında değişmektedir ve en yüksek verim $n_{Cu^{2+}}/n_{[MBA-PP-AA]}$ oranı 1'e eşit olduğunda elde edilmiştir.

Üçüncü aşamada kopolimer-bakır komplekslerinin sığır serum albumini(BSA) ile kopolimer- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleksleri sentezlenmiş, MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerinin bakırın farklı mol oranlarında proteinlerle etkileşimleri iki farklı pHlar'da (4.5 ve 7) UV, flosans spektroskopisi ve jel elektroforezi yöntemleri ile incelenmiştir.



UV ölçümleri sonucunda tablo 4.5 ve tablo 4.6'dan da görülebileceği gibi karşılaştırma için kullanılan BSA örnekleri ile üçlü komplekslerin UV spektrumları arasında çok büyük değişiklikler bulunmaktadır ve bu üçlü kopolimer-bakır-BSA kompleksinin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

Floresans deneylerinin yapılabilmesi için sığır serum albumini(BSA) sabit konsantrasyonlarda farklı miktarlarda bakır içeren kopolimerlere eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar iki bilgi vermektedir; bunlar λ_{maks} ve I_{max} değerleridir. Bu değerler [MBA-PP]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleksleri için tablo 4.7'de ve [MBA-PP-AA]- Cu^{2+} -BSA üçlü kompleksleri için 4.8'de verilmektedir. Bu tablolardan görüldüğü gibi λ_{maks} ve I_{max} değerleri çok keskin olarak değişmiştir. Bu değerler sisteme göre mavi yada kırmızı kayma vermiştir. Bu sonuçlar, bakır içeren kopolimerlerin proteinle etkileştiğini ve üçlü komplekslerin oluştuğunu doğrulamıştır. Üçlü komplekslerde BSA'nın varlığı jel elektroforezi yöntemi ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.53'den de görülebileceği gibi 4 ve 8 numaralı örneklerde kompleks oluşumu daha zayıftır. Bakır miktarları arttıkça kompleks oluşumu da güçlenmektedir. Bu bantların genişliğini ölçmek için ek deneylere ihtiyaç duyulmaktadır. Ama genel olarak söylenebilir ki oluşan BSA-metal-kopolimer komplekslerinin kararlılıkları bakır miktarına göre değişmektedir.

Bu çalışma ile ilk olarak MBA-PP ve MBA-PP-AA kopolimerlerinin belirli karakteristikleri belirlenmiş ve bu kopolimerin farklı oranlarda bakır varlığında sığır serum albumini ile oluşturduğu üçlü komplekslerin yapıları ve özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, çalışmadan alınan sonuçlarla yeni türde biyomedikal preparatların geliştirilmesi için önemli bilgiler elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Banazak, J.L., Watson, H.C., Kendrew J.C., (1965), J. Mol. Biol 2:130-7
- Baysal, B., (1981), “ Polimer Kimyası”, ODTÜ, Ankara
- Bayraktar, S., (1997), “ Yapısında hidrofor Yan Grupları Ve C-N Bağları Olan Kopolimerlerin Sentezi Ve Hidrolizi”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Bolto, B.A.,(1980) J. Mavromol. Sci. Chem A ; 14:107-12
- Callister, D.W., “Materials Science And Engineering: An Introduction” , Wiley and Sons Inc
- Coleman, A.K., (1975), “New concepts in handling of industrial wastes”, Chem. Ind., 5:534-44.
- Donaruma, L.G., Kitoh, S., Walswork, G., Depinto, J.V., Edzwald, J.K., (1979) Macromolecules, 12:435-8
- Dinçer, B., Bayülken, S., (2004), “ HPLC investigation of water soluble ternary polyacrylic- Cu^{2+} -protein complexes”, Polymers for Advanced Technologies, 15: 716-719
- Filenko, A., Demchenko, M., Mustafaeva, Z., Yoshihito, O., Mustafaev, M.I., (2001) “Florescent study of Cu^{2+} -Induced Interaction between Albumine and Anionic Polyelectrolytes”, Biomacromolecules, 2(1): 270
- Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A., Gesser H.D., (1990), Talanta, 37:491-517
- Kurimara, Y., Tsuchida, E., Kaneko, M.J., (1971), J. Polym. Sci. Polym Chem
- Lakowicz, J.R., (1986), 2 Principles of Fluorescence Spectroscopy”, Plenum Press, New York
- Lough, W.J., Wainer, W., (1992), “High Performance Liquid Chromatography-Fundamental Principles and Practice”, Blackie Academic & Professional
- Murfin, D.L., Hayashi, K. ve Miller, L.E., (1970), “N,N’-(disubstituted methylene) bisacrylamides: Prep. And Polym.”, Vol.8
- Maruyaama, A., Senda, E., Tsurata, T., (1986), Macromolec. Chem., B187:1895
- Morawetz, H., Hunges, W.L., (1952), J. Phys. Chem., v. 56, p. 64
- Morawetz, H., (1965), “Macromolecules in solutions”
- Mustafaev, M., (1996), “Biyopolimerler”, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, Gebze.
- Mustafaev, M.I., Mustafaeva, Z., Bermek, I., Osada, Y., (1998), “New amphiplic Immunogens by Cu^{2+} -mediated complexes of water-born poly(N-isopropylacrylamide) and bovine serum albumine”, J. of Bioactive and Compatible Polymer, 13:133
- Mustafaev, M.I., yücel, F., Öztürk, S., Çırakoğlu, B., Bermek, E., (1996), “ Cu^{2+} -mediated complex formation between poly(acrylic acid) and bovine serum albumine” journal of Immunological methods, 197:31.
- Mustafaev, M.I., Norimov, A.S., (1990) “Polymer-metal complexes of protein antigens- new highly effective immunogens”, Biomed. Sci., 1:274
- Mustafaev, M.I., (1996), “ Polyelectrolytes in immunology: Fundamentals and Perspectives”, Turkish J of Chemistry, 20:1-15
- Mustafaev, M.I., Çırakoğlu, B., Saraç, S., Öztürk, S., Yücel, F., Bermek, E., (1996), Soluble and Insoluble Ternary Complexes of Serum Proteins with polyanions in presence of Cu^{2+} in Water”, Journal of Applied Polymer Science ,62: 99-109
- Mustafaev, M.I., Kabanov, V.A., (1981), Vysokomol Soedin v.23A, p.2271
- Nishimura, T., Maeda, M., Nitadori, Y., Tsurata, T., (1981), Makromolec. Chem., B193:29
- Palumbo, M., Cosani, A., Terbojerich, M., (1978), Macromolecules, 11:1271-5
- Plumbo, M., Cosani, A., Terbojevich, M., (1978), Macromolecules, 10:813-20
- Pittman Jr. C.V., Veges, R.L., Jones, W., (1971), J. Macromolecules, 4:291-7
- Pittman Jr. C.V., Veges, R.L., Jones, W., (1971), J. Macromolecules, 4:302-8

Ramirez, R.S., Andrade J.D., (1974), Polym. Prepr. Am Chem Soc, Div Polym Chem , 15:391-4

Saçak, M., (2002), “ Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi

Saraç, S., Özeroğlu, C., Mustafaev, M.I., (1995), “The ternary complexes of bovine serum albumine and polyacrylamide derivatives in the presence of copper ions in natural water”, Bioact. Complet. Poly. 10:121.

Samuelson, O., (1963), “Ion exchange separations in analytical chemistry”, Wiley, New York

Sebastian, N., George, B., Mathew, B., (1998), “Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies” Polymer Degradation and Solubility, 60:371-375

Sharpe, A.G., (1976) “The chemistry of cyano complexes transition metals “Academic Press New York

Shtopenko, V.A., Shulga, V.A., Shtyrlina, L.V., Kargina, O.V., Kabanov, V.A., (1990), “Polyamidineamine Macromers: Synthesis And Properties”, Polymer Science U.S.S.R., Vol. 32, No. 10, pp. 2047-2053.

Schmuckler, G., (1965), Talanta , 12:281-90

Tabaka, Y., Noda, Y., Matsui, Y., Ikada, Y., (1999), “Targeting of necrosis factor to tumor by use of dextran and metal coordination” J. Controlled Release, 59(2):187

Tomic, E.A., Campbell, A., (1962), J. Polymer Science, 62:379-86

Tsuchida, E., Nishide, H., (1977), Adv . Polym. Sci., 24:59-73

Tsuchida, E., Tomono, T., Honda, K.J., (1974), J. Polym. Chem. Sci. A Polym , Chem, 12:1243-55

Vallee, B.L., Riondan, J.F., (1978), “Proceedings of the International Symposium on Proteins”, Academic Press, New York

Vernon, L.P., Seely, G.R., (1966) “The Chlorophylls”, Academic Press, New York

Vernon, F., (1976), Anal Chem Acta, 87:491-3

Voet, D., Voet, J., (1990); “Biochemistry”, John Wiley and Sons Inc., New York

Yıldız, A., Genç, Ö., (1993), “ Enstrümental Analiz”, Hacettepe Yayınları A-64

Zheng, Y., Yi, Y., Wang, T., Qi, Y., Zhang, W. “ Preparation of chitosan-copper complex and its antitumor activity”

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] http://www.ias.ac.in/initiat/sci_ed/resources/chemistry/Mol_weight.pdf
- [2] <http://www.ampolymer.com/FRD/Question%20of%20Mw.htm>
- [3] <http://www.pslc.ws/mactest/maldi.htm>
- [4] <http://www.pslc.ws/mactest/sec.htm>
- [5] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	01.03.1981	
Doğum Yeri	Osmancık \ Çorum	
Lise	1992-1999	Zeytinburnu Adile Mermerci Anadolu Lisesi
Lisans	1999- 2003	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Bölümü