

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rüveyda ŞENER GÜRSOY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğursoy OLGUN

Eylül 2021

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİTOSAN AŞI KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rüveyda ŞENER GÜRSOY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 27/09/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Rüveyda ŞENER GÜRSOY

27.09.2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince tez çalışmalarına desteğini esirgemeyen, deneysel çalışmaları büyük bir titizlikle yöneten, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim danışmanım sayın Prof. Dr. Uğursoy OLGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim Kimya Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU ve diğer Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KİTİN VE KİTOSAN.....	4
2.1. Kitosanın Tarihçesi ve Kaynakları.....	4
2.2. Kitin ve Kitosanın Moleküler Yapısı ve Fiziksel Özellikleri.....	5
2.3. Kitosanın Üretimi	8
2.4. Kitosanın Karakteristik Özellikleri.....	10
2.4.1. Kitosanın çözünürlüğü.....	10
2.4.2. Kitosanın deasetilasyonu.....	10
2.4.3. Kitosanın molekül ağırlığı.	11
2.4.4. Renk	12
2.4.5. Viskozite	12
BÖLÜM 3.	
KİTOSANIN MODİFİKASYON REAKSİYONLARI.....	14
3.1. Kitosanın Schiff Baz Modikasyon Reaksiyonları.....	23

3.2. Kitosanin Karboksilasyon Reaksiyonlari	29
3.3. Kitosanin Aşı Kopolimerizasyon Reaksiyonlari	34
BÖLÜM 4.	
METARYAL VE YÖNTEM	36
4.1. Kullanilan Kimyasallar.....	36
4.2. Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyonu.....	37
4.3. Kitosanin Karakterizasyonu.....	38
BÖLÜM 5.	
KİTOSANIN SCHIFF BAZ REAKSİYONLARI	41
5.1. Asit Katalizörlüğünde 4-Hidroksibenzaldehit-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R1) Sentezi	41
5.2. Baz Katalizörlüğünde 4-Hidroksibenzaldehit-Kitosan- Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R2) Sentezi	47
5.3. 2,3,4-Trihidroksibenzaldehit-Kitosan-Schiff Bazı-Ko- Kitosan Aşı Kopolimeri (R3) Sentezi.....	49
5.4. İndol-3-Karboksaldehit-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R4) Sentezi.....	56
5.5. 1-Naftaldehid-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R5) Sentezi	74
BÖLÜM 6.	
KİTOSANIN KARBOKSİLASYON REAKSİYONLARI.....	83
6.1. Bazik Şartlarda NaOH Katalizörlüğünde Oda Sıcaklığında 2-Klorosodyumasetat-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (K1) Sentezi...	83
6.2. Katı Fazda Sodyum Asetat-Kitosan-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (K2) Sentezi	88
6.3. Etilen Glikolde Kloro Asetat-Kitosan-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (K3) Sentezi.....	90

BÖLÜM 7.	93
KİTOSANIN AŞI MODİFİKASYON REAKSİYONLARI.....	
7.1. Baz Katalizörlü Teraftalaldehit-Kitosan Schiff Bazı-Ko- Kitosan Aşı Kopolimeri (G1) Sentezi (24 Saat).....	93
7.2. Baz Katalizörlü Teraftalaldehit-Kitosan Schiff Bazı-Ko- Kitosan Aşı Kopolimeri (U1) Sentezi (2,5 Saat)	96
7.3. Asit Katalizörlü Teraftalaldehit-Kitosan Schiff Bazı-Ko- Kitosan Aşı Kopolimeri (U2) Sentezi (24 Saat).....	98
7.4 Baz Katalizörlü Sinnaoöl Klorür-Kitosan-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (G2) Sentezi	107
 BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	111
 KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ	123

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ABD	: Amerika birleşik devletleri
FDA	: Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Dairesi
GRAS	: Genellikle Güvenli Olarak Kabul Edilir.
GlcNAc	: 2-aset-amid-2-deoksi D-glikopiranoz
GlcN	: 2-amin-2-deoksi-D-glukopiranoz
DD	: Deasetilasyon derecesi
IR	: Infrared
FT-IR	: Fourier transform infrared
DMSO	: Dimetil sülfoksit
THF	: Tetrahidrofuran
CMCS	: Karboksimetil kitosan
UV	: Ultraviyole
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Selüloz, kitin ve kitosan yapıları	6
Şekil 2.2. Farklı kitin formlarının yapısı	7
Şekil 2.3. Kitin ve kitosan eldesi	9
Şekil 3.1. Kitosanın antimikrobiyal aktivitesini artıran bazı kimyasal modifikasyon reaksiyonları	15
Şekil 3.2. Kitosanın Suda çözünürlüğünü iyileştiren bazı kimyasal modifikasyonları	17
Şekil 3.3. Kitosanın N-modifiye, NO-modifiye ve O-modifiye örnekleri	19
Şekil 3.4. Kitosan-mikrokristal selüloz kompoziti FT-IR spektrumu.....	20
Şekil 3.5. Düşük pH'da, kitosanın amin grupları H^+ ile reaksiyona girip protonlanması	20
Şekil 3.6. (a) Fe^{+2} , Fe^{+3} ve 0.125 (w/v%) kitosan ile birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan nanoparçacıkların ve (b) saf kitosanın FT-IR spektrumları	21
Şekil 3.7. FT-IR spektrumları a) Fe_3O_4 nanoparçacıkları, b) Fe_3O_4 -kitosan, c) Fe_3O_4 -kitosan bağlı 2-hidroksinaftaldehit ve d) Fe_3O_4 -kitosan bağlı 2-hidroksinaftaldehit Pd kompleksi	22
Şekil 3.8. Bir Schiff tabanının genel yapısı	23
Şekil 3.9. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon	24
Şekil 3.10. Sentezlenen kitosan Schiff bazları (I) ve (II)	25
Şekil 3.11. Kitosan ve Schiff bazlarının FT-IR spektrumları	25
Şekil 3.12. Kitosan ve Schiff bazlarının UV görünür bölge spektrumları	26
Şekil 3.13. Awadalla ve Mahmoud'un araştırmalarında sentezlediği kitosan bileşiklerinin yapısı.....	27
Şekil 3.14. O-karboksimetil kitosan Sentezi.....	29
Şekil 3.15. Kitosan'ın karboksimetil türevlerinin kimyasal yapıları	30
Şekil 3.16. Monokloroasetik asit kitosan sentezi.....	30
Şekil 3.17. Kitosan (A), karboksimetil kitosan (B)	31

Şekil 3.18. N,O-karboksimetil kitosan sentezi.....	31
Şekil 3.19. Kitosan (CS) ve monokloroasetik asit (NOCC) kitosan'ın FT-IR spektrumları	32
Şekil 3.20. Asit pH'da kitosan ve karboksimetil kitosan (CMC) FT-IR spektrumları.	33
Şekil 3.21. Sinamoilklorid kitosan sentezi.....	34
Şekil 3.22. Kitosan (a) ve sinnomoilklorid kitosan (b) FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 4.1. Kitosan'ın 1 mm ve 500 µm ölçekli SEM görüntüleri	38
Şekil 4.2. Kopolimer sentezlerinde kullanılan başlangıç maddesi kitosan'ın FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.3. DMSO'da ve %16,6 CH ₃ COOH-DMSO'da çözünen kitosan'ın UV görünür bölge spektrumu.....	39
Şekil 4.4. DMSO'da çözünen kitosan'ın 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu.....	40
Şekil 5.1. R1 aşısı kopolimeri sentez reaksiyonu	41
Şekil 5.2. Oda sıcaklığında kısa sürede sarı renk gözlenen çözelti, 105 °C'de vakum ortamında yağ banyosuna yerleştirilen çözelti.....	42
Şekil 5.3. 24 saat reaksiyon sonunda gözlenen sarı-kahve renkli ürün (R1)	42
Şekil 5.4. Etüv'de kurutulan R1 aşısı kopolimeri.....	42
Şekil 5.5. R1 aşısı kopolimerinin 1 mm, 500 µm ve 100 µm ölçekli SEM görüntüleri .	43
Şekil 5.6. DMSO'da çözünen R1 aşısı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu ...	44
Şekil 5.7. DMSO'da çözünen R1 aşısı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	44
Şekil 5.8. DMSO'da çözünen R1 aşısı kopolimerinin 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	45
Şekil 5.9. DMSO'da çözünen R1 aşısı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	45
Şekil 5.10. Metanol'de çözünen R1 aşısı kopolimerinin 300 nm'de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu	46
Şekil 5.11. Metanol'de çözünen R1 aşısı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu	46
Şekil 5.12. Metanol'de çözünen R1 aşısı kopolimerinin 450 nm'de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu	47

Şekil 5.13. R1 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 5.14. R2 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu	48
Şekil 5.15. 24 saat 105 °C de vakum ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gözlenen koyu kahve-sarı renkli ürün (R2).....	48
Şekil 5.16. Etüv’de kurutulan R2 aşı kopolimeri.....	48
Şekil 5.17. R2 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 5.18. R3 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu	50
Şekil 5.19. 24 saat 105 °C’de vakum ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gözlenen kahve rengi sarı renkli ürün (R3).....	50
Şekil 5.20. 105 °C’de etüvde kurutulan ve santrifüj ile dibe çöken kısım (R3A)	50
Şekil 5.21. 105 °C’de etüvde kurutulan ve santrifüj sonrası koloidal kısım (R3B) ...	51
Şekil 5.22. R3A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ve 100 µm ölçekli SEM görüntüleri.....	52
Şekil 5.23. DMSO’da çözünen R3A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu	53
Şekil 5.24. R3A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 5.25. R3B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ölçekli SEM görüntüleri	54
Şekil 5.26. DMSO’da çözünen R3B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu	55
Şekil 5.27. R3B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu	55
Şekil 5.28. DMSO’da çözünen R3A ve R3B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları.....	56
Şekil 5.29. R3A ve R3B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	56
Şekil 5.30. R4 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu	57
Şekil 5.31. Reaksiyon sonunda gözlenen mat sarı-kahve renkli ürün (R4)	57
Şekil 5.32. 105 °C’de etüvde kurutulan santrifüj sonunda dibe çöken kısım (R4A)...	58
Şekil 5.33. 105 °C’de etüvde kurutulan santrifüj sonunda koloidal kısım (R4B)	58
Şekil 5.34. R4A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ve 100 µm ölçekli SEM görüntüleri.....	59
Şekil 5.35. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu.....	60
Şekil 5.36. DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu	60

Şekil 5.37. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	61
Şekil 5.38. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	61
Şekil 5.39. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	62
Şekil 5.40. DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	62
Şekil 5.41. DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	63
Şekil 5.42. DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	63
Şekil 5.43. Metanol’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	64
Şekil 5.44. Metanol’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	64
Şekil 5.45. Metanol’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 450 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	65
Şekil 5.46. R4A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 5.47. R4B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri....	66
Şekil 5.48. DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu	67
Şekil 5.49. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu.....	67
Şekil 5.50. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları	68
Şekil 5.51. DMSO’da çözünen R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları.....	68
Şekil 5.52. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	69
Şekil 5.53. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	69

Şekil 5.54. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	70
Şekil 5.55. DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	70
Şekil 5.56. DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	71
Şekil 5.57. DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	71
Şekil 5.58. Metanol’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	72
Şekil 5.59. Metanol’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	72
Şekil 5.60. Metanol’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 450 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	73
Şekil 5.61. R4B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu	73
Şekil 5.62. R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	74
Şekil 5.63. R5 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu	74
Şekil 5.64. Saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen çökelti (R5)	75
Şekil 5.65. 105 °C’de Etüvde kurutulan R5 aşı kopolimeri.....	75
Şekil 5.66. R5 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm, 100 µm ve 50 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri.....	76
Şekil 5.67. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu.....	77
Şekil 5.68. DMSO’da çözünen R5 aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu .	77
Şekil 5.69. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	78
Şekil 5.70. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	78
Şekil 5.71. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	79
Şekil 5.72. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 400 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	79

Şekil 5.73. DMSO’da çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	80
Şekil 5.74. DMSO’da çözünen R5 aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	80
Şekil 5.75. DMSO’da çözünen R5 aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	80
Şekil 5.76. Metanol’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	81
Şekil 5.77. Metanol’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	81
Şekil 5.78. Metanol’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 450 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	82
Şekil 5.79. R5 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 6.1. K1 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu	84
Şekil 6.2. 105 °C’de Etüvde kurutulan K1A aşı kopolimeri.....	84
Şekil 6.3. 105 °C’de Etüvde kurutulan K1B aşı kopolimeri.....	84
Şekil 6.4. K1A aşı kopolimerinin 1 mm, 200 µm, 100 µm ve 50 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri	85
Şekil 6.5. K1A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 6.6. K1B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm ve 100 µm ölçekli SEM görüntüleri	87
Şekil 6.7. K1B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 6.8. K1A ve K1B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	88
Şekil 6.9. K2 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu	89
Şekil 6.10. 105 °C’de Etüvde kurutulan K2 aşı kopolimeri	89
Şekil 6.11. pH indikatör kağıdı ve reaksiyonda ortaya çıkan sıvı damlacık ile etkileşim sonucu renk değiştiren pH indikatörü (K2 sentezi)	89
Şekil 6.12. K2 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu	90
Şekil 6.13. K3 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu	90
Şekil 6.14. 105 °C’de Etüvde kurutulan K3 aşı kopolimeri	91
Şekil 6.15. K3 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm 200 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri	91

Şekil 6.16. K3 aş1 kopolimerinin FT-IR spektrumu	92
Şekil 7.1. G1 aş1 kopolimerinin sentez reaksiyonu	93
Şekil 7.2. 120 °C’de 24 saat vakum ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırılma sonrasında gözlenen kahve sarı renkli ürün (G1)	94
Şekil 7.3. THF ile çözünen, süzgeç kağıdı ile süzölüp behere alınan kısım (G1)	94
Şekil 7.4. Kurutulan G1 aş1 kopolimeri	94
Şekil 7.5. G1 aş1 kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri.....	95
Şekil 7.6. G1 aş1 kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	96
Şekil 7.7. THF ile çözünen, süzgeç kağıdı ile süzölüp behere alınan kısım (U1)	96
Şekil 7.8. Kurutulan U1 aş1 kopolimeri	97
Şekil 7.9. 2,5 Saat sonunda THF ile yıkanan kısım (U1) ve 24 saat sonunda THF ile yıkanan kısım (G1)	97
Şekil 7.10. U1 aş1 kopolimerinin FT-IR spektrumu	97
Şekil 7.11. U2 aş1 kopolimeri sentez reaksiyonu	98
Şekil 7.12. 105 °C’de Etüvde kurutulan çöken ürün (U2A)	98
Şekil 7.13. 105 °C’de Etüvde kurutulan kolloidal çökelti (U2B)	99
Şekil 7.14. U2A aş1 kopolimerinin 1 mm, 500 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri.....	99
Şekil 7.15. DMSO’da çözdürölmüş U2A aş1 kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu.....	100
Şekil 7.16. DMSO’da çözünen U2A aş1 kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçölen floresans spektrumu	101
Şekil 7.17. DMSO’da çözünen U2A aş1 kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçölen floresans spektrumu	101
Şekil 7.18. DMSO’da çözünen U2A aş1 kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçölen floresans spektrumu	102
Şekil 7.19. U2A aş1 kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	102
Şekil 7.20. U2B aş1 kopolimerinin 1 mm, 500 µm 200 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri	103
Şekil 7.21. DMSO’da çözünen U2B aş1 kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu	104

Şekil 7.22. DMSO’da çözünen U2B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	104
Şekil 7.23. DMSO’da çözünen U2B aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	105
Şekil 7.24. DMSO’da çözünen U2B aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu	105
Şekil 7.25. U2B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	106
Şekil 7.26. DMSO’da çözünen U2A ve U2B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları.....	106
Şekil 7.27. U2A ve U2B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları...	107
Şekil 7.28. G1 aşı kopolimerinin sentez reaksiyonu.....	107
Şekil 7.29. Vakum ortamında 120 °C’de manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gözlenen koyu kahve renkli ürün (G2)	108
Şekil 7.30. Etüvde 105 °C’de kurutulan G2 aşı kopolimeri	108
Şekil 7.31. G2 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm 200 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri	109
Şekil 7.32. G2 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu	110

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Kitin ve kitosan kaynakları.....	5
Tablo 2.2. Kitosanın teknik üretim koşulları.....	9
Tablo 2.3. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünürlük durumu.....	10
Tablo 2.4. Kitosanın bazı genel özellikleri üzerine molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesinin etkisi.	12
Tablo 3.1. p-hidroksibenzaldehit Kitosanın, FT-IR ve element analiz sonuçları....	27
Tablo 4.1 Kullanılan kimyasallar.....	36
Tablo 8.1 Sentezlenen kitosan polimerlerinin THF ve %25 CH ₃ COOH THF’de çözünürlükleri ve floresans sonuçları.....	110
Tablo 8.2. Sentezlenen kitosan polimerlerinin Metanol ve DMSO’da çözünürlükleri ve floresans sonuçları.....	111
Tablo 8.3. Sentezlenen kitosan polimerlerinin Saf su ve NaOH’lı su’da çözünürlükleri, floresans sonuçları.....	111

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kitosan, modifikasyon, Schiff bazı, karboksilasyon, graft, biyopolimer

Kitosan ve kitosan türevleri sınırsız kullanım alanı olan, ayırt edici özelliklerden dolayı büyük öneme sahip yeşil biyopolimerlerdir. Bu çalışmada kitosan aşırı kopolimerleri; kitosanın Schiff baz sentez reaksiyonları, karboksilasyon reaksiyonları ve aşırı modifikasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir.

İlk olarak, kitosanın schiff bazlarının sentezi, 4-hidroksibenzaldehit-kitosan sentezi asit ve baz katalizörlü iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 2,3,4-trihidroksibenzaldehit-kitosan, indol-3-karboksaldehit-kitosan ve 1-naftaldehid-kitosan aşırı kopolimerleri sentezlenmiştir.

Kitosan karboksil türevlerinin sentezi, 2-klorosodyumasetat ile 1) NaOH katalizörlüğünde, oda sıcaklığında 2) öğütülerek, katı fazda, 120 °C’de ve 3) sülfanilik asit katalizörlüğünde, 120 °C’de, etilen glikol içerisinde modifikasyon reaksiyonları olmak üzere üç farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

Teraftaldehit-kitosan aşırı kopolimerlerinin sentezi baz katalizörlü ve asit katalizörlü olmak üzere iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sinamoil klorür-kitosan aşırı kopolimeri sentezlenmiştir.

Sentezlenen kitosan aşırı kopolimerlerinin yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV görünür bölge absorpsiyon, floresans emisyon ve FT-IR kızıl ötesi spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF KITOSAN GRAFT COPOLYMERS

SUMMARY

Keywords: Chitosan, modification, Schiff base, carboxylation, graft, biopolymer

Chitosan and chitosan derivatives are green biopolymers that have unlimited usage areas and are of great importance due to their distinctive features. In this study, chitosan graft copolymers; Chitosan was synthesized by Schiff base synthesis reactions, carboxylation reactions and graft modification reactions.

First, the synthesis of schiff bases of chitosan, the synthesis of 4-hydroxybenzaldehyde-chitosan was carried out by two different methods with acid and base catalysts. In addition, graft copolymers of 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde-chitosan, indole-3-carboxaldehyde-chitosan and 1-naphthaldehyde-chitosan were synthesized.

The synthesis of chitosan carboxyl derivatives was carried out with three different methods, with 2-chlorosodium acetate 1) catalyzed by NaOH at room temperature 2) grinding at 120 °C in solid phase and 3) in ethylene glycol at 120 °C catalyzed by sulfanilic acid.

The synthesis of terephthalaldehyde-chitosan graft copolymers was carried out with two different methods as base-catalyzed and acid-catalyzed. In addition, a cinnamoyl chloride-chitosan graft copolymer was synthesized.

The structures of the synthesized chitosan graft copolymers were characterized using scanning electron microscopy (SEM), UV-vis. absorption, fluorescence emission and FT-IR spectroscopy techniques.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yirmi yılda nüfus artışı ile birlikte petrol bazlı sentetik polimerlere olan talep büyük ölçüde artmıştır [1]. Polimerler düşük maliyete sahip olma, kolay işlenebilme, korozyona uğramama, istenilen özellikte sentezlenebilme ve hafiflik gibi endüstride kullanım alanı bulan özelliklere sahiptir [2]. Göstermiş oldukları yüksek potansiyelin aksine petrol, karbon ve doğalgaz gibi yenilenemeyen kaynaklardan hazırlandıkları için doğada çok uzun sürede bozunmaları, çevreye ve yer altı sularına zarar vermesine neden olmaktadır [3, 4].

Yeşil kimya ve yeşil üretimin önem kazandığı günümüz teknolojilerinde biyopolimerler, alternatif materyal olarak ön plana çıkmıştır. Biyopolimerler; biyokütle tarafından doğal süreç içerisinde meydana getirilen, doğal ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından parçalandığında, çevresel kirliliğe sebebiyet vermeyecek şekilde bileşenlerine ayrılan yeşil polimerlerdir [5]. Doğada yaygın olarak bulunan ve umut verici biyopolimer olarak adlandırılan polisakkaritler arasında kitin, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci polimerdir ve en önemli biyokütle kaynağıdır [6, 7]. Tipik deniz polisakkariti olan kitin ve kitin den elde edilen kitosan, ayırt edici özelliklerinden dolayı ilgi görmektedir ve büyük ekonomik öneme sahiptir [8]. Kitosan uygulamalarına yönelik ortaya çıkan yatırımlar nedeniyle, kitosan türevleri için dünya çapındaki pazarın 2024 yılında 53 milyon ABD Dolarına ulaşması beklenmektedir [9].

Genel olarak kullanılan ana kitin kaynakları balıkçılık endüstrisinin kabuklu atıklarıdır [10]. Su ürünlerinin işlenmesi sırasında meydana gelen atık ürünler dünya genelinde 20 milyon tona ulaşmaktadır [11]. Kitosanın yüksek yüzde oranlı atığa sahip deniz ürünlerinden (yengeç (%86 atık), istiridye (%75 atık), karides (%80 atık) gibi elde edilmesi, döngüsel ekonomi konseptine uygun olarak deniz mahsulü atıklarının katma değerli ürünlerin imalatına kadar değerlendirilmesine olanak sağlar [12, 13].

Atıkların değerlendirilerek yeşil kimyada kullanım alanı bulması, biyolojik uyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirlik, toksik olmama, yenilenebilir, sürdürülebilir ve uygun fiyatlı bir ürün olması, özel kimyasal yapısı nedeniyle, cilt ve mukoz membranlarda biyo yapışkanlık ve film oluşturma kapasitesi, iyi akış özellikleri ve antibakteriyel aktivite gibi çekici fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri sebebiyle kitosan ve türevlerine yönelik çalışmalar giderek artmaktadır [14].

Kitosan ve kitosan türevleri; ilaç, gıda ve beslenme, kozmetik, ambalaj, tıp, ziraat, tekstil gibi çeşitli endüstrilerde sınırsız kullanım alanlarına sahiptir [15, 16].

Medikal alanda hemostasis, dikiş ipi, diş uygulamaları, yara bandı, sargı bezi, antitümör, antiülser, antikoagülant, kontakt lens yapımı, kolesterol kontrolünde, ilaçlarda, medikal yapay deri vb. şekillerde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yara tedavisini %30 oranında hızlandırmaktadır [16, 17, 18]. Kitosandan elde edilen bandajlar özellikle Irak savaşı sırasında kullanılmıştır, bu bandajlar sayesinde kanın durdurulması sağlanarak yaraların hızla iyileştiği ve birçok askerin yaşamını kurtardığı ifade edilmiştir [19].

Kitosanın Kore ve Japonya'da uzun yıllardır gıda katkı maddesi olarak kullanımı yasaldır. ABD'de ise FDA'in GRAS statüsünde olan bir maddedir [20]. Kitosan ve kitosan türevleri; şarap, meyve suyu, bira gibi içeceklerde bulanıklığı gidermek için etkili bir ajan olarak, gıda işletmelerindeki atık sulardan proteinlerin, yağların ve metal iyonlarının arıtılmasında [15, 21], raf ömrünü ve gıda kalitesini artırmadaki etkinliği sayesinde aktif ambalaj hazırlamak, akıllı ambalaj geliştirmek için gıda ambalajlama amacıyla, yenilebilir filmler veya kaplamalar olarak, bununla birlikte doğal bir gıda koruyucusu olarak görev yapar [22, 23, 24].

Kitosanın çiftlik hayvanları ve kümes hayvanları hastalıklarına karşı direnci artırdığı kanıtlanmıştır ve bitki yetiştiriciliğinde bitki hastalıklarına karşı direnci indüklemek, bitki büyümesini ve gelişmesini teşvik etmek ve bitki ürünlerinin kalitesini ve verimini

artırmak gibi çeşitli aktivitelere sahip olduğu gösterilmiştir [25]. Tarımda biyoteknolojide kompostasyon hızlandırıcı olarak kullanılır [26].

Kozmetikte kitosan nemi korumak, akneyi tedavi etmek, saç esnekliğini artırmak, cildi tonlamak gibi amaçlarla diş macunu, diş beyazlatıcı ve sakızlar gibi diş bakım ürünlerinde, saç şampuanı, saç spreyi ve saç boyaları gibi saç bakımında kullanılan ürünlerde, yüz, el ve vücut kremlerinde, ruj, makyaj, göz farı, oje ve koku giderme ürünleri gibi renkli kozmetik ürünlerin üretiminde kullanılmıştır [27].



BÖLÜM 2. KİTİN VE KİTOSAN

2.1. Kitosanın Tarihçesi ve Kaynakları

Kitin ve kitosan hakkındaki ilk kapsamlı yayın, Muzarelli tarafından 1977 yılında yapılmıştır ve daha sonra bu konuda yapılan araştırmalar ve uluslararası sempozyumlar ile devam eden incelemeler günümüze kadar gelmiştir [28].

Kitin Fransız bilim adamı Henri Braconnat tarafından 1811 yılında mantardan izole edilerek keşfedilmiş, Odier aynı bileşiği 1823 yılında böceklerin kabuğunda bulmuştur [29]. Adını Yunancada „zırhlı örtü“ anlamına gelen „chiton“ kelimesinden almıştır [30], selülozdan sonra doğada en bol bulunan doğal polimerdir [31].

Kitin günümüzde Hindistan, Polonya, Avustralya, Norveç ve Japonya'da ticari olarak üretilmektedir. Bu biyopolimerin Yılda 10^{10} ila 10^{12} ton üretildiği tahmin edilmekte ve bu nedenle ucuz ve kolayca bulunabilen bir kaynağı temsil etmektedir [32].

Kitosanın tarihi ise ilk olarak 1859 yılında Rouget tarafından kitinin derişik potasyum hidroksit ile kaynatılması sonucunda elde edilmesine dayanır [29]. Bazı mantar hücre duvarlarında doğal olarak bulunur [33]. Tablo 2.1.'de bazı kitin ve kitosan kaynakları verilmiştir.

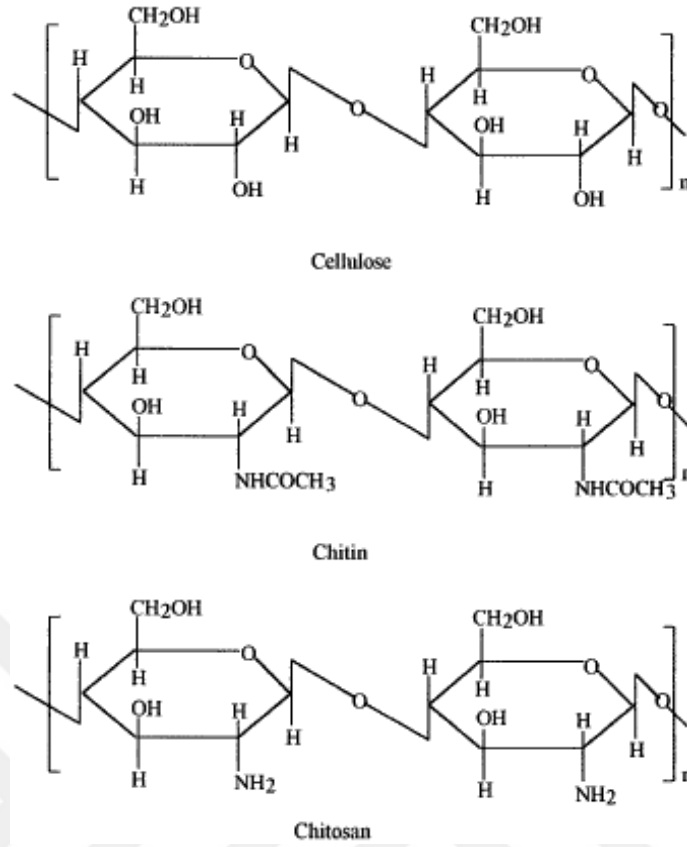
Tablo 2.1. Kitin ve kitosan kaynakları [34]

Deniz hayvanları	Haşarat	Mikroorganizmalar
Annelida	Akrepler	Yeşil alg
Mollusca	Örümcekler	Maya (β -tipi)
Coelenterata	Brakiyopodlar	Mantarlar (hücre duvarı)
Kabuklular	Karıncalar	Mycelia penicillium
İstakoz	Hamamböcekleri	Kahverengi algler
Yengeç	Böcekler	Sporlar
Karides		Chytridiaceae
krill		Askomitler
		blastocladiaceae

Ticari olarak kitin kaynakları genellikle yengeç, karides, kril kabukları ve mantarlardır, bunların büyük kısmı gıda endüstrisinde boşa harcanmaktadır. Kabukluların kabuğu %20-30 kitin, %30-40 protein, %30-50 kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfattan oluşur [32].

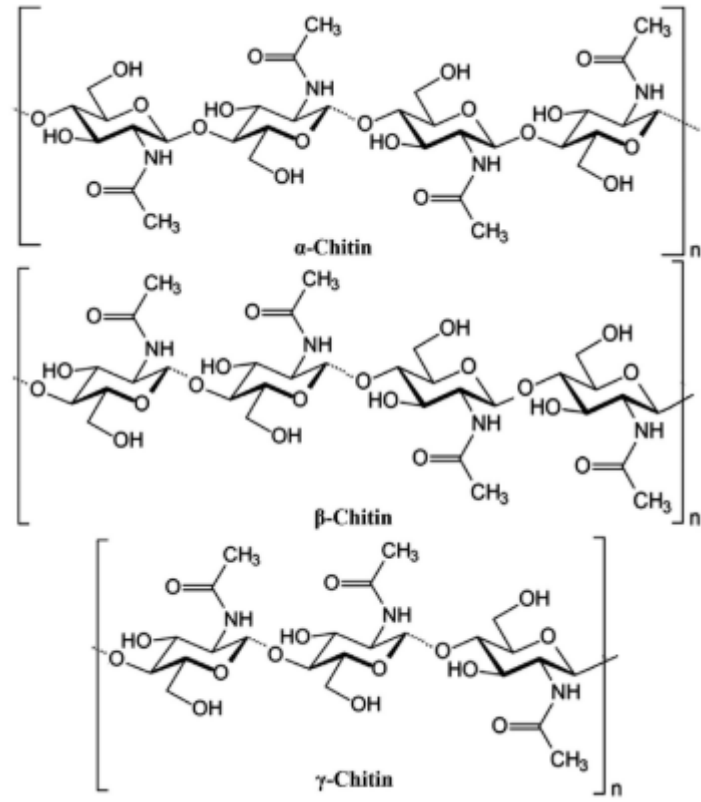
2.2. Kitin ve Kitosanın Moleküler Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi selülozda, ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunurken, kitinde asetamid (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır [36].



Şekil 2.1 Selüloz, kitin ve kitosan yapıları [35]

Kitin N-asetilglukozamin monomer birimleri olarak da bilinen β -(1,4) bağlı 2-asetamido-2-deoksi- β -D-glikozdan oluşan bir polisakkarittir [37]. Kitin hidrasyon derecelerine, birim hücre boyutlarına ve hücre başına kitin zincirlerine bağlı olarak Şekil 2.2’de görüldüğü gibi 3 forma sahiptir; α form (anti-paralel zincirler), β form (paralel zincirler) ve γ form (paralel ve anti-paralel zincirlerin kompoziti)’dur [37, 38]. Alfa yapısı, doğada en fazla bulunan formudur [39]. Alfa kitinde tek zincirler mikrofibriller içerisinde gruplaşan güçlü ve sert yapıya sahiptir [40]. α -Kitin, yengeç ve ıstakoz kabukları ve tendonlarında, karideslerin kabuklarında, mantar ve maya hücre duvarlarında, böceklerin kütikula tabakasında, denizde yaşayan çeşitli canlı organizmalarda ve deniz yosunlarında bulunur [37, 38, 39, 40]. Doğada bulunan kitine ek olarak, enzimatik polimerizasyon yoluyla ve in vitro biyosentez yoluyla α -kitin elde edilebilir [38]. Doğada β -kitin, α -kitine göre daha az bulunmaktadır. β -Kitin mürekkep balığının kollarında, bazı solucanlarda, bazı protozoaların veya deniz yosunlarının dış kabuğunda bulunmaktadır [38]. γ -Kitin ise böceklerin kozalarında görülmektedir [39].



Şekil 2.2. Farklı kitin formlarının yapısı [37]

Kitinden asetil gruplarının uzaklaştırılması, kimyasal olarak 2-deoksi- β -D-glikopiranoz olan kitosanı oluşturur [38].

Kitosan, kitinin kısmi N-deasetile türevidir [41]. Kitinin dallanmış grubu olan asetil gruplarının %100 koparılması teorik olarak mümkündür [42], fakat N-deasetilasyon neredeyse hiçbir zaman tam gerçekleşmez [41]. Kitosanı elde etme yöntemleri kimyasal ve enzimatik olarak ikiye ayrılır [42].

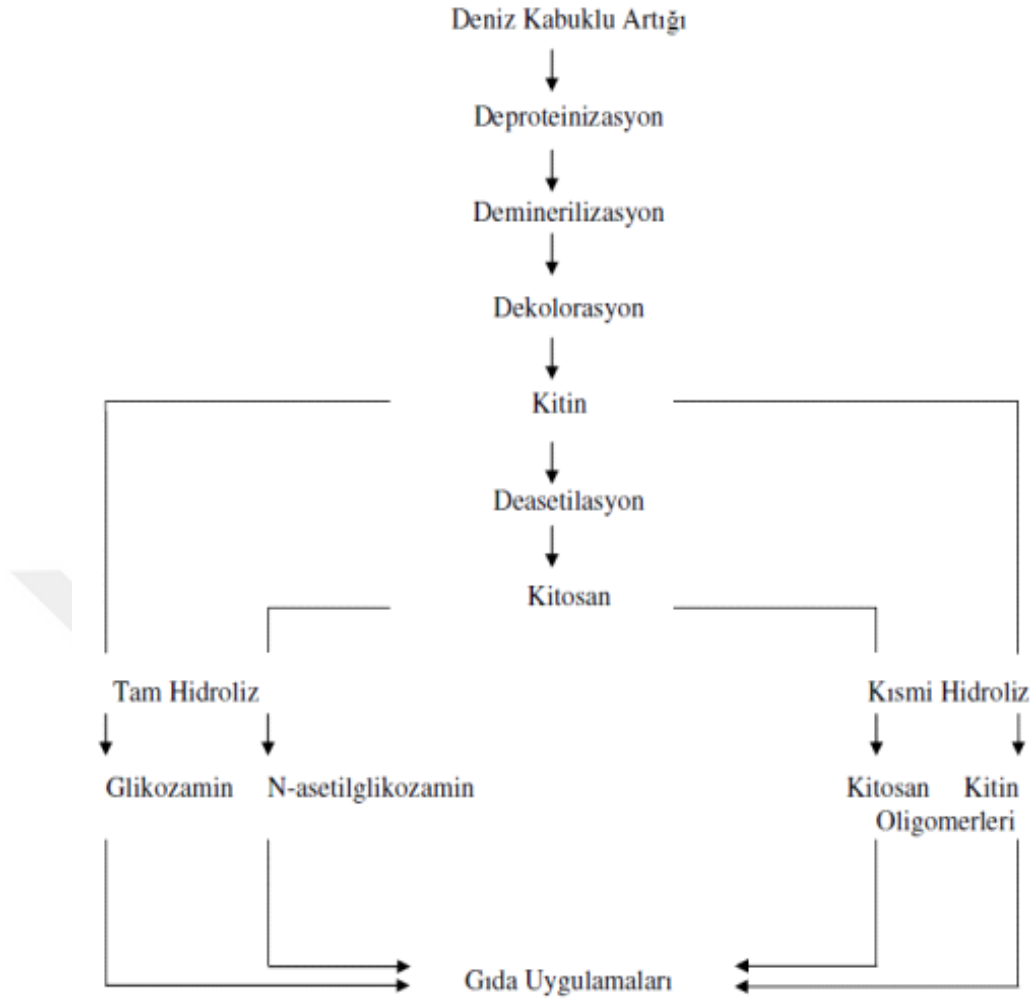
Kitosanın kitine göre iki avantajı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kitini çözmek için dimetilasetamin ve lityum klorür gibi toksik özellikte olabilen çözüenler kullanılmasına rağmen kitosanın seyreltik asetik asit içinde kolayca çözünebilmesidir. Kitin kararlı bir yapıya sahiptir. Su, alkol, seyreltik asit ve bazik çözüenlerde çözünmez. İkinci avantajı ise birçok kimyasal reaksiyon için aktif kısım olan serbest amin gruplarına sahip olmasıdır [30].

2.3. Kitosanın Üretimi

Kitosan üretiminde kullanılacak su ürünlerinin kabukları öncelikle kum ve diğer yabancı maddelerinden yıkanarak arındırılır. Daha sonra kabuk üzerinde kalan doku kalıntıları deproteinizasyon yöntemi ile uzaklaştırılır. Bu amaçla kabuklar %3 NaOH ile 30 dakika kaynatılır; süre sonunda soğutulur ve hiçbir alkali kalıntısı kalmayacak şekilde su ile iyice durulanır. Bir sonraki işlem demineralizasyon olup kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat gibi mineral maddeler 30 dakika süreyle %3 HCl ile ekstrakte edilir. Renk ayırımı yapılır (dekolorasyon). Bu işlemi takiben kabuklar iyice yıkanır ve ardından su oranı %6'nın altına düşecek şekilde preslenir. Bu şekilde kitin elde edilir. Kitin, asıl işlem olan deasetilasyon amacıyla kostik soda içinde 90-95 °C'de bir buçuk saat kadar ısıtılır; süzdürülür ve sonradan alkali kalmayacak şekilde iyice yıkanır. Fazla su preslenerek uzaklaştırılır ve pH ayarlaması yapılır. Bu aşamada toz kitosan elde edilir. Şekil 2.3.'te Kitin ve kitosan elde edilme aşamaları ve Tablo 2.2.'de kitosanın teknik üretim koşulları verilmiştir. Daha kaliteli bir kitosan eldesi için kitosan, asetik asit vb. asitlerde çözündürülerek, filtrasyon işlemi ile saflığı artırılır. Arıtılmış kitosan daha da saf hale getirilebilmek için yeniden izole edilebilir. Bu sayede, suda çözünen kitosonyum asit tuzu ya da çökeltisi elde edilebilir.

Deproteinizasyon için NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₃, Ca(HSO₃)₂, Na₃PO₄ ve Na₂S gibi çeşitli kimyasal maddeler denenmiştir. Ancak yapılan araştırmalar sonucunda en uygun olan maddenin NaOH olduğu görülmüştür. Bu amaçla deasetilasyon işleminde 1M NaOH çözeltisi kullanılmaktadır.

Deniz kabuklularından kitin eldesi her ne kadar ekonomik açıdan daha iyi olsa da funguslardan kitin eldesi daha avantajlıdır. Çünkü ham madde homojen bir yapıdadır ve demineralizasyon işlemini gerektirmez; ayrıca yıl boyunca kolayca elde edilebilir [15, 30, 43].



Şekil 2.3. Kitin ve kitosan eldesi [30]

Tablo 2.2. Kitosanın teknik üretim koşulları [30]

Adım	Kimyasal Madde	Sıcaklık (°C)	Süre
Deproteinizasyon	%0.5-15 NaOH	25-100	0.5-72 saat
Demineralizasyon	%2-8 HCl	15-30	0.5-48 saat
Dekolorizasyon	Çeşitli organik çözügenler (NaOCl, H ₂ O ₂)	20-30	Yıkama, 60 dakika
Deasetilasyon	%36-90 NaOH	60-150	0.5-144 saat

2.4. Kitosanın Karakteristik Özellikleri

2.4.1. Kitosanın çözünürlüğü

Saf kitosan sulu ortamda çözünmez [44]. Kitosan, serbest amino gruplarına sahip olması sebebiyle sulu asidik ortamlarda çözünen bir biyopolimerdir. Bu çözünme kitosanın C-2 pozisyonunda bulunan NH_2 gruplarının protonlanması sonucu polielektrolite dönüşmesiyle gerçekleşir [45]. Kitosanı çözmek için en sık kullanılan çözücü pH 4 civarında olan %1'lik asetik asittir [29]. Kitosanın kullanımını daha da genişletmek için, kitosanın hidroksil ve amino gruplarına fonksiyonel gruplar dahil edilerek daha fazla suda çözünür hale getirilmiştir. Sıradan kitosanın aksine, kitosan türevleri geniş bir pH aralığında suda çözünürlüğü artırmıştır [46]. Yapılan araştırmalar kitosanın daha iyi çözünürlüğü için en az %75-80 deasetilasyon derecesine sahip olması gerektiğini göstermiştir [36]. Tablo 2.3.'te Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünürlük durumu verilmiştir.

Tablo 2.3. Kitosanın çeşitli organik asitler içinde çözünürlük durumu

Asitler	Kitosan Konsantrasyonu				
	% 1	% 5	% 10	% 50	> % 50
Asetik	+	+	+		
Sitrik	-	+	+		
Formik	+	+	+	+	+
Laktik	+	+	+		
Malik	+	+	+		
Malonik	+	+	+		
Tartarik	-	-	+		

(+): çözünür, (-): çözünmez [38]

2.4.2. Kitosanın deasetilasyonu

Kitin ve kitosan, birbirine bağlanmış, dağılmış blokların, 2-aset-amid-2-deoksi-D-glikopiranoz (GlcNAc) ve 2-amin-2-deoksi-D-glukopiranoz (GlcN) birimlerinden oluşan doğrusal kopolimerik polisakkarittir. Monomer oranı (GlcNAc) / (GlcN) ve sulu çözeltilerdeki çözünürlük gibi parametreler, polimerin kitin veya kitosan

olduğunun varsayıp varsayılmadığını tanımlar. GlcN'nin GlcNAc birimlerine oranı, deasetilasyon derecesi (DD) olarak tanımlanır [47].

Deasetilasyon derecesi (DD) Kitosanın fiziko-kimyasal kimliğini oluşturmak için en önemli parametrelerden biridir, DD %50'nin üzerinde olduğunda; polimer kitosan, DD bu yüzdenin altında olduğunda kitin olarak bilinir. Bu sebeple, farklı DD'ne sahip kitosanın farklı fiziko-kimyasal özellikleri vardır [48]. Kitosanın deasetilasyon derecesi (DD), kitinden çıkarılan asetil gruplarının miktarına karşılık gelir. Kitosan %55 ile %70 arasındaki deasetilasyon aralığında düşük, %70-85 orta, %85-95 yüksek ve %95 ile %100 arasında ultra yüksek DD olarak sınıflandırılır [49].

Deasetilasyon derecesinin belirlenmesi için yakın-infrared spektroskopi, ninhidrin testi, lineer potansiyometrik titrasyon gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı IR spektroskopisi olmasına rağmen, IR spektroskopisi sonunda farklı baselinelerin ortaya çıkması nedeniyle yöntemler hakkında halen çeşitli tartışmalar söz konusudur [36]. Yan ve arkadaşları 2019 yılında kitosanın DD'sini belirlemek için en yaygın kullanılan yöntemin, pH indikatörü ve potansiyometrik veya elektro-iletken titrasyon dahil olmak üzere asit-baz nötralizasyonuna dayalı titrasyon olduğundan bahsetmişlerdir. Yöntemde, koloidal bir çözelti oluşturmak, kitosan içindeki serbest amino gruplarını protonlamak için aşırı dozda bir asit eklenir, ardından standart bir alkali çözelti (NaOH) kullanarak hidrojen iyonları geri titre edilir [50].

2.4.3. Kitosanın molekül ağırlığı

Kitosanın molekül ağırlığı, hazırlanma sırasında oluşan zincir degradasyonuna bağlı olarak büyük değişim göstermektedir [29]. Molekül ağırlığı, kitosan hazırlamak için kullanılan hammaddenin hazırlanma metoduna ve cinsine bağlı olarak 100 ile 1200 kDa arasında değişmektedir [51]. Ticari kitosan genellikle %70 ile %95 arasında değişen bir deasetilasyon derecesine (DD) ve 10^4 – 10^6 g mol⁻¹ aralığında molar ağırlığa sahiptir [52]. 50 kDa'dan küçük moleküler ağırlığa sahip olan kitosanlar düşük, 50-150 kDa arasında olanlar orta, 150 kDa'dan büyük olanlar ise yüksek

moleküler ağırlık olarak tanımlanmıştır. Kitosan moleküler ağırlığındaki değişiklikler; viskozite, kristallik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, kimyasal reaktivite ve çözünürlük gibi bazı özelliklerini de değiştirir. Tablo 2.4.'te kitosanın bazı genel özellikleri üzerine molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesinin etkisi verilmiştir. Örneğin, muko yapışkanlık ve nüfuz etmeyi artırıcı etki, moleküler ağırlık arttığında artar. Bununla birlikte, kitosanın biyolojik olarak parçalanabilirliği, antioksidan ve anti-tümör özellikleri moleküler ağırlık arttığında azalır [53].

Tablo 2.4. Kitosanın bazı genel özellikleri üzerine molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesinin etkisi [54]

Özellik	Deasetilasyon Derecesindeki Artışın Etkisi	Molekül Ağırlığındaki Artışın Etkisi
Çözünürlük	Artar	Azalır
Kristalin yapı	Azalır	Artar
Biyolojik parçalanabilme	Azalır	Azalır
Viskozite	Artar	Artar
Biyolojik uyum	Artar	-
Antimikrobiyal özellik	Artar	Azalır
Antioksidan özellik	Artar	Azalır

2.4.4. Renk

Kitin ile Kabuklu deniz hayvanlarının yapısındaki pigment, kompleks oluşturmaktadır (4-keto ve 3,4,4-diketo- β -keroten türevleri). Toz halindeki kitosan oldukça yumuşaktır ve rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilmektedir. Kitinden kitosan eldesi esnasında renk giderilmesi aseton ile ekstraksiyon ve ardından %0,3 NaOCl ile oda sıcaklığında yapılan 5 dakika işlem sonunda gerçekleşmektedir. Çeşitli literatürlerde, renk giderme işlemi için alternatif olarak; KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaHSO_3 veya H_2O_2 gibi kimyasalların da kullanılabileceği ifade edilmektedir [55].

2.4.5. Viskozite

Viskozite kitosanın ticari olarak uygulanabilirliğini etkileyen en önemli parametrelerdendir ve %1 asetik asit içerisinde hazırlanmış %1'lik kitosanın viskozitesi genellikle 200-3000 cp arasında değişir. Kitosanın viskozitesi pH, hammaddenin partikül büyüklüğü, sıcaklık, iyonik güç, çözelti konsantrasyonu, reaksiyon süresi, moleküler ağırlık ve deasetilasyon derecesi gibi faktörlerden

etkilenmektedir. Örneğin kitosanın daha küçük partikül boyutu ile üretilmesi viskoziteyi artırmaktadır. Asetik asitteki kitosanın viskozitesi pH değerinin azalması ile artarken, HCl'de pH değerinin azalması ile azalmaktadır [29]. Demineralizasyon süresinin artması viskoziteyi düşürür. Yaklaşık 4 °C 'de depolanan kitosan çözeltisinin viskozite açısından en iyi stabiliteyi gösterdiği görülmüştür [55].



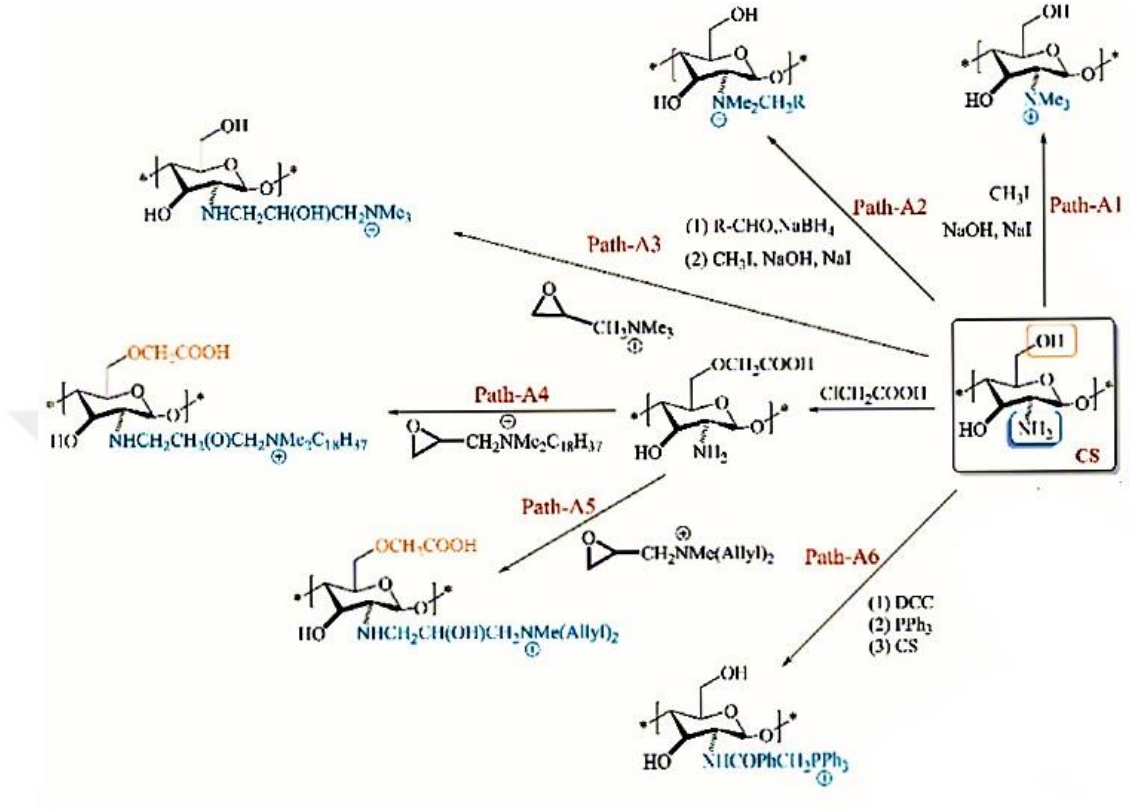
BÖLÜM 3. KITOSANIN MODİFİKASYON REAKSİYONLARI

Kitosanın modifikasyonu, fiziksel işlem, kimyasal işlem veya her iki işlemin birleştirilmesi ile gerçekleştirilir.

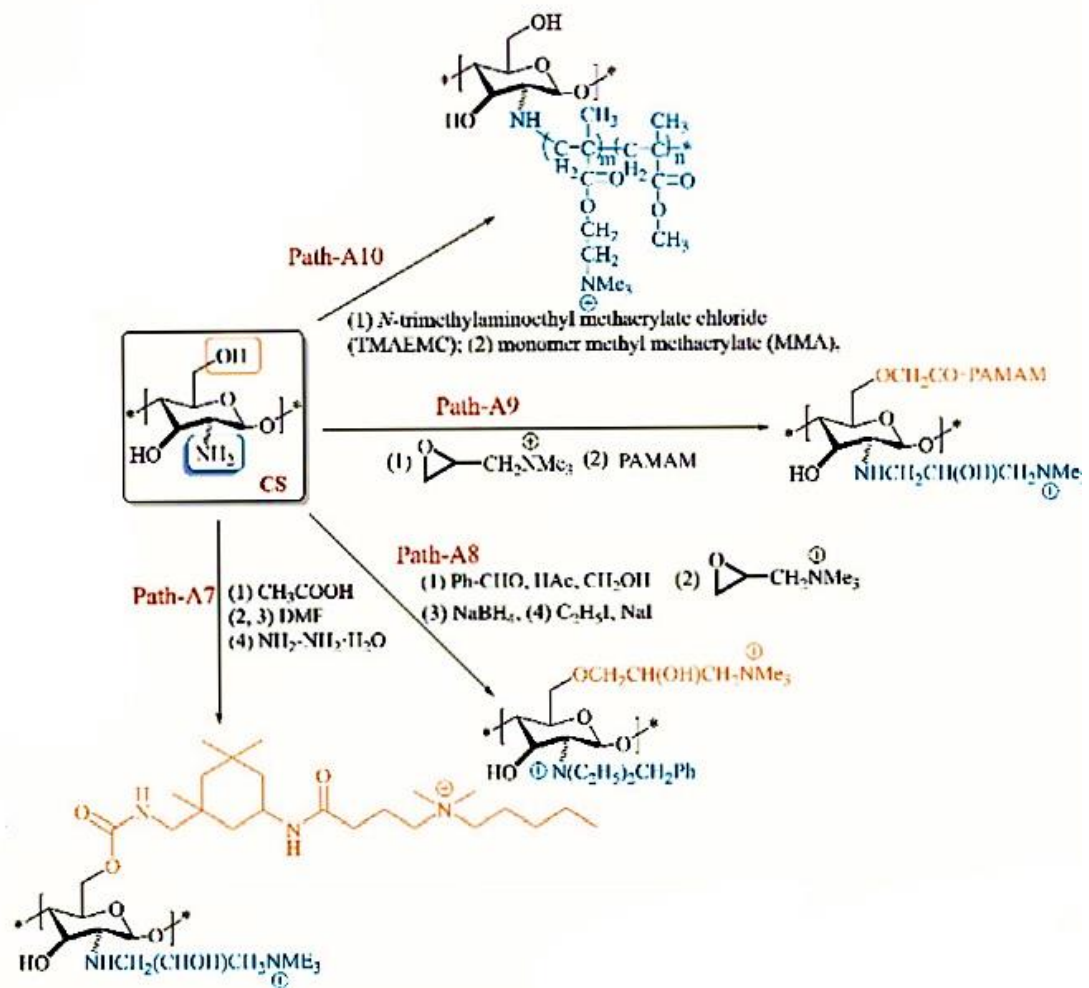
Fiziksel modifikasyon, kitosan formlarının karıştırılması ve dönüştürülmesini içerir. Kitosanın fiziksel modifikasyonu, kristalin durumunu azaltır ve genellikle dahili sorpsiyon bölgelerine iyi ulaşım için polimer zincirlerini genişletir [56]. Fiziksel olarak kitosan ve türevleri, kolayca pul, toz, partikül, jel boncuklar, iplik, membran, nanopartiküller, fiberler ve içi boş fiberler, granül, reçine, suda çözünür polimer, sünger vb. gibi farklı polimer formlarına uygun duruma getirilebilir [57].

Kimyasal olarak kitosan uygun fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle polimerizasyon derecesini bozmadan modifiye edilebilir [58], pozitif yüke sahiptir ve bu durum kitosanın negatif yüklü yağlar, lipitler, metal iyonları, kolesterol, protein ve makromoleküllerle kimyasal olarak bağlanmasını sağlar. Bu yüzden kitosan ve kitosan türevleri ticari olarak gittikçe önem kazanan polimerler haline gelmektedir [51]. Kimyasal modifikasyon yoğun şekilde nitrasyon, alkilasyon sülfanasyon, fosforilasyon, ksantasyon, Schiff baz formasyonu, hidroksilasyon, asilasyon, ve aşı kopolimerizasyonu çalışması ile olur [59]. Kitosanın modifikasyonları kitosana çeşitli fonksiyonel gruplar bağlayarak antimikrobiyal aktivitesini, çözünürlüğünü diğer maddeler ile etkileşim özelliklerini değiştirmek mekanik dayanım, kimyasal kararlılığı iyileştirmek ve hidrofobik, katyonik ve anyonik özellikleri kontrol etmek amacıyla gerçekleştirilmektedir [59, 60]. Şekil 3.1.'de kitosanın antimikrobiyal aktiviteyi arttırmak için yaptığı kimyasal modifikasyon reaksiyonları, Şekil 3.2.'de kitosanın su çözünürlüğünü iyileştirmek için yaptığı kimyasal modifikasyon reaksiyonları gösterilmiştir. Özellikle kitosanın sulu çözeltilerdeki çözünürlük problemini çözme

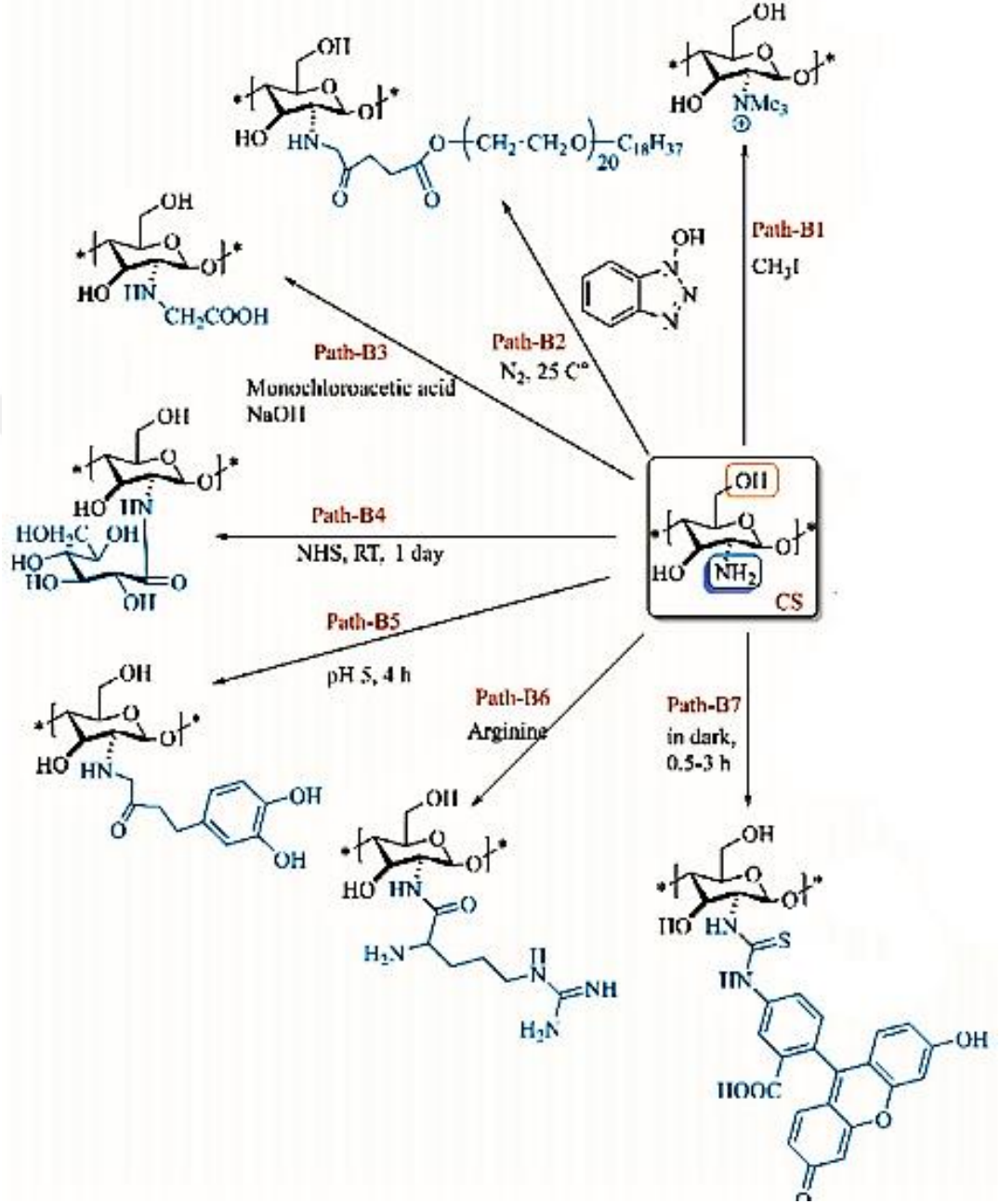
ve metallerin iyi bir bağlayıcı ligand sağlaması için karboksimetil kitosan ve Schiff baz modifikasyonları bu türevlerden en önemlileridir [60].



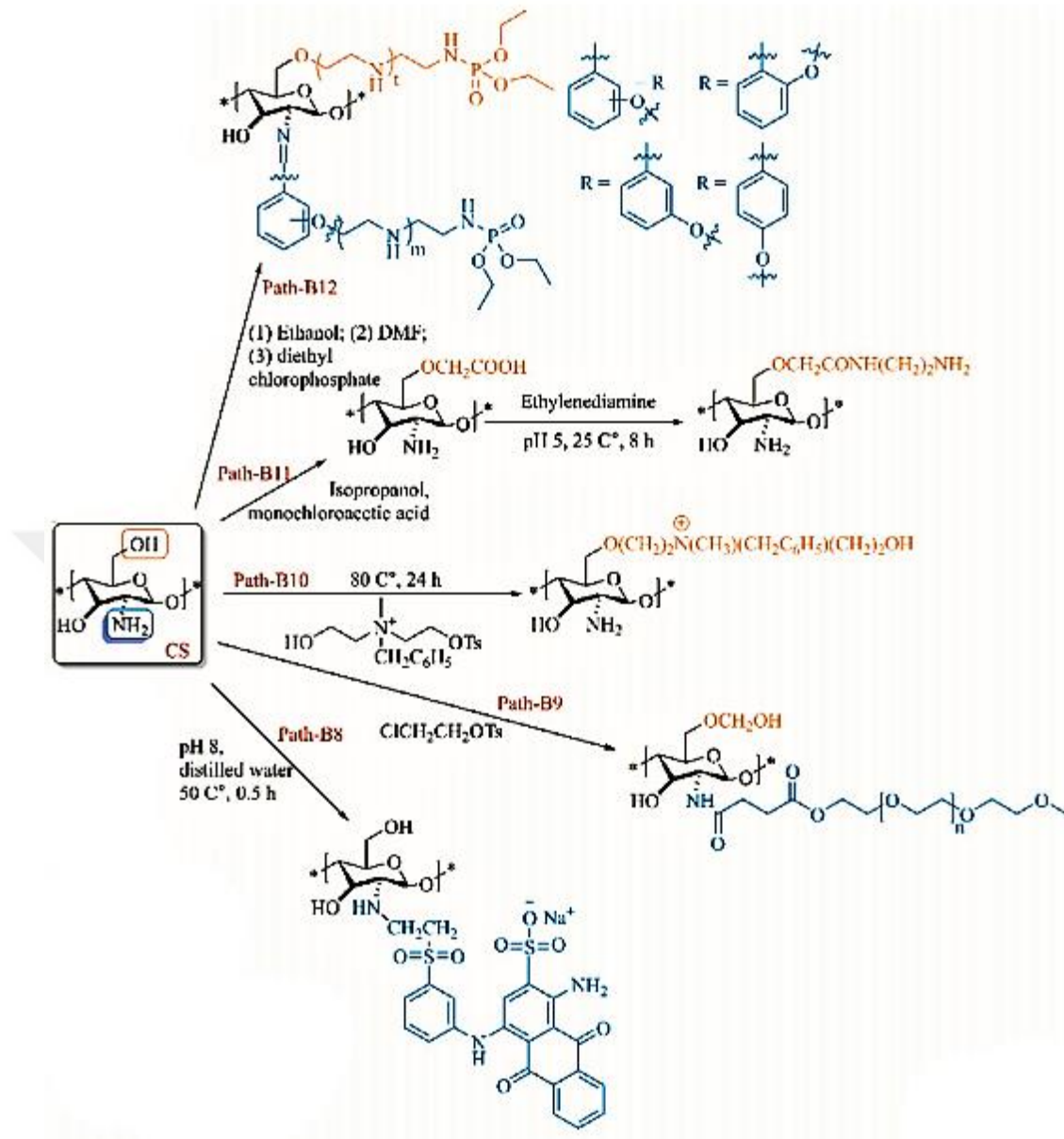
Şekil 3.1. Kitosanın antimikrobiyal aktivitesini artıran bazı kimyasal modifikasyon reaksiyonları [61]



Şekil 3.1. (Devamı)



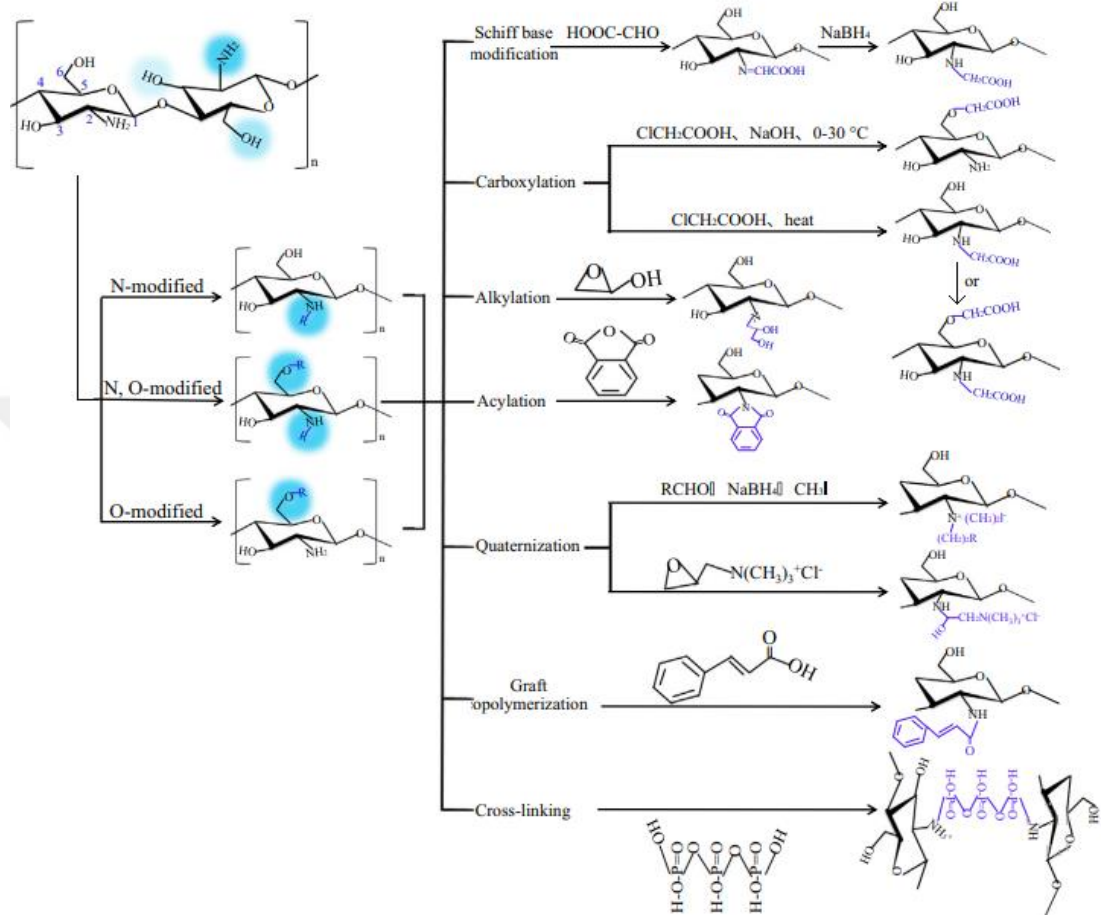
Şekil 3.2. Kitosanın Suda çözünürlüğünü iyileştiren bazı kimyasal modifikasyonları [61]



Şekil 3.2. (Devamı)

Kitosan, her tekrarlayan biriminde üç reaktif gruba sahiptir. Bunlar; primer (C-6) ve sekonder (C-3) hidroksil grupları ile amin (C-2) grubudur [36]. C6-OH, küçük bir sterik engele sahip ve C3-OH, daha büyük bir sterik engele sahiptir. Bu nedenle, birincil hidroksil grubu serbestçe dönebilir ve ikincil hidroksil grubu dönemez. Kural olarak; amino grubu birincil hidroksil grubundan daha reaktif ve birincil hidroksil grubu, ikincil hidroksil grubundan daha reaktiftir. Kitosanın kimyasal modifikasyonları, N-modifiye (amino grubu), O-modifiye (hidroksil grubu) veya N, O-modifiye (hem amino hem de hidroksil gruplarında), kitosan türevleri oluşturmak

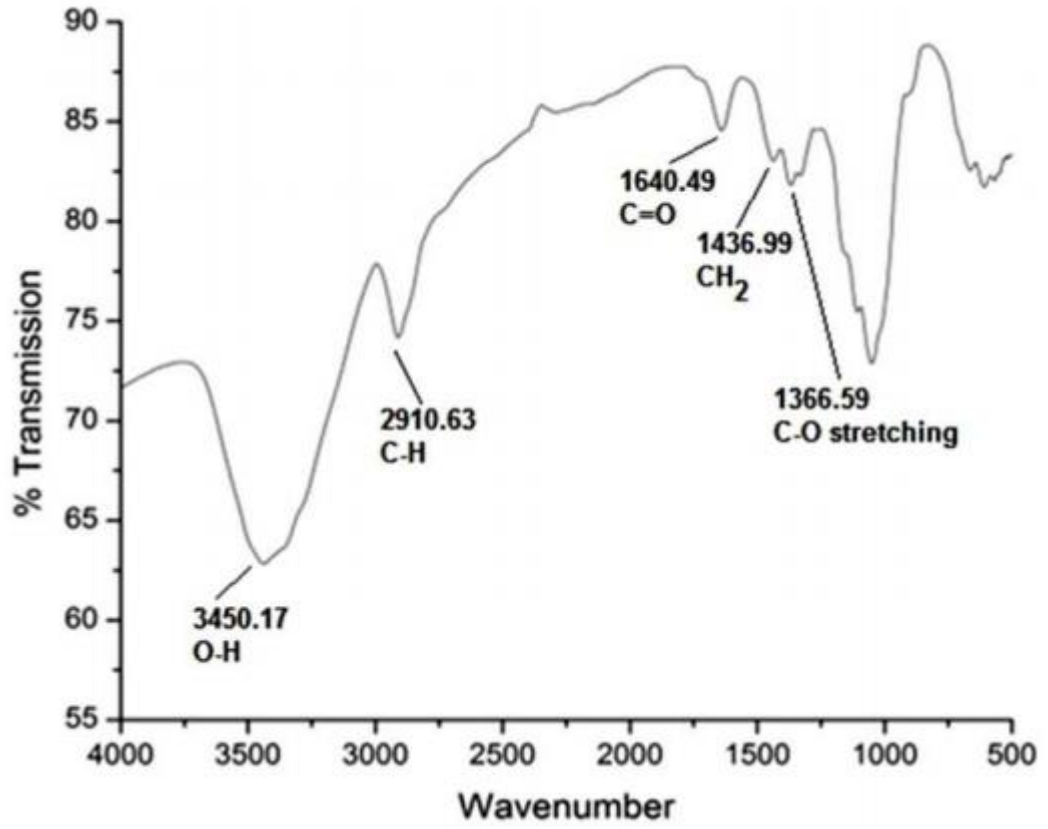
için meydana gelebilir. Şekil 3.3.'te kitosanın N-modifiye, NO-modifiye ve O-modifiye örnekleri verilmiştir.



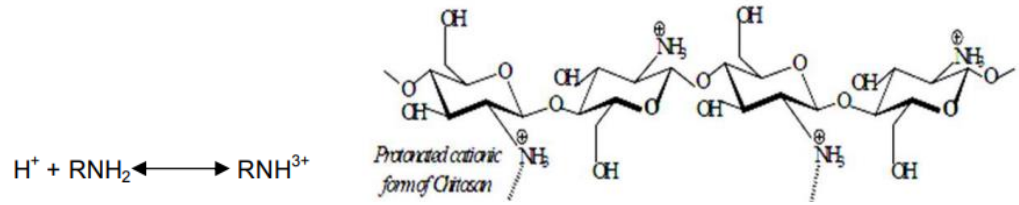
Şekil 3.3. Kitosanın N-modifiye, NO-modifiye ve O-modifiye örnekleri [62]

Kitosan modifikasyonu ile ilgili literatürde birçok kaynak bulunmaktadır;

Shahida Yasmeen ve arkadaşları çalışmalarında kitosan-mikrokristal selüloz kompoziti sentezlemiş ve FT-IR sonuçları ile kanıtlamışlardır. Şekil 3.4.'te kitosan-mikrokristal selüloz kompoziti FT-IR spektrumu ve Şekil 3.5.'te asit ortamında amin gruplarının protanlanması sonucunda kitosan katyonik + (artı) yüklü amanyum formuna dönüşüm mekanizması verilmiştir.

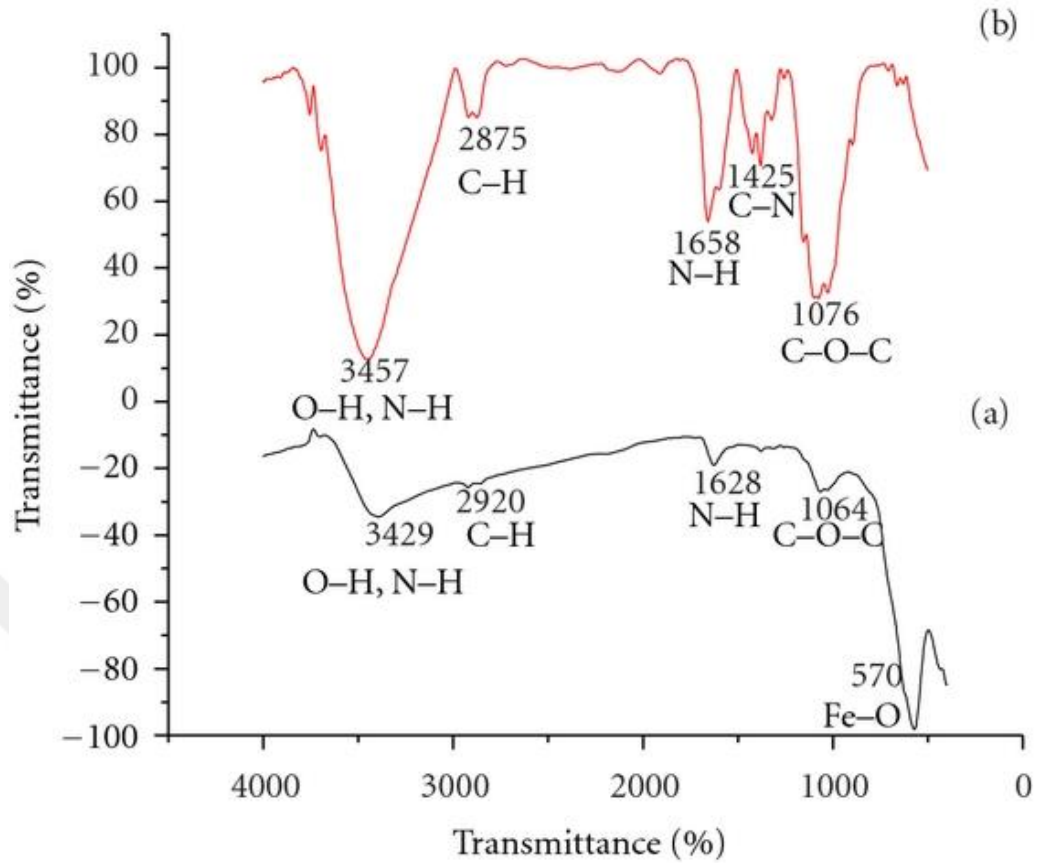


Şekil 3.4. Kitosan-mikrokristal selüloz kompoziti FT-IR spektrumu



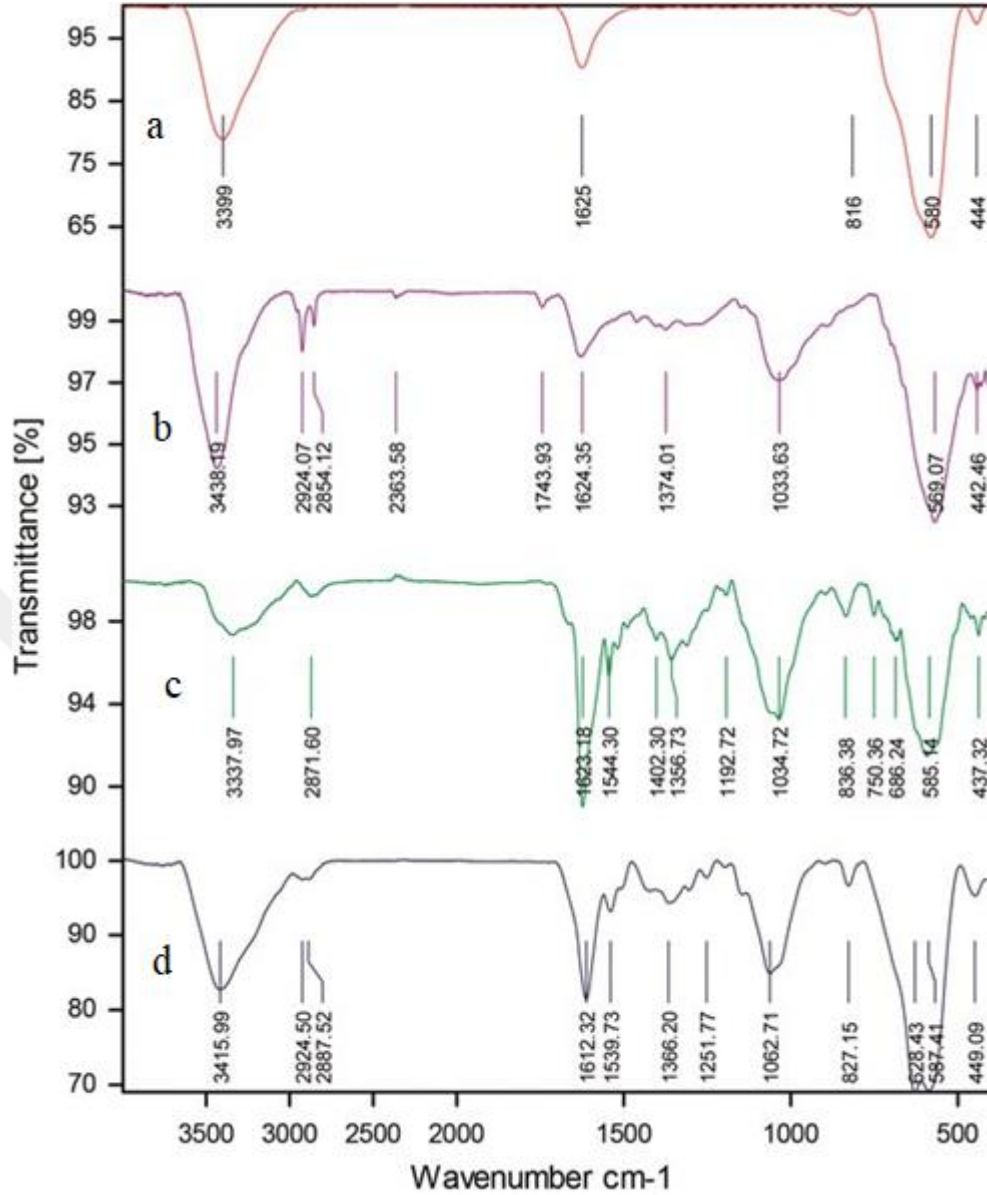
Şekil 3.5. Düşük pH'da, kitosanın amin grupları H⁺ ile reaksiyona girip protonlanması [63]

Y. Osuna ve arkadaşları kitosan kaplı manyetik nanopartiküller elde etmiş ve FT-IR spektrometresi sonuçları ile kanıtlamıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. (a) Fe+2, Fe+3 ve 0.125 (w/v%) kitosan ile birlikte çöeltme yöntemiyle hazırlanan nanoparçacıkların ve (b) saf kitosanın FT-IR spektrumları [64]

Fakhri ve Naghipour Süper paramanyetik nanoparçacıkların yüzeyinde kitosan bağlı 2-hidroksinaftaldehit Pd kompleksinin kovalent immobilizasyonu yoluyla manyetik olarak geri kazanılabilir biyopolimer bazlı bir nanokatalizör hazırlamıştır. Nanokatalizör, çeşitli farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiş ve Nanokatalizörün FT-IR spektrumu Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. FT-IR spektrumları a) Fe₃O₄ nanoparçacıkları, b) Fe₃O₄-kitosan, c) Fe₃O₄-kitosan bağlı 2-hidroksinaftaldehit ve d) Fe₃O₄-kitosan bağlı 2-hidroksinaftaldehit Pd kompleksi [65]

Qu ve Luo kitosan boncuklarının mekanik mukavemet ve koloidal stabilite gibi fizikokimyasal özelliklerinin çapraz bağlayıcılar kullanarak geliştirildiğine incelemelerinde yer vermişlerdir. Kitosan pul veya toz formunda kristalize yapısı nedeniyle düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Kitosanın hidrojel boncuklar haline getirilmesi bu sorunu çözebilir. Kitosan bazlı hidrojel boncuklar, artmış yüzey alanı, daha fazla gözeneklilik, genişletilmiş polimer zincirleri, azalmış kristallik ve dahili sorpsiyon alanlarına erişimin iyileşmesi gibi özelliklere sahiptir. Bugüne kadar kitosan

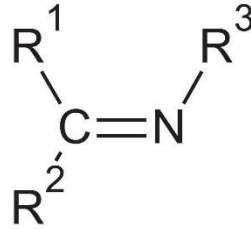
boncuk modifikasyonu için kullanılan en yaygın çapraz bağlayıcılar epiklorohidrin, etilen glikol diglisidil eter ve glutaraldehittir [66].

Yu ve arkadaşları çalışmalarında modifiye edilmiş kitosanın petrol geri kazanımını artırmada büyük uygulama potansiyelini göstermiştir. Bu çalışmada, kitosan, hedef ürünün çevre dostluğunu artırmak ve çevre kirliliğini azaltmak için kullanılmıştır [67].

Li ve arkadaşları hidroksisinnamik asidin etkili yapısına sahip üç kitosan türevi (p - kumarik asit, ferulik asit ve sinapik asit içeren) sentezlemişlerdir. Deneyleri sonucunda, fenolün kitosanın antioksidan aktivitesini iyileştirmede etkili bir grup olduğunu ve bu da antitümör aktivitesini iyileştirdiğini göstermiştir. Ferulik asit ve sinapik asit, kitosan türevlerinin biyolojik yeteneklerinin geliştirilmesinde p-kumarik aside göre daha etkili bir grup olduğu görülmüştür [68].

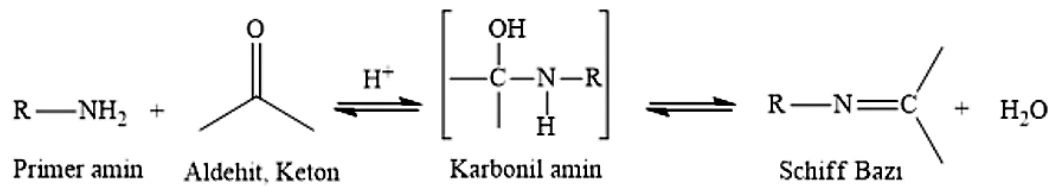
3.1. Kitosanın Schiff Baz Modikasyon Reaksiyonları

Schiff bazları, bir primer amin ile aktif karbonil grubu içeren aldehit yada ketonların kondenzasyonu ile elde edilen ve imin grubu ($-C=N-$) içeren ligandlar olarak tanımlanmıştır [60]. Azometinler, iminler veya aniller olarakta bilinirler [69, 70]. İlk örneği, bir aldehit ve bir aminin yoğunlaştırılmasıyla Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir [71]. Schiff bazının genel yapısı ve oluşumuna ait genel reaksiyon Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.'da gösterilmektedir.



R^1, R^2 ve / ya da R^3 = alkil ya da aril

Şekil 3.8. Bir Schiff tabanının genel yapısı [70]



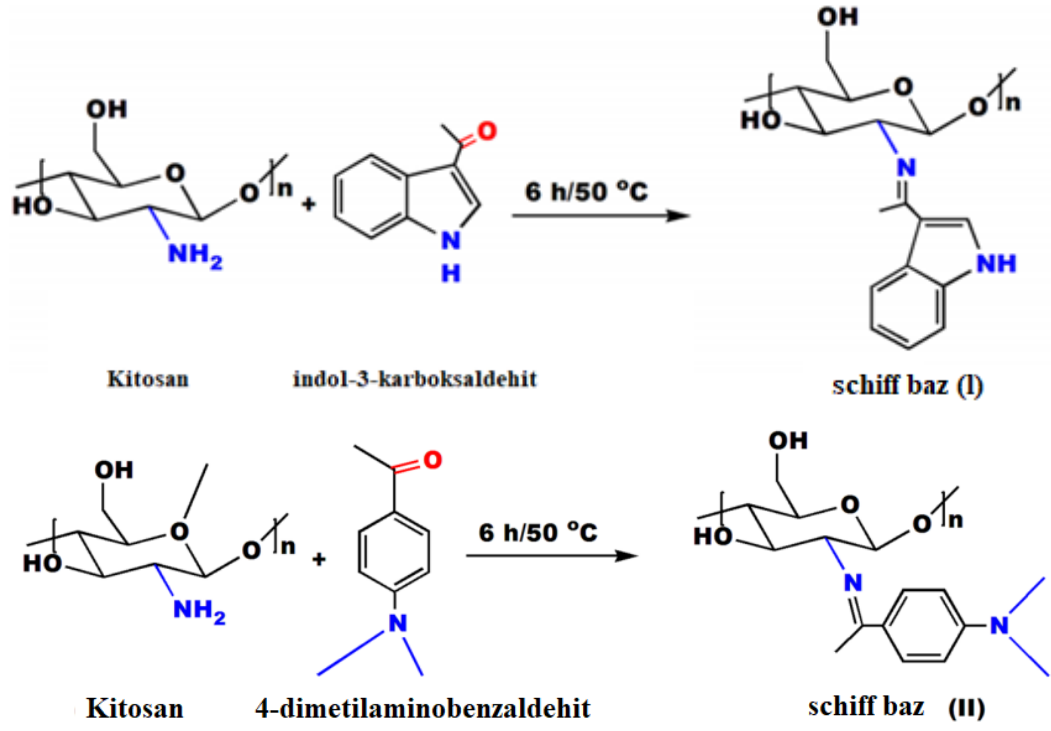
Şekil 3.9. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon [20]

Schiff bazlı bileşikler, antiviral, antibakteriyel, immünomodülatör ve antitümör etkiler dahil olmak üzere çok çeşitli biyolojik aktivitelere sahiptir [72]. Üretimleri ekonomik olarak yapılabilir ve koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır [60]. Schiff bazları zayıf bazlardır bu yüzden kuvvetli asitlerle çözünebilirler [73].

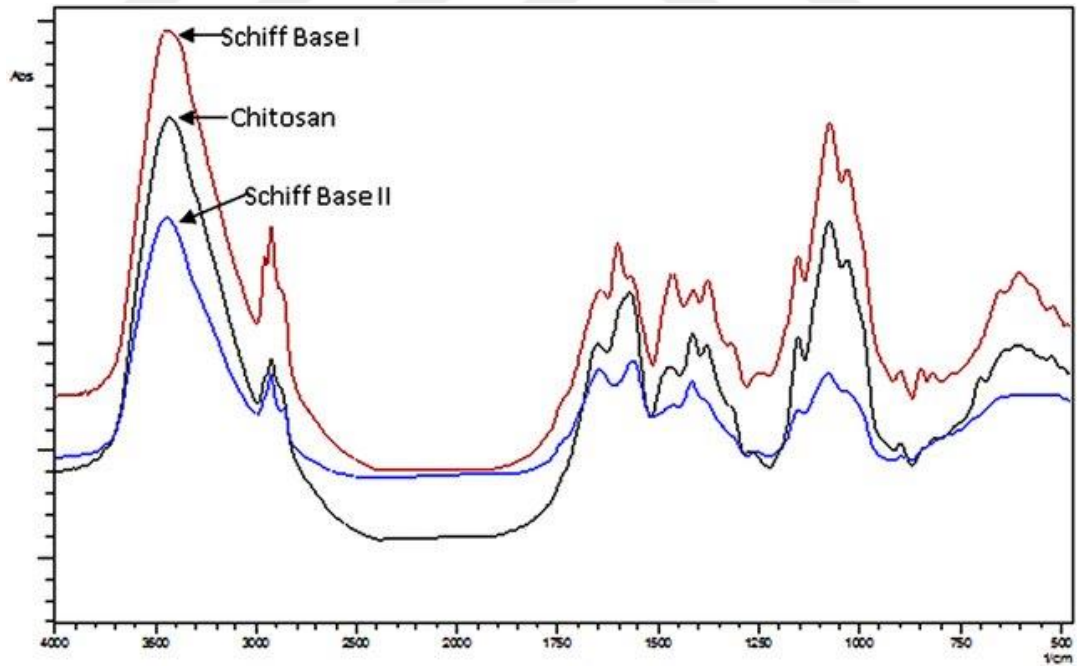
Kitosan schiff bazları kitosanın amino gruplarının aldehitlerin veya ketonların karbonil grupları ile su moleküllerinin eliminasyonu yoluyla kolay yoğunlaştırılmasıyla sentezlenir. S. Hirano ve arkadaşları 1977'de kitosan'ı asetik asit-metanol çözücü karışımını kullanarak farklı aldehitlerle reaksiyona sokarak ilk kitosan schiff bazını sentezlemiştir [74].

Literatürde kitosan schiff bazı modifikasyonları ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır;

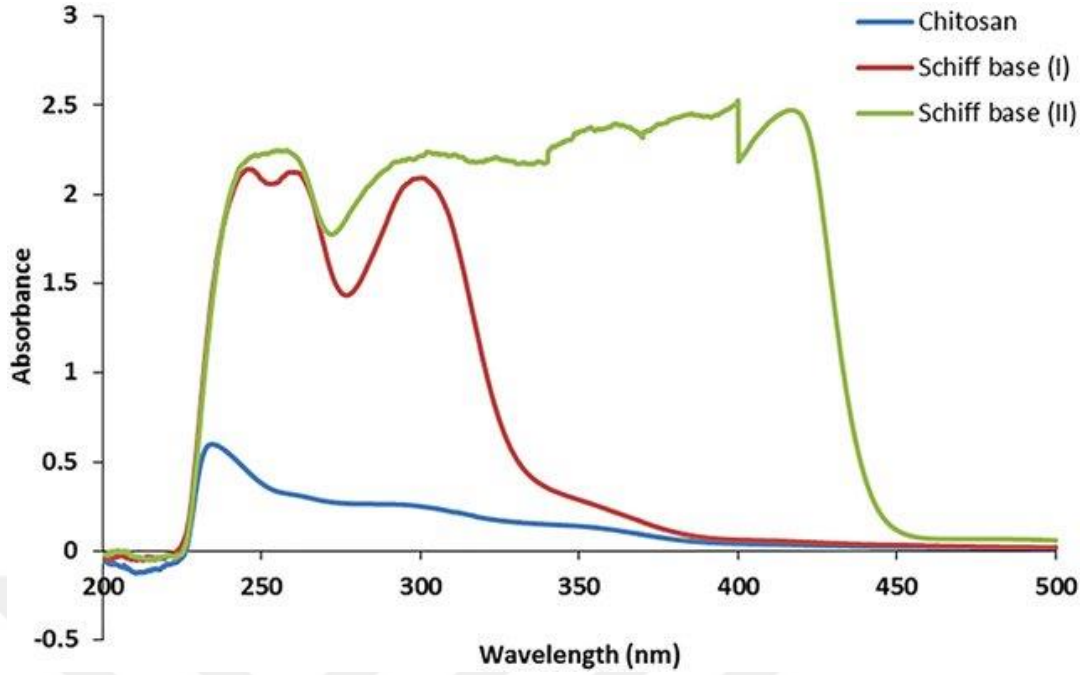
Hassan ve arkadaşları yerli kitosanın antimikrobiyal aktivitesini arttırmak için sırasıyla kitosan schiff bazları (I) ve (II) oluşturmak üzere kitosanın indol 3-karboksaldehit ve 4-dimetilaminobenzaldehit ile birleştirilmesiyle sentezlemişlerdir (Şekil 3.10.). Geliştirilen schiff bazları, farklı karakterizasyon araçları kullanılarak karakterize edilip doğrulanmıştır. Geliştirdikleri schiff bazlarının FT-IR spektrumları Şekil 3.11.'de ve UV spektrumları Şekil 3.12.'de verilmiştir.



Şekil 3.10. Sentezlenen kitosan Schiff bazları (I) ve (II) [75]

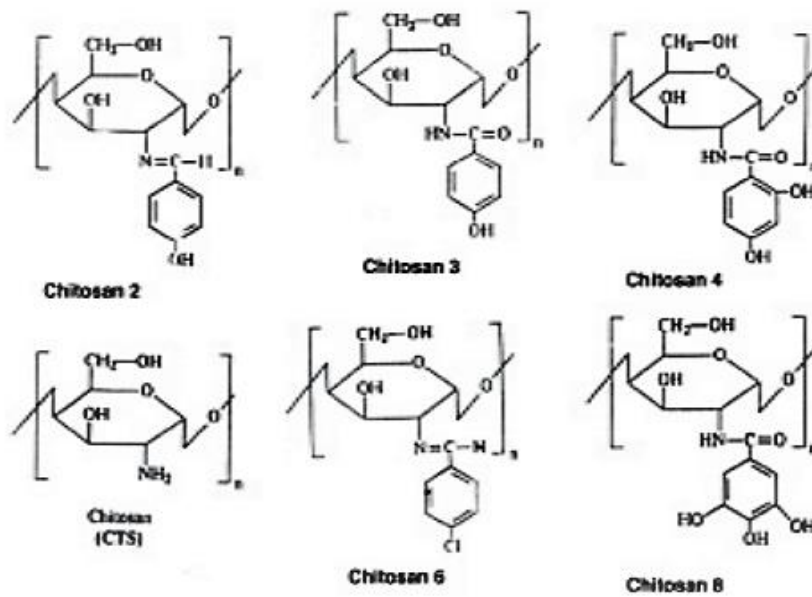


Şekil 3.11. Kitosan ve Schiff bazlarının FT-IR spektrumları [75]



Şekil 3.12. Kitosan ve Schiff bazlarının UV görünür bölge spektrumları [75]

Awadalla ve Mahmoud araştırmalarında hassas pamuk bitkilerine bazı kitosan türevleri tesir etmiş ve *Fusarium oxysporum f.sp.vasinfestum*'a karşı direnç mekanizmasını incelemişlerdir. Kitosan sırasıyla, p-hidroksibenzoaldehit, p-hidroksimetilbenzoat, 2,4-dihidroksimetilbenzoat, p-klorobenzoaldehit ve 3, 4, 5-trihidroksipropilbenzoat ile modifiye edilmiştir. Test edilen beş kitosan türevinin, patojen misel büyümesini bastırdığını görmüşlerdir. Modifikasyonlardan sonra kitosan bileşiklerinin yapısı Şekil 3.13.'de sunulmuştur.



Şekil 3.13. Awadalla ve Mahmoud'un araştırmalarında sentezlediği kitosan bileşiklerinin yapısı [76]

Kenawy ve arkadaşları çalışmalarında, anti-mikrobiyal kitosan elde etmek için modifiye kitosan üretmişlerdir. Bu modifiye edilmiş kitosanların, bakteri türlerinden çok mantar türlerine karşı oldukça aktif olduğu bulunmuştur. Çalışmada bulunan p-hidroksibenzaldehit Kitosanın, FT-IR ve element analiz sonuçları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. p-hidroksibenzaldehit kitosanın, FT-IR ve element analiz sonuçları [77]

Elementel analiz									
		C%		H%		N%		Cl%	
p-hidroksibenzaldehit Kitosan		56.50		5.80		5.3		–	
IR spektrumunun karakteristik bantları									
		C—H	O—H	N—H	O—bridge	C—O	C=N imin	C=O	C—Cl
p-hidroksibenzaldehit Kitosan		2923.7	3424.3	–	1160.4	1067.0	1516.7	–	–

N. Beyazıt ve arkadaşları potansiyel terapötik kullanıma sahip, güçlü bir enantiyomer olan ve çeşitli kanser türleri için umut verici bir tedavi olduğu bilinen (-)- gossipolün yüksek ve düşük moleküler ağırlıklı kitosan ile Schiff bazı modifikasyonunun antioksidan aktivitesi üzerindeki etkisini, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikalleri

radikal süpürme deneyi kullanılarak değerlendirilmiş ve kitosanın tıbbi kimyada önemli bir yapı iskelesi olan gossipol ile işlevselleştirilmesinden sonra antioksidan aktivitede bir artış gözlemiştir. Bu sonuçlar, kitosanın (-)- gossipol ile türetilmesinin, kitosanın antioksidan aktivitesini iyileştirebildiği hipotezini desteklemektedir [78].

Foroughnia ve arkadaşları 3-etoksi-4-hidroksibenziliden kitosan Schiff bazını ve 3EtO-4OH/kitosan/Fe₂O₃ nanokompozitini sentezlemiştir. Hazırlanan bileşiklerin antibakteriyel özellikleri, 3EtO-4OH/kitosan 'ın çok fazla antibakteriyel özelliğe sahip olmadığını gösterirken, 3EtO-4OH/kitosan/Fe₂O₃'in, tüm bakteri suşlarına karşı iyi antibakteriyel etkiye sahip olduğunu göstermiştir [79].

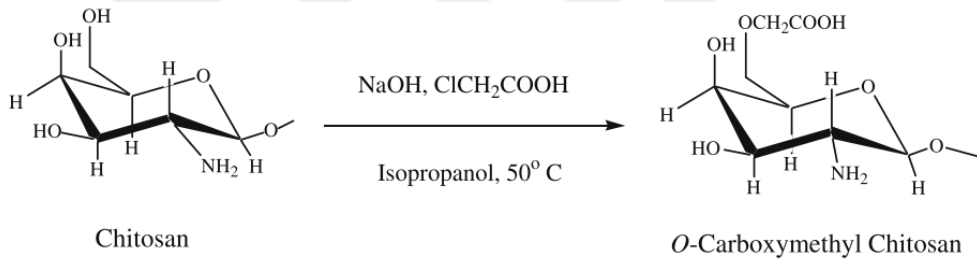
Anush ve arkadaşları, kitosan'ın asidik ortamda farklı ikame edilmiş pirazol-4-karbaldehitler ile reaksiyonu ile yeni bir Schiff bazı serisi sentezlemişlerdir. Kitosan'ın Schiff bazları, kitosan ile karşılaştırıldığında daha iyi inhibe edici etki göstermiştir [80].

Elshaarawy ve arkadaşları sulu atıklardan Cu²⁺ iyonlarının geri dönüştürülebilir biyosorpsiyonu için, poli(nöral-/iyonik-salisiliden) kitosan Schiff bazlarını; (Poli-(Salisiliden) kitosan, Poli- (5- (N, N, N-trietilamonyum klorür) -salisiliden) kitosan, Poli- (5- (3-metilpiridinyum klorür) -salisiliden) kitosan) sentezlemişlerdir [81].

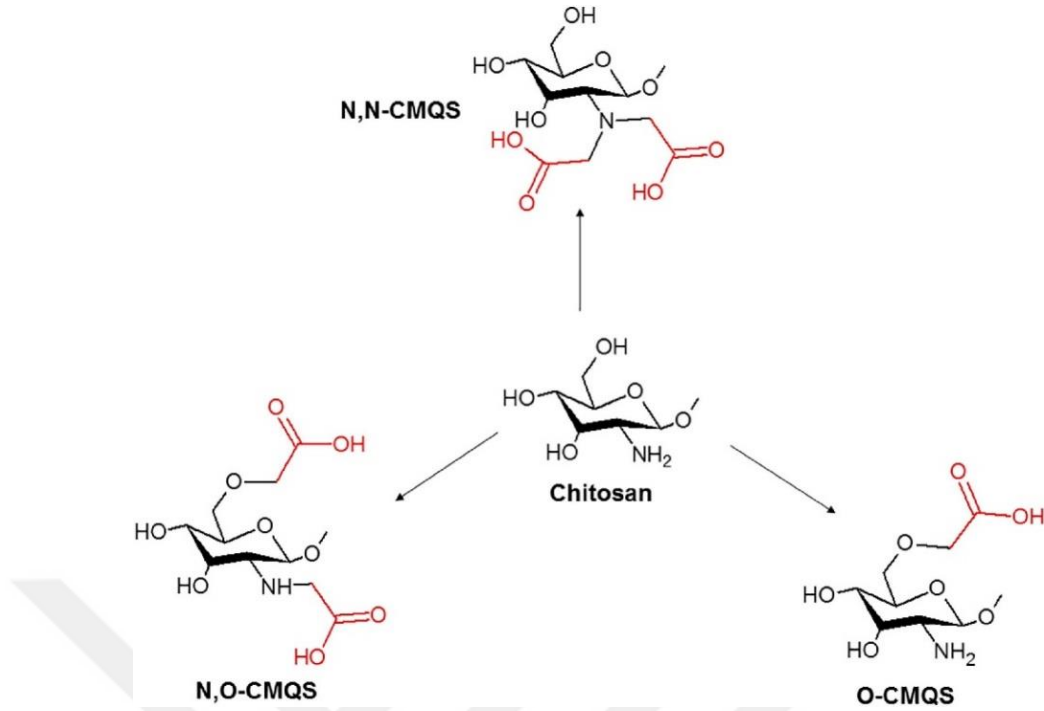
Hamed ve arkadaşları üç heteroaril pirazol türevi; yani 1-fenil-3-(tiofen-2-il)-1H-pirazol-4-karbaldehit, 1-fenil-3-(furan-2-il)-1H-pirazol-4-karbaldehit ve 1-fenil-3-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-karbaldehit sentezleyip kitosanın Schiff bazlarını oluşturmuştur. Oluşturulan kitosan türevleri, gram-negatif bakteri olarak *Escherichia coli* ve *Klebsiella*'ya, gram-pozitif bakteri olarak *Staphylococcus aureus* ve *Streptococcus mutans*'a ve mantar olarak *Aspergillus fumigates*, *Candida albicans*'a karşı antibakteriyel aktivite göstermiş, normal retina hücrelerine karşı neredeyse hiç sitotoksik etki göstermemiştir. Elde edilen verilere göre hazırlanan kitosan Schiff bazları çeşitli biyomedikal alanlarda uygulama bulabilir [82].

3.2. Kitosanın Karboksilasyon Reaksiyonları

Kitosanın bir türevi olan karboksimetil kitosan (CMCS), antibakteriyel, antioksidan, antikanser, jel oluşturma yeteneği, hemostatik özellikler ve sito-uyumluluk gibi özelliklere sahiptir, bu da onu doku mühendisliği, biyo-görüntüleme, yara iyileşmesi, ilaç / enzim dağıtımı, kozmetikler ve korozyon inhibitörü gibi çeşitli alanlarda gelecek vadede bir biyomateriyal haline getirir [83, 84]. CMCS mükemmel su çözünürlüğüne sahiptir [83]. CMCS 'nı daha fazla uygulama için elverişli hale getiren bir diğer önemli özelliği, hidrojeller, membranlar ve süngerler gibi farklı formlarda üretilebilmesidir. Ayrıca, CMCS diğer polimerlerle birleştirildiğinde, CMCS bazlı malzemeler daha iyi su buharı geçirgenliğine ve sıvı emme özelliklerine sahip olur [84]. Şekil 3.14.'te O-karboksimetil kitosan Sentezi ve Şekil 3.15.'te Kitosanın karboksimetil türevlerinin kimyasal yapıları verilmiştir.



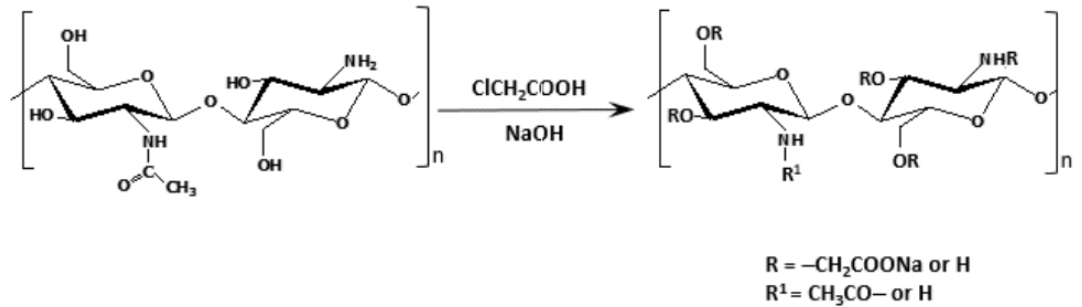
Şekil 3.14. O-karboksimetil kitosan Sentezi [85]



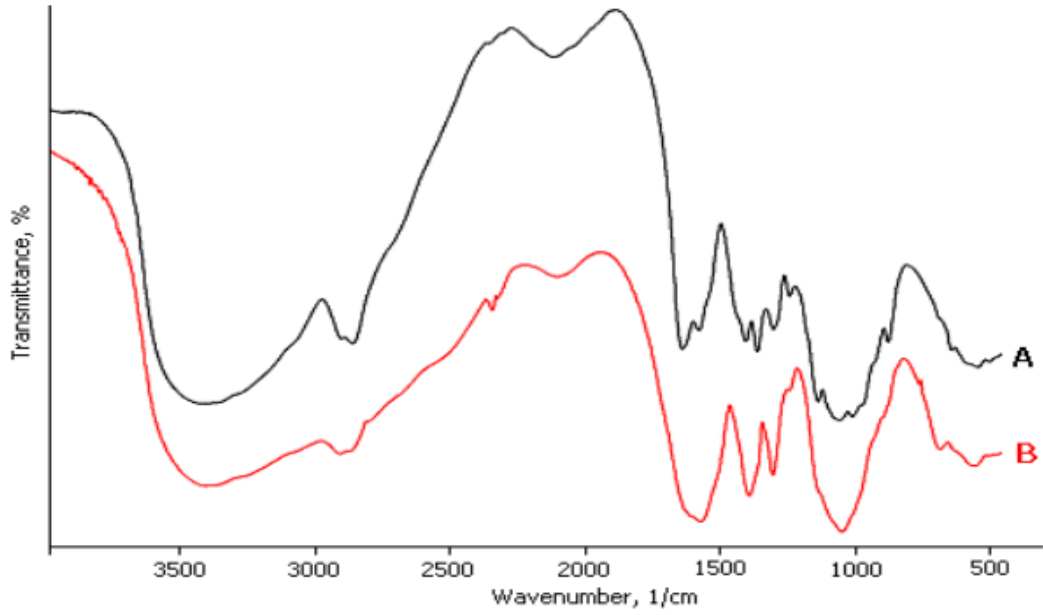
Şekil 3.15. Kitosan'ın karboksimetil türevlerinin kimyasal yapıları [86]

Literatürde karboksimetil kitosan ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır;

Desislava Tzaneva ve arkadaşları kloroasetik asit ile karboksimetil kitosan sentezlemiş ve ikame derecesi %50 ile sentezlenen karboksimetil kitosan, bu kitosan türevi için önemli bir özellik olan suda iyi çözünürlük göstermiştir. Şekil 3.16.'da %50 sodyum hidroksit içinde monokloroasetik asit ile karboksimetil kitosan sentezi için genel reaksiyon şeması ve Şekil 3.17.'de FT-IR spektrumları gösterilmiştir.

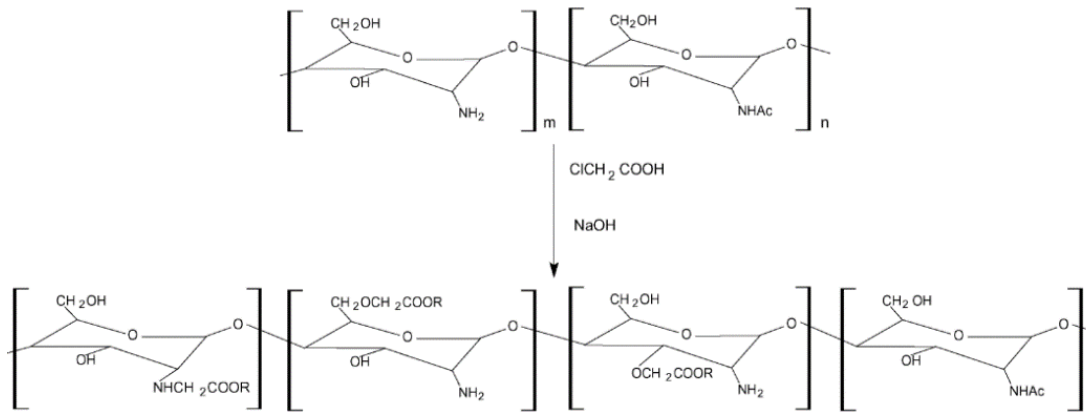


Şekil 3.16. Monokloroasetik asit kitosan sentezi [87]

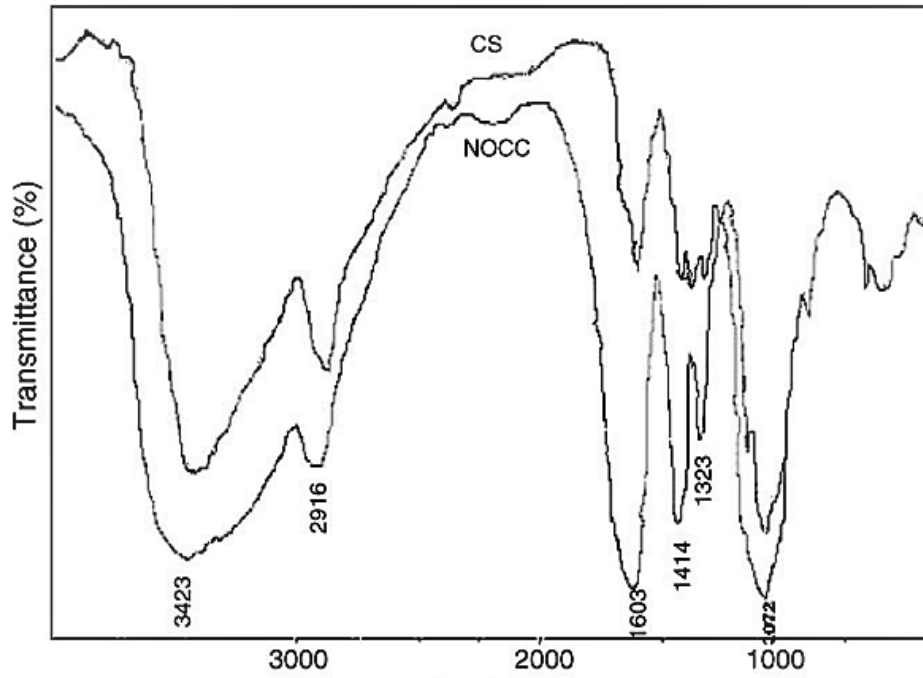


Şekil 3.17. Kitosan (A), karboksimetil kitosan (B) [87]

Jing Miao ve arkadaşları suda çözünür bir kitosan türevi olan monokloroasetik asit kitosan (N,O-karboksimetil kitosan) sentezlemiştir (Şekil 3.18.). Şekil 3.19.'da kitosan ve monokloroasetik asit kitosan'ın FT-IR spektrumları verilmiştir.

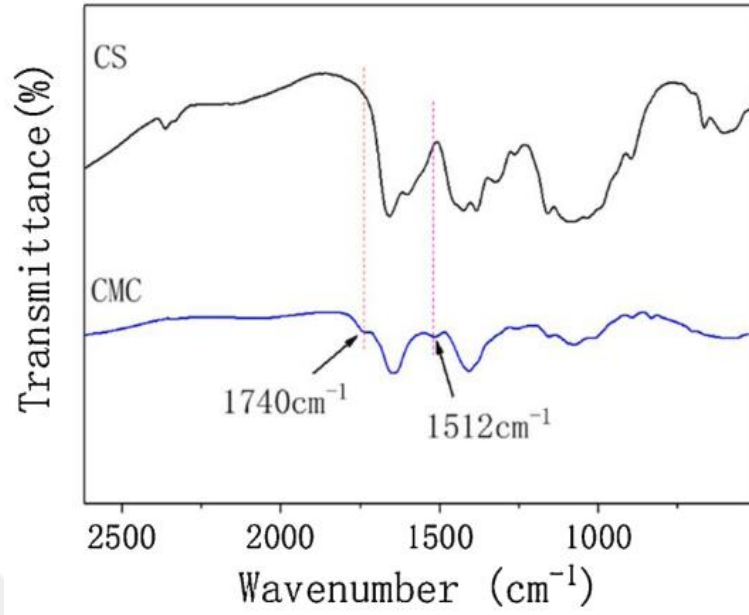


Şekil 3.18. N,O-karboksimetil kitosan sentezi [88]



Şekil 3.19. Kitosan (CS) ve monokloroasetik asit (NOCC) kitosan'ın FT-IR spektrumları [88]

Ding ve arkadaşları karboksimetilkitosan'ı düşük sıcaklıkta tek adımda başarıyla sentezlemiş, *monascus* ile karıştırıp yenilebilir mürekkepler hazırlamıştır. Mürekkeplerin fleksografik ve serigrafi özellikleri incelenmiş, kaplanmış kağıt üzerinde iyi baskı kalitesi (örn. PH, çizilme direnci, optik yoğunluk, temas açısı ve kromatik değer) göstermiştir. Ayrıca *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı mükemmel antibakteriyel aktiviteye sahip mürekkepler farklı yiyeceklerde dahil olmak üzere farklı yüzeylerde de mükemmel baskı etkisi göstermiştir. Şekil 3.20.'de Asit pH'da kitosan ve karboksimetil kitosan (CMC) FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.20. Asit pH'da kitosan ve karboksimetil kitosan (CMC) FT-IR spektrumları [89]

Kalaithong ve arkadaşları hidrojel yara örtüsü sentezlemek için karboksimetil kitosan (CMCS) sentezlemiş ve sodyum 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonat ve farklı maddelerden oluşan hidrojelieri hazırlamışlardır. 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asitten veya sodyum tuzundan sentezlenen hidrojel, sağlıklı cilde yapıştığı ancak yara yüzeyine yapışmadığı ve zarar vermeden kolayca değiştirilebildiği için yara pansuman malzemesi olarak çekici uygulamalara sahiptir [90].

Medeiros ve arkadaşları sistein ve 11-merkaptoundekanoik asit içeren iki tiyolasyonlu karboksimetil kitosan temelli yeni bir 3D yapı iskelesi üretmiştir. Tiyol gruplarının CMCS'a dahil edilmesi, doku rejenerasyonunda, hücrelerde yer alan mekanizmanın anlaşılmasında, hücre dışı matris ve doku rekonstrüksiyonu altında büyüme faktörleri etkileşimlerinde ve hatta kanserli cildin ve ilk iltihaplanma tepkisinin biyo-görüntülemesinde ilerlemeler sağlayabilen floresansı geliştirdi [91].

Cheng ve arkadaşları deniz kollajen peptit aşılı karboksimetil kitosan, 1-etil-(dimetilaminopropil) karbodiimid aracılı birleştirme reaksiyonu ile sentezledi. In vivo ve in vitro hemostatik deney, deniz kollajen peptit aşılı karboksimetil kitosan

süngerlerinin, hemostatik bir malzeme için uygulanma potansiyeline sahip olduğunu gösterdi [92].

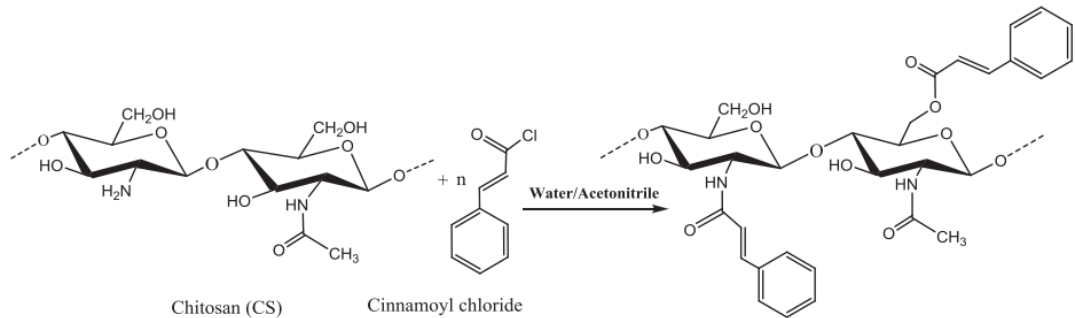
3.3. Kitosanın Aşı Kopolimerizasyon Reaksiyonları

Çeşitli teknikler arasında, aşı kopolimerizasyonu, polisakkaritin, özellikle de doğal polimerin doğal özelliklerini değiştirmek için faydalı bir tekniktir ve polisakkaritin sentetik polimerlerle uyumluluğunu arttırmanın yaygın ve önemli bir yoludur [93]. Yapay polimerlerin doğal polisakkaritler üzerine aşılması, kontrolsüz hidrasyon, mikrobiyal kontaminasyon ve viskozitede yaşa bağlı değişiklikler gibi işlenmemiş polisakkaritlerin bazı dezavantajlarının üstesinden gelinmesine yardımcı olur [94].

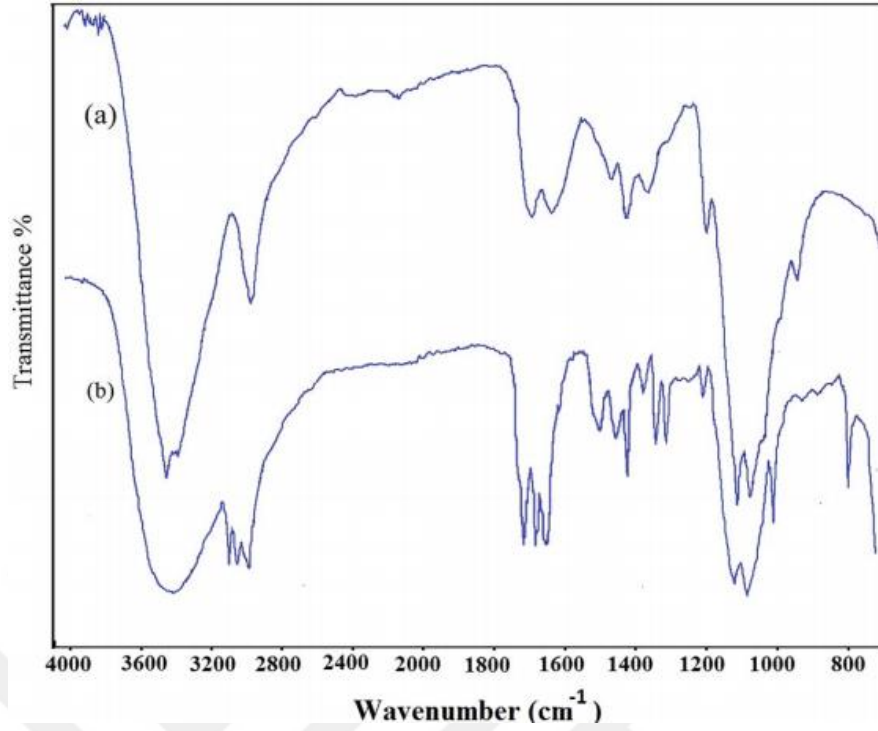
Kitosan, yüksek moleküler ağırlığı sebebiyle genellikle aşılama omurga zinciri görevi görür, ancak bazı durumlarda daha düşük moleküler ağırlıklara sahip kitosan veya kitooligosakkaritler greft görevi görür [95].

Aşı kopolimerlerinin sentezi şu yöntemlerle sağlanabilir: Kimyasal serbest radikal başlatıcılar (geleneksel yöntem), UV radyasyon tabanlı yöntemler, yüksek enerjili radyasyon (gama ışınları veya elektron ışını) ve mikrodalga tabanlı yöntemler [96].

Monier ve arkadaşları çalışmalarında sinnamoil klorür kitosan sentezlemiştir (Şekil 3.21.) sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu Şekil 3.22.'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Sinnaoilklorid kitosan sentezi [97]



Şekil 3.22. Kitosan (a) ve sinnomoilklorid kitosan (b) FT-IR spektrumları [97]

Kumari ve arkadaşları kitosan ve kitini akrilamidin ile aşı kopolimerizasyonu yoluyla başarıyla modifiye etmiştir. Aşı kopolimerinin, bozulmamış polimere kıyasla iyi şişme özellikleri gösterdiğini ve termal stabilitesini ve yeniden kullanılabilirliğini artırma sebebiyle kütinazın hareketsizleştirilmesi için bir matris olarak akrilamid kopolimerinin çok iyi kapsamını göstermiştir (64 kez tekrarlanan kullanım) [98].

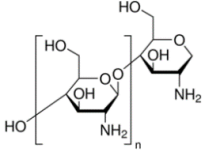
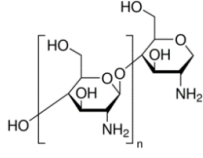
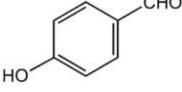
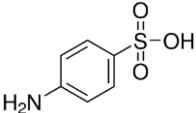
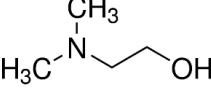
Hassan M.M. bir kuaterner kitosan türevi sentezlemiştir. Poli (akrililoksi) etiltrimetilamonyum klorür aşılantı kitosan filmi, modifiye edilmemiş kitosan ile karşılaştırıldığında çok düşük şişme oranı, gerilme mukavemeti, termal stabilite ve gelişmiş antimikrobiyal özellikler göstermiştir [99].

BÖLÜM 4. METARYEL VE YÖNTEM

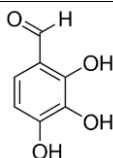
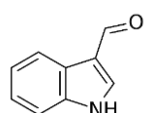
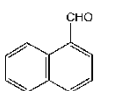
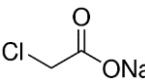
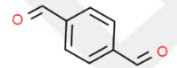
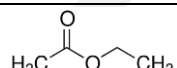
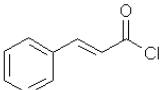
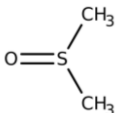
4.1. Kullanılan Kimyasallar

Kitosan Sigma Aldrich'ten satın alındı. Modifikasyon için kullanılan 4-hidroksi benzaldehit, indolaldehit, sinamoil klorür ve sodyum kloroasetat Sigma Aldrich'ten, 2,3,4 trihidroksibenzaldehit Fluka'dan, 1-naftaldehit ve terafitalaldehit Alfa Easer'dan satın alınmıştır. Sülfanilik asit, DMAE, sodyumhidroksit Sigma Aldrich'ten; etilen glikol, asetonitril, etilasetat, THF, DMSO, metanol ve aseton merck'ten satın alınmıştır. Tablo 4.1.'de molekül ağırlıkları ile birlikte verilmişlerdir.

Tablo 4.1 Kullanılan kimyasallar

MOLEKÜL YAPISI	MOLEKÜL ADI	KİMYASAL FORMULÜ	MOLEKÜLER AĞIRLIĞI (M_A : g/mol)
	Kitosan		-
	4-Hidroksi benzaldehit (%98)	$C_7H_6O_2$	122,12
$HOCH_2CH_2OH$	Etilen glikol	$HOCH_2CH_2OH$	62,07
	Sülfanilik asit	$(H_2N)C_6H_4SO_3H$	173,19
	DMAE (Dimetilaminoetanol)	$(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$	89,14

Tablo 4.1. (Devamı)

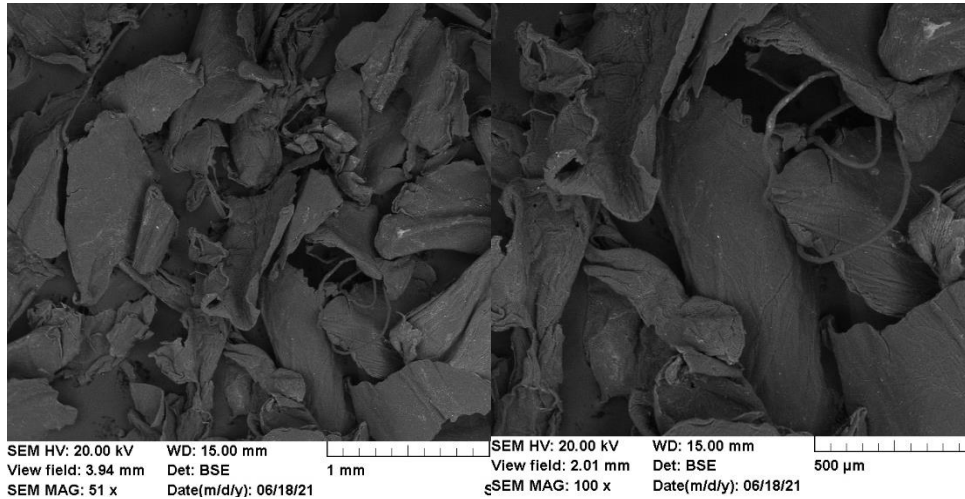
	2,3,4 Trihidroksibenzaldehit	$C_7H_6O_4$	154,12
	İndol-3-karboksaldehit	C_9H_7NO	145,16
	1-Naftaldehit (%97)	$C_{11}H_8O$	156,18
	2-Kloro sodyum asetat	$ClCH_2COONa$	116,48
CH_3CN	Asetonitril	CH_3CN	41,05
$NaOH$	Sodyumhidroksit	$NaOH$	40,00
	Terafitalaldehit (%98)	$C_8H_6O_2$	134,14
	Etilasetat	$CH_3COOC_2H_5$	88,11
	THF (Tetrahydrofuran)	C_4H_8O	72,11
	sinamoil klorür (%98)	$C_6H_5CH=CHCOCl$	166,61
	DMSO (Dimetil sülfoksit)	$(CH_3)_2SO$	78,13
$(CH_3)OH$	Metanol	$(CH_3)OH$	32,04
$CH_3CO CH_3$	Aseton	$CH_3CO CH_3$	58,08

4.2. Sentezlenen Numunelerin Karakterizasyonu

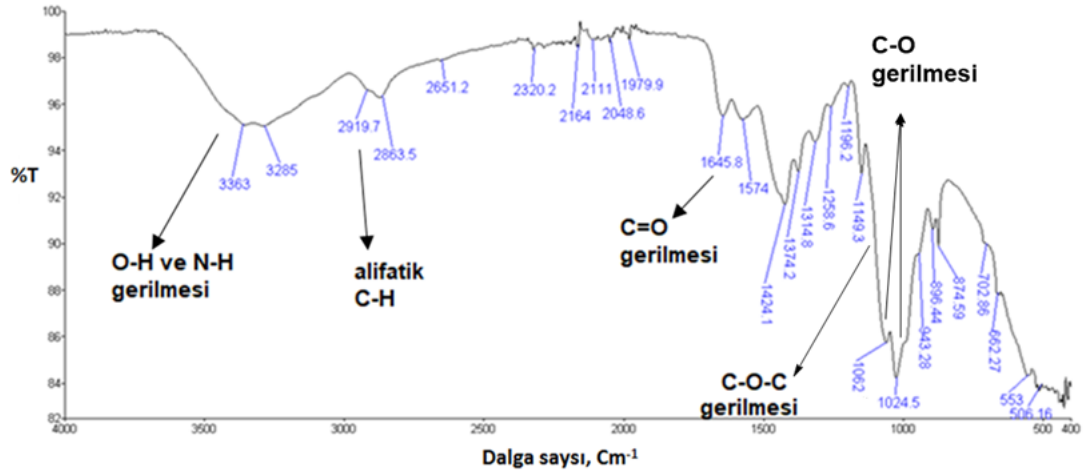
IKA RCT CLASSİC numunelerin karıştırılmasında, DHAUS PIONEER numunelerin hassas tartımında, FT-IR spectrometer PERKİN ELMER, UV-Vis spectrophotometer UV-2600 SHIMADZU, F-7000 fluorescence spectrophotometer HITACHI ve VEGA TESCAN sentezlenen maddelerin karakterizasyonunda kullanılmıştır.

4.3. Kitosanın Karakterizasyonu

Şekil 4.1.'de Tedarik edilen ve aşı kopolimerlerinin sentezinde kullanılan başlangıç polimeri kitosan'ın 1 mm ve 500 μm ölçeğinde alınan SEM görüntüsü ve Şekil 4.2.'de kitosan'ın kızılötesi spektrumunu gösterilmiştir. Spekturumun 3285-3363 cm^{-1} bölgesindeki güçlü bant, molekül içi hidrojen bağlarının yanı sıra N-H ve O-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 2919 cm^{-1} ve 2863 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bantları alifatik CH_2 gruplarına ait sırasıyla C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. Kitosan yapısında deasetillenmeden kalan N-asetil gruplarının varlığı, sırasıyla yaklaşık 1645 cm^{-1} (amid C=O gerilmesi) ve 1314 cm^{-1} 'deki (amid C-N gerilmesi) bantları ile doğrulanmaktadır. Yaklaşık 1574 cm^{-1} 'deki titreşim bandı, birincil amine ait N-H bükülmesine karşılık gelmektedir. Yapıda yer alan CH-OH bükülme titreşimi ve CH_2 -OH simetrik deformasyon titreşimleri sırasıyla 1424 cm^{-1} ve 1374 cm^{-1} civarındaki bantların varlığı ile doğrulanmıştır. Yaklaşık 1149 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı, C-O-C köprüsünün asimetrik gerilme titreşimidir. Spektrumda görülen 1062 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} 'deki bantlar C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

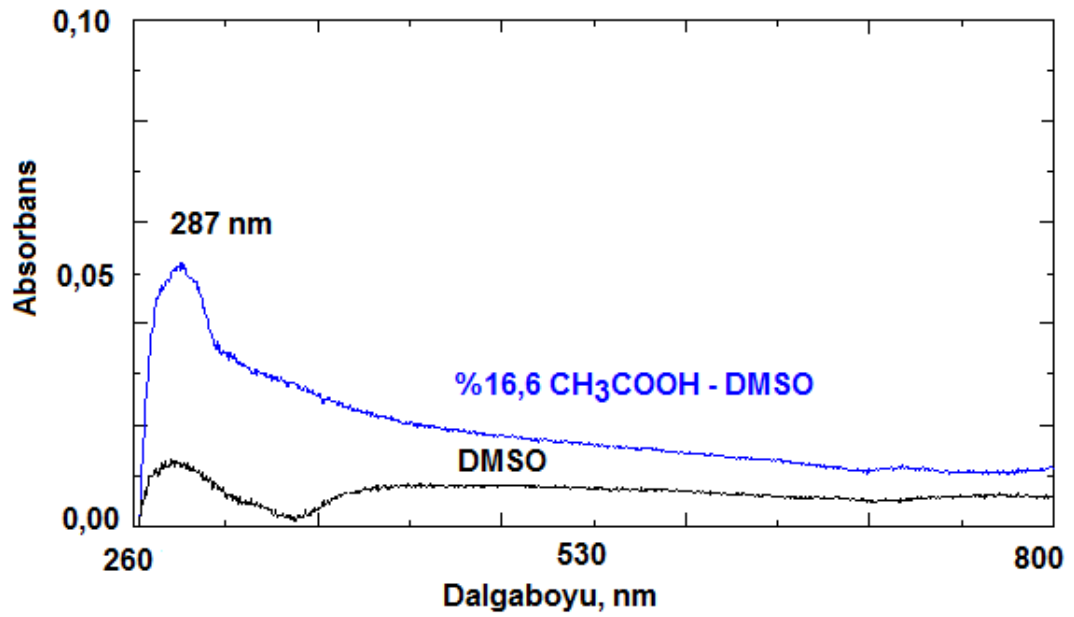


Şekil 4.1. Kitosan'ın 1 mm ve 500 μm ölçekli SEM görüntüleri

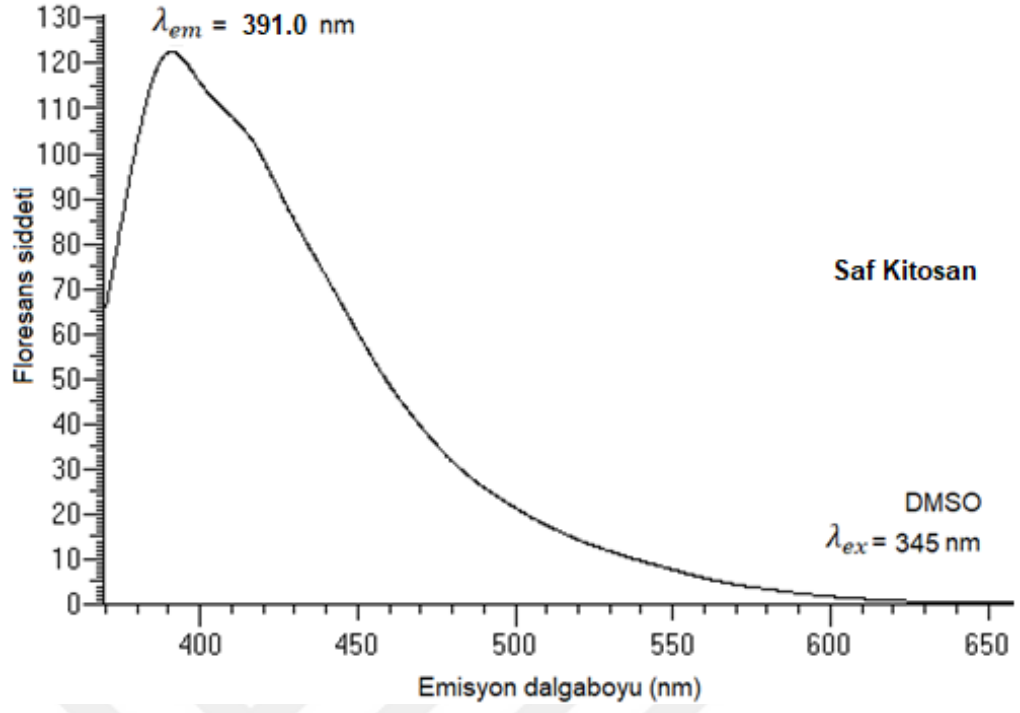


Şekil 4.2. Kopolimer sentezlerinde kullanılan başlangıç maddesi kitosan'ın FT-IR spektrumu

Şekil 4.3.'te DMSO'da ve %16,6 CH₃COOH-DMSO'da çözünen kitosan'ın UV görünür bölge spektrumu, Şekil 4.4.'te DMSO'da çözünen kitosan'ın 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.3. DMSO'da ve %16,6 CH₃COOH-DMSO'da çözünen kitosan'ın UV görünür bölge spektrumu

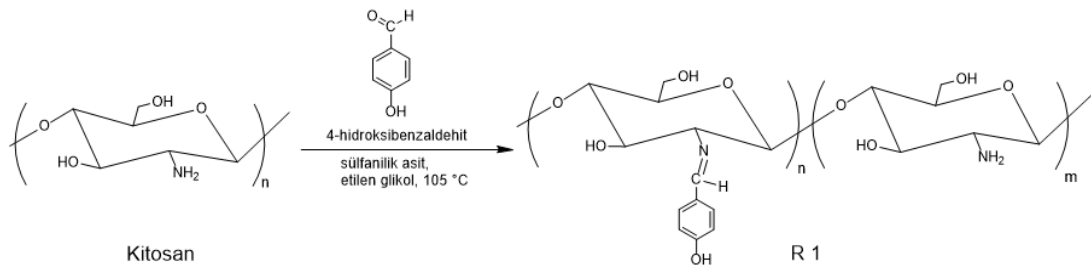


Şekil 4.4. DMSO'da çözünen kitosan'ın 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

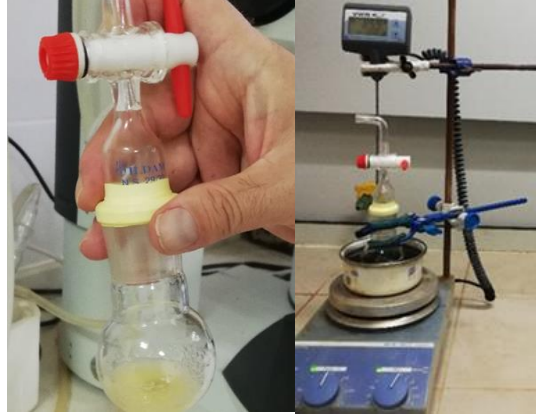
BÖLÜM 5. KİTOSANIN SCHİFF BAZ REAKSİYONLARI

5.1. Asit Katalizörlüğünde 4-Hidroksibenzaldehit-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R1) Sentezi

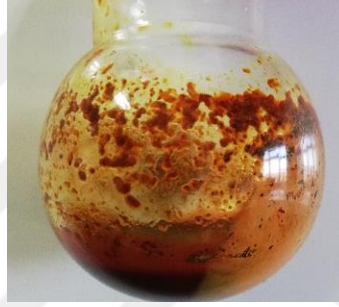
Asit katalizörlüğünde 4-hidroksibenzaldehit-kitosan-schiff bazı-ko-kitosan aşısı kopolimeri (R1) sentez reaksiyonu için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,51 g 4-hidroksibenzaldehit üzerine 5 mL etilenglikol (çözücü) ve 0,33 g sülfanilik asit katalizörü eklenerek 105 °C’de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda (7 devirde) karıştırılmıştır. Çözeltide oda sıcaklığında kısa sürede sarı renge dönüşüm (Şekil 5.2.) ve 24 saat sonunda çözeltide sarı-kahve renk gözlenmiştir (Şekil 5.3.). Çözelti saf su ile birkaç kez yıkanıp, yıkama sonucunda hardal sarısı kolloial katı çözelti oluşmuştur. Santrifüj işlemi ile ayrılan katı numune 105 °C’de etüvde kurutulmuştur. Sentezlenen 4-hidroksibenzaldehit-kitosan-schiff bazı-ko-kitosan aşısı kopolimeri (R1) terazide tartılarak kütlesi 0.3423 g olarak bulunmuştur (Şekil 5.4.). R1 aşısı kopolimeri sentez reaksiyonu Şekil 5.1.’de verilmiştir.



Şekil 5.1. R1 aşısı kopolimeri sentez reaksiyonu



Şekil 5.2. Oda sıcaklığında kısa sürede sarı renk gözlenen çözelti, 105 °C’de vakum ortamında yağ banyosuna yerleştirilen çözelti

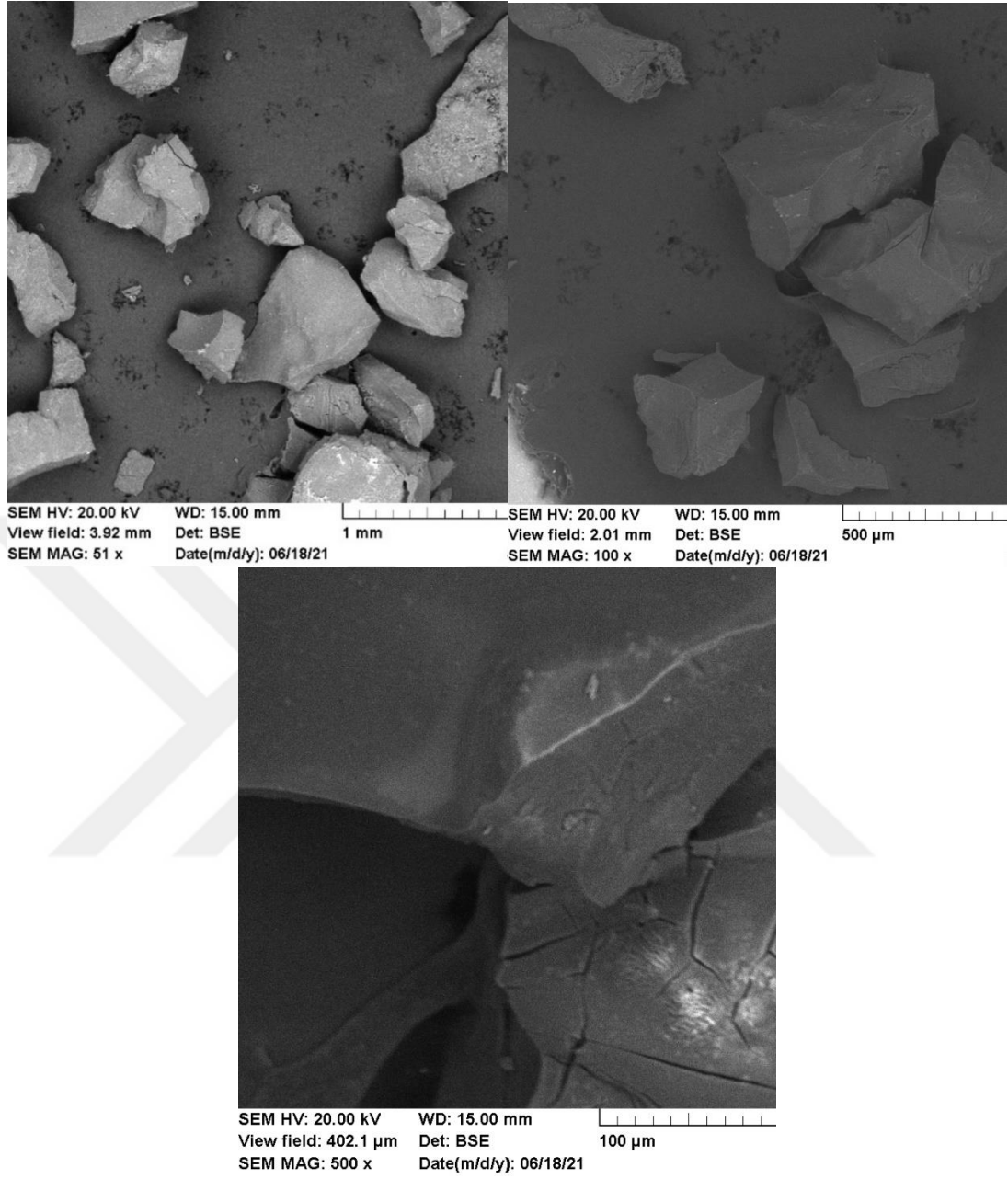


Şekil 5.3. 24 saat reaksiyon sonunda gözlenen sarı-kahve renkli ürün (R1)



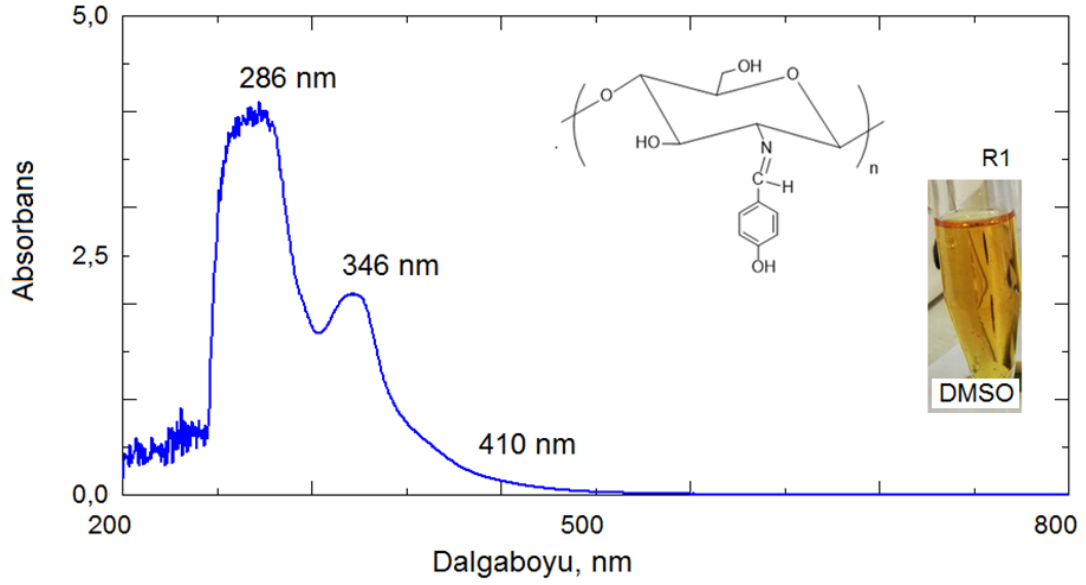
Şekil 5.4. Etüv’de kurutulan R1 aşı kopolimeri

R1 polimerinin 1 mm, 500 μm ve 100 μm ölçeğinde alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.5.’te verilmiştir.



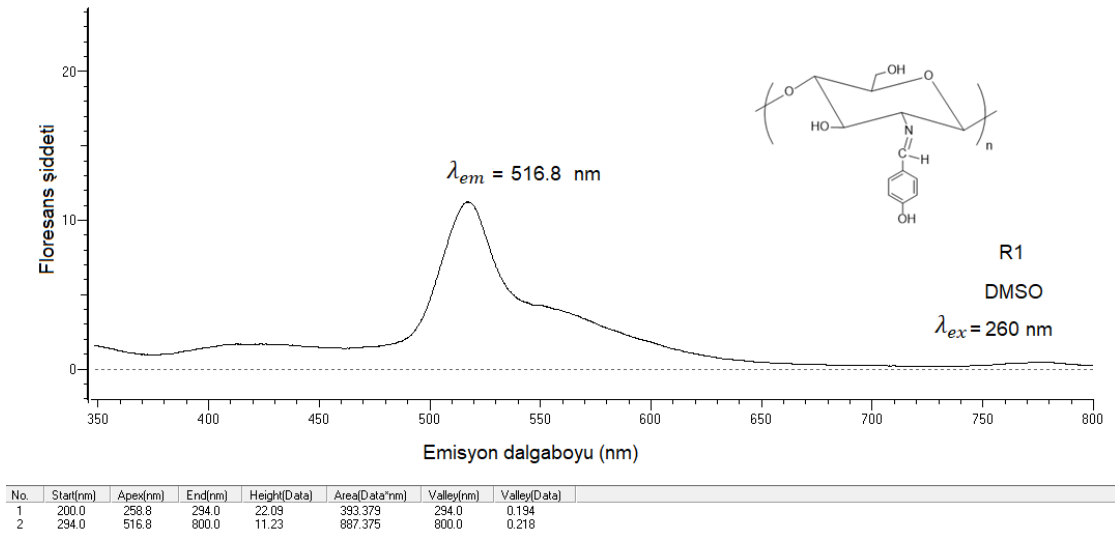
Şekil 5.5. R1 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μ m ve 100 μ m ölçekli SEM görüntüleri

R1 aşı kopolimeri DMSO'da çözünmüş ve çözünen numunenin UV görünür bölge spektrumu alınmıştır (Şekil 5.6.).



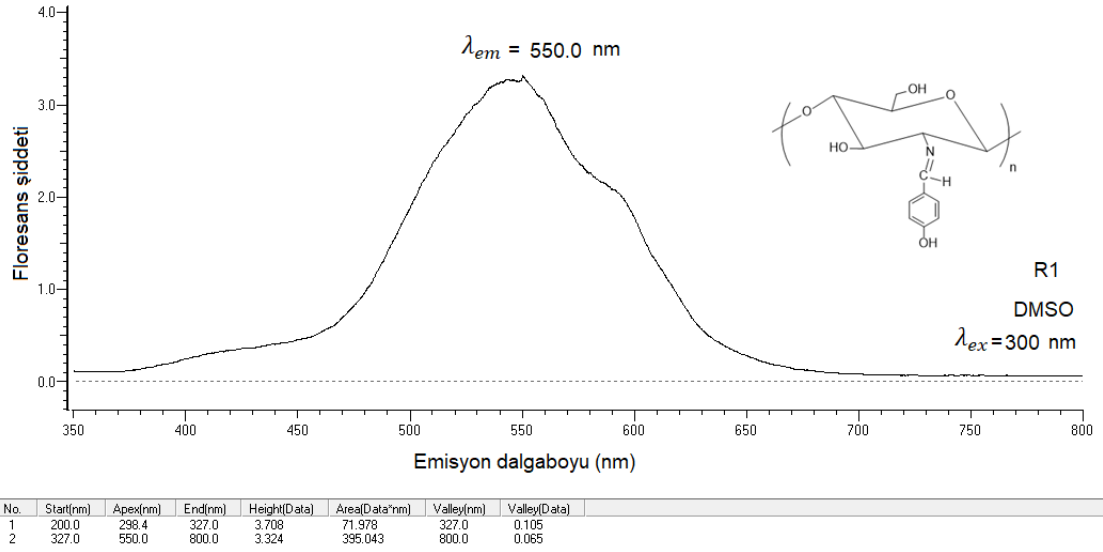
Şekil 5.6. DMSO'da çözünen R1 aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu

DMSO'da çözdürülen R1 aşı kopolimerinin 260 nm, 300 nm ve 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumları alınmıştır. Şekil 5.7.'de DMSO'da çözünmüş R1 aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu verilmiştir.



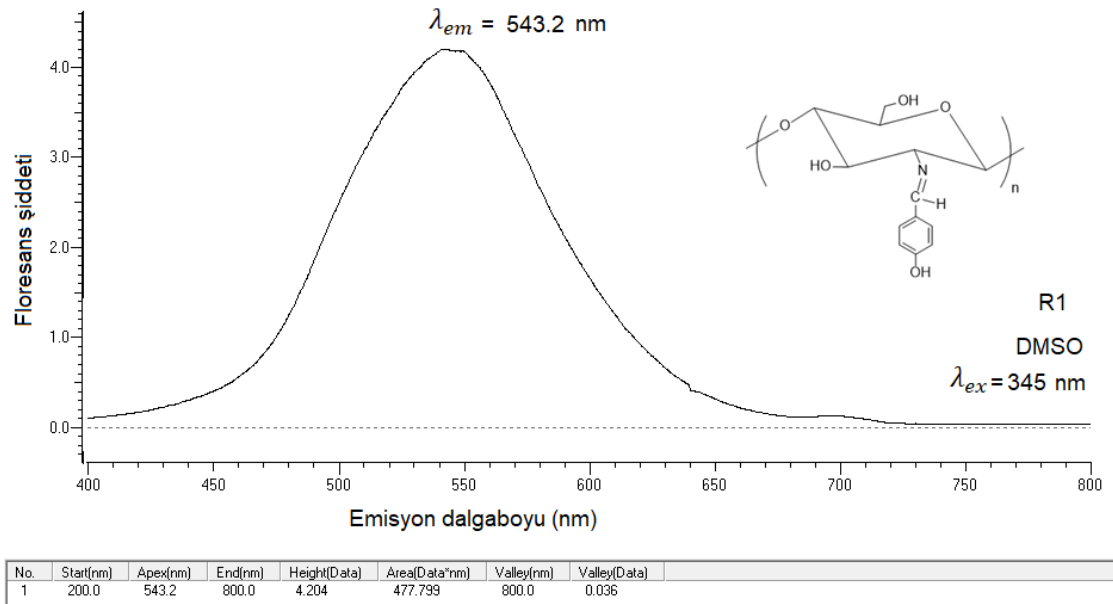
Şekil 5.7. DMSO'da çözünen R1 aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

Şekil 5.8.'de DMSO'da çözünen R1 aşı kopolimerinin 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu verilmiştir.



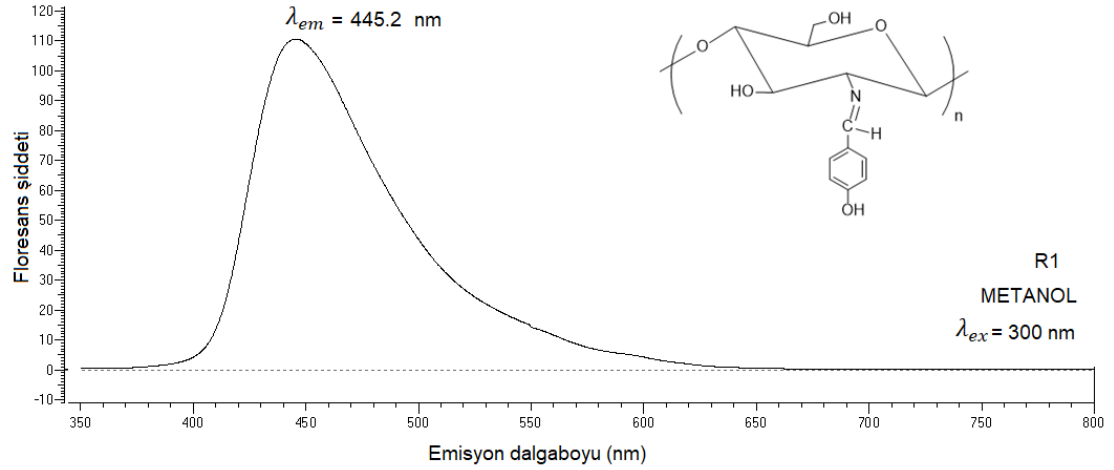
Şekil 5.8. DMSO'da çözünen R1 aşı kopolimerinin 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

Şekil 5.9.'da DMSO'da çözünen R1 aşı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu verilmiştir.



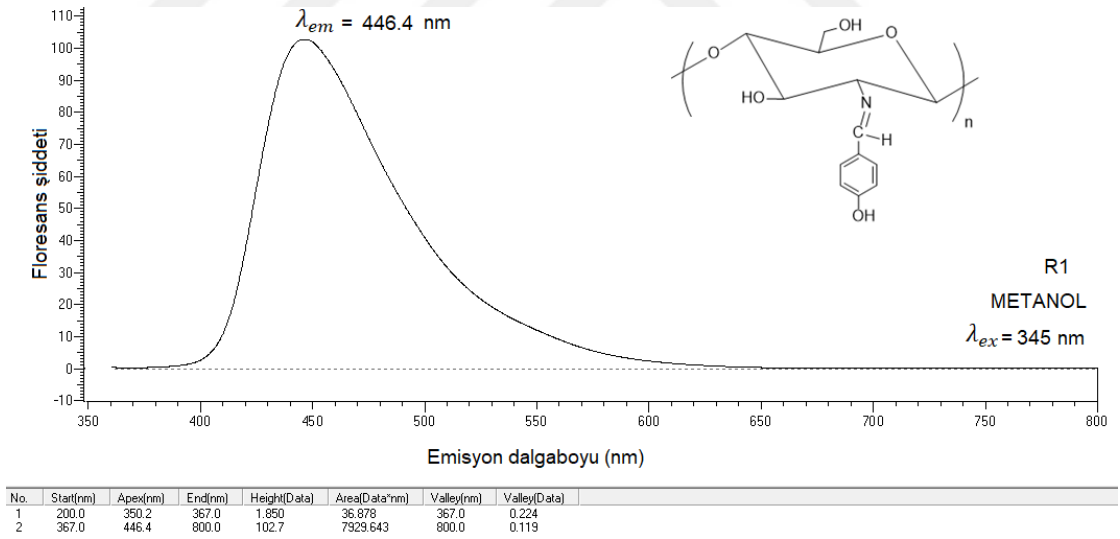
Şekil 5.9. DMSO'da çözünen R1 aşı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

R1 aşı kopolimeri metanoldede çözünmüştür. Metanolde çözünen R1 aşı kopolimerinin 300 nm, 345 nm ve 450 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumları alınmıştır. Şekil 5.10.'da metanol'de çözünen R1 numunesinin 300 nm'de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu verilmiştir.



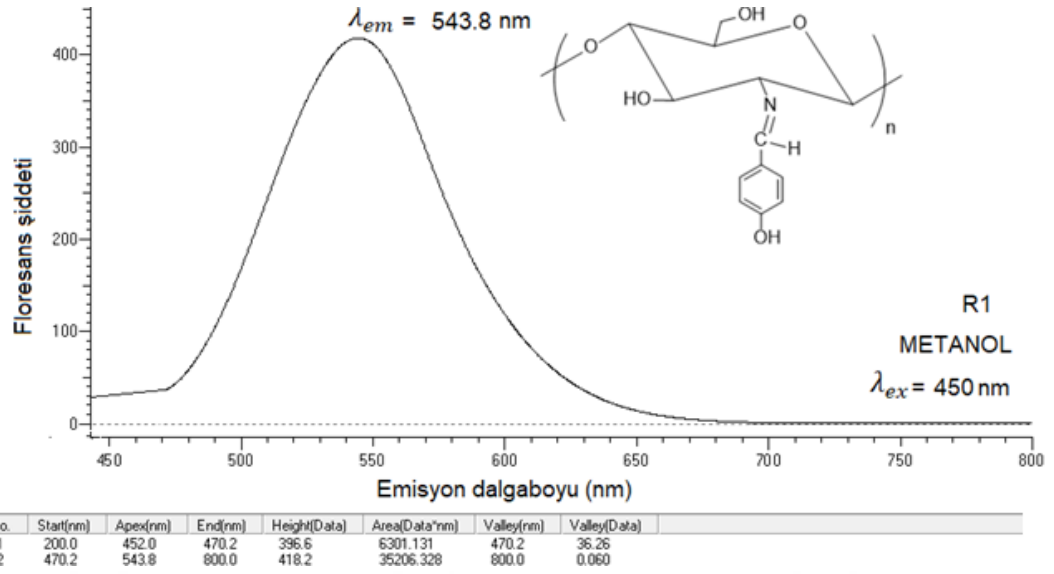
Şekil 5.10. Metanol’de çözünen R1 aşısı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu

Şekil 5.11.’de metanol’de çözünen R1 aşısı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu verilmiştir.

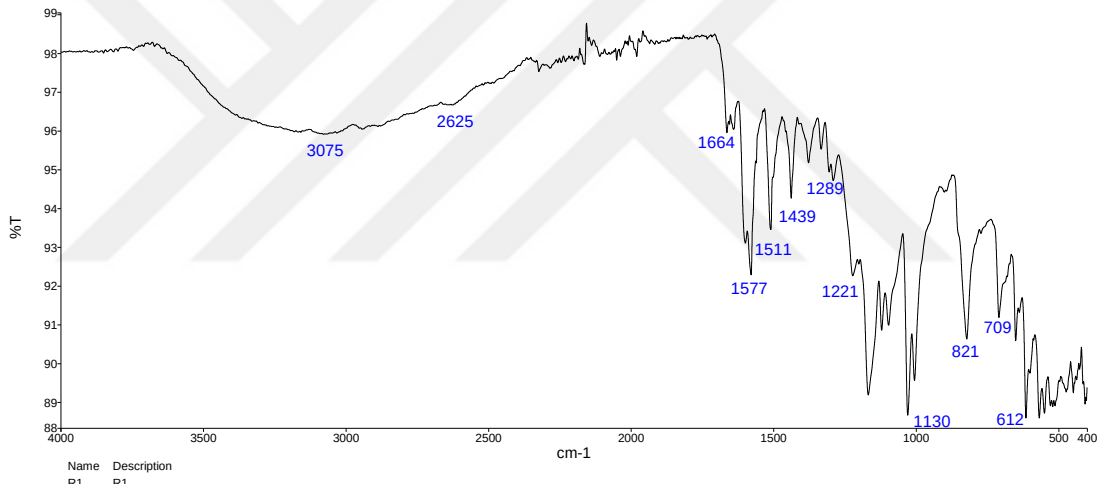


Şekil 5.11. Metanol’de çözünen R1 aşısı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu

Şekil 5.12.’de metanol’de çözünen R1 aşısı kopolimerinin 450 nm’de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu, Şekil 5.13.’te R1 aşısı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .



Şekil 5.12. Metanolde çözünen R1 aşı kopolimerinin 450 nm’de uyarılarak ölçülmüş floresans spektrumu

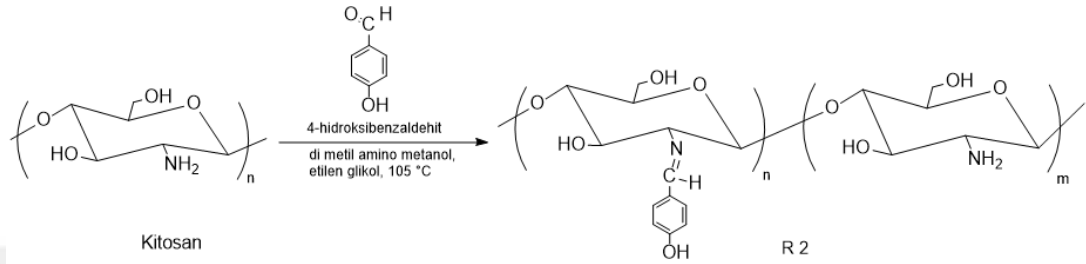


Şekil 5.13. R1 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

5.2 Baz Katalizörlüğünde 4-Hidroksibenzaldehit-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R2) Sentezi

Baz katalizörlüğünde 4-hidroksibenzaldehit-kitosan-Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (R2) sentez reaksiyonu için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,51 g 4-hidroksibenzaldehit üzerine 5 mL etilenglikol (çözücü) ve 2 ml dimetil amino etanol baz katalizörü eklenerek 105 °C’de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda (7 devirde) karıştırılmıştır. 24 saat sonunda çözeltide koyu kahve-sarı renk gözlenmiştir (Şekil 5.15.). Çözelti saf su ile yıkanarak yıkama sonucunda kolloial katı çözelti elde

edilmiştir. Santrifüj işlemi ile ayrılan katı numune 105 °C’de etüvde kurutulmuştur (Şekil 5.16.). Sentezlenen 4-hidroksibenzaldehit-kitosan-Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (R2) terazide tartılarak kütlesi 0.2631 g bulunmuştur. R2 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu Şekil 5.14.’te verilmiştir.



Şekil 5.14. R2 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu

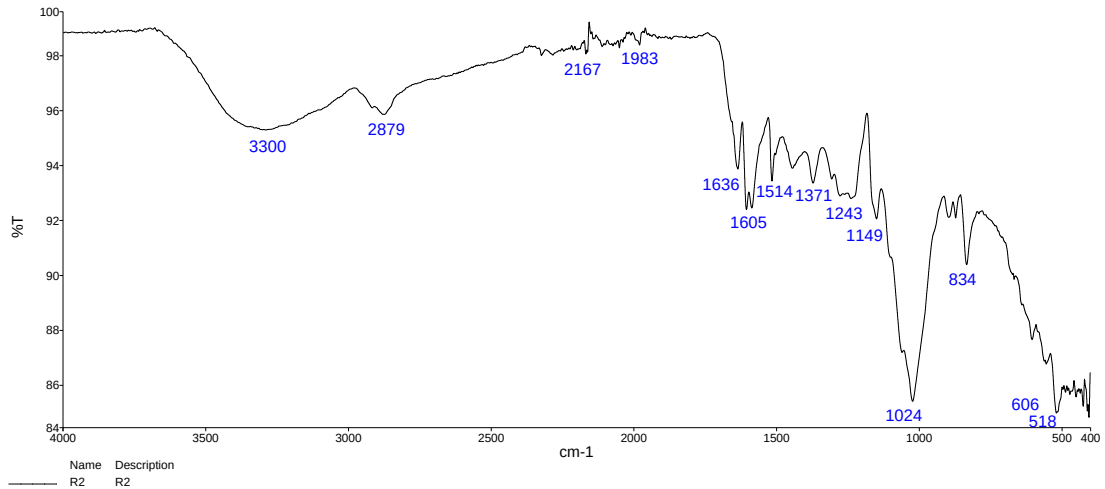


Şekil 5.15. 24 saat 105 °C de vakum ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gözlenen koyu kahve-sarı renkli ürün (R2)



Şekil 5.16. Etüv’de kurutulan R2 aşı kopolimeri

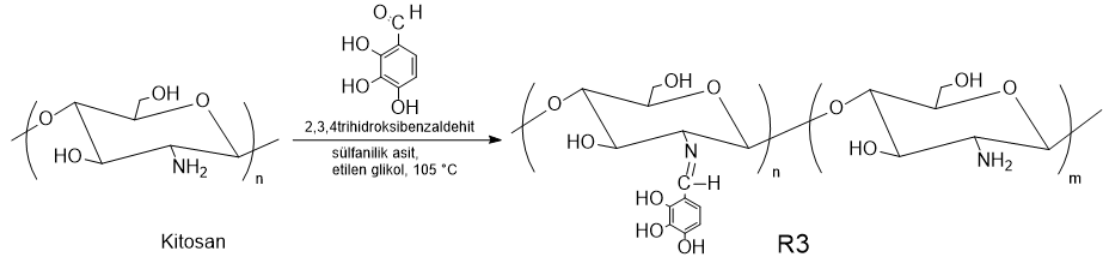
Şekil 5.17.’de R2 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .



Şekil 5.17. R2 aşısı kopolimerinin FT-IR spektrumu

5.3 2,3,4-Trihidroksibenzaldehit-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşısı Kopolimeri (R3) Sentezi

2,3,4-Trihidroksibenzaldehit-kitosan-schiff bazı-ko-kitosan aşısı kopolimeri (R3) sentez reaksiyonu için 0,20 g Kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,62 g 2,3,4 trihidroksibenzaldehit üzerine 5 mL etilen glikol (çözücü) ve 0,33 g sülfanilik asit katalizörü eklenmiştir. Kısa sürede reaksiyonda hardal sarı renk gözlenmiştir. Çözelti 105 °C’de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve kahve rengi-sarı renge dönmüştür (Şekil 5.19.). 24 Saat sonunda saf su ile yıkanıp sıvı kısım dekantasyonla ayrılmıştır. Elde edilen reaksiyon ürünü katı çökelti santrifüjlenmiş, santrifüjde dibe çöken kısım (R3A) ve kolloidal kısım (R3B) ayrılmıştır. 105 °C’de etüvde kurutulan ürünler Şekil 5.20. ve Şekil 5.21.’de verilmiştir. Kuruyan dibe çöken (R3A) katı ürün terazide tartılarak kütlesi 0,4710 g bulunmuştur. Kuruyan kolloidal (R3B) katı ürün terazide tartılarak kütlesi 0,3875 g bulunmuştur. R3 aşısı kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 5.18.’de verilmiştir.



Şekil 5.18. R3 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu



Şekil 5.19. 24 saat 105 °C’de vakum ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gözlenen kahve rengi sarı renkli ürün (R3)

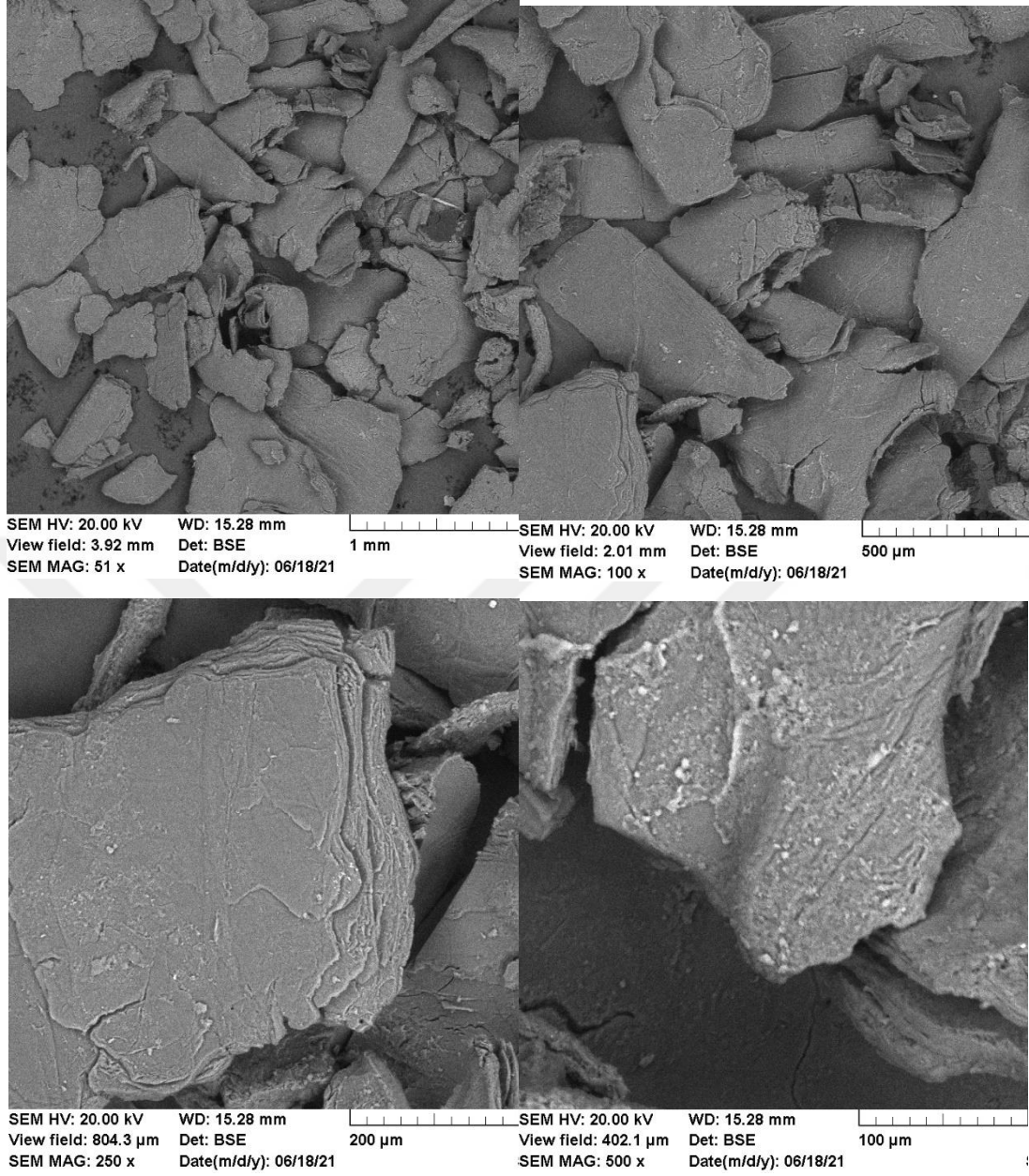


Şekil 5.20. 105 °C’de etüvde kurutulan ve santrifüj ile dibe çöken kısım (R3A)



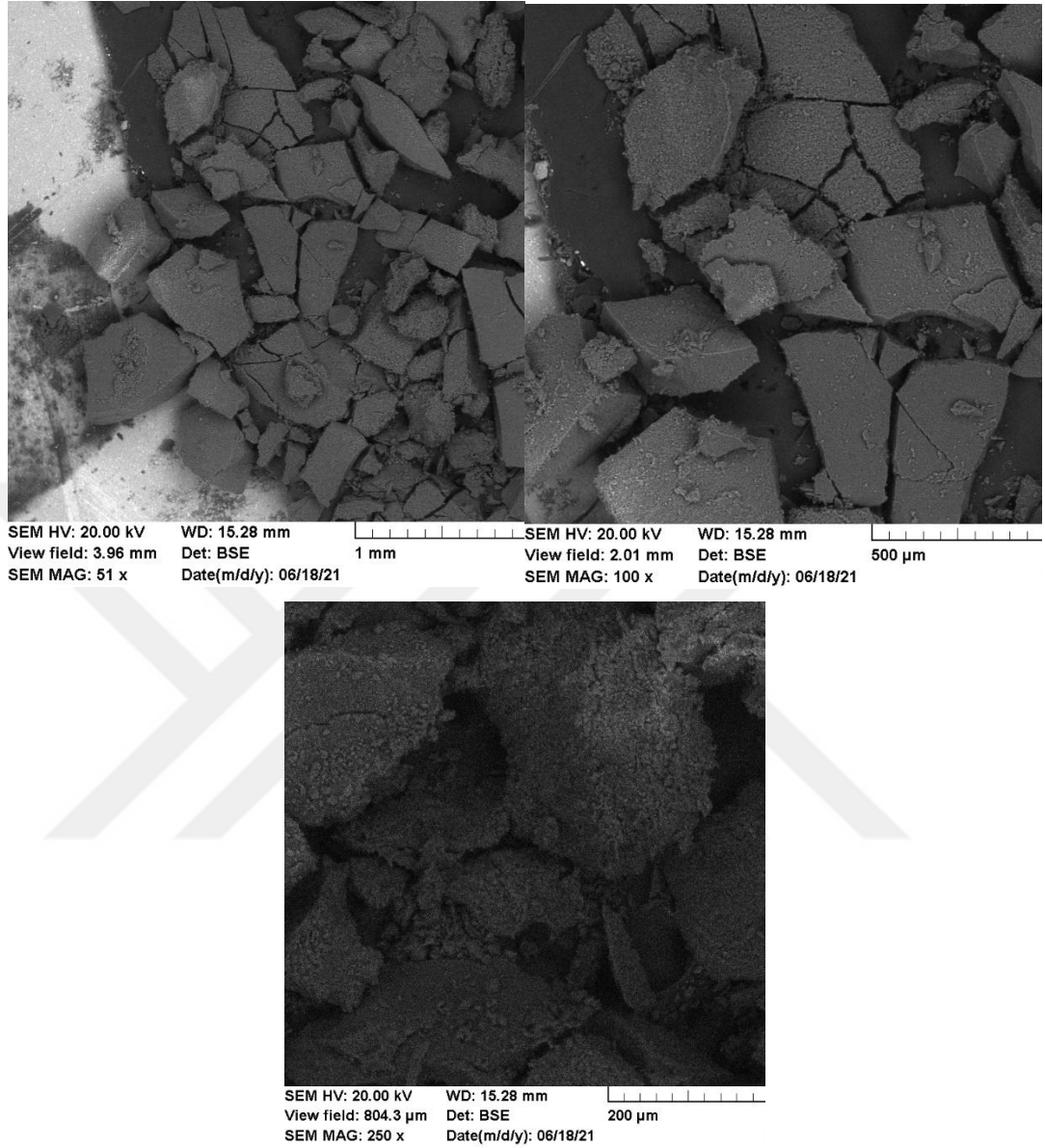
Şekil 5.21. 105 °C’de etüvde kurutulan ve santrifüj sonrası koloidal kısım (R3B)

R3A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ve 100 µm ölçekli taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.22.’de verilmiştir.



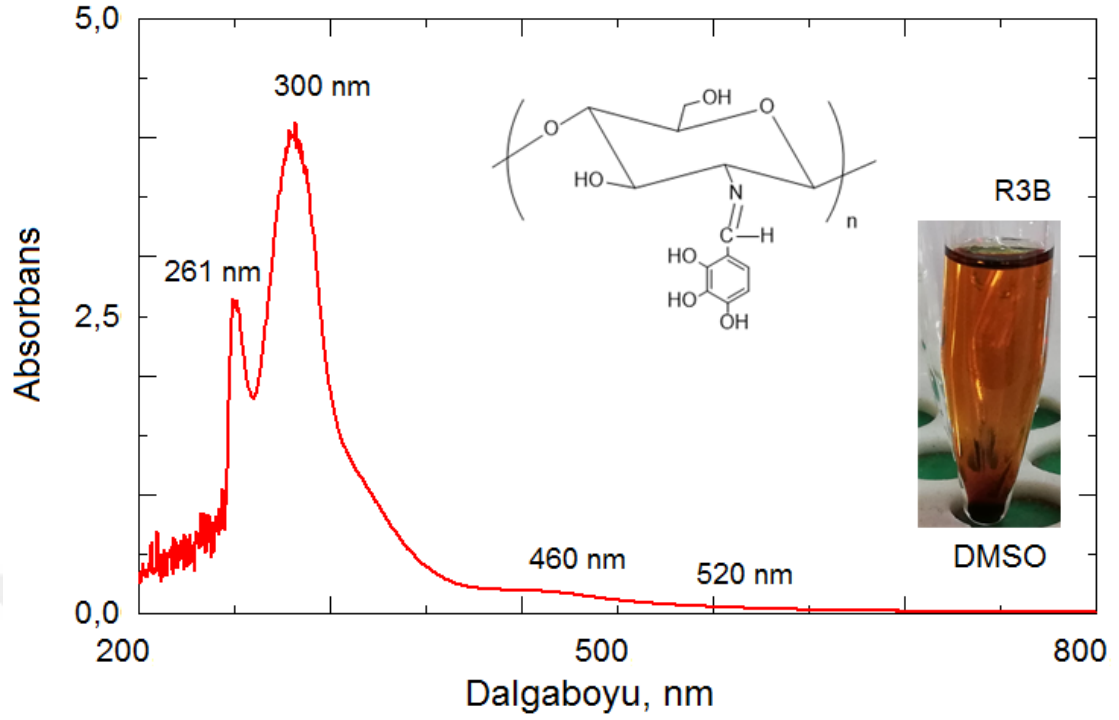
Şekil 5.22. R3A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μ m, 200 μ m ve 100 μ m ölçekli SEM görüntüleri

DMSO’da çözünen R3A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.23.’te R3A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.24.’te verilmiştir .

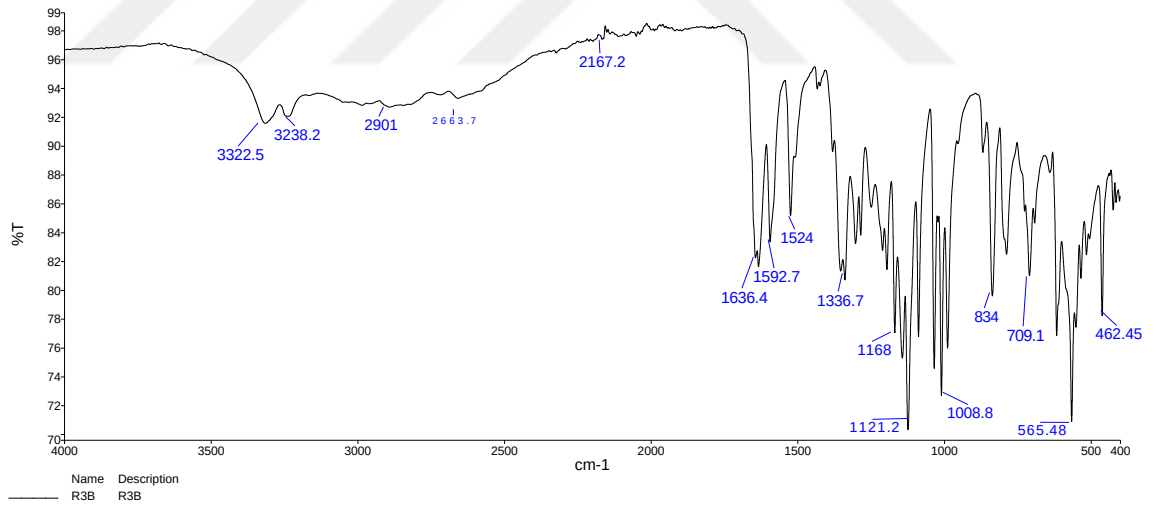


Şekil 5.25. R3B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μm, 200 μm ölçekli SEM görüntüleri

DMSO’da çözünen R3B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.26.’da, R3B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.27.’de verilmiştir.

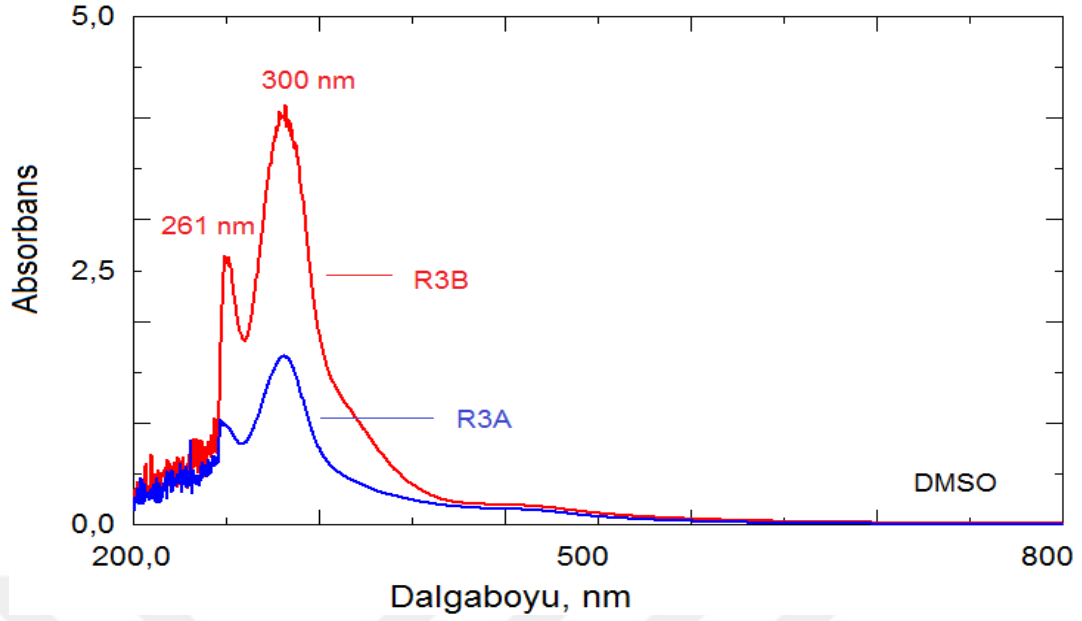


Şekil 5.26. DMSO'da çözünen R3B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu

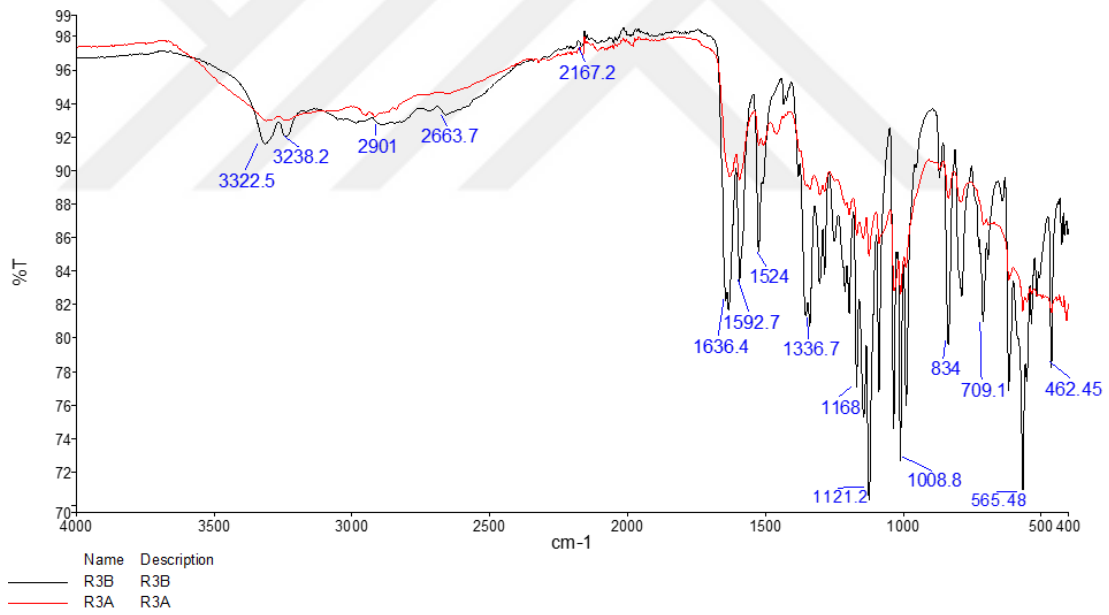


Şekil 5.27. R3B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

DMSO'da çözünen R3A ve R3B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları Şekil 5.28.'de, R3A ve R3B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları Şekil 5.29.'da verilmiştir.



Şekil 5.28. DMSO'da çözünen R3A ve R3B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları

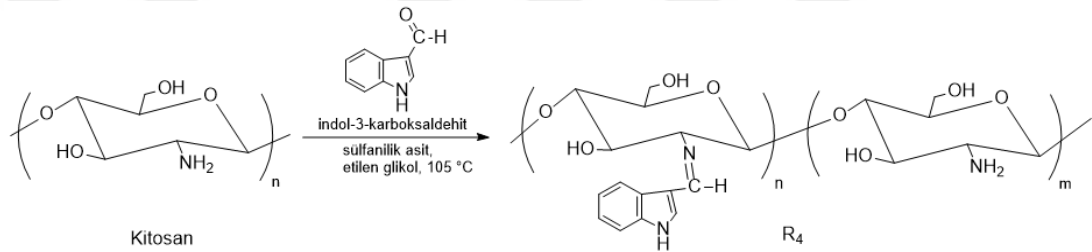


Şekil 5.29. R3A ve R3B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

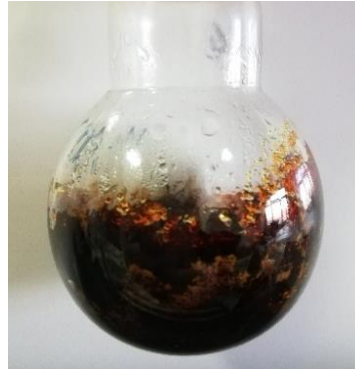
5.4 İndol-3-Karboksaldehit-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R4) Sentezi

İndol-3-karboksaldehit-kitosan-schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (R4) sentez reaksiyonu için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,58 g indol-3-karboksaldehit

üzerine 5 mL etilen glikol (çözücü) ve 0,33 g sülfanilik asit katalizörü eklenmiştir. Reaksiyon ortamında kısa sürede açık sarı renk gözlenmiştir. Reaksiyon sonunda renk mat sarı kahveye dönmüştür (Şekil 5.31.). Çözelti 105 °C’de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılıp 24 saat sonunda saf su ile yıkanmıştır. Sıvı kısım dekantasyonla ayrılarak elde edilen reaksiyon ürünü katı çökelti santrifüjlenmiştir. Santrifüjde dibe çöken kısım ve kolloidal kısım ayrılarak 105 °C’de etüv’de kurutulmuştur. Kurutulan aşı kopolimerleri Şekil 5.32. ve Şekil 5.33.’te verilmiştir. Kuruyan dibe çöken kısım (R4A) tartılarak kütlesi 0,7831 g bulunmuştur. Kuruyan kolloidal kısım (R4B) tartılarak kütlesi 0,1233 g bulunmuştur. R4 aşı kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 5.30.’da verilmiştir.



Şekil 5.30. R4 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu



Şekil 5.31. Reaksiyon sonunda gözlenen mat sarı-kahve renkli ürün (R4)

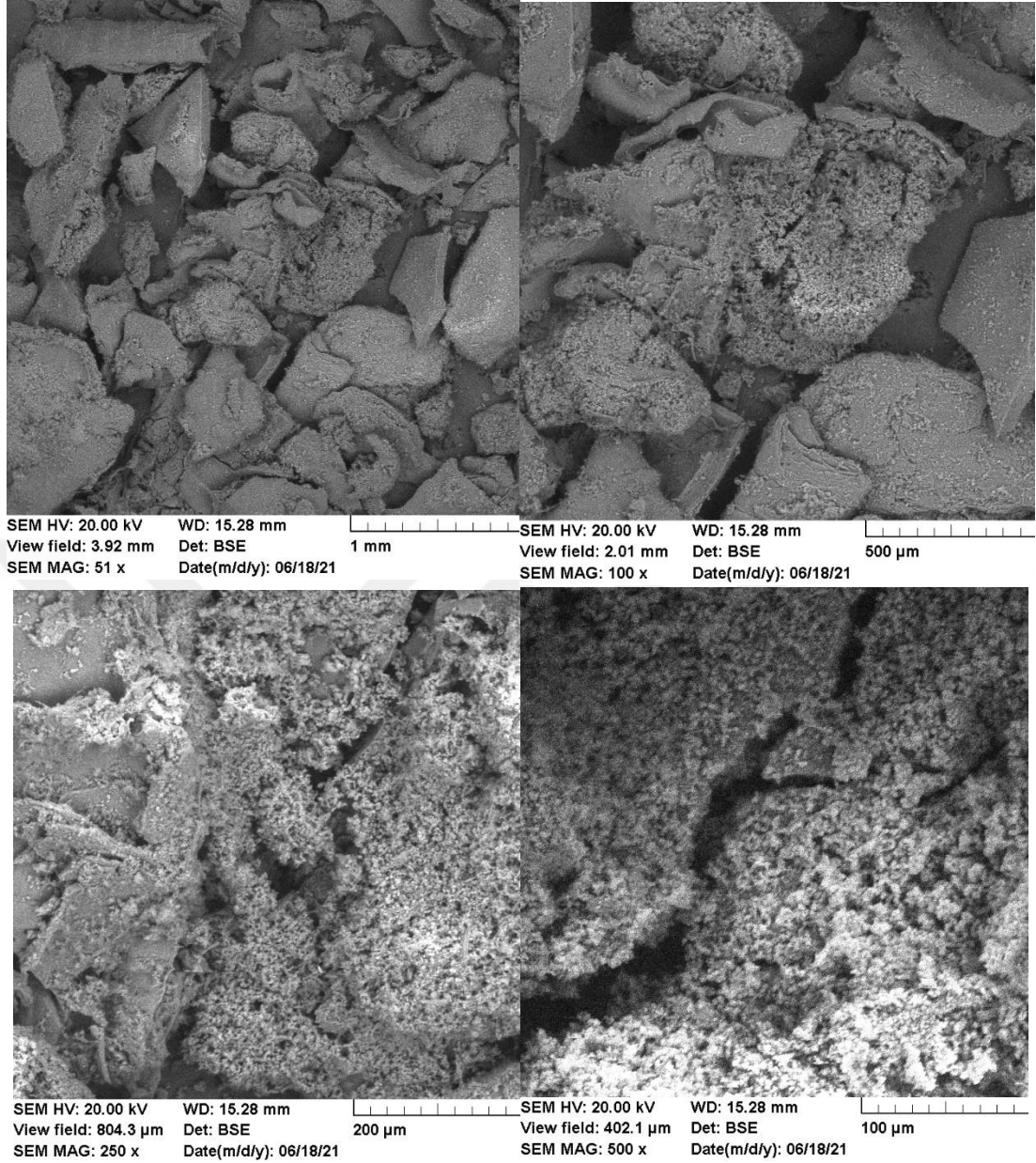


Şekil 5.32. 105 °C’de etüvde kurutulan santrifüj sonunda dibe çöken kısım (R4A)



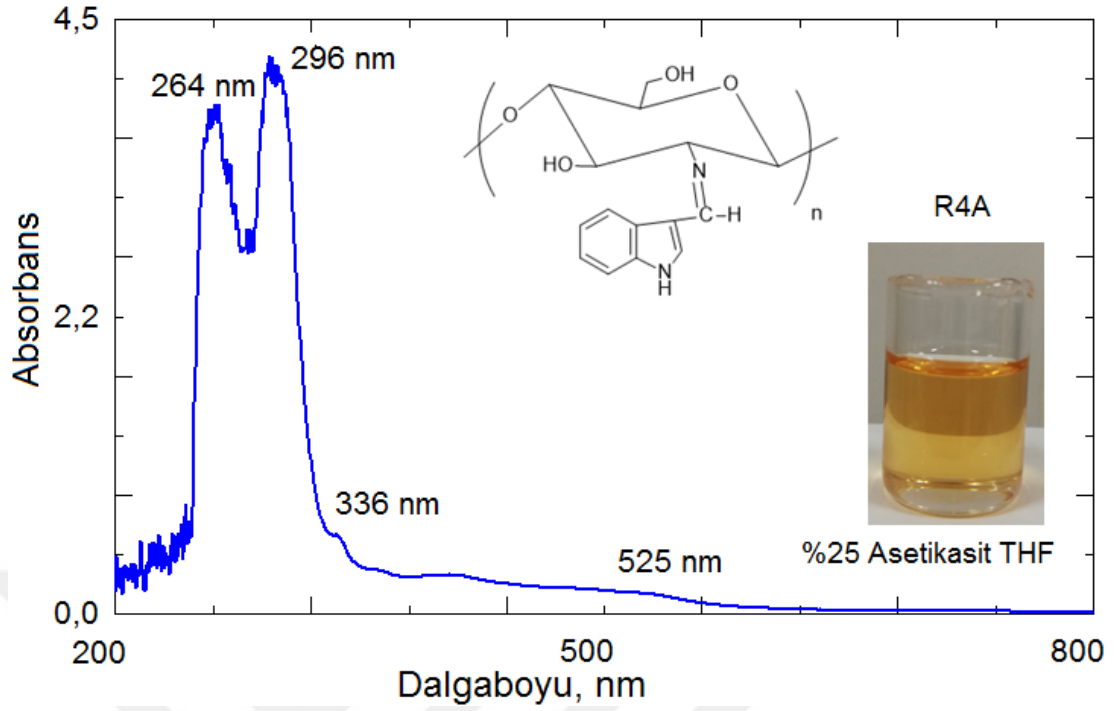
Şekil 5.33. 105 °C’de etüvde kurutulan santrifüj sonunda kolloidal kısım (R4B)

R4A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μm , 200 μm ve 100 μm ölçekli taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.34.’te verilmiştir.

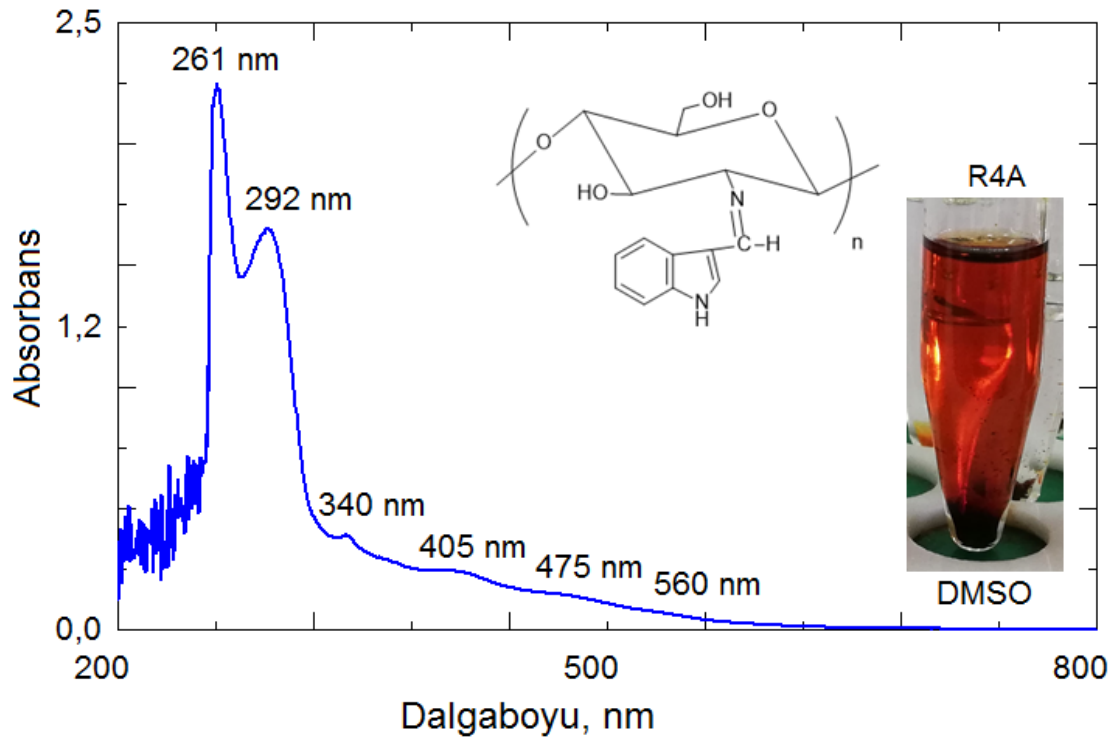


Şekil 5.34. R4A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ve 100 µm ölçekli SEM görüntüleri

%25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.35.’te, DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.36.’da verilmiştir.

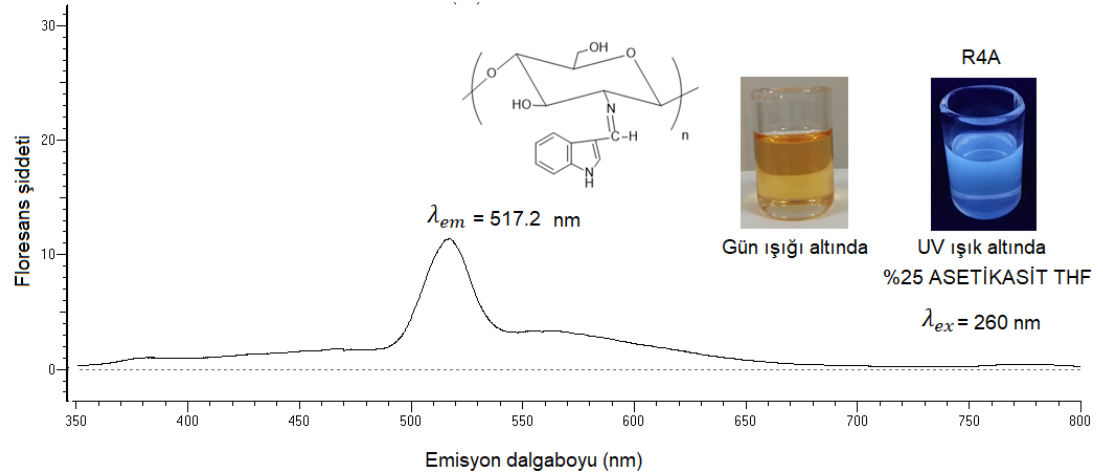


Şekil 5.35. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu

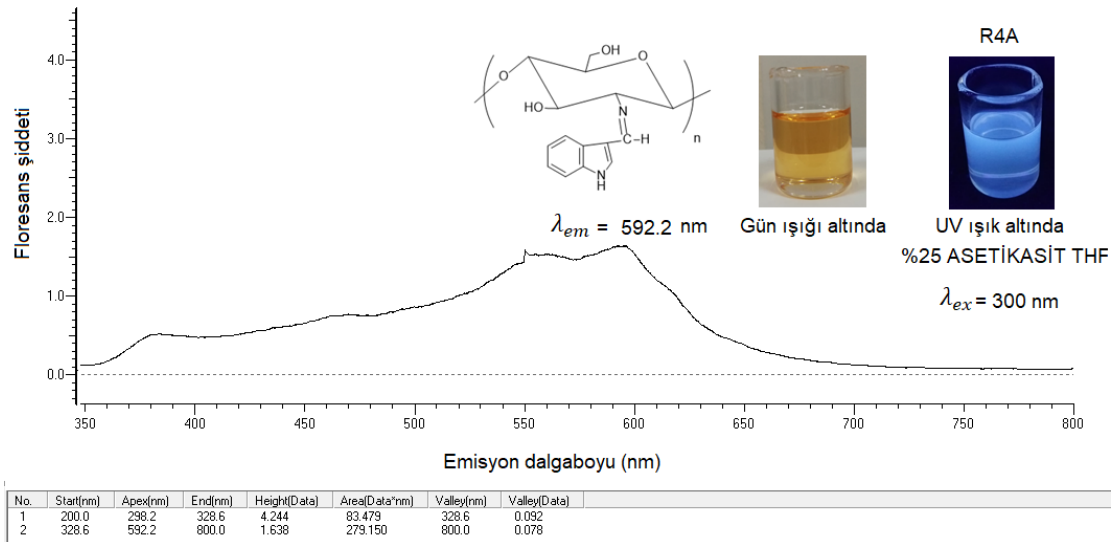


Şekil 5.36. DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu

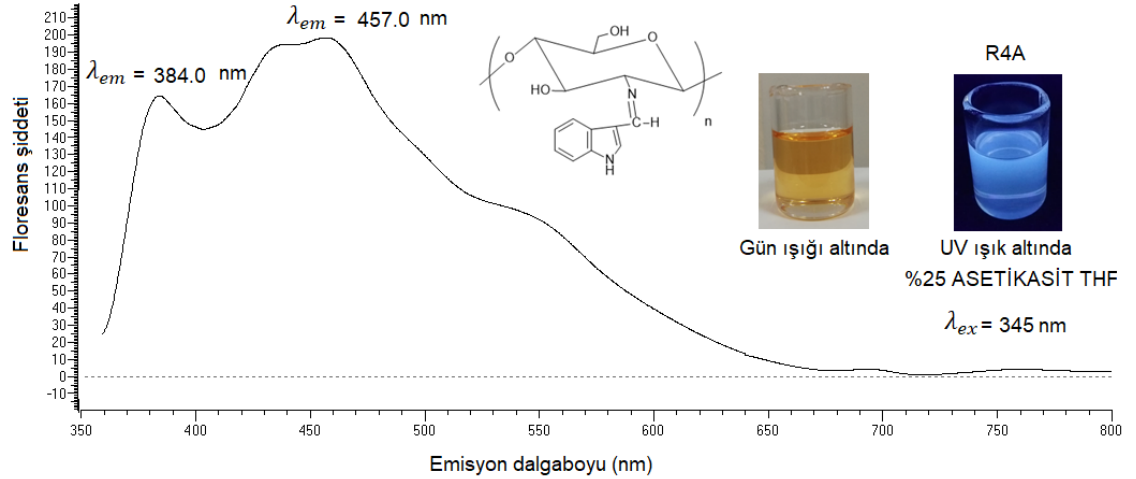
%25 asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.37’de, 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.38.’de, 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.39.’da verilmiştir.



Şekil 5.37. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

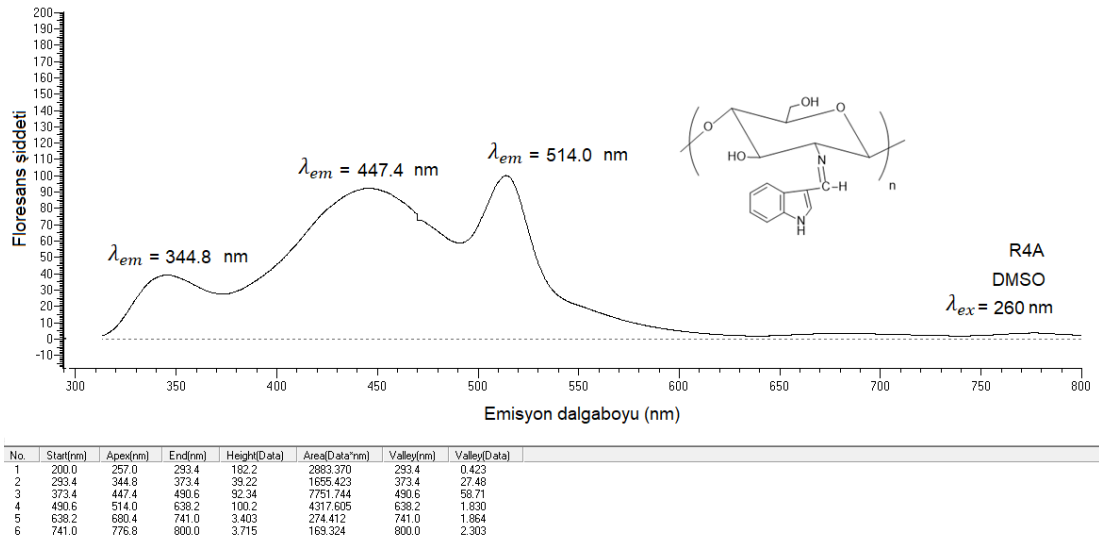


Şekil 5.38. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

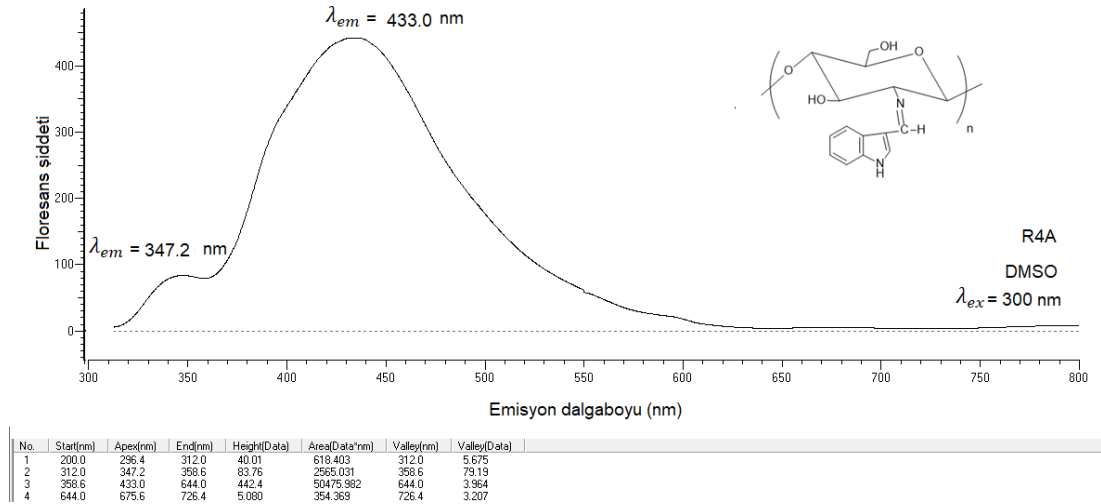


Şekil 5.39. %25 Asetik asit THF'de çözünen R4A aşırı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

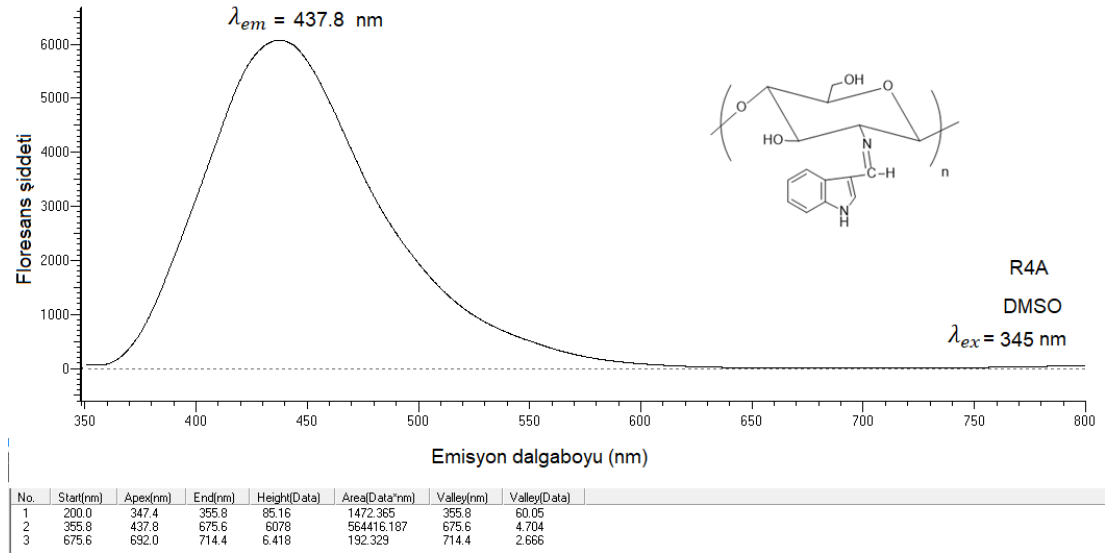
DMSO'da çözünen R4A aşırı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.40.'ta, 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.41.'de, 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.42.'de verilmiştir.



Şekil 5.40. DMSO'da çözünen R4A aşırı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

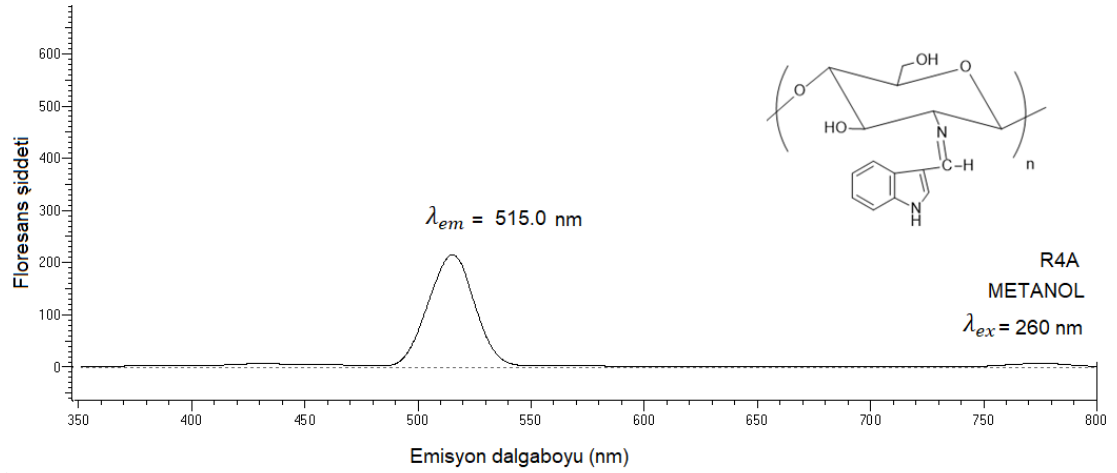


Şekil 5.41. DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

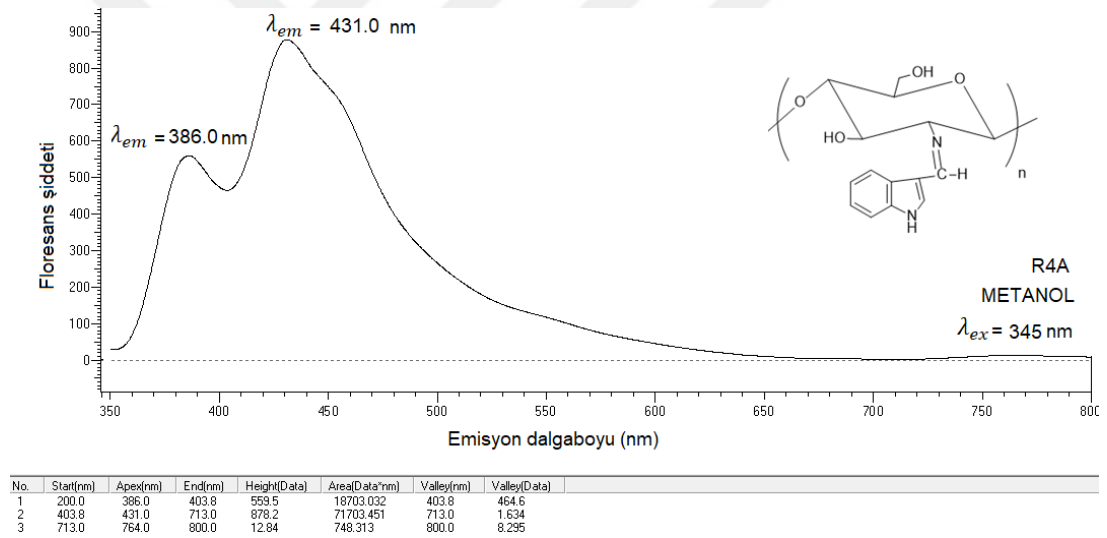


Şekil 5.42. DMSO’da çözünen R4A aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

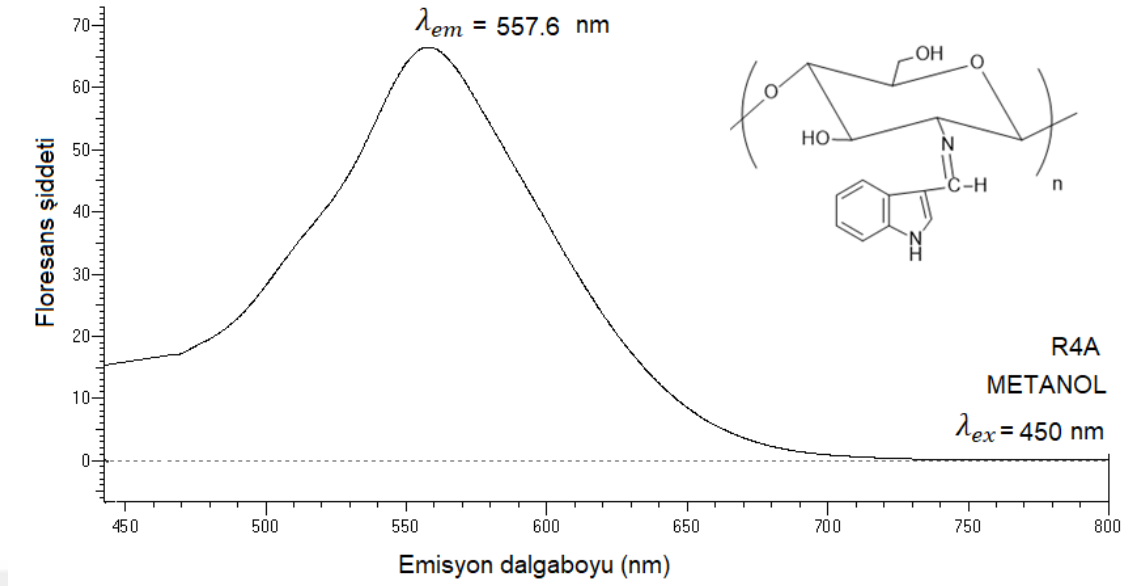
Metanol de çözülmüş R4A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.43.’te, 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.44.’te, 450 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.45.’te verilmiştir.



Şekil 5.43. Metanol’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

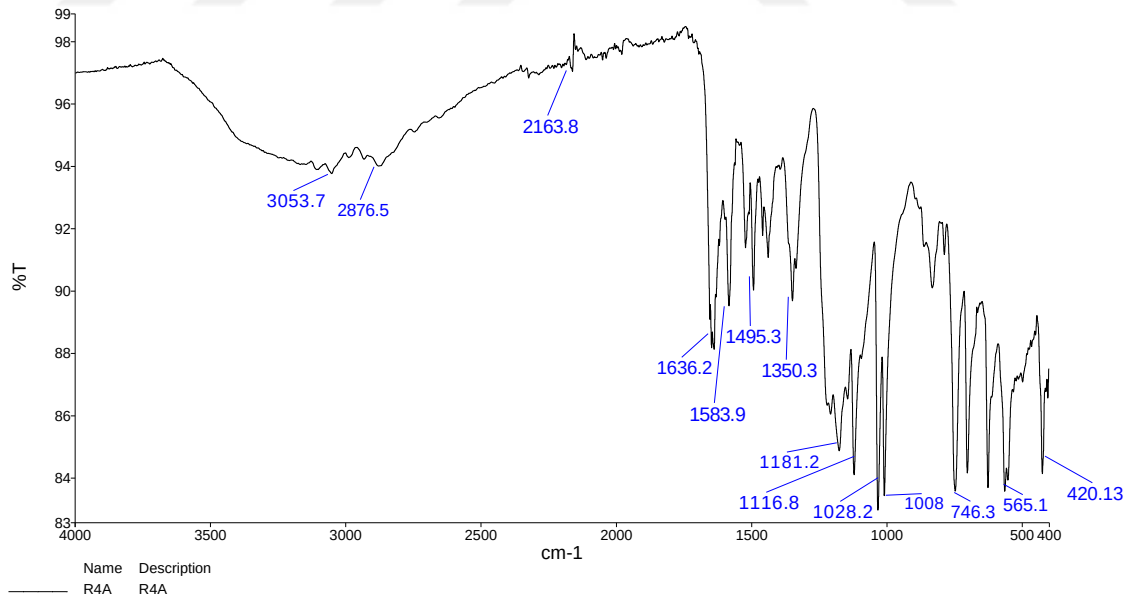


Şekil 5.44. Metanol’de çözünen R4A aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu



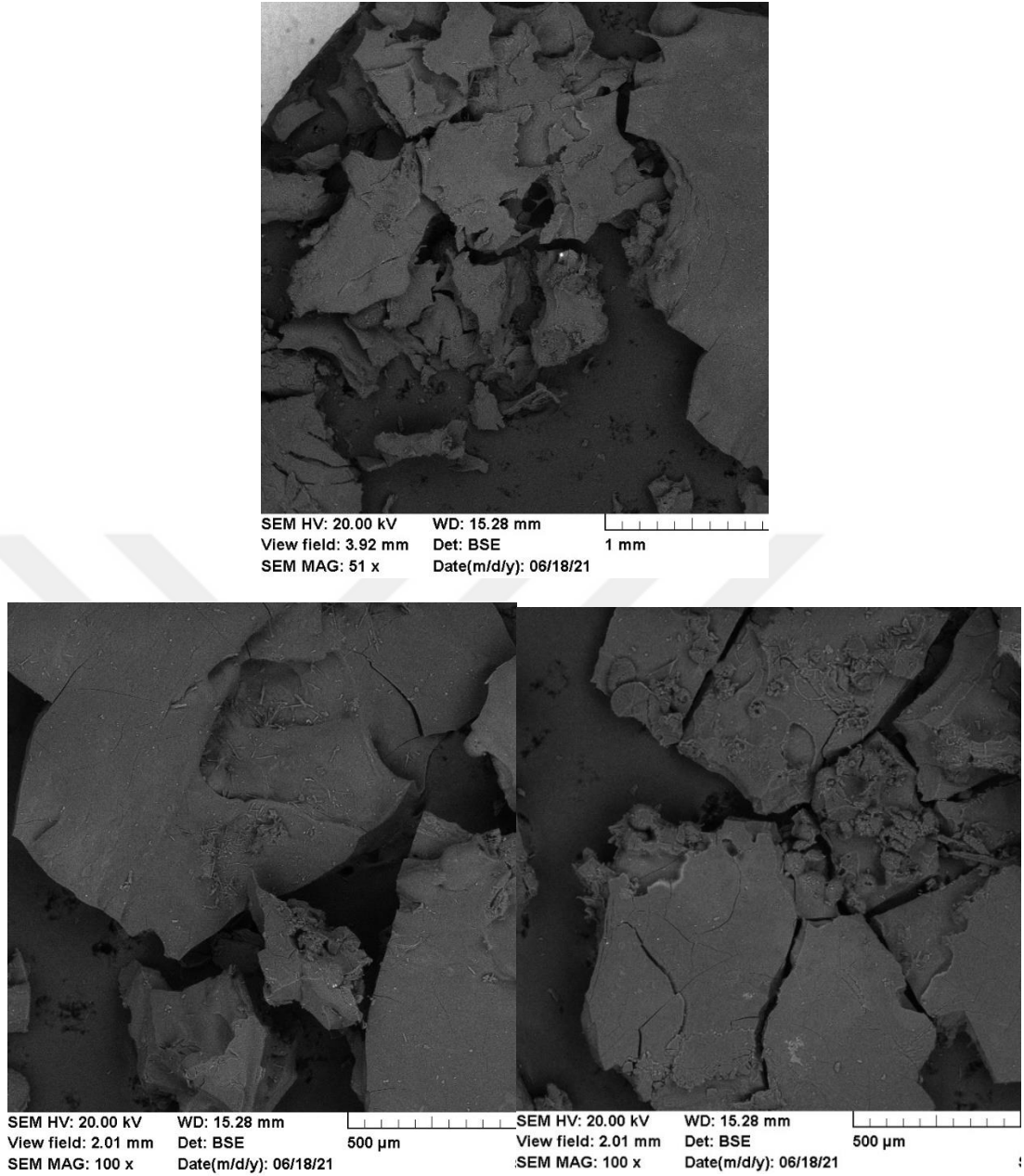
Şekil 5.45. Metanol'de çözünen R4A aşı kopolimerinin 450 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

Şekil 5.46.'da R4A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir.



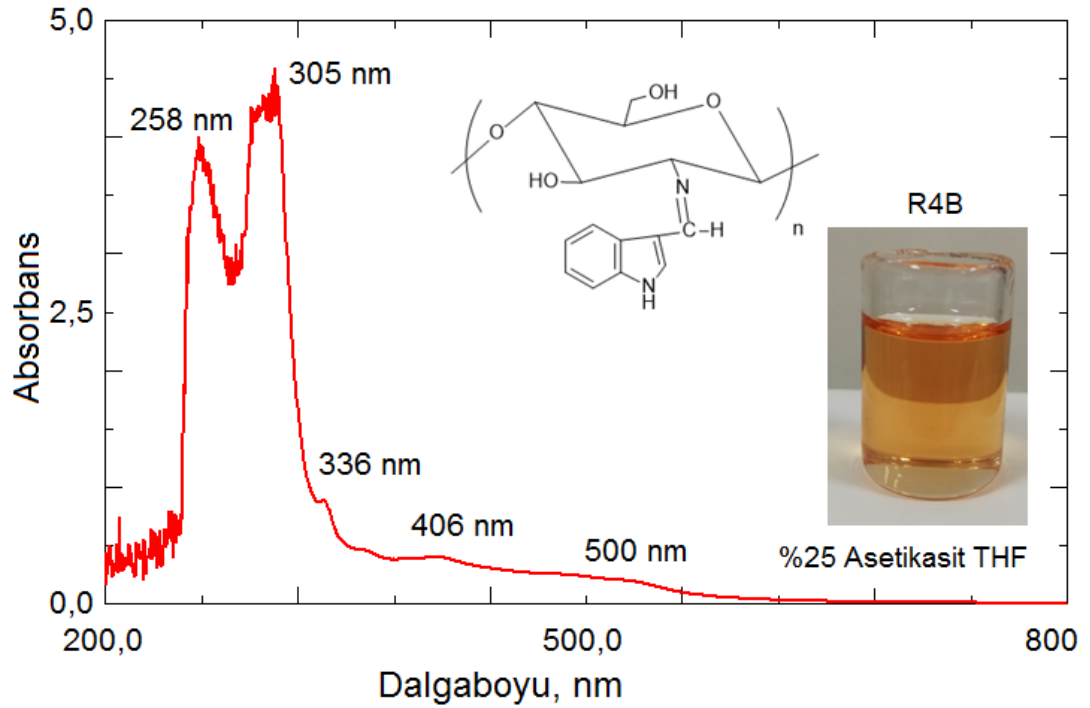
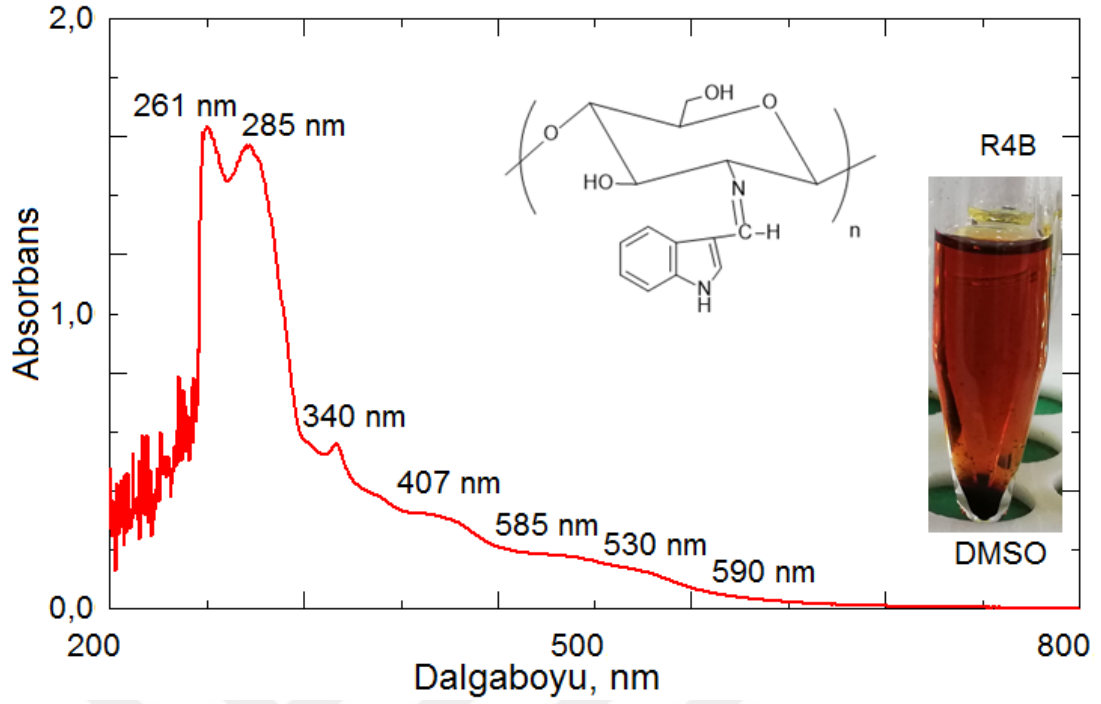
Şekil 5.46. R4A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

R4B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.47.'de verilmiştir.



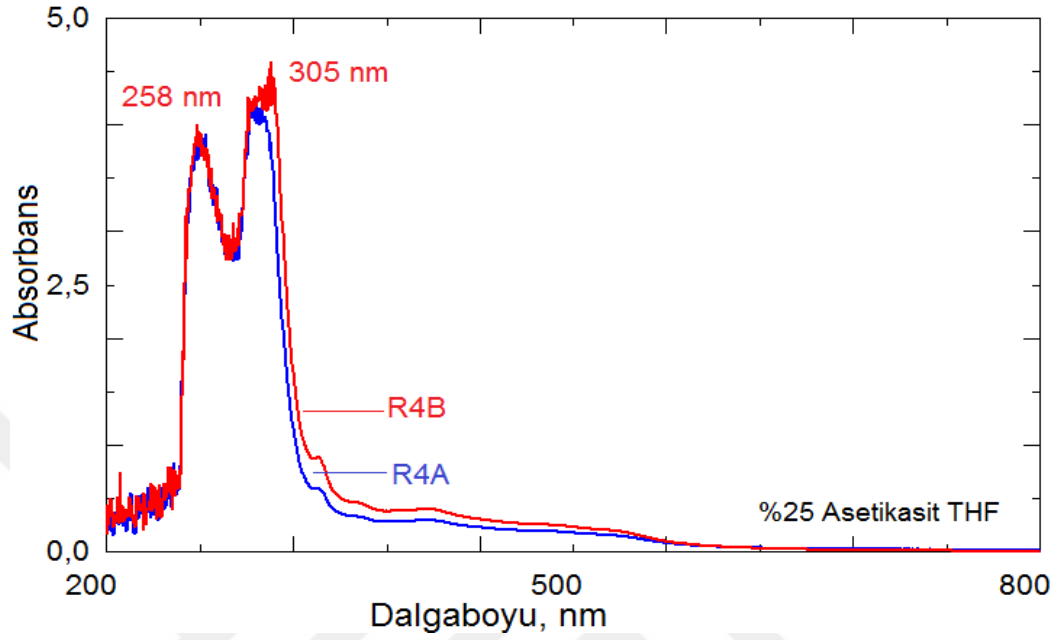
Şekil 5.47. R4B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μm ölçekli alınan SEM görüntüleri

DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.48.’de, %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.49.’da verilmiştir.

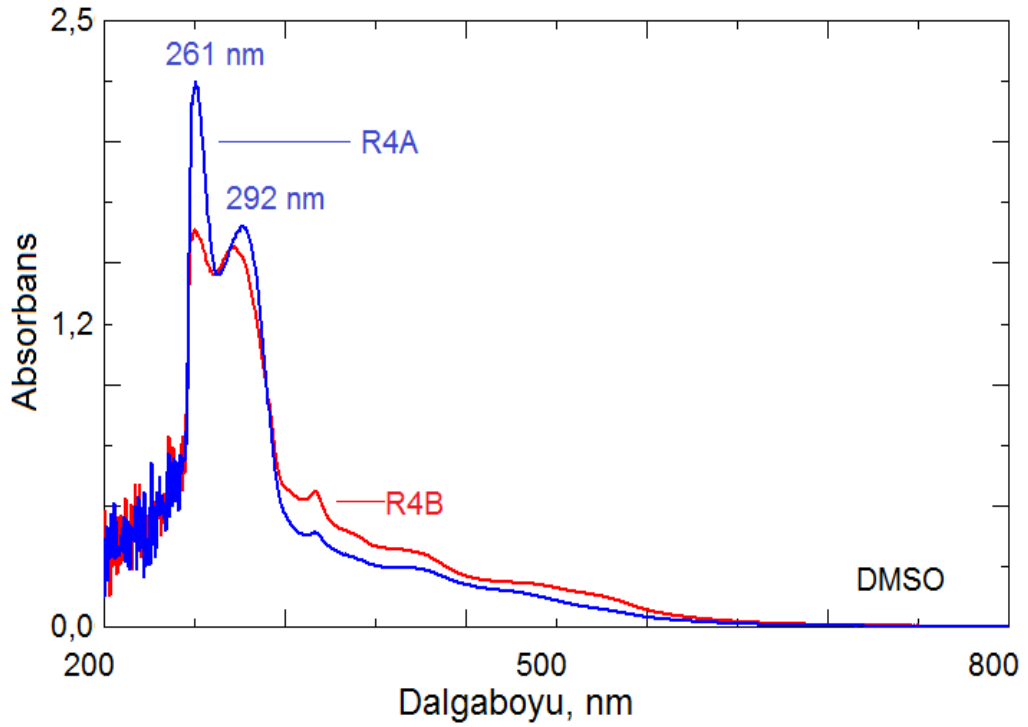


Şekil 5.50.'de %25 Asetik asit THF'de çözünen R4A ve R4B aşılı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları, Şekil 5.51.'de DMSO'da çözünen

R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları verilmiştir.

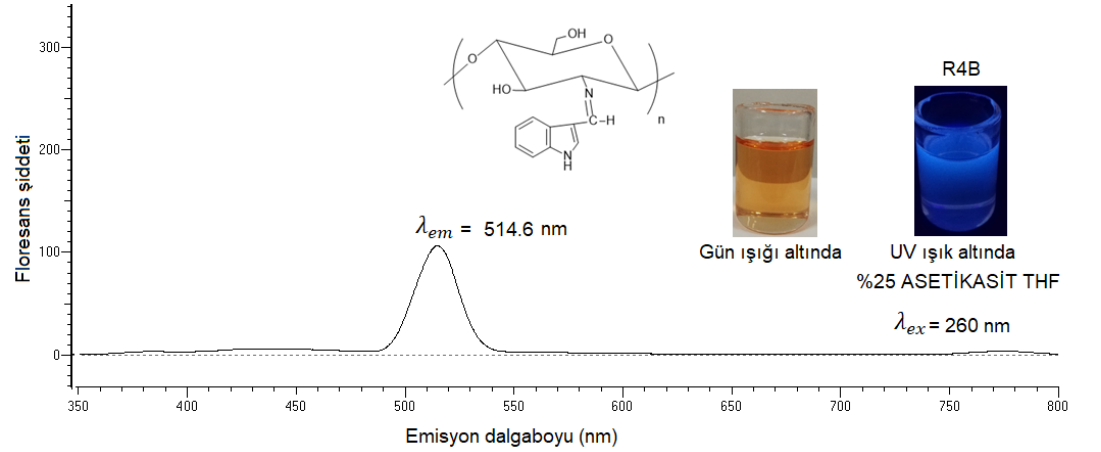


Şekil 5.50. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları

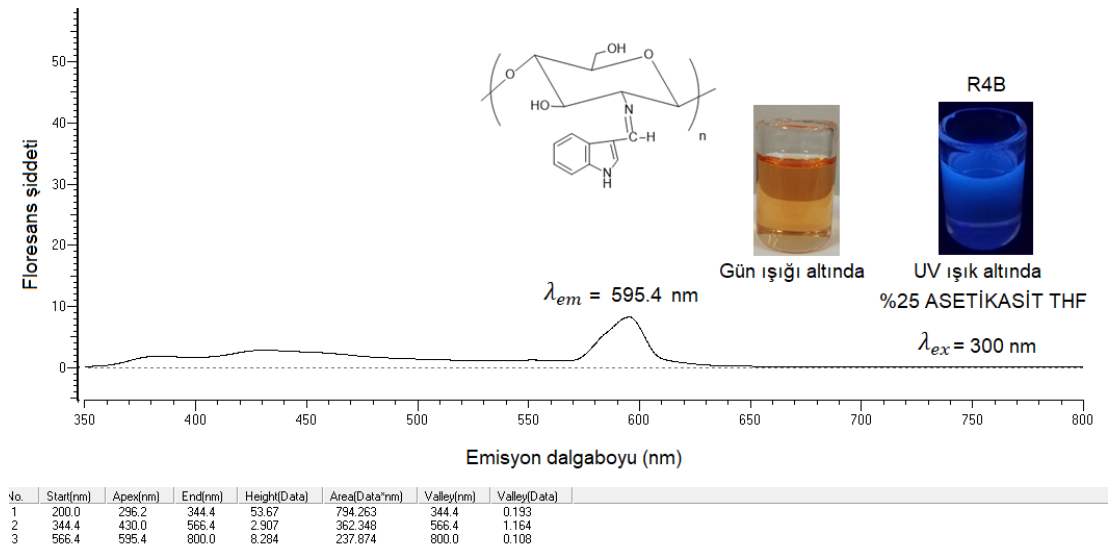


Şekil 5.51. DMSO’da çözünen R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları

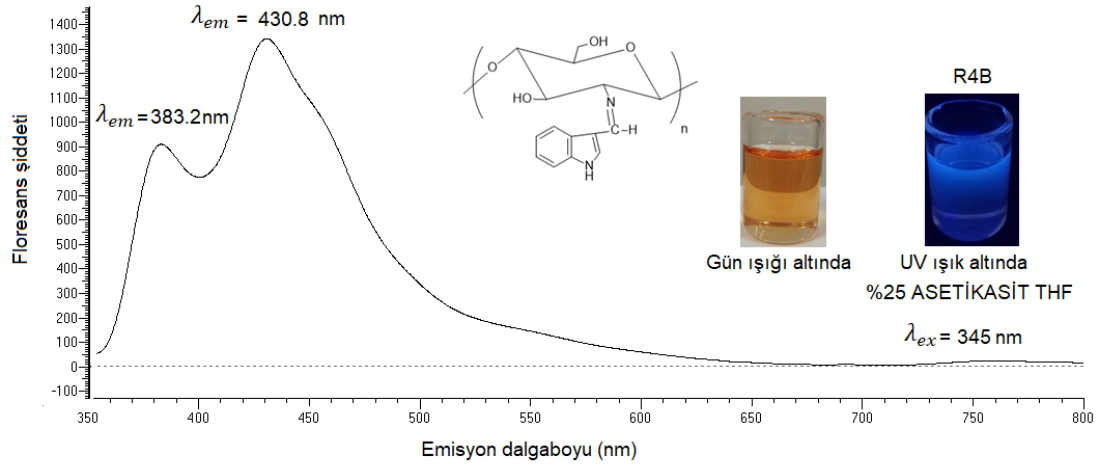
%25 asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.52.’te, 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.53.’te, 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.54.’te verilmiştir.



Şekil 5.52. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

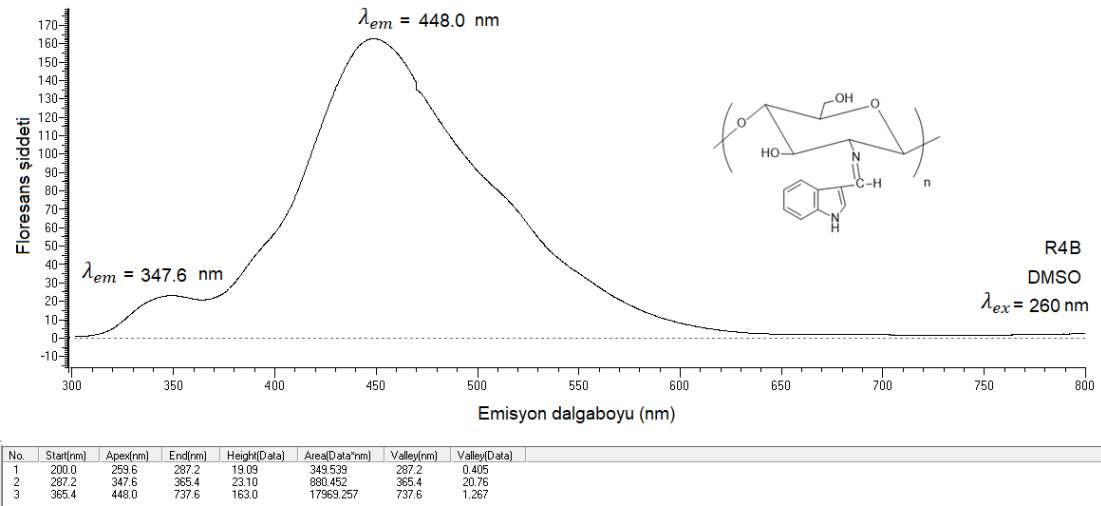


Şekil 5.53. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

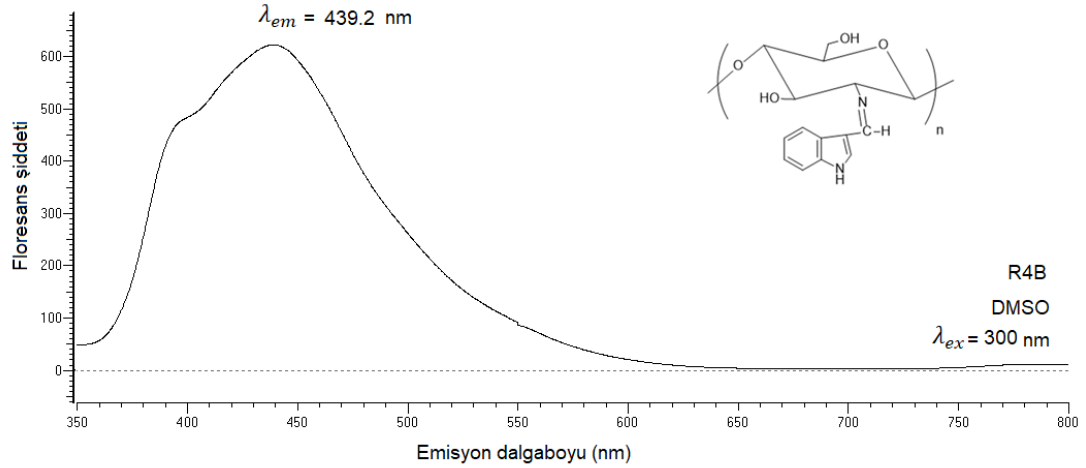


Şekil 5.54. %25 Asetik asit THF’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

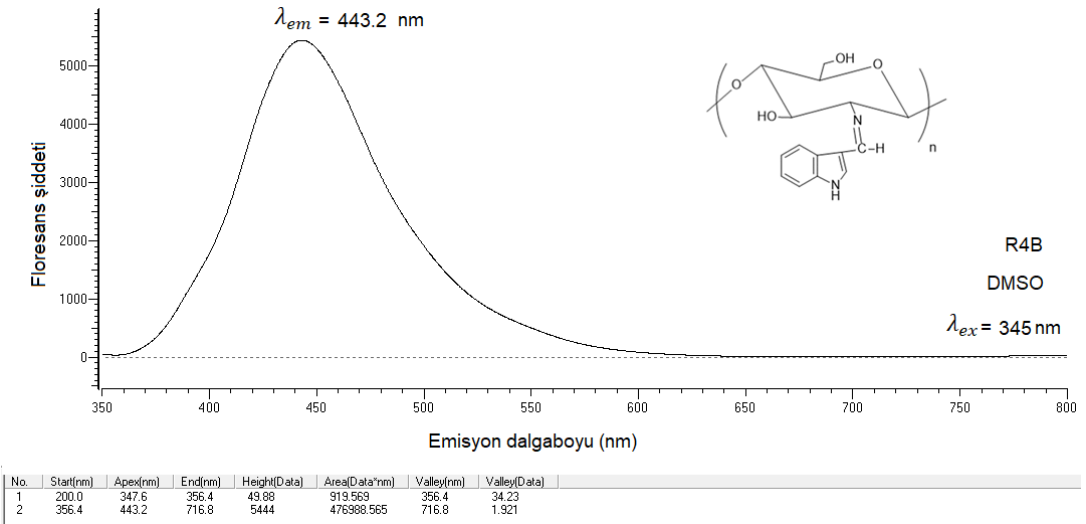
DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.55.’te, 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.56.’da, 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.57.’de verilmiştir.



Şekil 5.55. DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

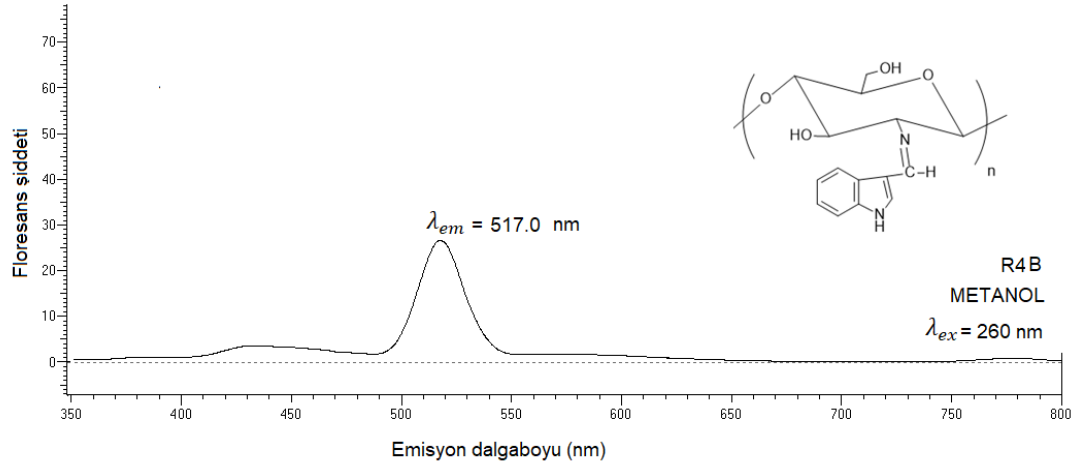


Şekil 5.56. DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

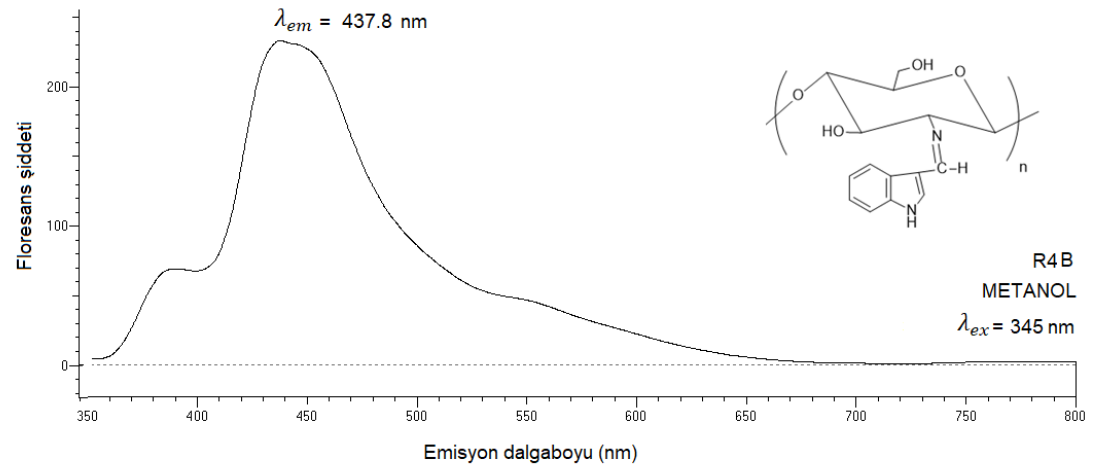


Şekil 5.57. DMSO’da çözünen R4B aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

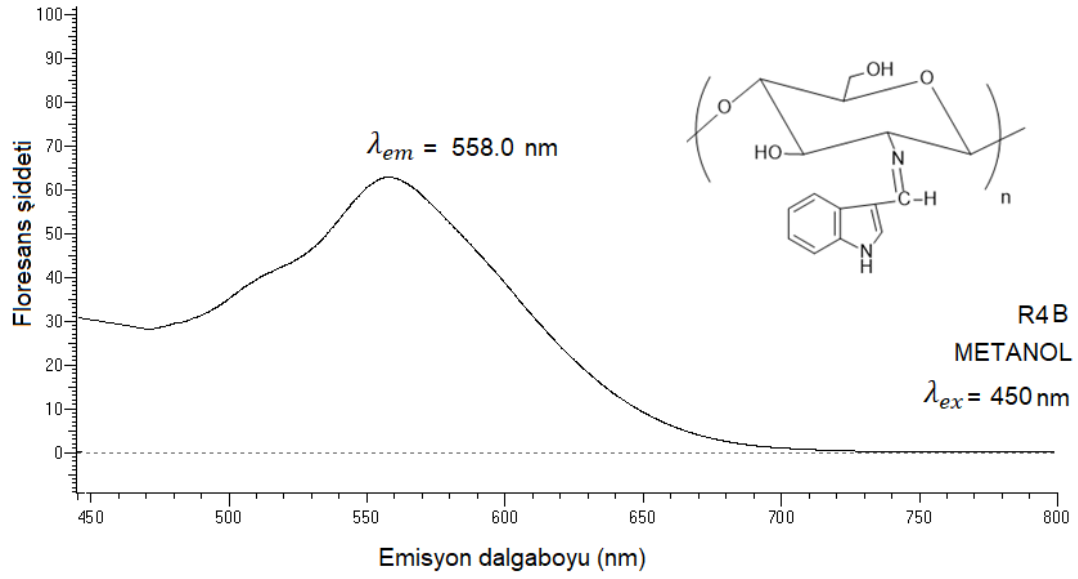
Metanol’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.58.’de, 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.59.’da, 450 nm’de uyarılarak ölçülen ölçülmüş floresans spektrumu Şekil 5.60.’da verilmiştir.



Şekil 5.58. Metanol’de çözünen R4B aşılı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

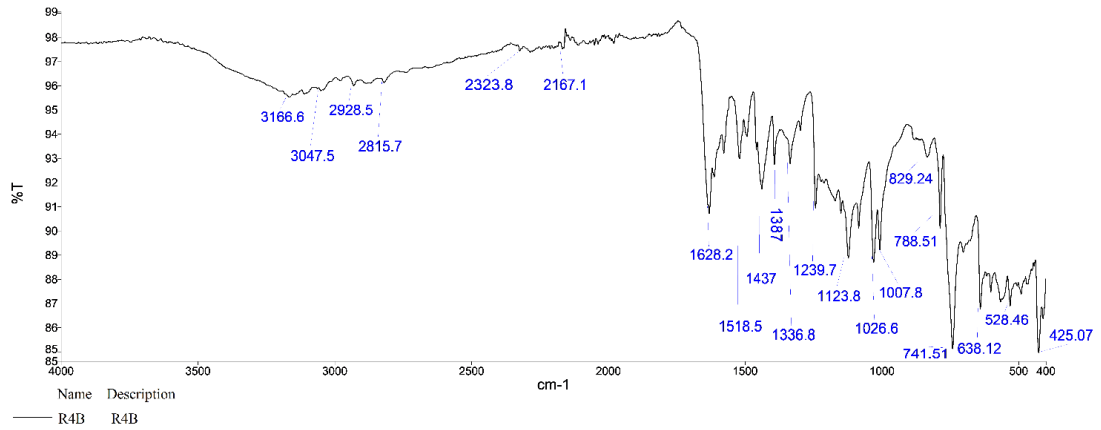


Şekil 5.59. Metanol’de çözünen R4B aşılı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu



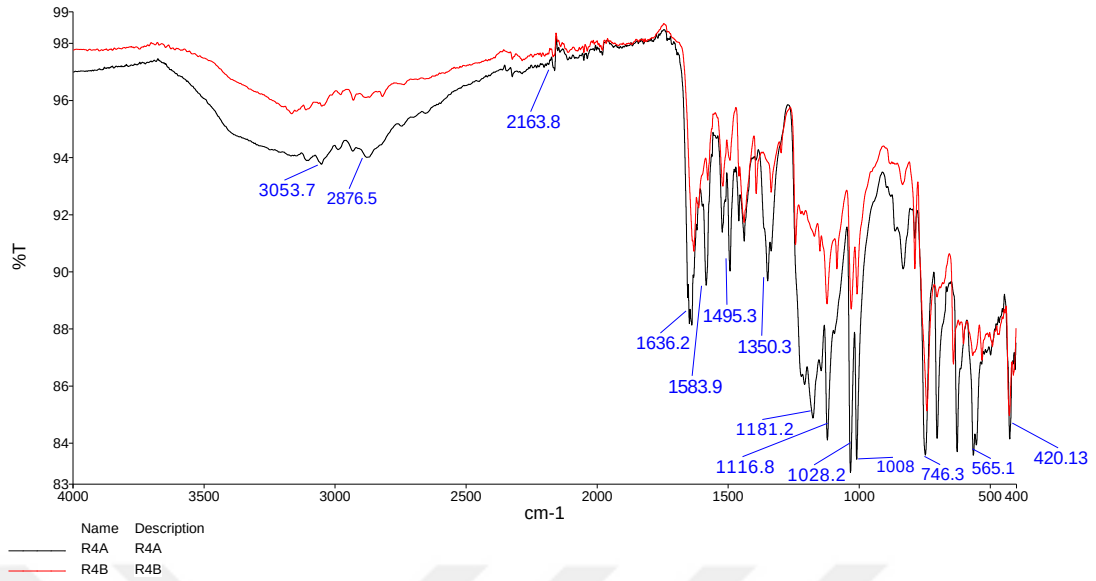
Şekil 5.60. Metanol’de çözünen R4B aşı kopolimerinin 450 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

Şekil 5.61.’de R4B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.61. R4B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

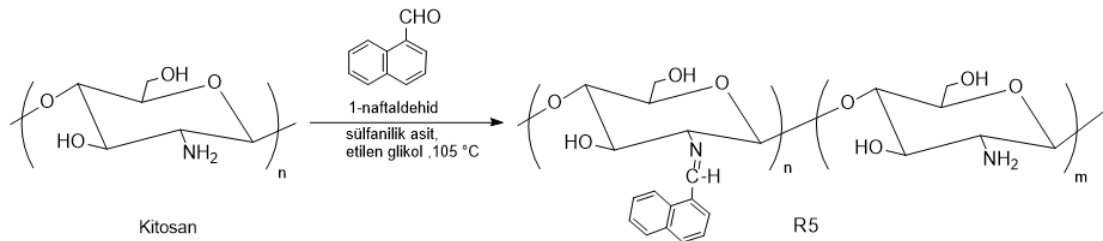
Şekil 5.62.’de R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları verilmiştir.



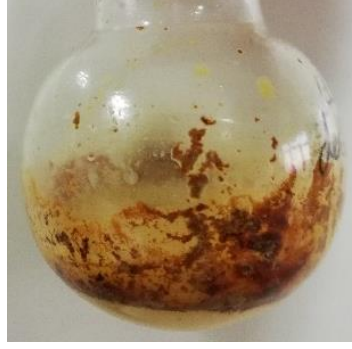
Şekil 5.62. R4A ve R4B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

5.5. 1-Naftaldehid-Kitosan-Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (R5) Sentezi

1-Naftaldehid-kitosan-schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (R5) sentezi için 0,20 g kitosan ve 0,33 g sülfanilik asit katalizörü üzerine 1 mL 1-naftaldehid ve 5 mL etilenglikol (çözücü) eklenmiştir. Naftaldehid uçucu olduğu için karışım ortamında buhar yaptığı gözlenmiştir. Karışım 105 °C’de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra saf su ile yıkanmış (Şekil 5.64.) ve sıvı kısım dekantasyonla ayrılarak elde edilen reaksiyon ürünü katı çökelti santrifüjlenerek ayrılmıştır. Sentezlenen polimer 105 °C’de etüvde kurutulmuştur. Katı ürün (Şekil 5.65.) terazide tartılarak kütlesi 1,1245 g bulunmuştur. R5 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu Şekil 5.63.’te verilmiştir.



Şekil 5.63. R5 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu

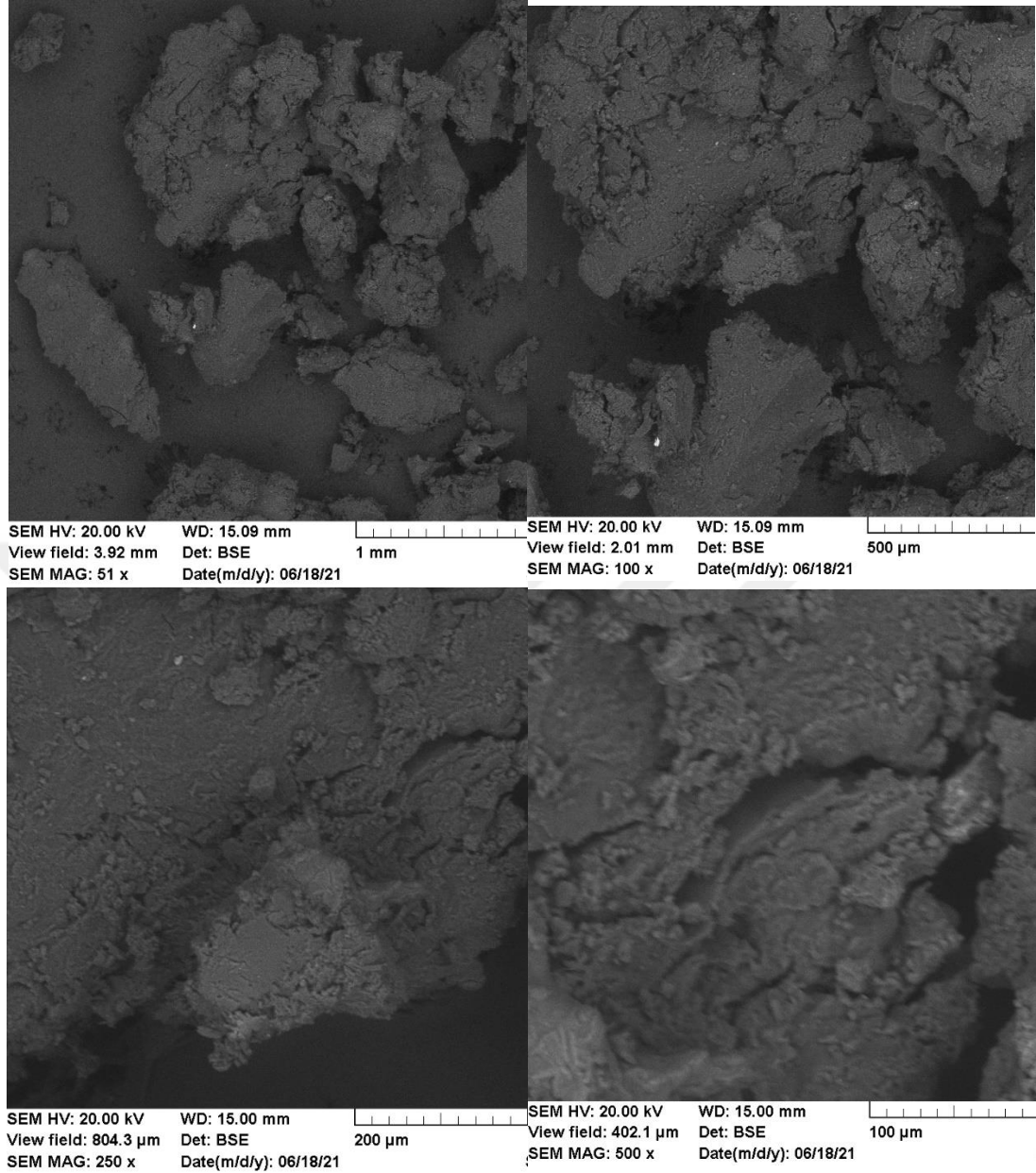


Şekil 5.64. Saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen çökelti (R5)



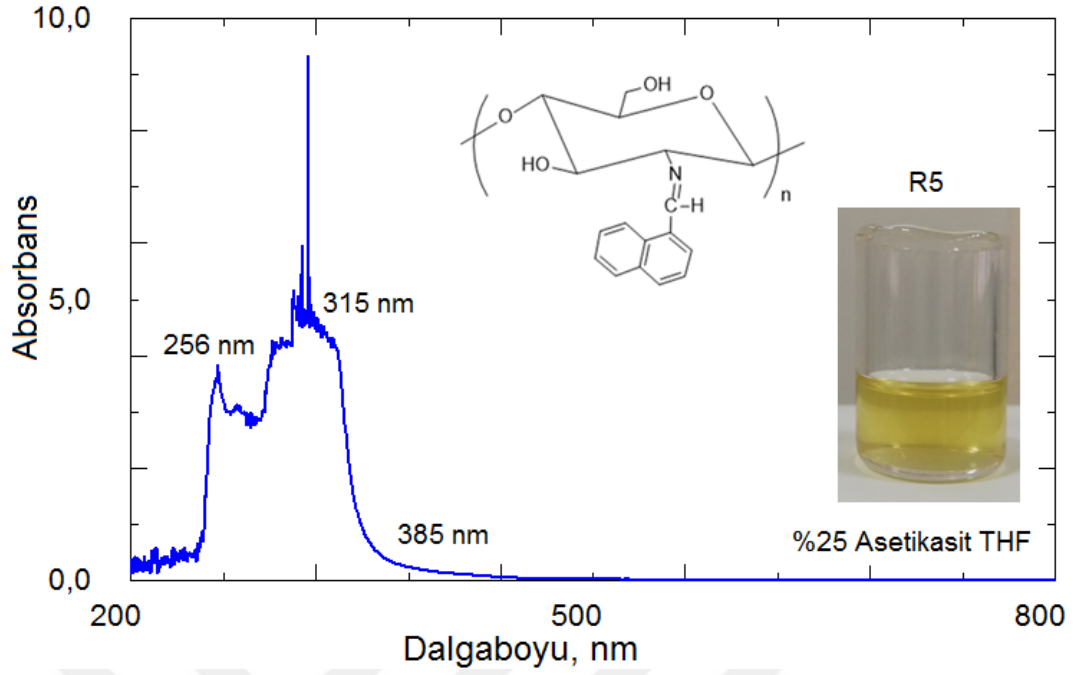
Şekil 5.65. 105 °C'de Etüvde kurutulan R5 aşı kopolimeri

R5 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ve 100 µm ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.66.'da verilmiştir.

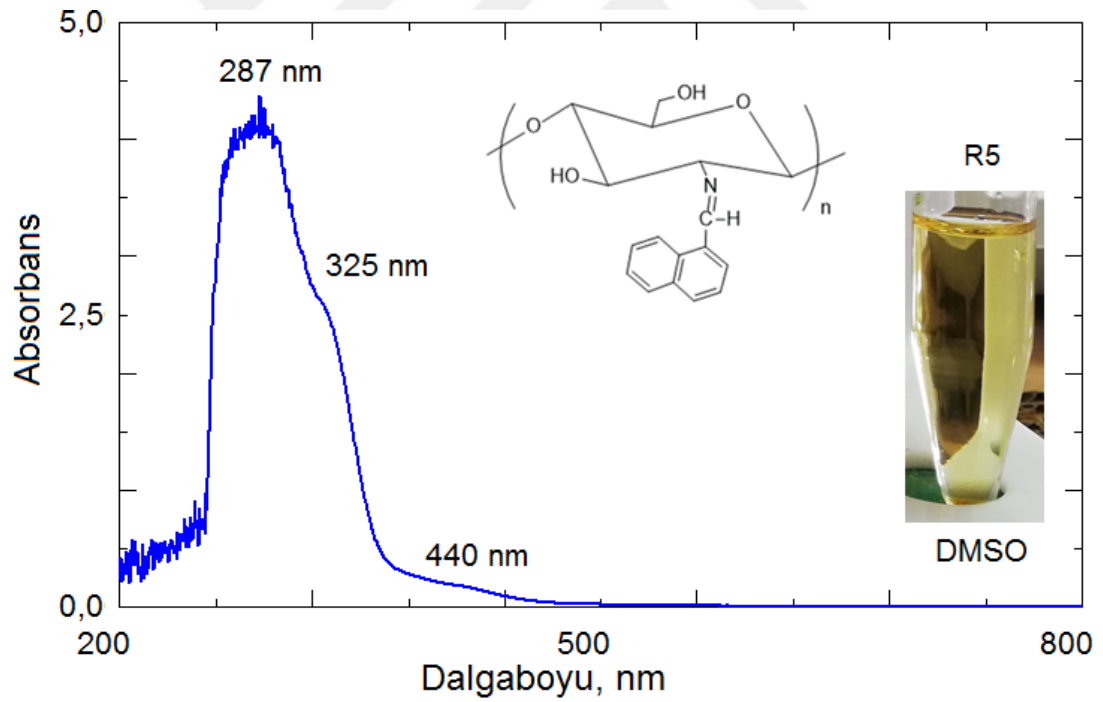


Şekil 5.66. R5 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μ m, 200 μ m, 100 μ m ve 50 μ m ölçekli alınan SEM görüntüleri

% 25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.67.’de, DMSO’da çözünen R5 aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 5.68.’de verilmiştir.



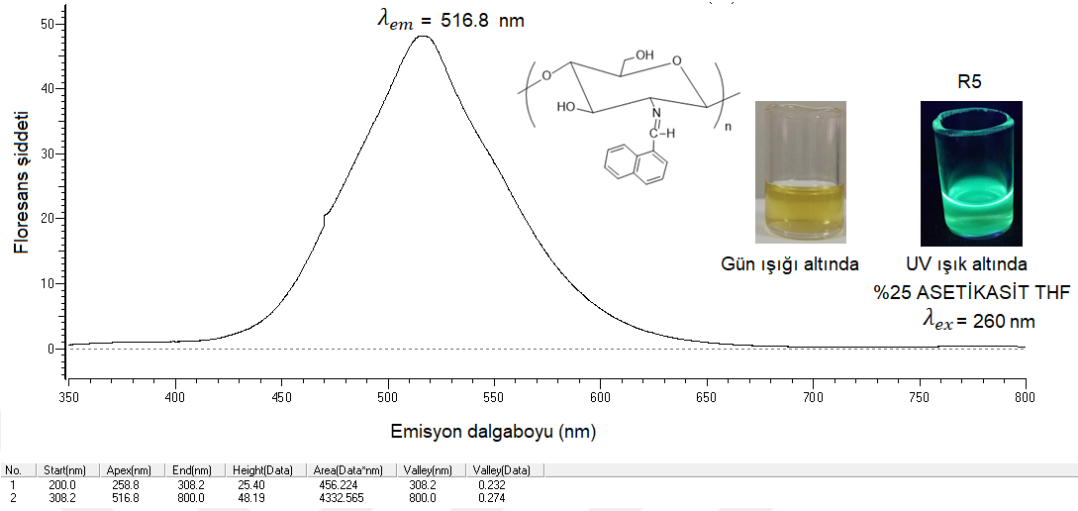
Şekil 5.67. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu



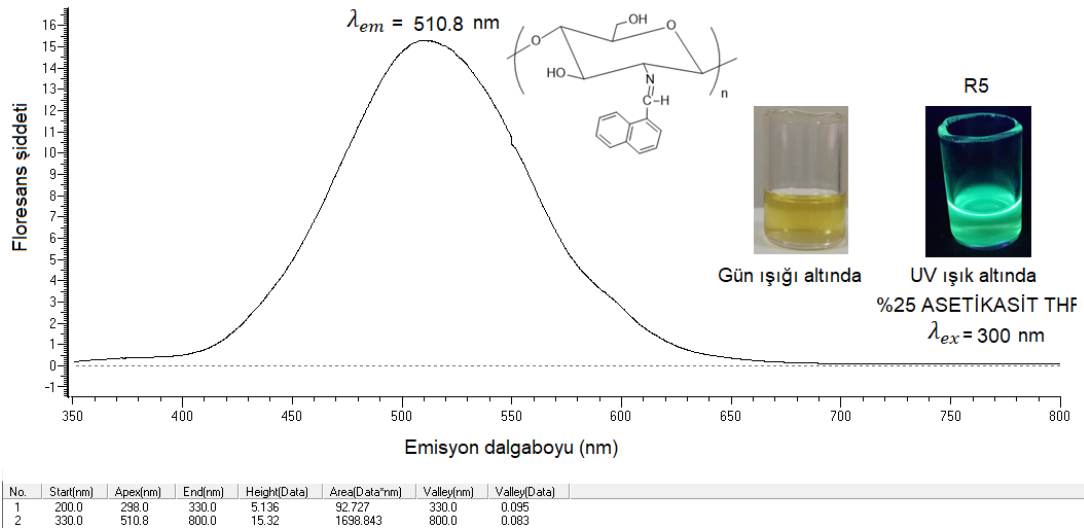
Şekil 5.68. DMSO’da çözünen R5 aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu

%25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.69.’da, 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

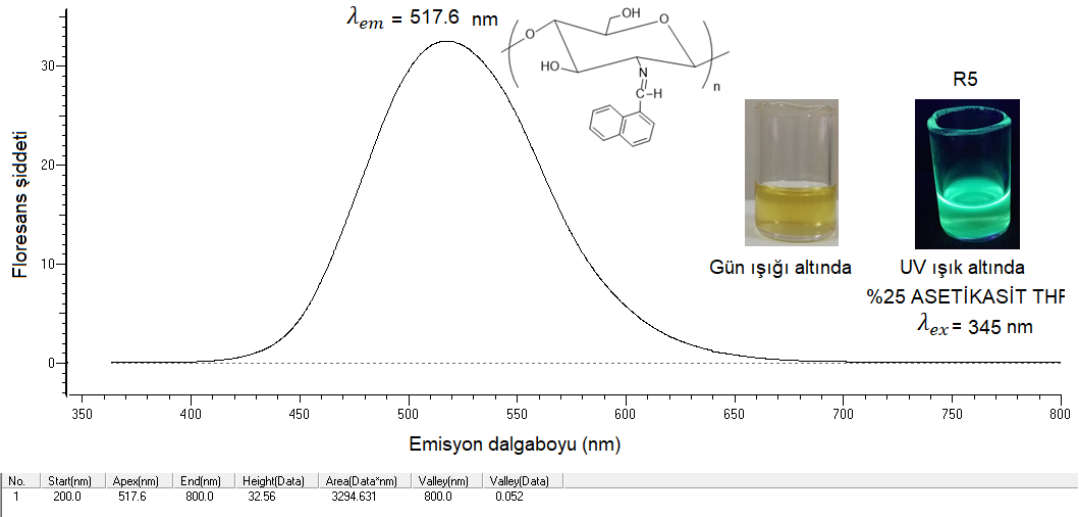
Şekil 5.70.'te, 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu 5.71'de 400 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu 5.72.'de verilmiştir.



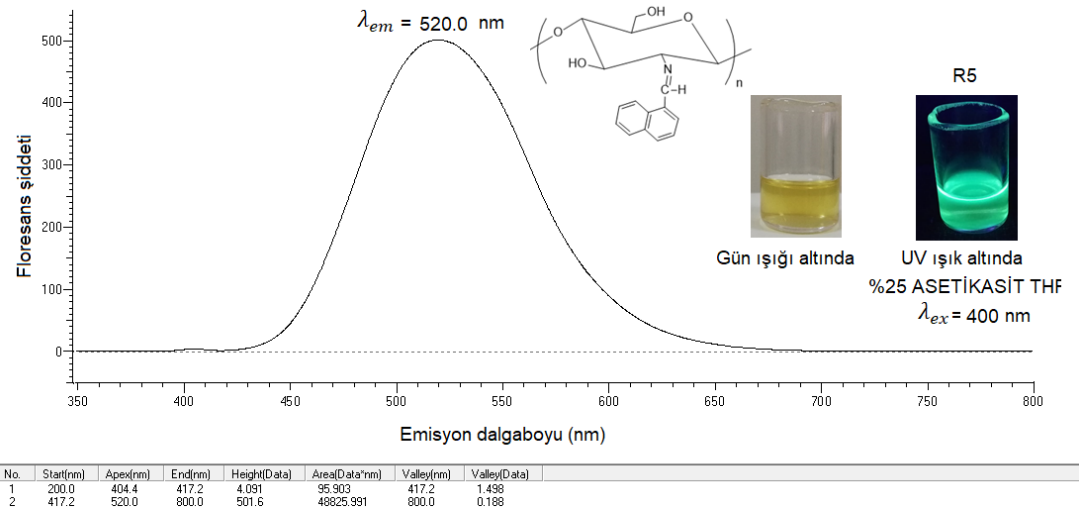
Şekil 5.69. %25 Asetik asit THF'de çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu



Şekil 5.70. %25 Asetik asit THF'de çözünen R5 aşı kopolimerinin 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

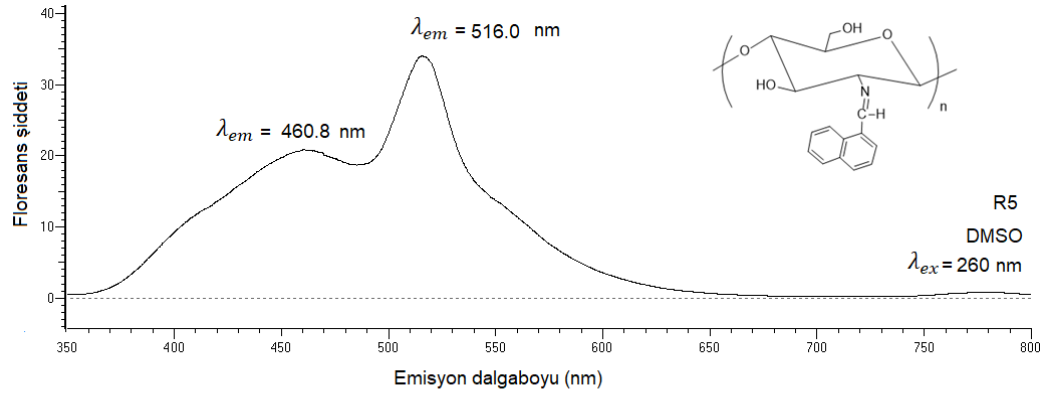


Şekil 5.71. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

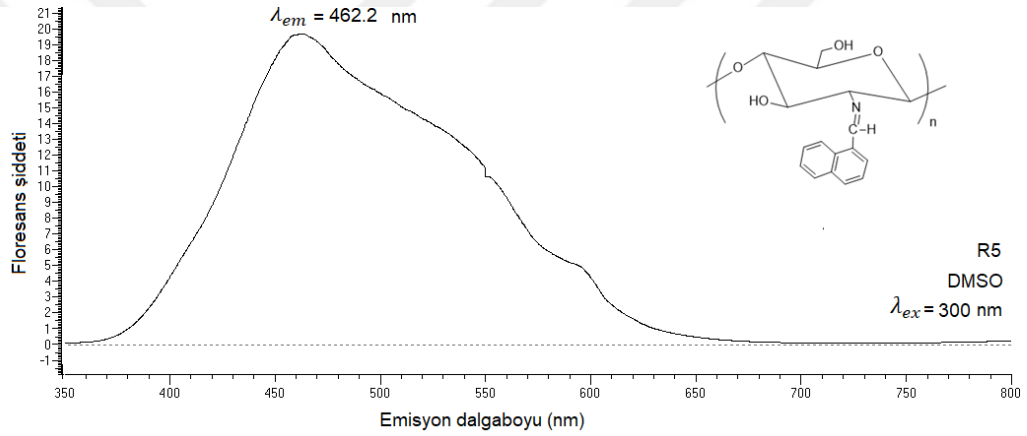


Şekil 5.72. %25 Asetik asit THF’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 400 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

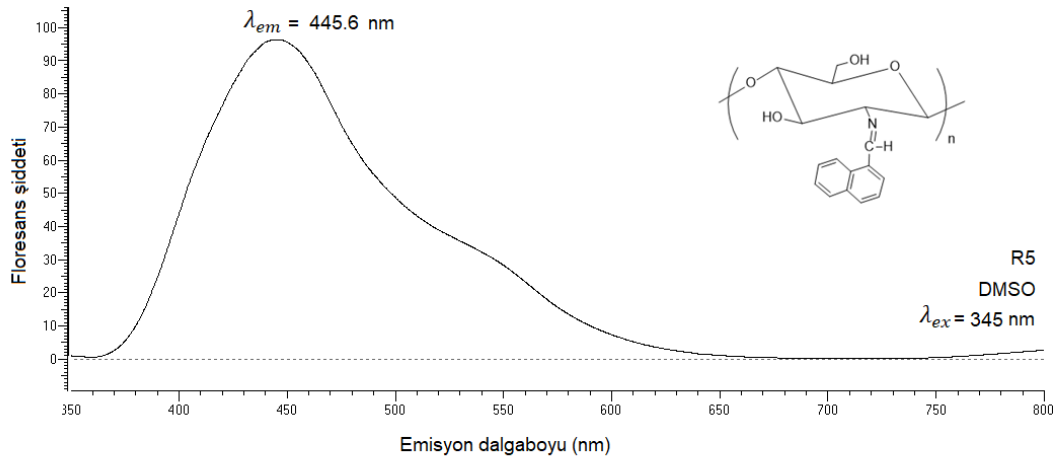
DMSO’da çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.73.’te, 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.74.’te, 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.75.’te verilmiştir.



Şekil 5.73. DMSO'da çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

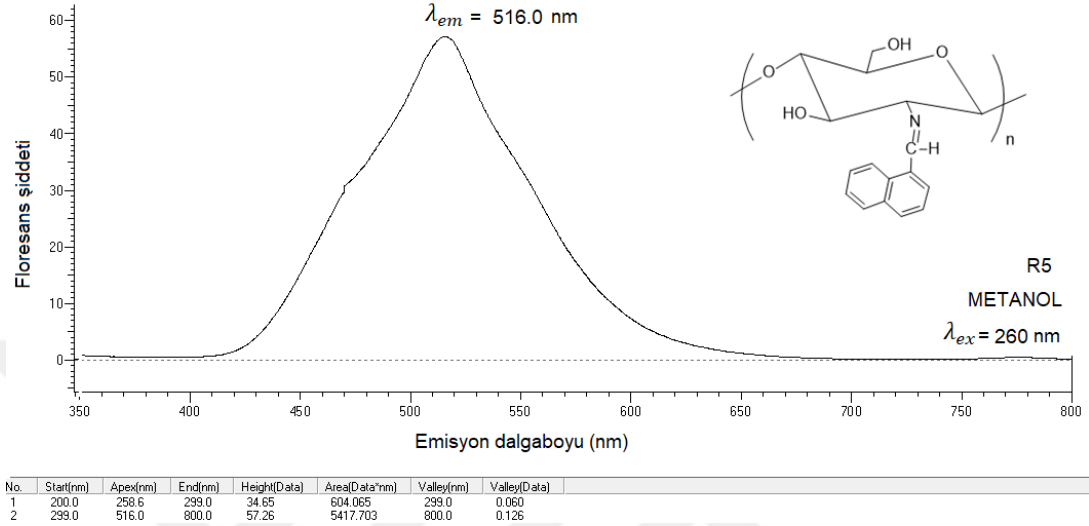


Şekil 5.74. DMSO'da çözünen R5 aşı kopolimerinin 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

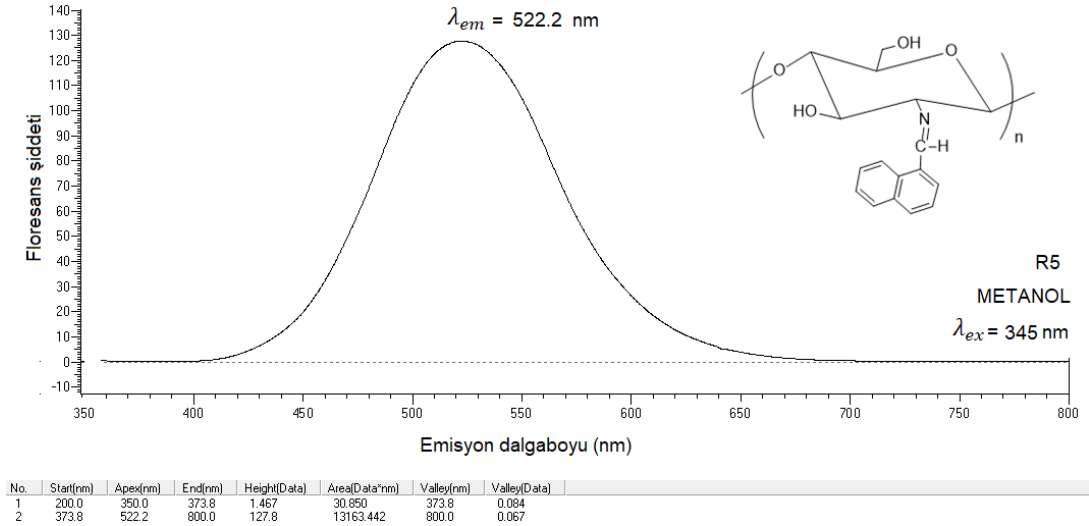


Şekil 5.75. DMSO'da çözünen R5 aşı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

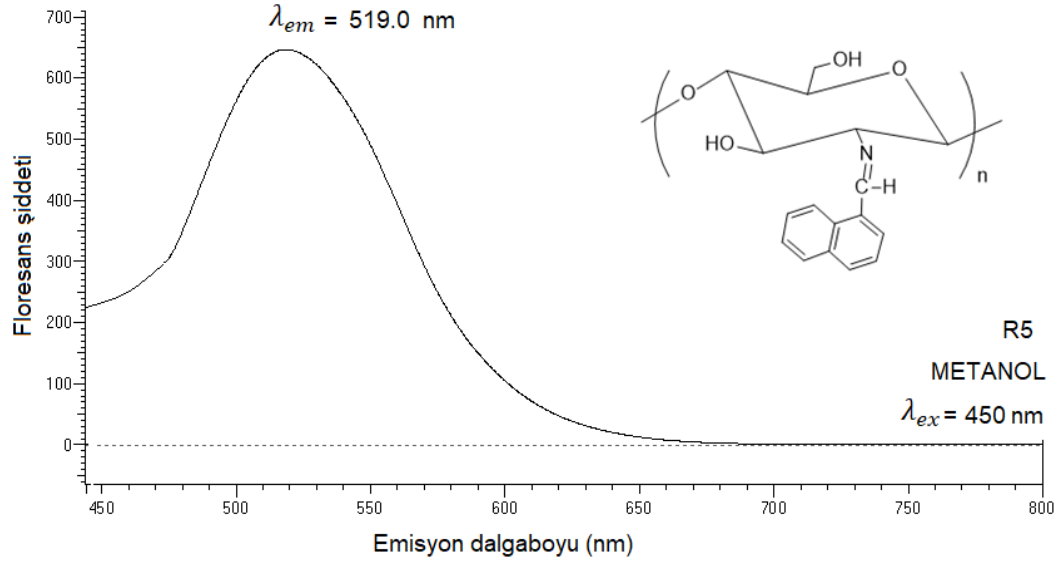
Metanol'de çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.76.'da, 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.77.'de, 450 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 5.78.'de verilmiştir.



Şekil 5.76. Metanol'de çözünen R5 aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

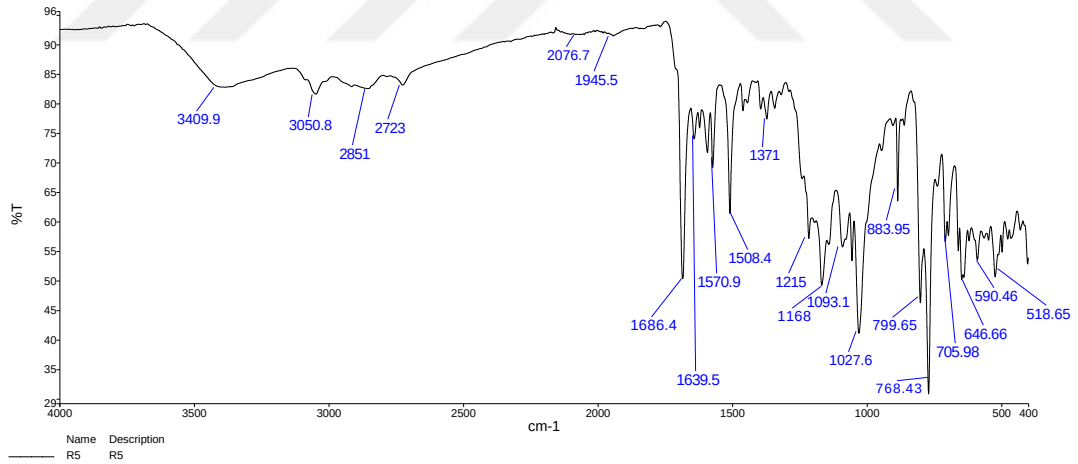


Şekil 5.77. Metanol'de çözünen R5 aşı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu



Şekil 5.78. Metanol’de çözünen R5 aşı kopolimerinin 450 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

Şekil 5.79.’da R5 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .

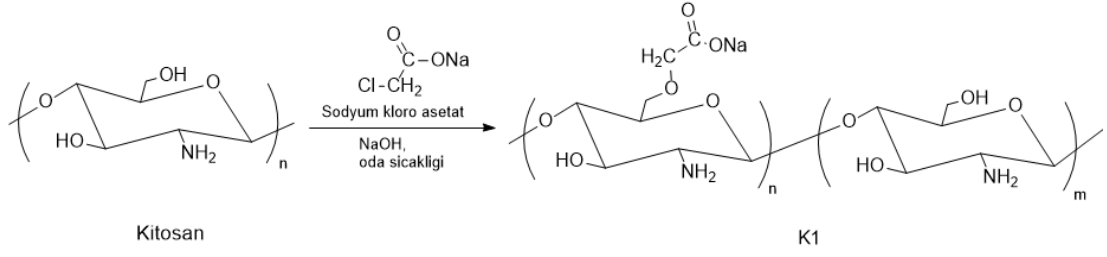


Şekil 5.79. R5 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

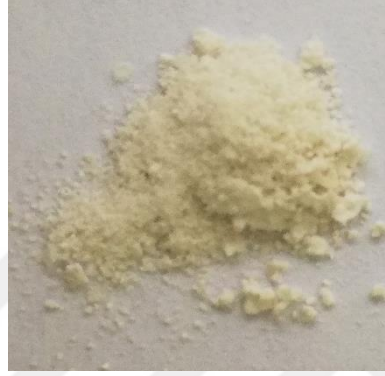
BÖLÜM 6. KİTOSANIN KARBOKSİLASYON REAKSİYONLARI

6.1. Bazik Şartlarda NaOH Katalizörlüğünde Oda Sıcaklığında 2-Klorosodyumasetat Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (K1) Sentezi

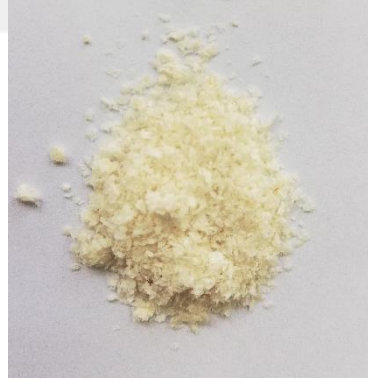
2-Klorosodyumasetat ko-kitosan aşısı kopolimeri (K1) sentezi için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,37 g 2-klorosodyumasetat üzerine 0,2 M 10 mL NaOH katılarak oda sıcaklığında vakum ortamında 4 gün bekletildikten sonra santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen çözeltinin kolloidal ve çöken kısmı ayrılmıştır. Reaksiyona girmeyen yan ürün materyallerini çıkarmak için ayrılan kolloidal kısma yaklaşık 5 mL aseton 5 mL asetonitril ilave edilip karıştırılmıştır. Oluşan karışım 2 faza ayrılmıştır. Berrak üst faz dekante edilip, katı alt faz pH düşürmek için 5ml saf su ile yıkanıp, (CH₃CN) çöktürülmüştür. Üzerine 5mL daha asetonitril eklenerek tekrar çöktürülüp etüvde 105 °C’de kurutulmuştur. Kuruyan aşısı kopolimerleri Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.’te verilmiştir. Kolloidal kısım (K1A) kütlesi 0,068 g olarak, çöken kısım (K1B) kütlesi 0,3951 g olarak tartılmıştır. K1 aşısı kopolimeri sentez reaksiyonu Şekil 6.1.’de verilmiştir.



Şekil 6.1. K1 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu

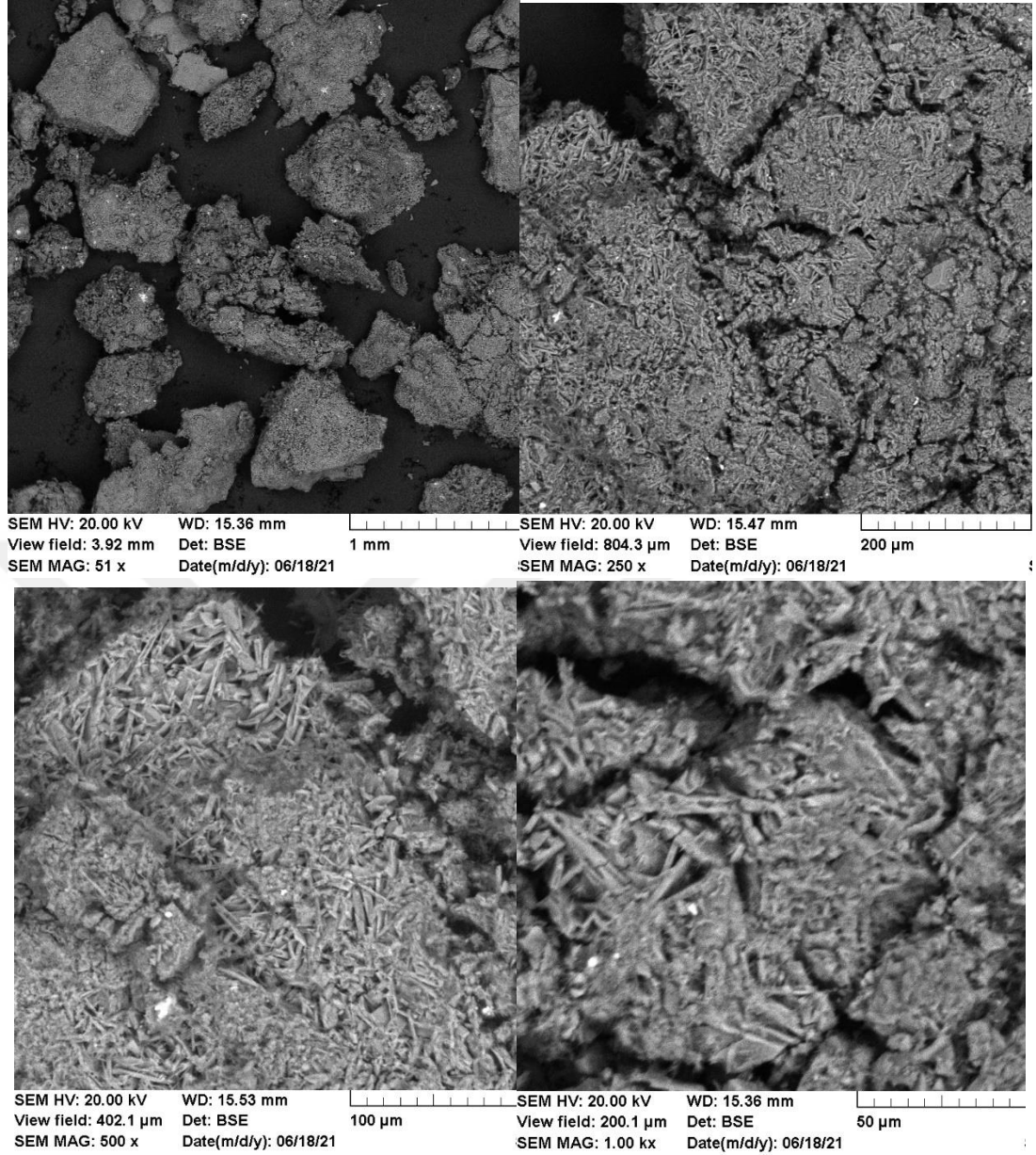


Şekil 6.2. 105 °C’de Etüvde kurutulan K1A aşı kopolimeri



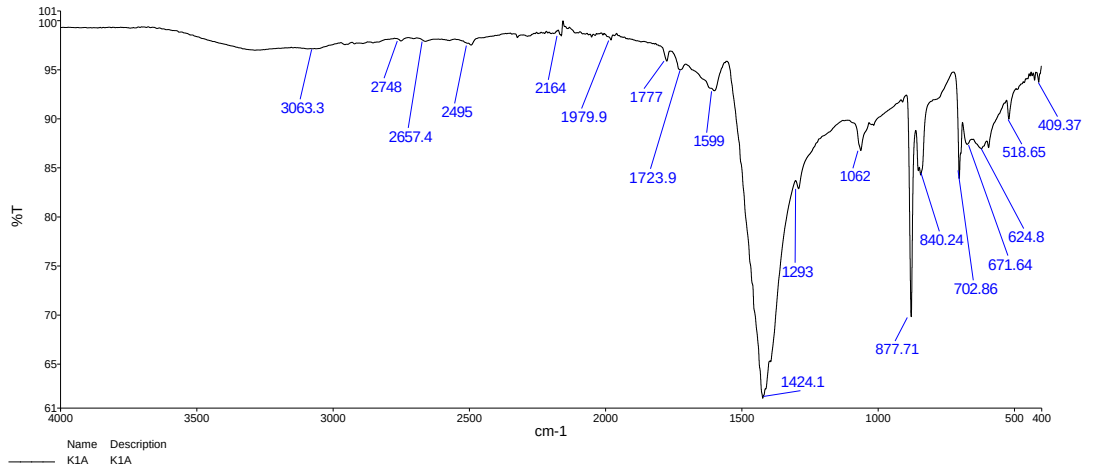
Şekil 6.3. 105 °C’de Etüvde kurutulan K1B aşı kopolimeri

K1A aşı kopolimerinin 1 mm, 200 µm, 100 µm ve 50 µm ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.4.’te verilmiştir.



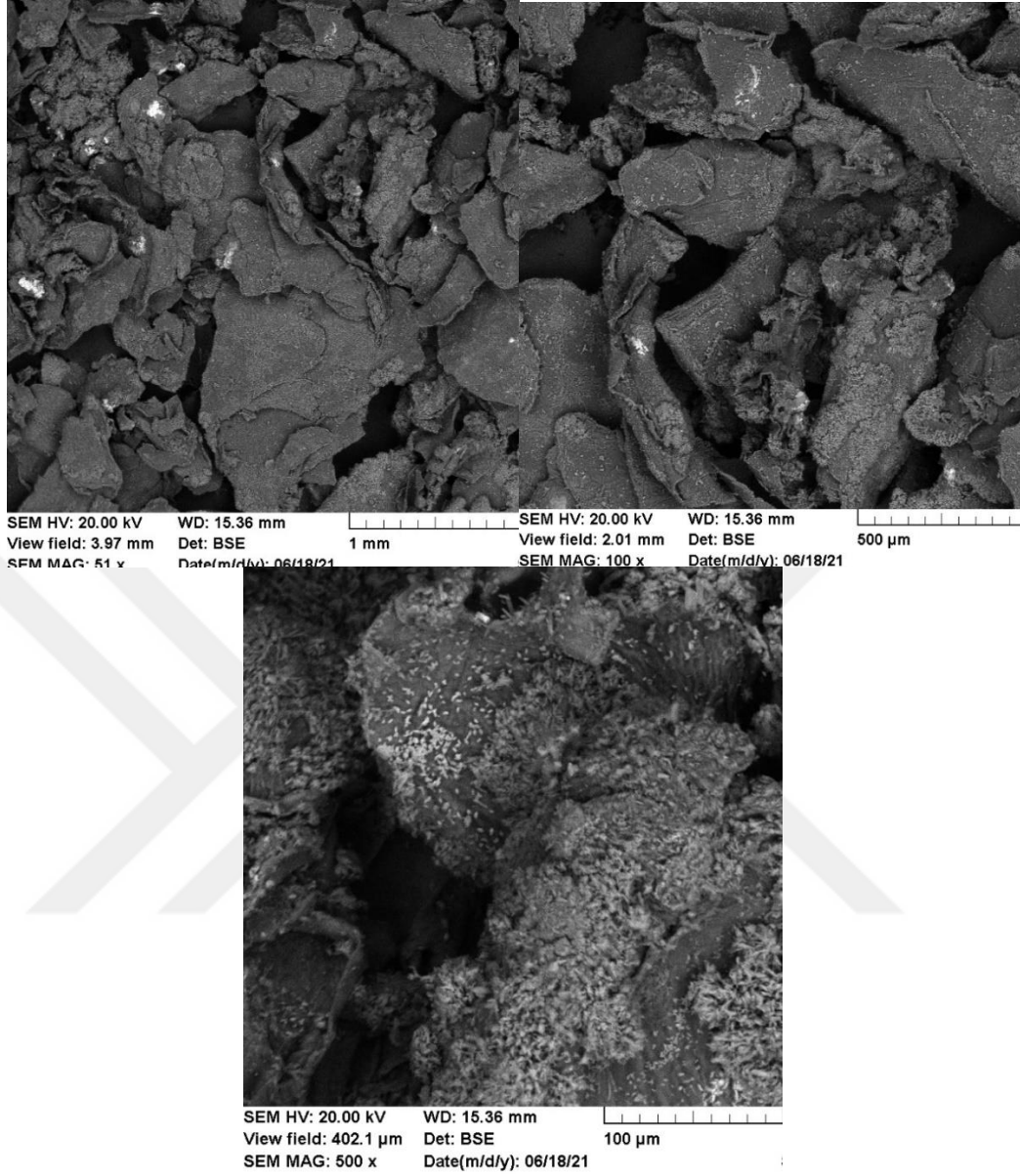
Şekil 6.4. K1A aşı kopolimerinin 1 mm, 200 µm, 100 µm ve 50 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri

Şekil 6.5.'te K1A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .



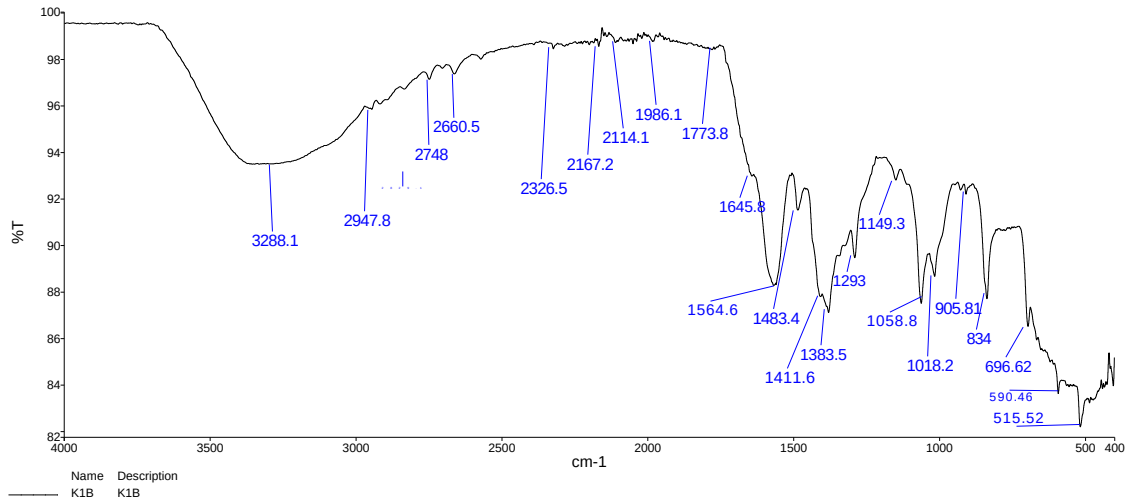
Şekil 6.5. K1A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

K1B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm ve 100 ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.6.'da verilmiştir.



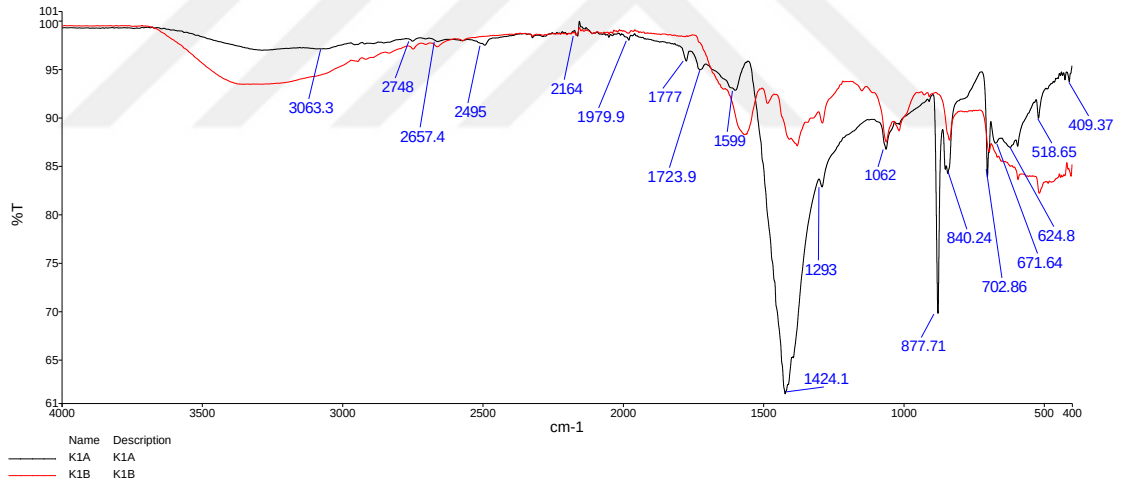
Şekil 6.6. K1B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μm ve 100 μm ölçekli SEM görüntüleri

Şekil 6.7.'de K1B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .



Şekil 6.7. K1B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 6.8.'de K1A ve K1B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları verilmiştir.

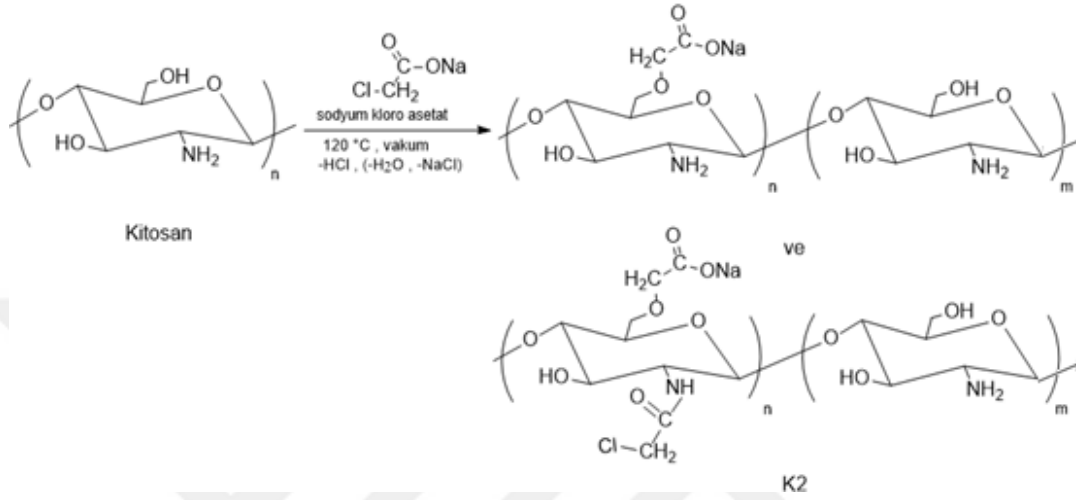


Şekil 6.8. K1A ve K1B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

6.2. Katı Fazda Sodyum Asetat-Kitosan-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (K2) Sentezi

Sodyum asetat-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (K2) sentezi için 0,20 g kitosan ve 4 mmol 0,376 g sodyumkloroasetat öğütülüp 120 °C'de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda numunede sararma gözlemlendi (Şekil 6.10.). Vakum ortamında sıvı damlacıklar oluşmuştur ve reaksiyonda HCl çıkışı

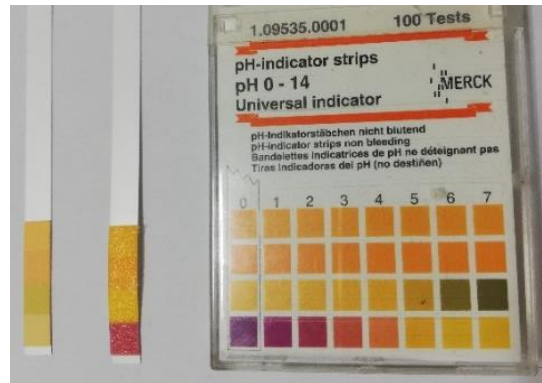
olduğu düşünülüp sıvı damlacıklarda pH bakılmış pH'nın 2 olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.11.). Bu değer reaksiyonda HCl oluştuğunu göstermektedir. Sentezlenen K2 aşısı kopolimeri kütlesi 0,4334 g olarak tartılmıştır. K2 aşısı kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 6.9.'da verilmiştir.



Şekil 6.9. K2 aşısı kopolimeri sentez reaksiyonu

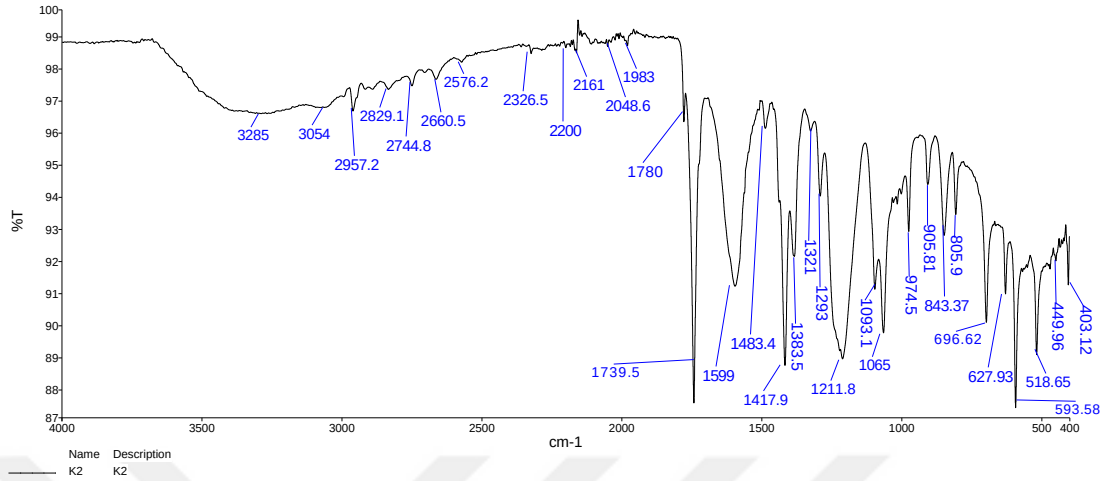


Şekil 6.10. 105 °C'de Etüvde kurutulan K2 aşısı kopolimeri



Şekil 6.11. pH indikatör kağıdı ve reaksiyonda ortaya çıkan sıvı damlacık ile etkileşim sonucu renk değiştiren pH indikatörü (K2 sentezi)

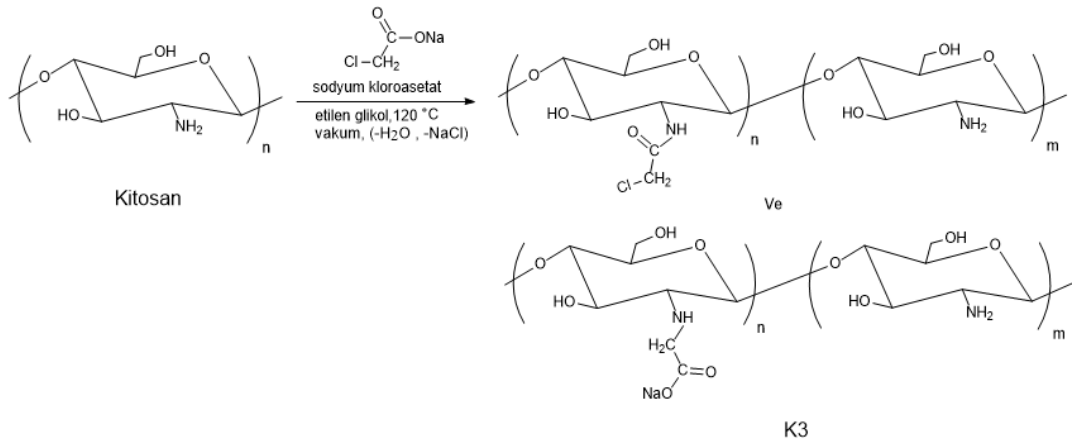
Şekil 6.12.'de K2 aşısı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 6.12. K2 aşısı kopolimerinin FT-IR spektrumu

6.3. Etilen Glikolde Kloro Asetat-Kitosan-Ko-Kitosan Aşısı Kopolimeri (K3) Sentezi

Kloro asetat-kitosan-ko-kitosan aşısı kopolimeri (K3) sentezi için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,37 g sodyumkloroasetat üzerine 10 mL etilen glikol katılarak 120 °C’de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, 24 Saat sonunda oluşan koyu kahverengi çökelti su ile yıkanıp, dekante edildi. Santrifüjlenerek 105 °C de etüvde 2 saat kurutulmuştur (Şekil 6.14.). Sentezlenen aşısı kopolimeri kütlesi 0.2725 g olarak tartılmıştır. K3 Aşısı kopolimeri sentez reaksiyonu Şekil 6.13.’te verilmiştir.

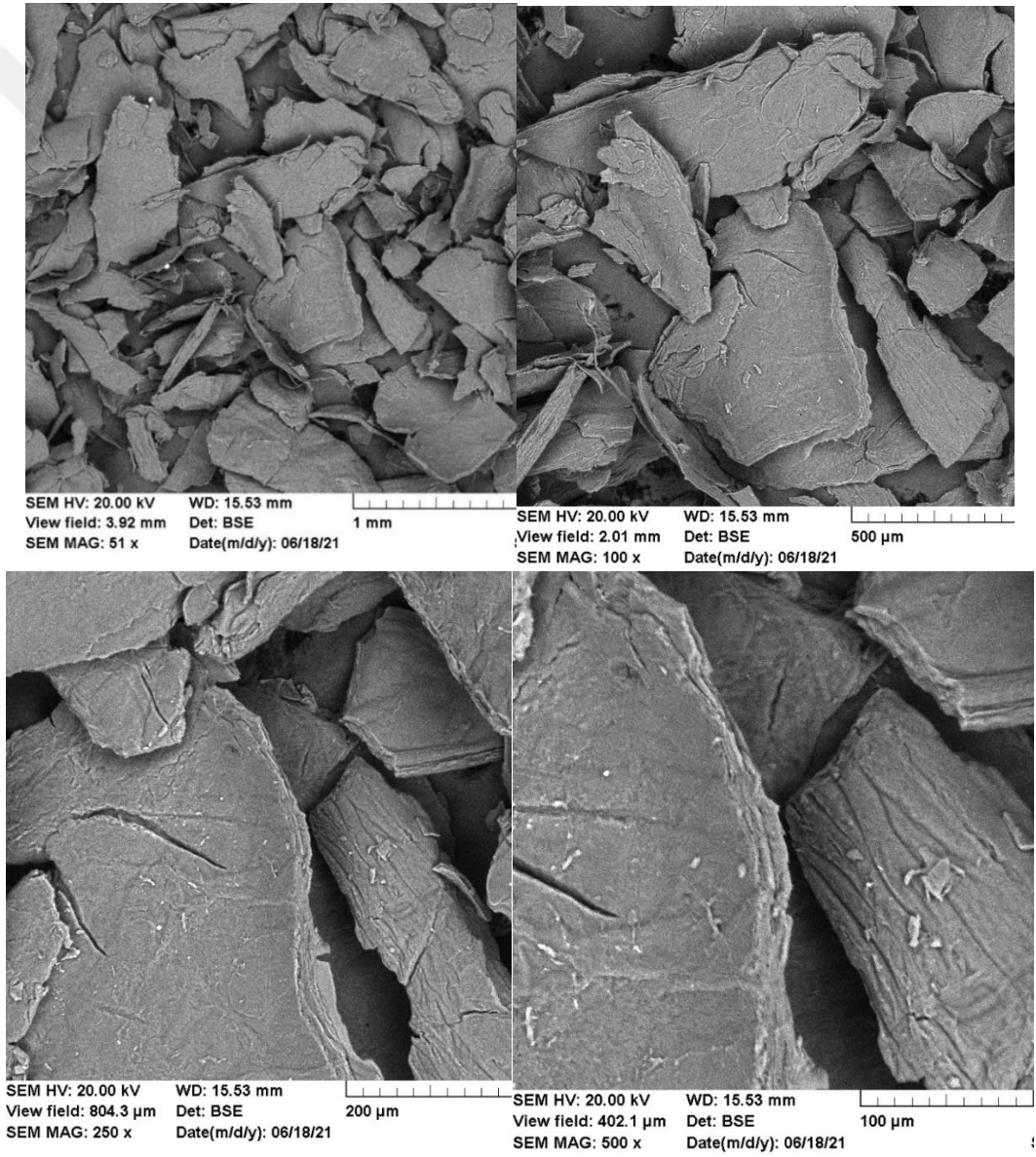


Şekil 6.13. K3 aşısı kopolimeri sentez reaksiyonu



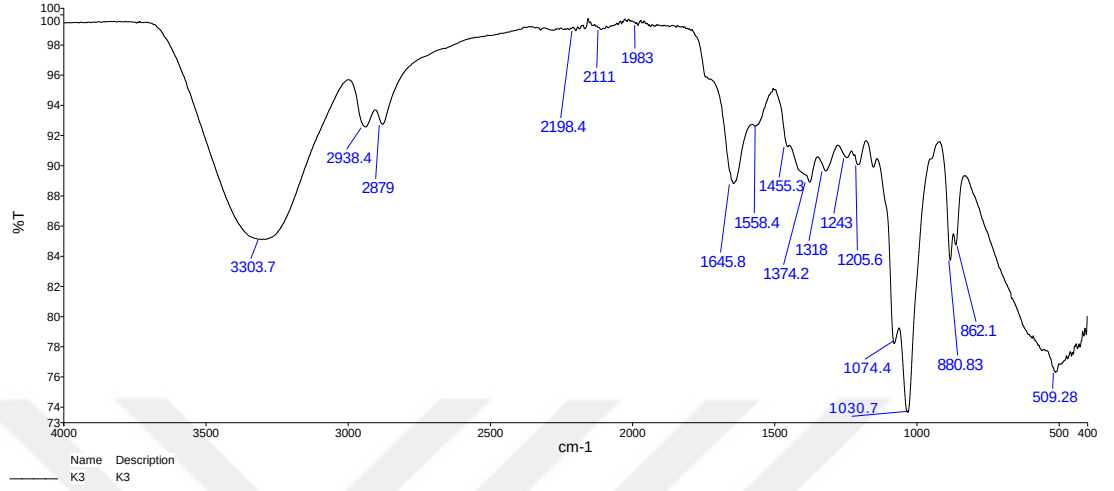
Şekil 6.14. 105 °C'de Etüvde kurutululan K3 aşı kopolimeri

K3 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μ m, 200 μ m ve 100 μ m ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.15.'te verilmiştir.



Şekil 6.15. K3 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μ m 200 μ m ve 100 μ m ölçekli alınan SEM görüntüleri

Şekil 6.16.'da K3 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .

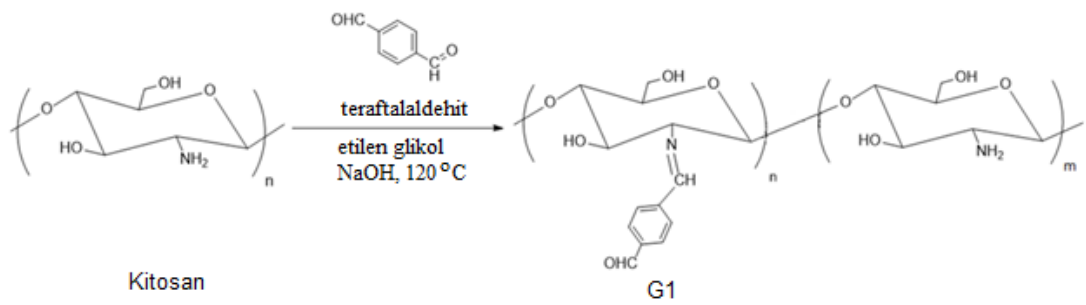


Şekil 6.16. K3 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

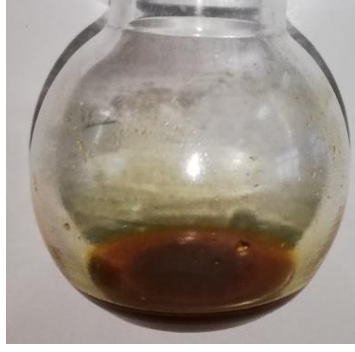
BÖLÜM 7. KİTOSANIN AŞI MODİFİKASYON REAKSİYONLARI

7.1. Baz Katalizörlü Teraftalaldehit-Kitosan Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (G1) Sentezi (24 Saat)

Teraftalaldehit-kitosan schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (G1) sentezi için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,55 g teraftalaldehit üzerine 5 mL etilen glikol katılmış, 120 °C'de vakum ortamında 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 4 Saat sonunda 2 mL 0,2M NaOH ilave edilerek reaksiyon süresi 24 saate tamamlandı. Meydana gelen sarı kahverengi çökelti (Şekil 7.2.) reaksiyona girmemiş başlangıç maddeleri ile diğer yan ürünleri uzaklaştırmak için 10 mL etilasetat ve sonrasında THF fazlası ile birkaç defa yıkanmıştır. THF ile çözünen kısım süzgeç kağıdı ile süzülüp behere ayrılmıştır (Şekil 7.3.). Kalan katı kısım THF fazlası ile yıkanıp santrifüjlenerek ayrılmış ve 105 °C de etüvde 2 saat kurutulmuştur. Elde edilen ürün (Şekil 7.4.) tartımı 0,4545 g olarak ölçülmüştür. G1 aşı kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1. G1 aşı kopolimerinin sentez reaksiyonu



Şekil 7.2. 120 °C’de 24 saat vakum ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırılma sonrasında gözlenen kahve sarı renkli ürün (G1)

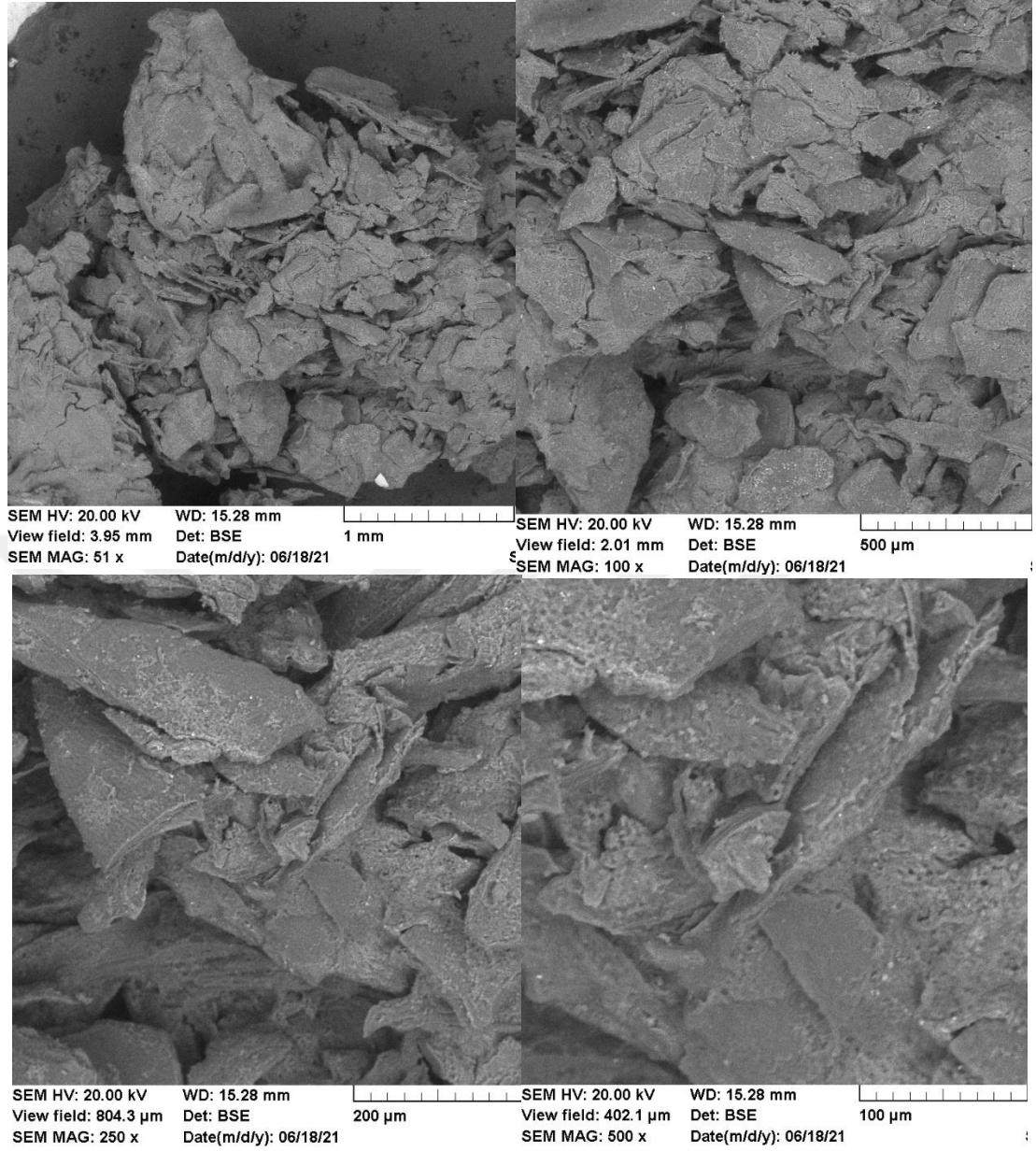


Şekil 7.3. THF ile çözünen, süzgeç kağıdı ile süzülüp behere alınan kısım (G1)



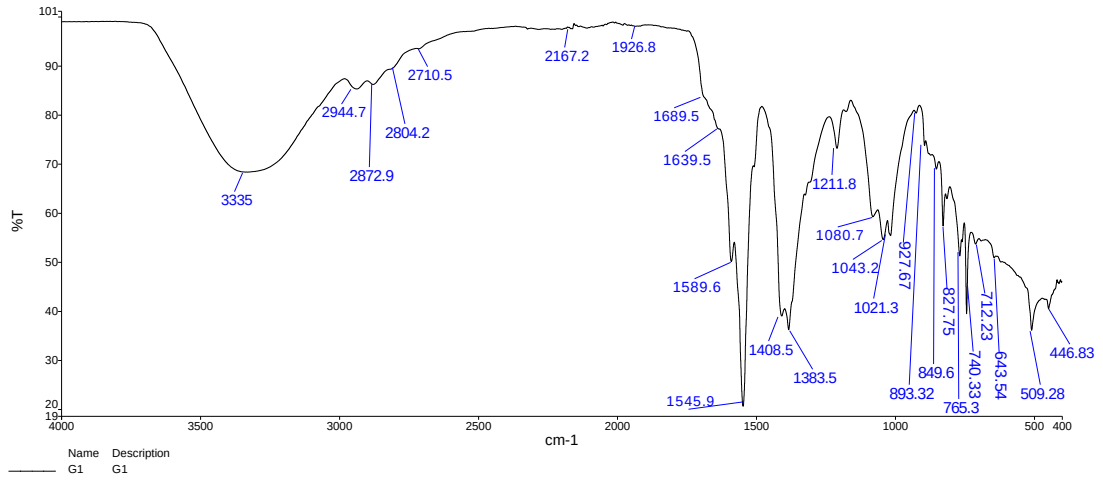
Şekil 7.4. Kurutulan G1 aşı kopolimeri

G1 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μ m, 200 μ m ve 100 μ m ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 7.5.’te verilmiştir.



Şekil 7.5. G1 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm, 200 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri

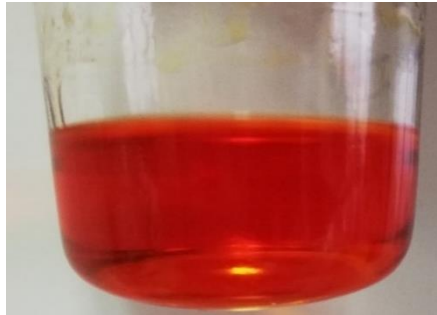
Şekil 7.6.'da G1 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .



Şekil 7.6. G1 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

7.2. Baz Katalizörlü Teraftalaldehit-Kitosan Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (U1) Sentezi (2,5 Saat)

Teraftalaldehit-kitosan schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (U1) sentezi için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,55 g teraftalaldehit üzerine 5 mL etilen glikol katılıp 120 °C’de vakum ortamında 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 2 saat sonunda hafif sarı renkli katı sıvı oluşmuştur. Üzerine 2 mL 0,2 M NaOH eklenip 120 °C’de vakum ortamında 30 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve kırmızı katı-sıvı karışım oluşmuştur. Reaksiyona girmemiş başlangıç maddeleri ile diğer yan ürünleri uzaklaştırmak için 10 mL etilasetat ve sonrasında THF fazlası ile birkaç defa yıkanmıştır. THF ile çözünen kısım süzgeç kağıdı ile süzülüp behere ayrılmıştır (Şekil 7.7.). Kalan katı kısım THF fazlası ile yıkanıp Santrifüjlenerek 105 °C’de etüvde 2 saat kurutulmuştur (Şekil 7.8.). Elde edilen ürün kütlesi 0,29 g olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.7. THF ile çözünen, süzgeç kağıdı ile süzülüp behere alınan kısım (U1)



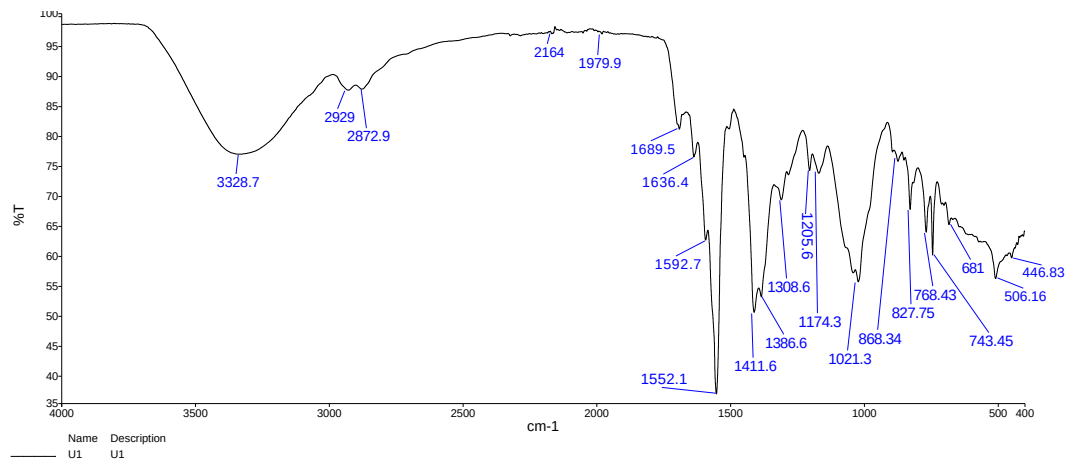
Şekil 7.8. Kurutulan U1 aşı kopolimeri

24 saat (G1) ve 2 buçuk saat (U1) süre ile üretilen teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimerleri renk karşılaştırılması Şekil 7.9.'da verilmiştir.



Şekil 7.9. 2,5 Saat sonunda THF ile yıkanan kısım (U1) ve 24 saat sonunda THF ile yıkanan kısım (G1)

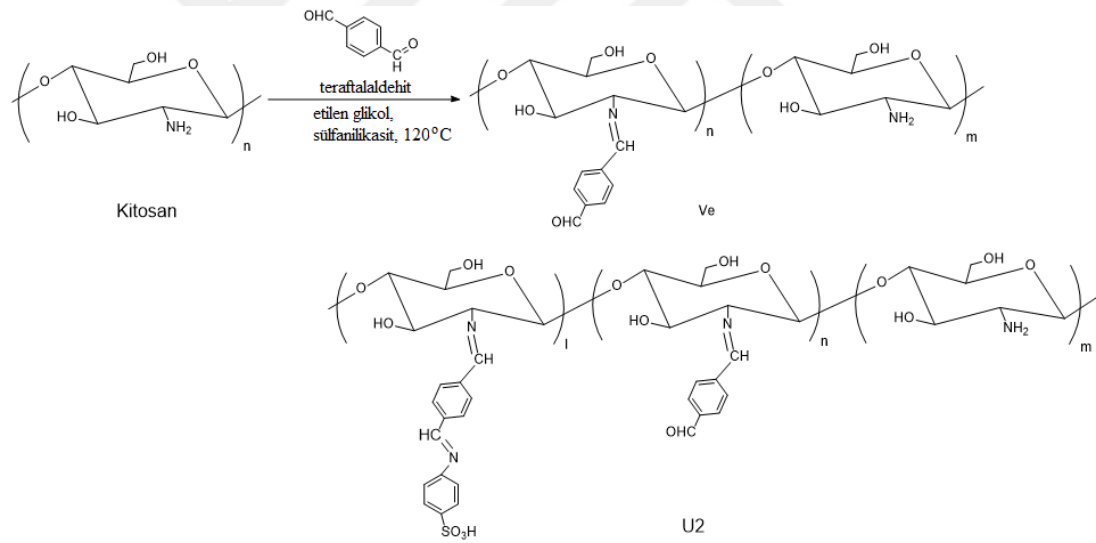
Şekil 7.10.'da U1 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .



Şekil 7.10. U1 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

7.3. Asit Katalizörlü Teraftalaldehit-Kitosan Schiff Bazı-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (U2) Sentezi (24 Saat)

Teraftalaldehit-kitosan schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (U2) sentezi için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,55 g teraftalaldehit üzerine 5 mL etilen glikol katılarak 120 °C’de vakum ortamında 1saat 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 saat 30 dk sonunda oluşan hafif sarı renkli katı üzerine 0,33 g sülfanilik asit eklenerek reaksiyon 24 saate tamamlanmıştır. 24 saat sonra THF ile yıkanıp ve santrifüjlenmiştir. Santrifüjde çöken katı kısım ve kolloidal kısım ayrıldı. ikiside 105 °C’de etüvde kurutulmuştur. Kuruyan aşı kopolimerleri Şekil 7.12. ve Şekil 7.13.’te verilmiştir. Çöken kısım (U2A) ve kolloidal kısım (U2B) hassas terazide tartılarak çöken kısım (U2A) kütlesi 0.6372 g olarak, kolloidal kısım (U2B) kütlesi 0,1 g olarak tartılmıştır. U2 aşı kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 7.11.’de verilmiştir.



Şekil 7.11. U2 aşı kopolimeri sentez reaksiyonu

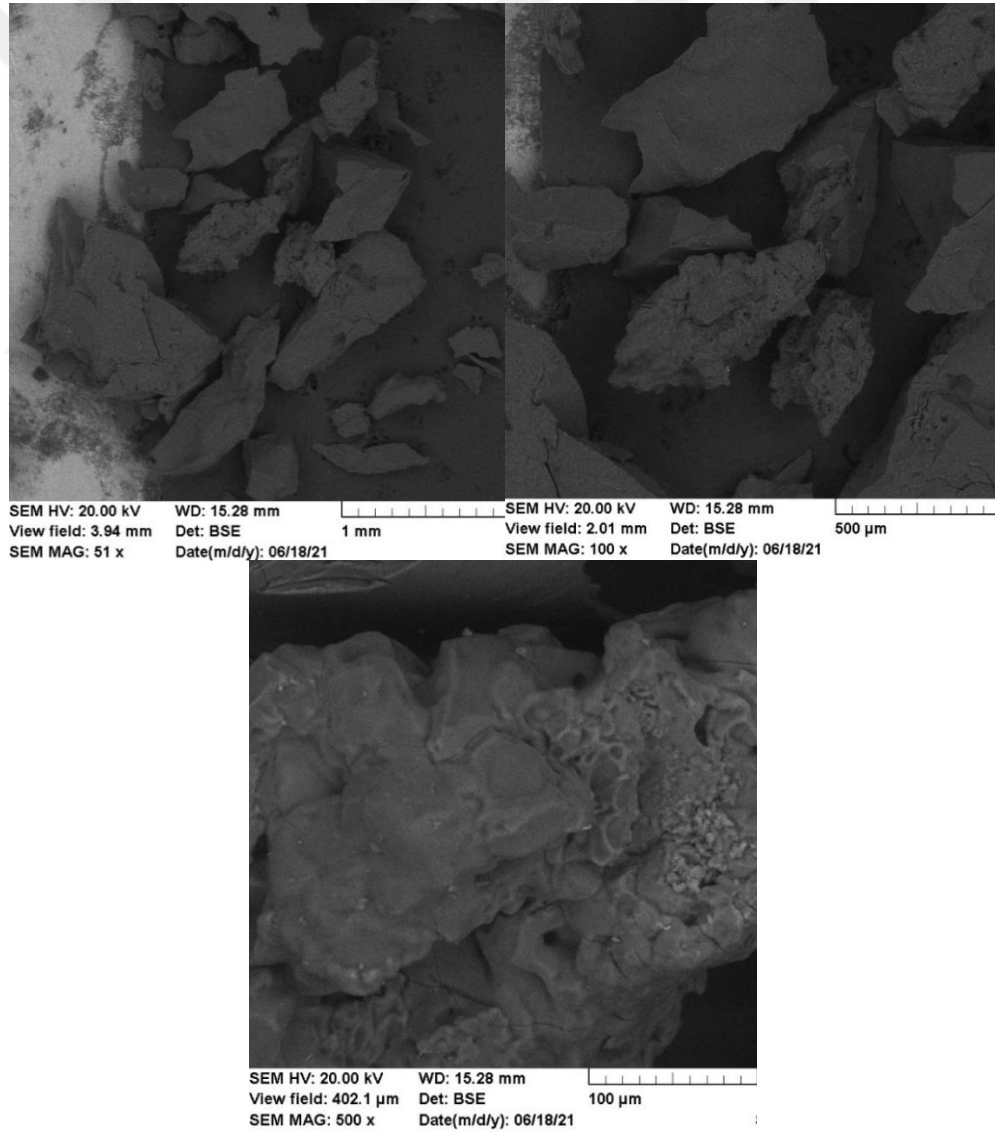


Şekil 7.12. 105 °C’de Etüvde kurutulan çöken ürün (U2A)



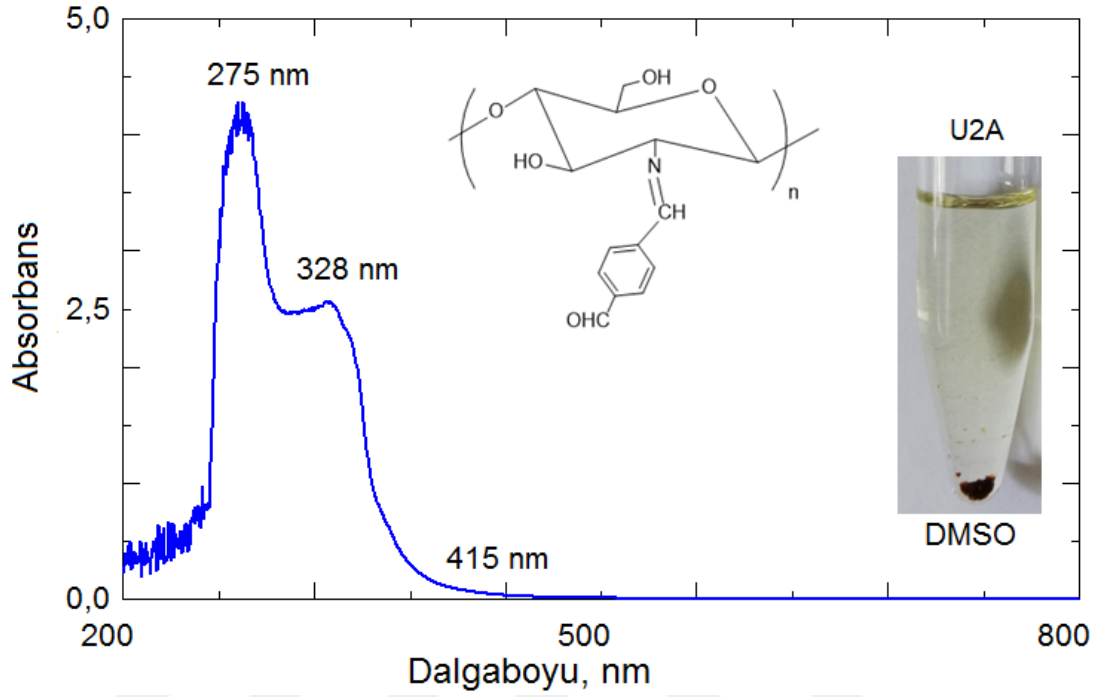
Şekil 7.13. 105 °C’de Etüvde kurutulan koloidal çökelti (U2B)

U2A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm ve 100 µm ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 7.14.’te verilmiştir.



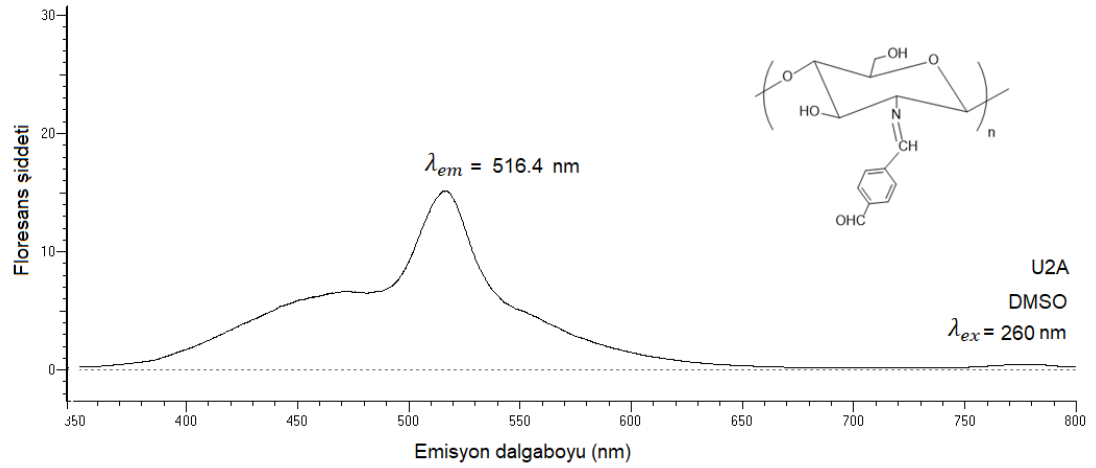
Şekil 7.14. U2A aşı kopolimerinin 1 mm, 500 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri

DMSO’da çözünen U2A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 7.15.’te verilmiştir.

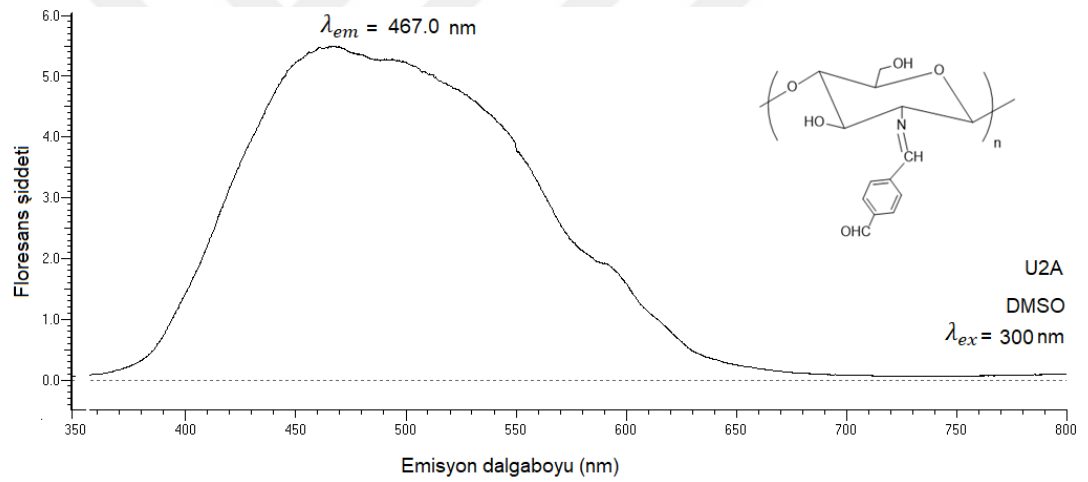


Şekil 7.15. DMSO’da çözdürülmüş U2A aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu

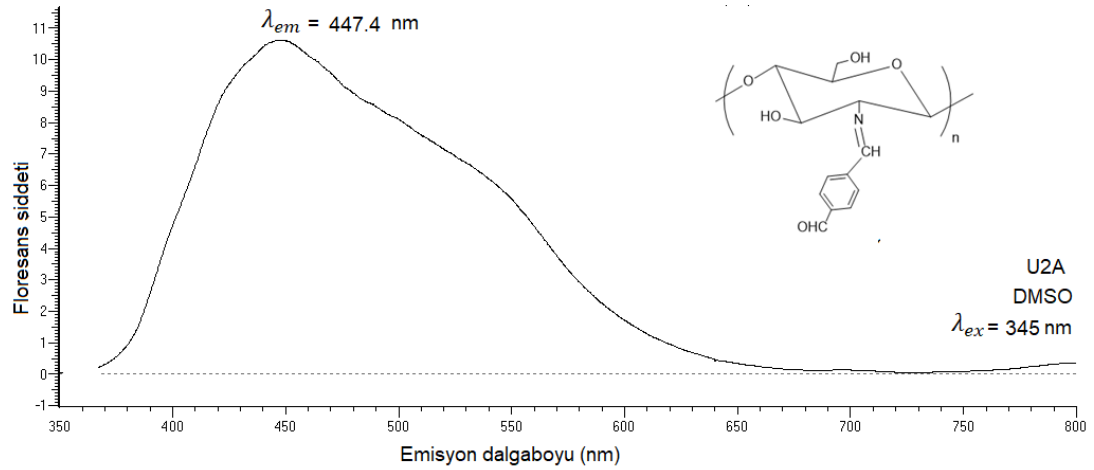
DMSO’da çözünen U2A aşı kopolimerinin 260 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 7.16.’da, 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 7.17.’de, 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 7.18.’de verilmiştir.



Şekil 7.16. DMSO'da çözünen U2A aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

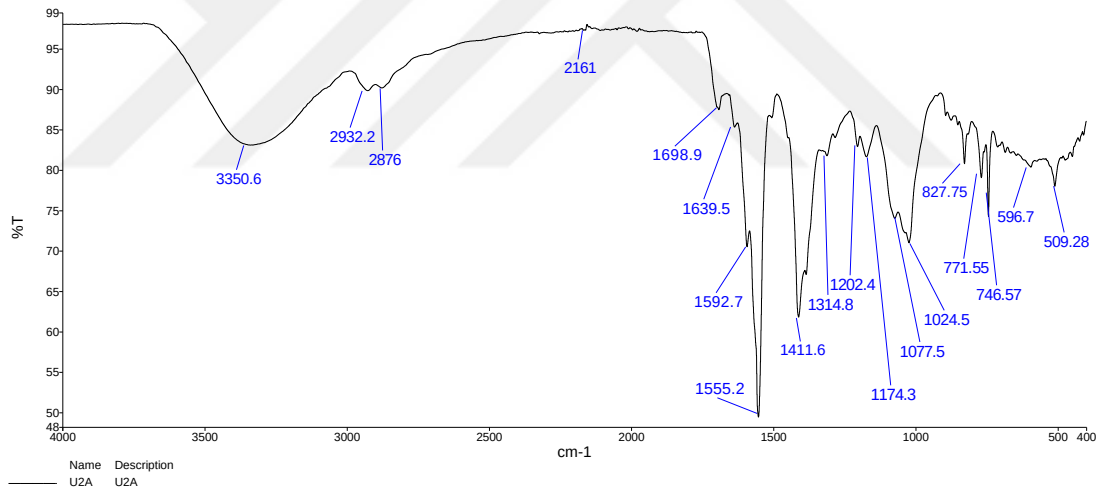


Şekil 7.17. DMSO'da çözünen U2A aşı kopolimerinin 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu



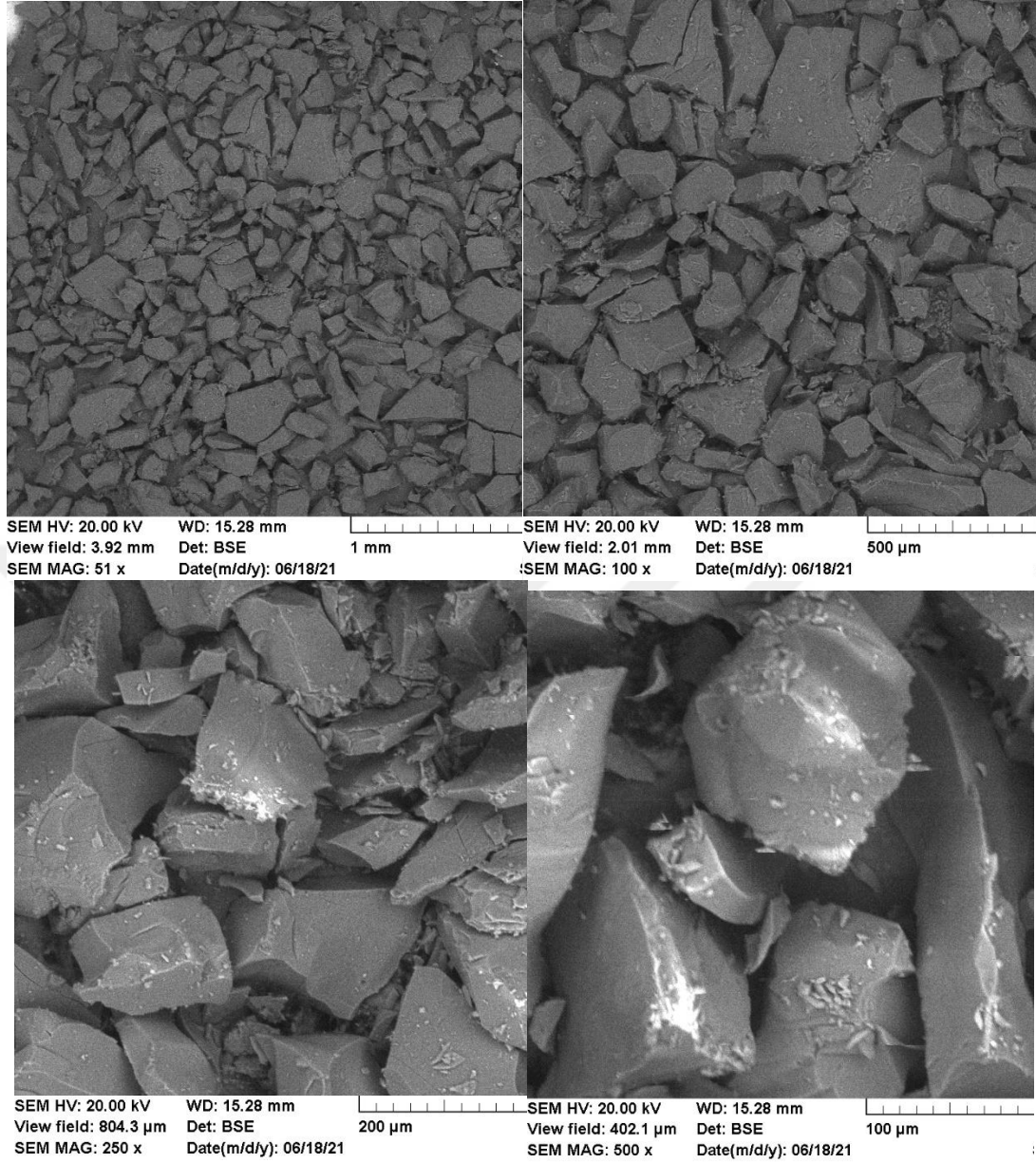
Şekil 7.18. DMSO'da çözünen U2A aşı kopolimerinin 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

Şekil 7.19.'da U2A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir.



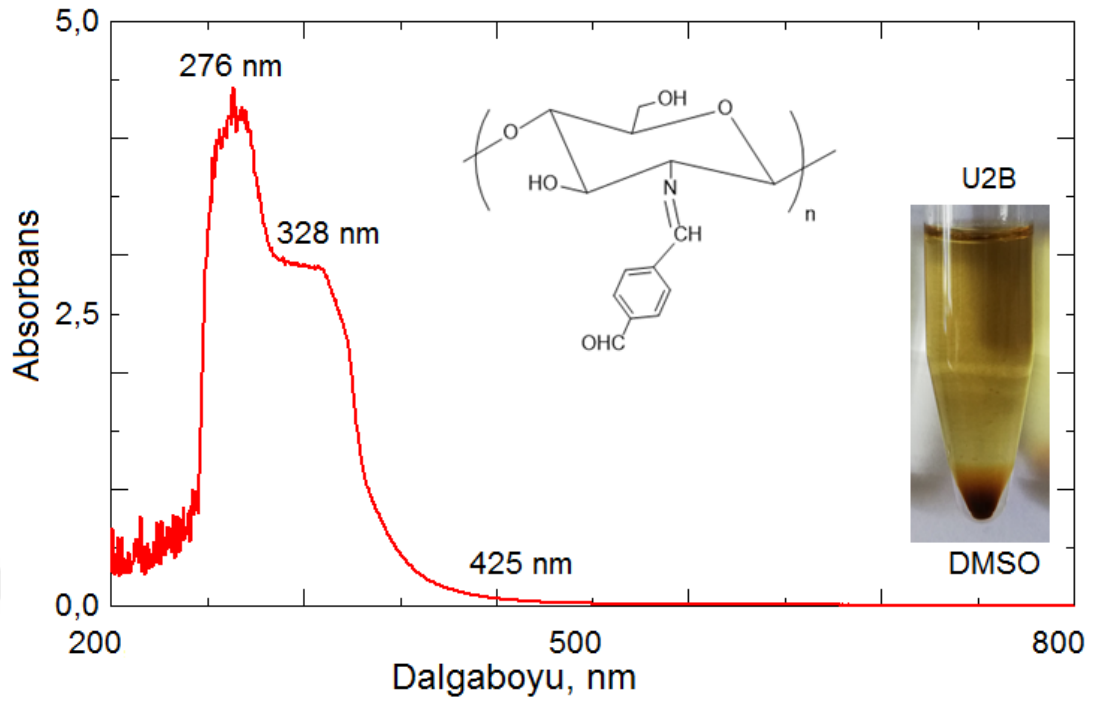
Şekil 7.19. U2A aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

U2B aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μm , 200 μm ve 100 μm ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) Şekil 7.20.'de verilmiştir.



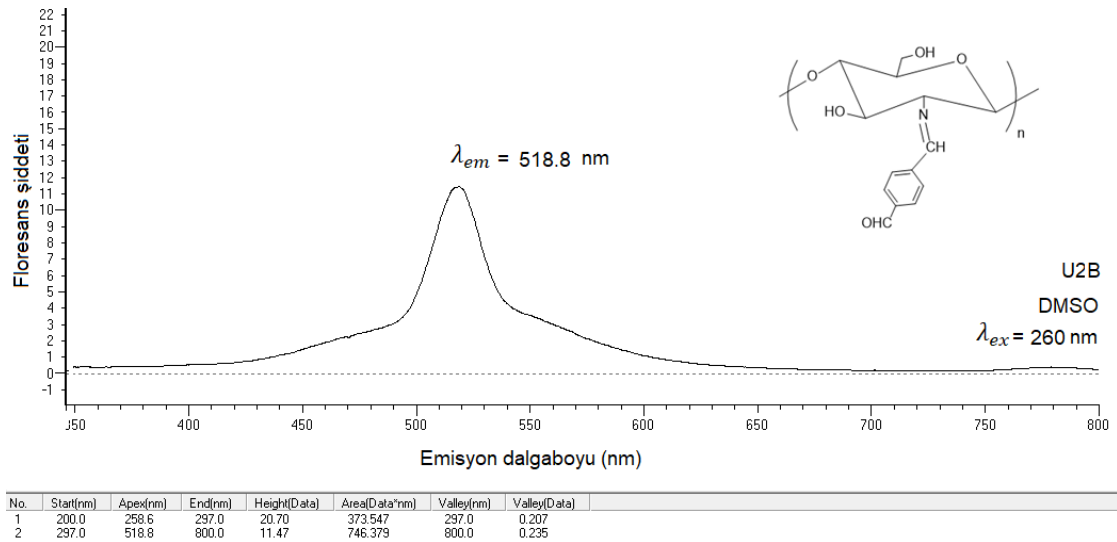
Şekil 7.20. U2B aşısı kopolimerinin 1 mm, 500 µm 200 µm ve 100 µm ölçekli alınan SEM görüntüleri

DMSO’da çözünen U2B aşısı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu Şekil 7.21.’de verilmiştir.

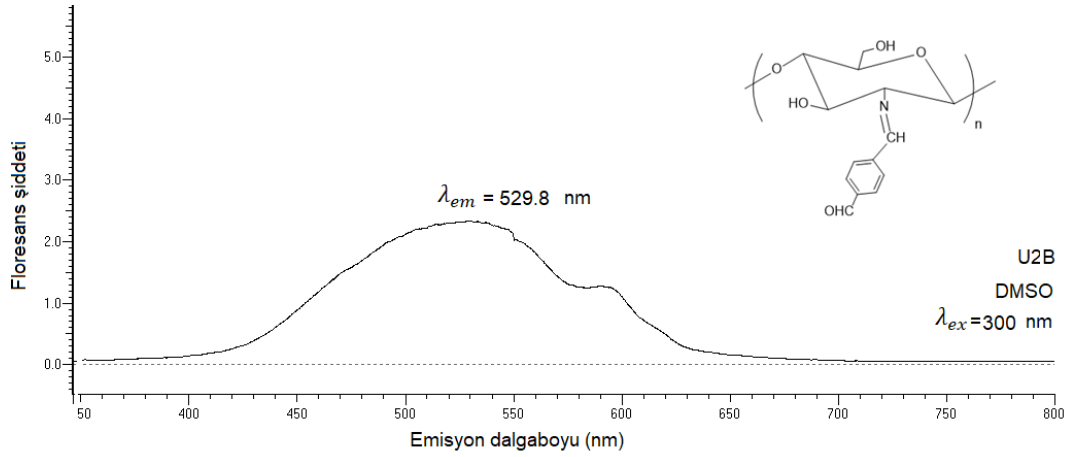


Şekil 7.21. DMSO'da çözünen U2B aşı kopolimerinin UV görünür bölge spektrumu

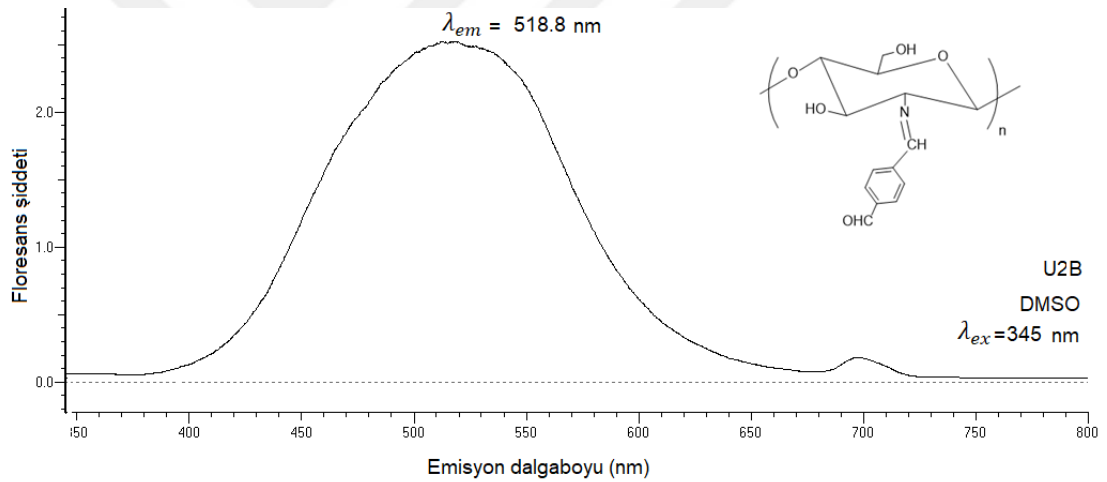
DMSO'da çözünen U2B aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 7.22.'de, 300 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 7.23.'te, 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu Şekil 7.24.'te verilmiştir.



Şekil 7.22. DMSO'da çözünen U2B aşı kopolimerinin 260 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

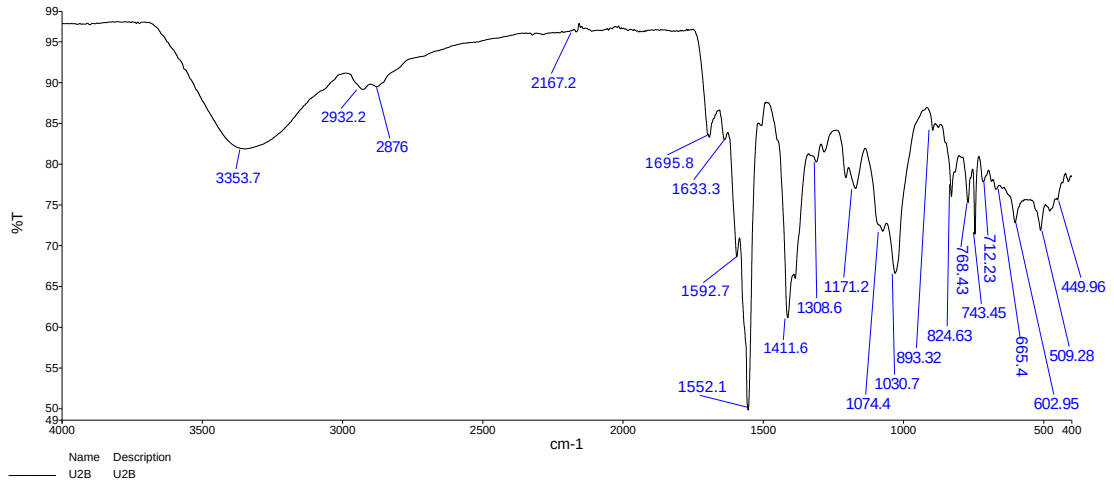


Şekil 7.23. DMSO’da çözünen U2B aşı kopolimerinin 300 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu



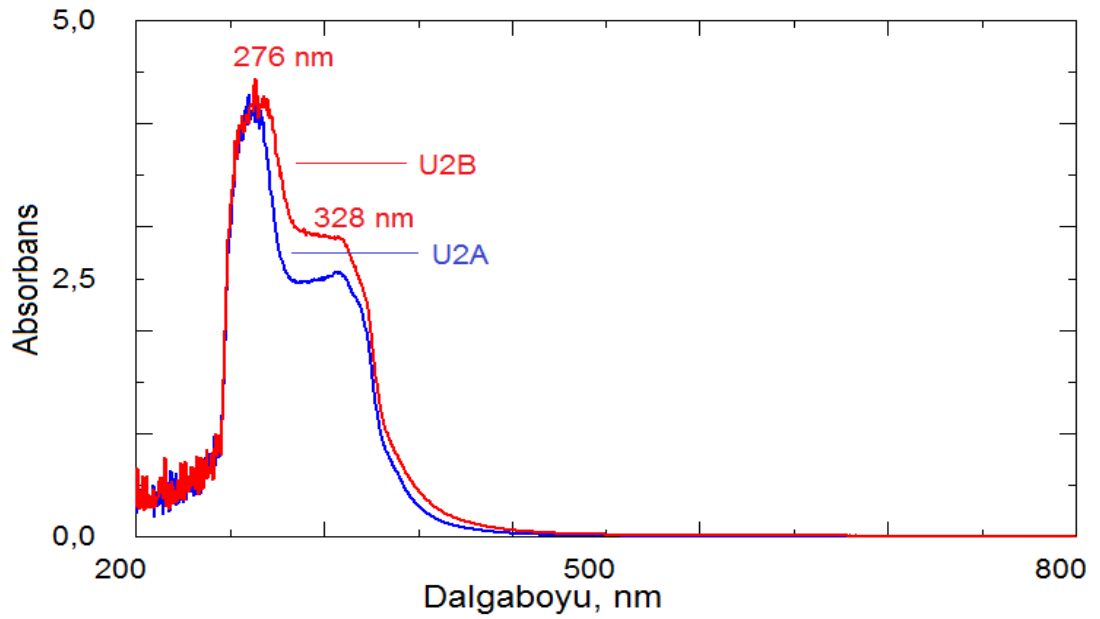
Şekil 7.24. DMSO’da çözünen U2B aşı kopolimerinin 345 nm’de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu

Şekil 7.25’ te U2B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .

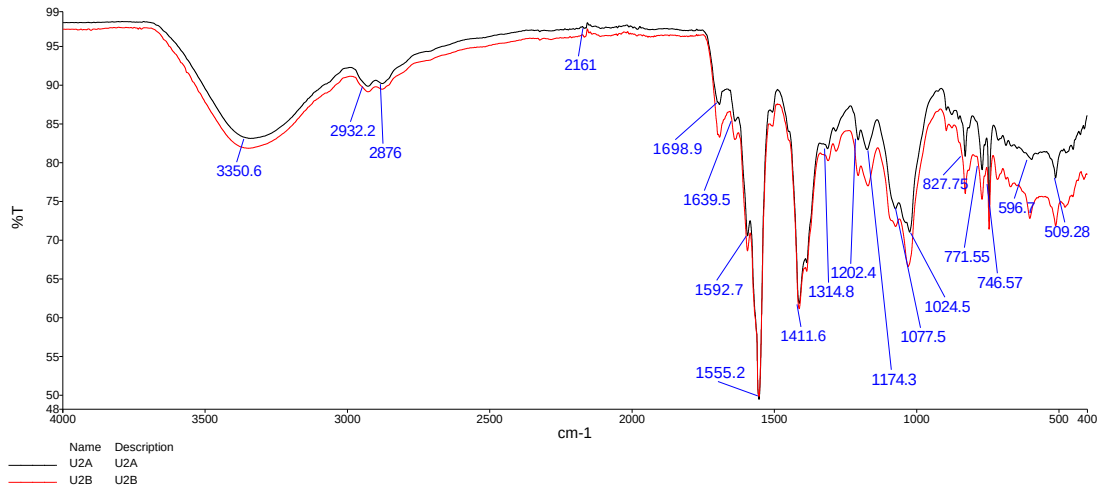


Şekil 7.25. U2B aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 7.26.'da DMSO da çözünen U2A ve U2B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları, Şekil 7.27.'de U2A ve U2B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları verilmiştir.



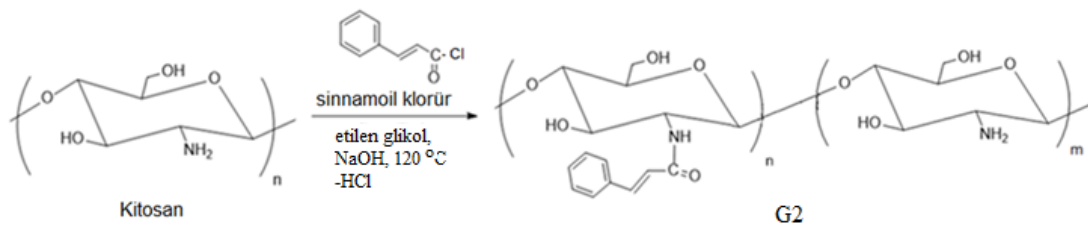
Şekil 7.26. DMSO'da çözünen U2A ve U2B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı UV görünür bölge spektrumları



Şekil 7.27. U2A ve U2B aşı kopolimerlerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

7.4 Baz Katalizörlü Sınamoil Klorür-Kitosan-Ko-Kitosan Aşı Kopolimeri (G2) Sentezi

Sınamoil klorür-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (G2) sentezi için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 4 mmol 0,68 g sınamoil klorür üzerine 5 mL etilen glikol katılarak 120 °C’de vakum ortamında 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kitosan reaksiyon ortamında çoğunlukla çözülmüş hafif berrak sarı renk gözlenmiştir. 4 Saat sonra üzerine 2 mL 0,2 M NaOH ilave edilmiştir. Bu sırada beyaz renkli çökelti meydana gelmiştir. Reaksiyon süresi 24 saat oluncaya kadar sıcakta karıştırma işlemine devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda koyu kahve renkli çökelti oluşmuştur (Şekil 7.29.). Sıvı kısım dekantasyonla ayrıldıktan sonra kalan ürün saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Santrifüjlenen katı numune 105 °C de etüvde kurutulmuştur (Şekil 7.30.). Sentezlenen aşı kopolimeri (G1) terazide tartılarak kütlesi 0,33 g olarak bulunmuştur. G1 aşı kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 7.28.’de verilmiştir.



Şekil 7.28. G1 aşı kopolimerinin sentez reaksiyonu

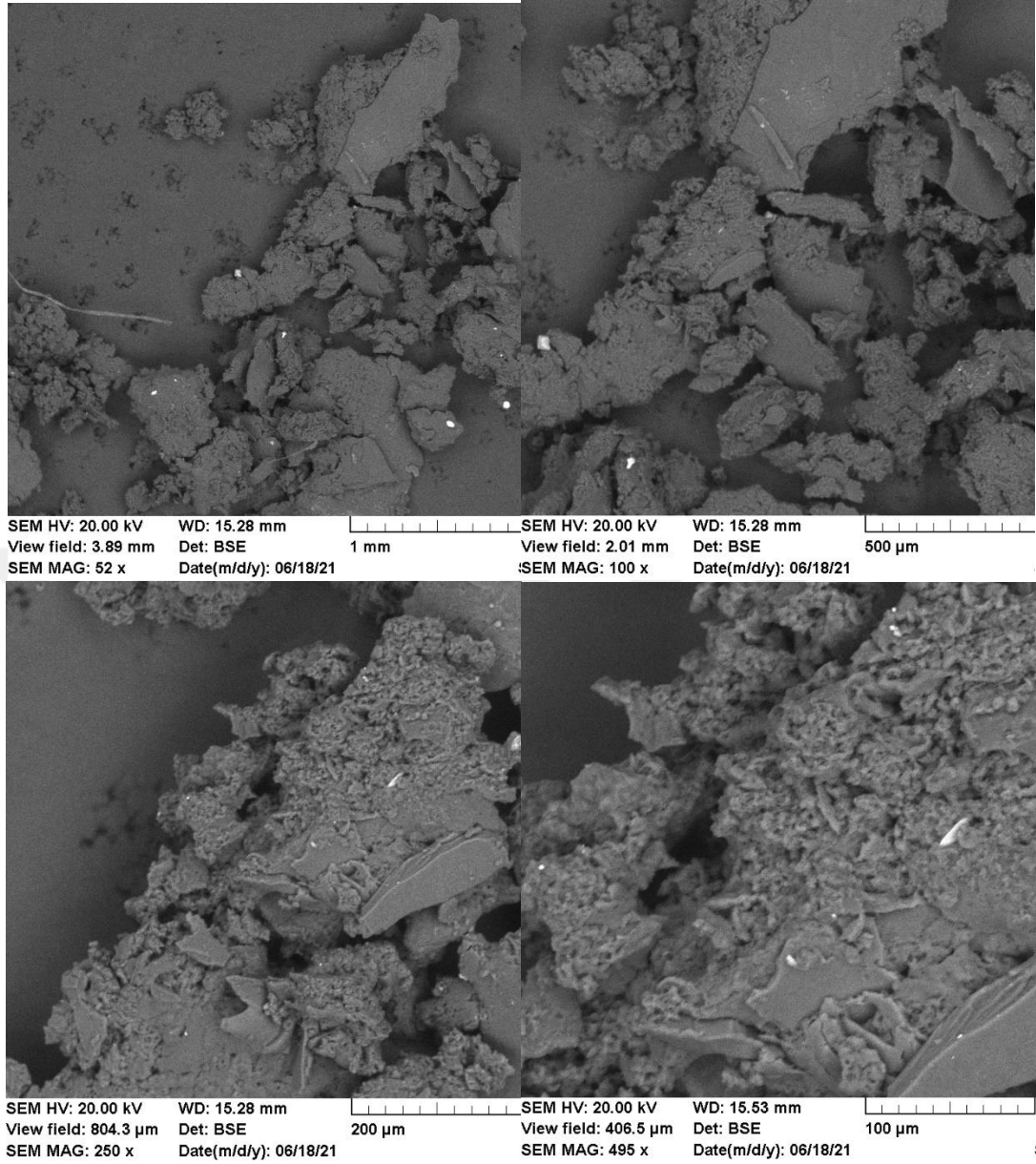


Şekil 7.29. Vakum ortamında 120 °C’de manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra gözlenen koyu kahve renkli ürün (G2)



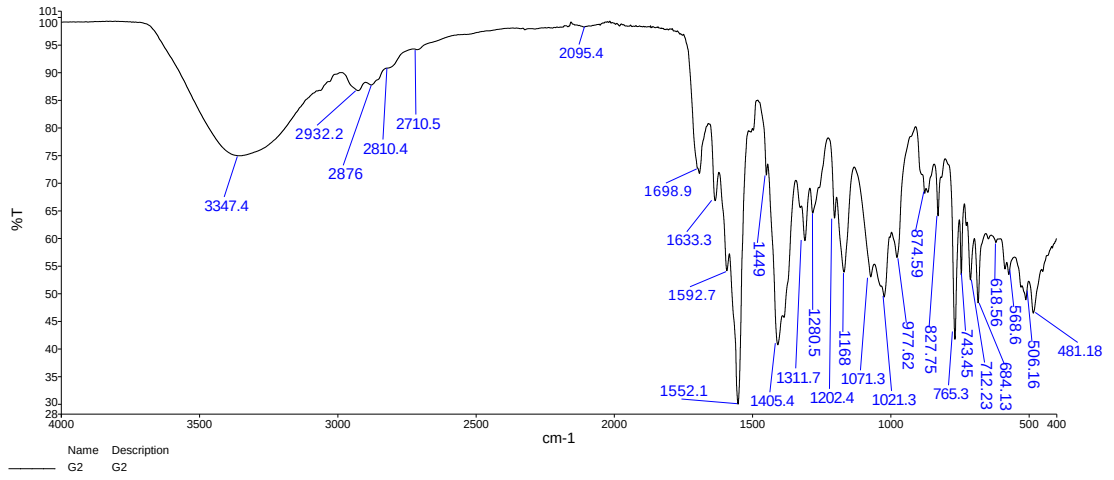
Şekil 7.30. Etüvde 105 °C’de kurutulan G2 aşı kopolimeri

G2 polimerinin 1 mm, 500 μm , 200 μm ve 100 μm ölçekli alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 7.31.’de verilmiştir.



Şekil 7.31. G2 aşı kopolimerinin 1 mm, 500 μ m 200 μ m ve 100 μ m ölçekli alınan SEM görüntüleri

Şekil 7.32.'de G2 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir .



Şekil 7.32. G2 aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada schiff baz modifikasyonu, karboksilasyon ve aşı modifikasyonu reaksiyonları ile kitosan aşı kopolimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiş, THF, %25 CH₃COOH THF, Metanol ve DMSO da çözünürlük bakılmış, çözünen polimerlerin UV görünür bölge spektroskopisi ve floresans spektroskopisi analizleri yapılmıştır.

Aşı kopolimerlerinin THF, %25 CH₃COOH THF, Metanol, DMSO, saf su ve bazik sudaki çözünürlükleri ile çözünen aşı kopolimerlerinin floresans sonuçları Tablo 8.1., Tablo 8.2. ve Tablo 8.3.'te verilmiştir.

Tablo 8.1. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin THF ve %25 CH₃COOH THF'de çözünürlükleri, floresansları

NUMUNE	THF	%25 CH ₃ COOH THF	
	ÇÖZÜNÜRLÜK	ÇÖZÜNÜRLÜK	FLORESANS
R1	-	-	
R2	-	-	
R3A	-	-	
R3B	-	+	-
R4A	-	+	+ BEYAZ FL
R4B	-	+	+ BEYAZ FL
R5	-	+	+ YEŞİL FL
K1A	-	-	
K1B	-	-	
K2	-	-	
K3	-	-	
G1	-	-	
G2	-	-	
U1	-	-	
U2A	-	-	
U2B	-	-	

(+)= çözüldü , floresans verdi ; (-)= çözünmedi , floresans vermedi anlamındadır.

Tablo 8.2. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin Metanol ve DMSO'da çözünürlükleri, floresans sonuçları

NUMUNE	METANOL		DMSO	
	ÇÖZÜNÜRLÜK	FLORESANS	ÇÖZÜNÜRLÜK	FLORESANS
R1	+	+	+	+
R2	-	-	-	-
R3A	-	-	+	-
R3B	+	-	+	-
R4A	+	+ BEYAZ FL	+	+
R4B	+	+BEYAZ FL	+	+
R5	+	+YEŞİL FL	+	+
K1A	-	-	-	-
K1B	-	-	-	-
K2	-	-	-	-
K3	-	-	-	-
G1	-	-	-	-
G2	-	-	-	-
U1	-	-	-	-
U2A	-	-	+	+
U2B	-	-	+	+

(+)= çözüldü , floresans verdi ; (-)= çözünmedi , floresans vermedi anlamındadır.

Tablo 8.3. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin Saf su ve NaOH'lı su'da çözünürlükleri, floresans sonuçları

NUMUNE	SAF SU		BAZİK SU (NaOH)	
	ÇÖZÜNÜRLÜK	FLORESANS	ÇÖZÜNÜRLÜK	FLORESANS
R1	-	-	+	-
R2	-	-	-	-
R3A	-	-	+	-
R3B	+	-	+	+MAVİ FL
R4A	-	-	+	+ MAVİ FL
R4B	-	-	+	+ MAVİ/YEŞİL FL
R5	-	-	+	+ MAVİ FL
K1A	-	-	+	-
K1B	-	-	-	-
K2	-	-	-	-
K3	-	-	-	-
G1	-	-	-	-
G2	-	-	-	-
U1	-	-	-	-
U2A	-	-	+	+ MAVİ/YEŞİL FL
U2B	-	-	+	+ MAVİ/YEŞİL FL

(+)= çözüldü , floresans verdi ; (-)= çözünmedi , floresans vermedi anlamındadır.

Çalışmamızda elde edilen bulgular şu şekilde özetlenebilir:

1. Kitosan türevleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
2. Sentezlenen kitosan türevlerinde fiziksel olarak renk değişimi gözlenmiştir.
3. Modifikasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenen aşı kopolimerlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutu ve morfolojik yapılarının başlangıç maddesinden farklı olduğu belirlenmiştir.
4. %25 CH_3COOH THF de çözünen R4A ve R4B aşı kopolimerleri beyaz, R5 aşı kopolimeri yeşil floresans vermiştir.
5. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin FT-IR spektrumları ölçülmüş ve kitosana kıyasla farklı frekanslarda karakteristik yeni pikler verdikleri belirlenmiştir.
6. U2A ve U2B aşı kopolimerlerinin UV görünür bölge ve FT-IR spektrumları neredeyse aynıdır.
7. Etilen glikol içerisinde baz katalizörlüğünde gerçekleştirilen aşı kopolimeri G1 sentez reaksiyonu, kitosan ortamda yeterince çözünmediği için oldukça yavaş ve katı partikül yüzeylerinde düşük verimle gerçekleşmiştir. Buna karşılık, asidik ortamda kitosan çok daha iyi çözündüğü için U2 aşı kopolimeri sentezi çok daha yüksek bir verimle yapılabilmektedir.
8. Bazik şartlarda NaOH katalizörlüğünde Oda sıcaklığında Sentezlenen K1A ve K1B aşı kopolimerlerinde renk değişimi azdır.
9. Bu çalışma sonucunda sentezlenen kitosan aşı kopolimerleri kitosana kıyasla daha yüksek çözünürlük, ışık Emilimi ve floresans emisyon özellikleri göstermiştir.
10. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin antibakteriyel, kozmetik ve medikal amaçlı kullanım potansiyeli yüksektir.

KAYNAKLAR

- [1] Devadas, V.V., Khoo, K.S., Chia, W.Y., Chew, K.W., Munawaroh, H.S.H., Lam, M.K., Lim, J.W., Ho, Y.C., Lee, K.T., Show, P.L., 2021. Algae biopolymer towards sustainable circular economy. *Bioresour. Technol.* 325, 124702.
- [2] Hazar Yoruç, A.B., Uğraşkan, V., 2017. Green Polymers and Applications. *Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng.* 17, 318–337.
- [3] Seenuvasan, M., Malar, C.G., Growther, L., 2021. Production of a biopolymer film from biological wastes and its statistical analysis. *Bioresour. Technol. Reports* 13, 100610.
- [4] Söğüt, E., Seydim, A.C., 2018. Uçucu Yağ İçeren Kitosan Bazlı Filmlerin Karakterizasyonu. *Gıda / J. Food* 43, 624–634.
- [5] Hamamcı, B., Çiftci, M., Aktaş, T., 2018. Yeşil Kompozitlerde Biyopolimerlerin Kullanımının Önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi* 8, 12–24.
- [6] Madni, A., Kousar, R., Naeem, N., Wahid, F., 2021. Recent advancements in applications of chitosan-based biomaterials for skin tissue engineering. *J. Bioresour. Bioprod.* 6, 11–25.
- [7] Honarkar, H., Barikani, M., 2009. Applications of biopolymers I: Chitosan. *Monatshfte fur Chemie* 140, 1403–1420.
- [8] Kurita, K., 2006. Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Springer Science Business Media.* 8, 203–226.
- [9] Ozel, N., Elibol, M., 2021. A review on the potential uses of deep eutectic solvents in chitin and chitosan related processes. *Carbohydrate Polymers*, 262.
- [10] Peniche, C., Argüelles-Monal, W., Goycoolea, F.M., 2008. Chitin and chitosan: Major sources, properties and applications. *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.* 1, 517–542.
- [11] Gündüz, H., Öztürk, F., Hamzaçebi, S., Akpınar, M.D., 2018. Su Ürünleri İşleme Atıklarının Değerlendirilmesi. *Aquatic Sciences and Engineering*, 33(1), 1–5.

- [12] Atar, H.H., ALÇİÇEK, Z., 2009. Su Ürünleri Sektöründe Sürdürülebilirlik. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi* 2 (2): 35-40
- [13] Costa, S.M., Ferreira, D.P., Teixeira, P., Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A., Fangueiro, R., 2021. Active natural-based films for food packaging applications: The combined effect of chitosan and nanocellulose. *Int. J. Biol. Macromol.* 177, 241–251.
- [14] Frank, L.A., Onzi, G.R., Morawski, A.S., Pohlmann, A.R., Guterres, S.S., Contri, R. V., 2020. Chitosan as a coating material for nanoparticles intended for biomedical applications. *React. Funct. Polym.* 147, 104459.
- [15] Bostan, K., Aldemir, T., Aydın, A., 2007. Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi. *Türk Mikrobiyol Cem. Derg.* 37(2), 118–127.
- [16] Hayta, E.N., 2014. Polikaprolakton-Polietilen Glikol-Kitosan Bazlı Mikrokürecik Üretimi ve Kontrollü İlaç Salınımında Kullanılması İçin Ön Çalışma. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği bölümü, yüksek lisans tezi
- [17] Salama, A., 2021. Recent progress in preparation and applications of chitosan/calcium phosphate composite materials. *Int. J. Biol. Macromol.* 178, 240–252.
- [18] Altındağ, G.İ., 2013. Modifiye Kitosan Türevlerinde İmmobilize Edilen Lakkaz ile Boya Gideriminin İncelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [19] Güler, S., 2012. Kitosan Türevlerinde İmmobilize Edilen Lakkaz Enziminin Aktiviteleri, Stabiliteleri ve Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya bölümü, Yüksek lisans tezi
- [20] Kayapa, F., 2018. Kitosan Schiff Bazı Türevleri ve Kompleksleri: Sentezi, Karakterizasyonu, Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [21] Kuzgun, N.K., İnanlı, A.G., 2013. Kitosan üretimi ve özellikleri ile kitosanın kullanım alanları. *Türk Bilim. Derlemeler Derg.* 6(2), 16–21.
- [22] Irastorza, A., Zarandona, I., Andonegi, M., Guerrero, P., Caba, K. de la, 2021. The versatility of collagen and chitosan: from food to biomedical applications. *Food Hydrocoll.* 116, 106633.
- [23] Wang, H., Ding, F., Ma, L., Zhang, Y., 2021. Edible films from chitosan-gelatin: Physical properties and food packaging application. *Food Biosci.* 40, 100871.

- [24] Hafsa, J., Smach, M.A., Mrid, R. Ben, Sobeh, M., Majdoub, H., Yasri, A., 2021. Functional properties of chitosan derivatives obtained through Maillard reaction: A novel promising food preservative. *Food Chem.* 349, 129072.
- [25] Yuan, X., Zheng, J., Jiao, S., Cheng, G., Feng, C., Du, Y., Liu, H., 2019. A review on the preparation of chitosan oligosaccharides and application to human health, animal husbandry and agricultural production. *Carbohydr. Polym.* 220, 60–70.
- [26] Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., Yadav, B.K., 2021. Applications of chitosan in environmental remediation: A review. *Chemosphere* 266, 128934.
- [27] Abd El-Hack, M.E., El-Saadony, M.T., Shafi, M.E., Zabermawi, N.M., Arif, M., Batiha, G.E., Khafaga, A.F., Abd El-Hakim, Y.M., Al-Sagheer, A.A., 2020. Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 164, 2726–2744.
- [28] Bulut, M.O., Elİbüyük, U., 2017. Yengeç Kitininden Kitosan Üretimi. *Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 213-219
- [29] Tokatlı, K., 2016. Karides Atıklarından Kitosan Üretim Koşullarının Optimizasyonu ve Kitosandan Elde Edilen Yenilebilir Film Kaplamanın Kirazların Raf Ömrüne Etkisi. *Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği, Doktora Tezi*
- [30] Yıldız, P.O., Yangılar, F., 2014. Gıda Endüstrisinde Kitosanın Kullanımı. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 30(3), 198–206.
- [31] Borja-urzola, A., García-gómez, R., Flores, R., Durán, C., 2020. Chitosan from shrimp residues with a saturated solution of calcium chloride in metanol and water. *Carbohydr. Res.* 108116.
- [32] Bakshi, P.S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., Kumar, N.S., 2020. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 150, 1072–1083.
- [33] Demir, N.A., Hefni, H.H.H., Abd-Elaal, A.A.A., Badr, E.A., Abou Kana, M.T.H., 2020. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 152, 681–702.
- [34] Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31, 603–632
- [35] Kumar, M.N.V.R., 2000. A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46, 1–27.

- [36] Kocabaş, B.B., 2015. Yumurta Kabuğu-Kitosan Modifiye Ürünü Kullanılarak Atık Sulardan Brilliant Blue R Boyar Maddesinin Adsorpsiyon Yöntemi İle Gideriminin İncelenmesi. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [37] Namboodiri, M.M.T., Pakshirajan, K., 2020. Valorization of waste biomass for chitin and chitosan production, *Waste Biorefinery*, 241-266
- [38] Çarıkçı, T.D., 2015. Deniz Kabukluları Atığından Ultrasonik Reaktörde Kitosan Üretimi. Anadolu Üniversitesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [39] Özel, H., 2013. Kabuklu Deniz Ürünleri Atıklarından Endüstriyel Ölçekte Kitin-Kitosan Üretimi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [40] Çelik, İ.H., 2017. Mikrobiyal Kaynaklardan Antimikrobiyal Özellikte Kitosan Üretimi ve Karakterizasyonun Araştırılması. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Biyoloji Bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [41] ELÇİ, S.D., 2019. Kitosan Türevlerini İçeren Hidrojellerin ve Çözeltilerin Hemostatik Özelliklerinin Değerlendirilmesi. Hacettepe Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Doktora Tezi
- [42] Tav, A., 2019. Karides Kabuklarından Farklı Yöntemler ile Kitosan Üretimi ve Karakterizasyonu. Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi
- [43] Feyzioğlu, G.C., 2016. Satureja Hortensis L. Uçucu Yağı Yüklenmiş Kitosan Nanopartiküllerinin ve Kitosan Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [44] Salama, A., Hasanin, M., Hesemann, P., 2020. Synthesis and antimicrobial properties of new chitosan derivatives containing guanidinium groups. *Carbohydr. Polym.* 241, 116363.
- [45] Çankaya, N., Sökmen, Ö., 2016. Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri *Journal of Polytechnic* 19(3), 283–295.
- [46] Huang, J., Xie, H., Hu, S., Xie, T., Gong, J., Jiang, C., Ge, Q., Wu, Y., Liu, S., Cui, Y., Mao, J., Mei, L., 2015. Preparation, characterization, and biochemical activities of N -(2-Carboxyethyl)chitosan from squid pens. *J. Agric. Food Chem.* 63, 2464–2471.

- [47] Barbosa, H.F.G., Francisco, D.S., Ferreira, A.P.G., Cavaleiro, É.T.G., 2019. A new look towards the thermal decomposition of chitins and chitosans with different degrees of deacetylation by coupled TG-FTIR. *Carbohydr. Polym.* 225, 115232.
- [48] Villar-Chavero, M.M., Domínguez, J.C., Alonso, M.V., Oliet, M., Rodriguez, F., 2018. Thermal and kinetics of the degradation of chitosan with different deacetylation degrees under oxidizing atmosphere. *Thermochim. Acta* 670, 18–26.
- [49] Tavares, L., Esparza Flores, E.E., Rodrigues, R.C., Hertz, P.F., Noreña, C.P.Z., 2020. Effect of deacetylation degree of chitosan on rheological properties and physical chemical characteristics of genipin-crosslinked chitosan beads. *Food Hydrocoll.* 106, 105876
- [50] Yan, N., Wan, X.F., Chai, X.S., 2019. Rapid determination of degree of deacetylation of chitosan by a headspace analysis based Titrimetric technique. *Polym. Test.* 76, 340–343.
- [51] Tokatlı, K., Demirdöven, A., 2015. Kitosan ve Kitosan Bazlı Yenilebilir Film Uygulamaları. *Akad. Gıda* 13(4), 348–353.
- [52] Moura, C.M. de, Moura, J.M. de, Soares, N.M., Pinto, L.A. de A., 2011. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 50, 351–355.
- [53] Del Prado-Audelo, M.L., Caballero-Florán, I.H., Sharifi-Rad, J., Mendoza-Muñoz, N., González-Torres, M., Urbán-Morlán, Z., Florán, B., Cortes, H., Leyva-Gómez, G., 2020. Chitosan-decorated nanoparticles for drug delivery. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 59, 101896
- [54] Yıldırım, Z., Öncül, N., Yıldırım, M., 2016. Kitosan ve Antimikrobiyal Özellikleri. *Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(1), 19-36
- [55] Demir, C., 2016. Yara Örtüsü Olarak Papain Yüklü Kitosan Nanopartiküllerinin Üretilmesi ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi. *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.*
- [56] Saheed, I.O., Oh, W. Da, Suah, F.B.M., 2021. Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review. *J. Hazard. Mater.* 408, 124889.
- [57] Wang, J., Chen, C., 2014. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresour. Technol.* 160, 129–141.

- [58] Negm, N.A., Hefni, H.H.H., Abd-Elaal, A.A.A., Badr, E.A., Abou Kana, M.T.H., 2020. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *International Journal of Biological Macromolecules* 152, 681–702.
- [59] Acet, Ö., 2015. Cu²⁺ Takılı O-Karboksimetil Kitosan Schiff Bazı Kompleksleri Gömülü Kompozit Membranların Hazırlanması ve Protein Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi. Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi
- [60] Baran, T., 2015. Suda Çözünebilen O-Karboksimetil Kitosan-İmine Destekli Bazı Komplekslerin Sentezi ve Uygulamaları, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi
- [61] Ding, S., Wang, Y., Li, J., Chen, S., 2020. Progress and prospects in chitosan derivatives: Modification strategies and medical applications. *J. Mater. Sci. Technol.*
- [62] Wang, W., Xue, C., Mao, X., 2020. Chitosan: Structural modification, biological activity and application. *Int. J. Biol. Macromol.* 164, 4532–4546.
- [63] Yasmeen, S., Kabiraz, M.K., Saha, B., Qadir, Md. R., Gafur, Md. A., Masum, S. Md. 2016. Chromium (VI) Ions Removal from Tannery Effluent using Chitosan- Microcrystalline Cellulose Composite as Adsorbent . *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry.* 10(4), 1-14.
- [64] Osuna, Y., Gregorio-jauregui, K.M., Gaona-lozano, J.G., Garza-rodr, I.M. De, Ilyna, A., Barriga-Castro. E. D., Saade, H., L'opez, R.G., 2012. Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles with Low Chitosan Content Prepared in One-Step. *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials.* 327562, 7.
- [65] Fakhri, A., Naghipour, A., 2018. Organometallic polymer functionalized γ -Fe₃O₄ nanoparticles as a highly efficient and eco friendly nanocatalyst for C–C bond formation. *Transit. Met. Chem.* 43, 463–472.
- [66] Qu, B., Luo, Y., 2020. Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 152, 437–448.
- [67] Yu, J., Gou, S., Li, Q., Peng, C., Zhou, L., Liu, L., Tang, L., He, Y., Duan, M., 2021. A graft-modification of chitosan with twin-tail hydrophobic association polymer for enhance oil recovery. *Chem. Phys. Lett.* 763, 138164.
- [68] Li, Qing, Li, Qiang, Tan, W., Zhang, J., Guo, Z., 2020. Phenolic-containing chitosan quaternary ammonium derivatives and their significantly enhanced antioxidant and antitumor properties. *Carbohydr. Res.* 498, 108169.

- [69] İnci, D., Aydın, R., Zorlu, Y., 2021. NOO-type tridentate Schiff base ligand and its one-dimensional Cu(II) coordination polymer: Synthesis, crystal structure, biomacromolecular interactions and radical scavenging activities. *Inorganica Chim. Acta* 514, 119994.
- [70] Naureen, B., Miana, G.A., Shahid, K., Asghar, M., Tanveer, S., Sarwar, A., 2021. Iron (III) and zinc (II) monodentate Schiff base metal complexes: Synthesis, characterisation and biological activities. *J. Mol. Struct.* 1231, 129946.
- [71] Tuna, M., Yildiz, S.Z., Arabaci, G., Denli, Z., Delibaş, N.Ç., Hökelek, T., 2021. Functional substituted Cu(II) Schiff base complexes, syntheses, X-ray and theoretical characterizations, and investigations of their polyphenol oxidase- and peroxidase-like activities. *J. Mol. Struct.* 1232, 129975.
- [72] Sun, Y., Lu, Y., Bian, M., Yang, Z., Ma, X., Liu, W., 2021. Pt(II) and Au(III) complexes containing Schiff-base ligands: A promising source for antitumor treatment. *Eur. J. Med. Chem.* 211, 113098.
- [73] Yıldız, Mehmet. 2019. Bazı Schiff Bazı Türevi Bileşiklerinin Teorik Hesaplamaları. Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, yüksek lisans tezi
- [74] Antony, R., Arun, T., Manickam, S.T.D., 2019. A review on applications of chitosan-based Schiff bases. *Int. J. Biol. Macromol.* 129, 615–633.
- [75] Hassan, M.A., Omer, A.M., Abbas, E., Baset, W.M.A., Tamer, T.M., 2018. Preparation , physicochemical characterization and antimicrobial activities of novel two phenolic chitosan Schiff base derivatives. *Sci. Rep.* 8:11416 |
- [76] Awadalla, O. A., Mahmoud, Y.A.G., 2005. New Chitosan Derivatives Induced Resistance to Fusarium Wilt Disease through Phytoalexin (Gossypol) Production . *Sains Malaysiana* 34, 141–146.
- [77] Kenawy, E.R., Abdel-Hay, F.I., El-Magd, A.A., Mahmoud, Y., 2005. Biologically Active Polymers: Modification and Anti-microbial Activity of Chitosan Derivatives. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers.* 20: 95
- [78] Beyazit, N., Çakran, H.S., Cabir, A., Akışcan, Y., Demetgül, C., 2020. Synthesis, characterization and antioxidant activity of chitosan Schiff base derivatives bearing (–)-gossypol. *Carbohydr. Polym.* 240, 116333.
- [79] Foroughnia, A., Khalaji, A.D., Kolvari, E., Koukabi, N., 2021. Synthesis of new chitosan Schiff base and its Fe₂O₃ nanocomposite: Evaluation of methyl orange removal and antibacterial activity. *Int. J. Biol. Macromol.* 177, 83–91.

- [80] Anush, S.M., Vishalakshi, B., Kalluraya, B., Manju, N., 2018. Synthesis of pyrazole-based Schiff bases of Chitosan: Evaluation of antimicrobial activity. *Int. J. Biol. Macromol.* 119, 446–452.
- [81] Elshaarawy, R.F.M., El-Azim, H.A., Hegazy, W.H., Mustafa, F.H.A., Talkhan, T.A., 2020. Poly(ammonium/ pyridinium)-chitosan Schiff base as a smart biosorbent for scavenging of Cu²⁺ ions from aqueous effluents. *Polym. Test.* 83, 106244.
- [82] Hamed, A.A., Abdelhamid, I.A., Saad, G.R., Elkady, N.A., Elsabee, M.Z., 2020. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties. *Int. J. Biol. Macromol.* 153, 492–501.
- [83] Shi, H., Liu, W., Xie, Y., Yang, M., Liu, C., Zhang, F., Wang, S., Liang, L., Pi, K., 2021. Synthesis of carboxymethyl chitosan-functionalized graphene nanomaterial for anticorrosive reinforcement of waterborne epoxy coating. *Carbohydr. Polym.* 252, 117249.
- [84] Wang, D., Zhang, N., Meng, G., He, J., Wu, F., 2020. The effect of form of carboxymethyl-chitosan dressings on biological properties in wound healing. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 194, 111191.
- [85] Jayakumar, R., Prabakaran, M., Nair, S. V., Tokura, S., Tamura, H., Selvamurugan, N., 2010. Novel carboxymethyl derivatives of chitin and chitosan materials and their biomedical applications. *Prog. Mater. Sci.* 55, 675–709.
- [86] Fonseca-Santos, B., Chorilli, M., 2017. An overview of carboxymethyl derivatives of chitosan: Their use as biomaterials and drug delivery systems. *Mater. Sci. Eng. C* 77, 1349–1362.
- [87] Tzaneva, D., Simitchiev, A., Petkova, N., Nenov, V., Stoyanova, A., Denev, P., 2017. Synthesis of Carboxymethyl Chitosan and its Rheological Behaviour in Pharmaceutical and Cosmetic Emulsions 7(10), 70–78.
- [88] Miao, J., Chen, G., Gao, C., Lin, C., Wang, D., Sun, M., 2006. Preparation and characterization of N , O -carboxymethyl chitosan (NOCC)/ polysulfone (PS) composite nanofiltration membranes 280, 478–484.
- [89] Ding, F., Hu, B., Lan, S., Wang, H., 2020. Flexographic and screen printing of carboxymethyl chitosan based edible inks for food packaging applications. *Food Packag. Shelf Life* 26, 100559.
- [90] Kalaithong, W., Molloy, R., Nalampang, K., Somsunan, R., 2021. Design and optimization of polymerization parameters of carboxymethyl chitosan and sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate hydrogels as wound dressing materials. *Eur. Polym. J.* 143, 110186.

- [91] Medeiros Borsagli, F.G.L., de Souza, A.J.M., Paiva, A.E., 2020. Ecofriendly multifunctional thiolated carboxymethyl chitosan-based 3D scaffolds with luminescent properties for skin repair and theragnostic of tissue regeneration. *Int. J. Biol. Macromol.* 165, 3051–3064.
- [92] Cheng, Y., Lu, S., Hu, Z., Zhang, B., Li, S., Hong, P., 2020. Marine collagen peptide grafted carboxymethyl chitosan: Optimization preparation and coagulation evaluation. *Int. J. Biol. Macromol.* 164, 3953–3964.
- [93] Kumar, D., Gihar, S., Kumar, M., Kumar, P., Paban, P., 2020. A review on the synthesis of graft copolymers of chitosan and their potential applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 163, 2097–2112.
- [94] Maji, B., Maiti, S., 2021. Chemical modification of xanthan gum through graft copolymerization: Tailored properties and potential applications in drug delivery and wastewater treatment. *Carbohydr. Polym.* 251, 117095.
- [95] Sanchez-Salvador, J.L., Balea, A., Monte, M.C., Negro, C., Blanco, A., 2021. Chitosan grafted/cross-linked with biodegradable polymers: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 178, 325–343.
- [96] Kumar, D., Kumar, P., Pandey, J., 2018. Binary grafted chitosan film: Synthesis, characterization, antibacterial activity and prospects for food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* 115, 341–348.
- [97] Monier, M., Youssef, I., Abdel-latif, D.A., 2018. Synthesis of photo-responsive chitosan-cinnamate for efficient entrapment of β -galactosidase enzyme. *React. Funct. Polym.* 124, 129–138.
- [98] Kumari, V., Kumar, S., Kaur, I., Bhalla, T.C., 2017. Graft copolymerization of acrylamide on chitosan-co-chitin and its application for immobilization of *Aspergillus* sp. RL2Ct cutinase. *Bioorg. Chem.* 70, 34–43.
- [99] Hassan, M.M., 2018. Enhanced antimicrobial activity and reduced water absorption of chitosan films graft copolymerized with poly(acryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride. *Int. J. Biol. Macromol.* 118, 1685–1695.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Rüveyda ŞENER GÜRSOY

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Bölümü	Devam ediyor.
Lisans	Abant İzzet Baysal Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Gıda Mühendisliği	2018
Lise	TES-İŞ Adapazarı Anadolu Lisesi	2013

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2018	Sodexo	İşletme şefi