

Bazı Karbonil Bileşikleri ile Kitosan Aşı Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Rüveyda Şener Gürsoy^{1*}, Uğursoy Olgun²

¹ Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Serdivan Sakarya, Türkiye

² Polimer Tekmer Polimer Malzeme ve Teknolojileri Araştırma Uygulama Merkezi, Polimer, Kaplama ve Kauçuk Teknolojileri Lab. Sargem Araştırma-Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi, Sakarya Üniversitesi, Serdivan, Sakarya, Türkiye

*¹ ruveyda.sener1@ogr.sakarya.edu.tr, ² uolgun@sakarya.edu.tr

(Geliş/Received: 19/07/2021;

Kabul/Accepted: 01/11/2021)

Öz: Bu çalışmada, kitosan polimeri sodyum kloroasetat, teraftalaldehit ve sinneroil klorür ile modifiye edilmiştir. Kitosanın sodyum kloroasetat ile modifikasyon reaksiyonları; 1) öğütülerek, çözücüsüz, 120 °C'de ve 2) etilen glikol çözücüsü kullanılarak 120 °C'de olmak üzere iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Kitosanın teraftalaldehit ile modifikasyon reaksiyonları; etilen glikol içerisinde 1) sodyum hidroksit baz katalizörülüğünde ve 2) sülfanilik asit katalizörülüğünde olmak üzere iki farklı yöntem ile yapılmıştır. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin yapıları FT-IR kızıl ötesi spektroskopisi, UV-vis. absorpsiyon, floresans emisyon ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada farklı kitosan aşı kopolimerlerinin sentezi ile kitosanın çözünürlüğünün artırılması, kitosana farklı fonksiyonel gruplar eklenmesi, kitosanın UV görünür bölgedeki ışık soğurma ve floresans emisyon özelliklerinin kazandırılması hedeflenmiştir. Teraftalaldehit ile sentezlenen aşı kopolimerinin DMSO'da 275 nm ve 328 nm'de absorpsiyon yaptığı ölçülmüştür. Ayrıca; 447 nm'de floresans emisyon gösterdiği belirlenmiştir. Sentezlenen biyouyumlu kitosan aşı kopolimerlerinin tıbbi görüntüleme, tedavi ve ilaç salımı amaçlı kullanım potansiyalleri yüksektir.

Anahtar kelimeler: Kitosan, Modifikasyon, Biyopolimer, Spektroskopi, Aşı Kopolimeri

Synthesis and Characterization of Chitosan Graft Copolymers with Some Carbonyl Compounds

Abstract: In this study, chitosan polymer was modified with sodium chloroacetate, terephthalaldehyde and cinnamoylchloride. Modification reaction of chitosan with sodium chloroacetate; It was carried out by two different methods, 1) by grinding solvent-free at 120 °C and 2) using ethylene glycol solvent at 120 °C. The modification reactions of chitosan were made with terephthalaldehyde in ethylene glycol with two different methods; 1) sodium hydroxide base catalyzed and 2) sulfanilic acid catalyzed. The structures of the synthesized chitosan graft copolymers were characterized using FT-IR spectroscopy, UV-vis. absorption, fluorescence emission and scanning electron microscopy (SEM) techniques. In this study, it was aimed to increase the solubility of chitosan with the synthesis of different chitosan graft copolymers. In order to provide in proved light absorption and fluorescent emission properties of chitosan in the UV visible region, the different functional groups was attached to the chitosan. It was noted that the graft copolymer synthesized with terephthalaldehyde gives absorption bands at 275 nm and 328 nm in DMSO. Also, it showed fluorescence emission at 447 nm. Synthesized biocompatible chitosan graft copolymers have high potential for use in medical imaging, treatment and drug delivery purposes.

Key words: Chitosan, Modification, Biopolymer, Spectroscopy, Graft Copolymer

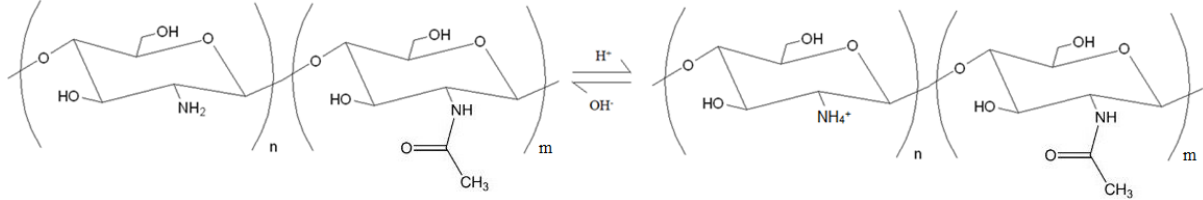
1. Giriş

Kitosan, kitinin kısmi N-deasetilasyon reaksiyonu ile hazırlanan N-deasetile türevidir [1] ve poli- $[\beta-(1,4)-2\text{-amino-2-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ yapısındadır [2]. İlk olarak 1859 yılında Rouget tarafından kitinin derişik potasyum hidroksit ile kaynatılması sonucunda elde edilmiştir [3]. Bazı mantar hücre duvarlarında doğal olarak bulunmakla birlikte çoğunlukla yengeç, karides, kril kabukları ve mantarlardan elde edilir [4,5]. Rengi açık sarıdan beyaza kadar çeşitli tonlarda değişebilir ve toz hali oldukça yumuşaktır [6]. Saf kitosan sulu ortamda çözünmeyen bir biyopolimerdir [7]. Serbest amino gruplarına sahip olması sebebiyle sulu asidik ortamlarda çözünür [8]. Kitosan biyopolimerinin ortam pH'ına göre yapısı Şekil 1'de verilmiştir.

Kitosan kimyasal olarak uygun fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle polimerizasyon derecesini bozmadan modifiye edilebilir [4]. Pozitif yüke sahiptir ve bu durum kitosanın negatif yüklü yağlar, lipitler, metal iyonları, kolesterol, protein ve makromoleküllerle bağlanmasını sağlar. Kitosan ve kitosan türevleri ticari olarak gittikçe önem kazanan polimerler haline gelmiştir [2]. Son yıllarda yapılan çalışmalar patojenik bakterilerin

* Sorumlu yazar: ruveyda.sener1@ogr.sakarya.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0003-3967-5331, ² 0000-0001-7104-9926

antibakteriyel ürünlere karşı direncinin giderek arttığını göstermiştir [9]. Bu nedenle, mikroorganizma ve virüs kaynaklı enfeksiyonların önlenmesi için yeni antimikrobiyal ve antiviral maddelerin geliştirilmesi günümüzde büyük önem taşımaktadır [10]. Kitosan modifikasyonları kitosana çeşitli fonksiyonel gruplar bağlayarak antimikrobiyal aktivitesi ve çözünürlüğünü arttırmak, diğer maddeler ile etkileşim özelliklerini değiştirmek, mekanik dayanım ve kimyasal kararlılığı iyileştirmek, hidrofobik, katyonik ve anyonik özellikleri kontrol etmek amacıyla gerçekleştirilmektedir [11,12].



Şekil 1. Doğal kitosan biyopolimerinin ortam pH'sına göre molekül yapısı.

Kitosan ve kitosan türevleri; ilaç, gıda ve beslenme, kozmetik, ambalaj, tıp, ziraat, tekstil gibi çeşitli endüstrilerde sınırsız kullanım alanına sahiptir [13,14]. Medikal alanda antitümör, antiülser ve antikoagülant olarak, kanamanın durdurulması, diş uygulamaları, kolesterol kontrolü ve ilaçlarda, dikiş ipi, yara bandı, sargı bezi, medikal yapay deri, kontakt lens yapımı vb. şekillerde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yara tedavisini %30 oranında hızlandırmaktadır [14,15,16]. Gıda alanında şarap, meyve suyu, bira gibi içeceklerde etkili bir ajan olarak bulanıklığı giderir. Gıda işletmelerindeki atık suların proteinlerin, yağların ve metal iyonlarının arıtılmasında kullanılır [13,17]. Gıda ambalajlamada raf ömrünü ve gıda kalitesini artırmadaki etkililiği sayesinde akıllı ambalaj geliştirmek için yenilebilir filmler veya kaplamalar olarak, bununla birlikte doğal bir gıda koruyucusu olarak görev yapar [18,19,20]. Tarımda ve biyoteknolojide kompostasyon hızlandırıcı olarak, kozmetikte 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 boya gibi saç bakımında kullanılan ürünlerde, yüz, el ve vücut kremlerinde, koku giderme ürünlerinde, ruj, göz farı ve oje gibi renkli kozmetik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [21,22]. Bu çalışmada kitosan bazı karbonil bileşikleriyle modifiye edilmiştir. Kitosanın karboksilasyon ve schiff bazı aşı kopolimerlerinin sentez işlemlerinde literatürden farklı çözücüler, asit-baz katalizörleri ve sıcaklık koşulları kullanılmıştır. Kıyaslamalı olarak reaksiyon şartlarının kitosan ürün profiline etkileri ele alınmıştır. Hazırlanan kitosan aşı kopolimerlerinin karakterizasyonları FT-IR, UV-vis. absorpsiyon, floresans emisyon ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri ile yapılmıştır [23].

2. Deneysel

2.1 Metaryal ve metod

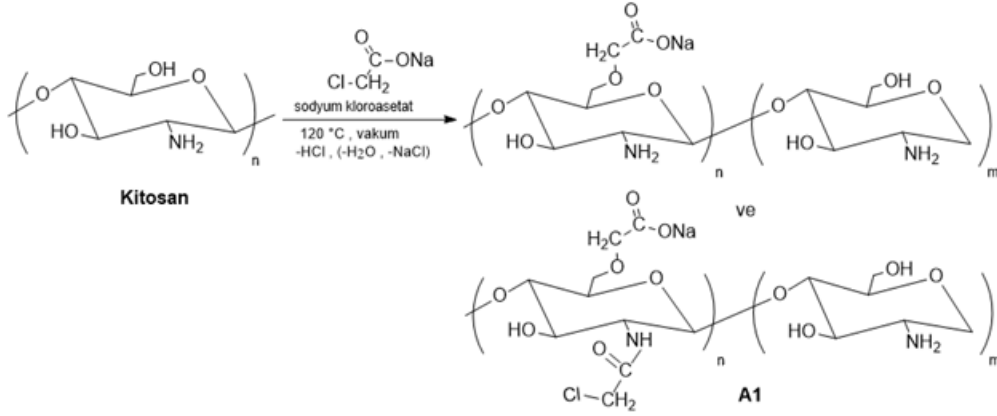
Kitosan, Sodyum kloroasetat, sinamoil klorür, sülfanilik asit, ve sodyum hidroksit Sigma Aldrich'den; etilen glikol, etil asetat ve tetrahidrofuran (THF), Merck'den; teraftalaldehit Alfa Easer'dan alınmıştır.

2.2 Sodyum kloroasetat ile kitosan aşı kopolimerlerinin sentezi

Kitosan bu çalışmada farklı sıcaklıklarda ve farklı çözücülerde iki farklı sentez yöntemi ile modifiye edilmiştir. Kitosanın ClCH_2COOH ile karboksilasyon reaksiyonları literatürde çalışılmıştır [24]. Çalışmamızda kullanılan sodyum kloroasetat toksik olmaması ve biyolojik olarak kolayca bozunabilir olması açısından tercih edilmiştir [25]. Sentezlenen aşı kopolimerleri sırasıyla A1 ve A2 olarak adlandırılmıştır.

2.2.1 Katı fazda sodyum asetat-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (A1) sentezi

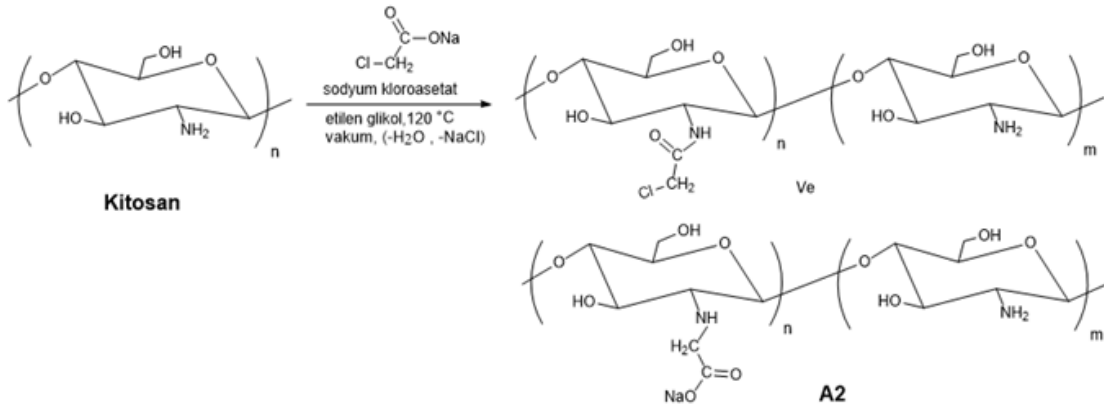
Sodyum asetat-kitosan aşı kopolimerinin (A1) sentezi için tartımı alınan 0,20 g kitosan üzerine yaklaşık 4 mmol 0,376 g sodyum kloroasetat katılıp öğütülerek 120 °C de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda numunede sararma görüldü. Vakum ortamında gaz fazda sıvı damlacıklar oluşmuştur ve reaksiyonda HCl çıkışı olduğu düşünülerek oluşan damlacıklarda pH ölçülmüş ve pH'ın 2 olduğu belirlenmiştir. Düşük pH 2 değeri kitosan ile sodyum kloroasetat arasındaki reaksiyonun sonucunda HCl oluştuğunu göstermektedir. Sentezlenen polimer (A1) tartım sonucu 0,4334 g olarak bulunmuştur. Sodyum asetat-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri sentez (A1) reaksiyonu Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Sodyum asetat-kitosan-ko-kitosan aşısı kopolimeri (A1)'nin sentez reaksiyonu.

2.2.2 Etilen glikolde kloro asetat-kitosan-ko-kitosan aşısı kopolimeri (A2) sentezi

Kloro asetat-kitosan-ko-kitosan aşısı kopolimeri (A2) sentezi farklı bir yöntemle etilen glikol içinde sentezlenmiştir. 0,20 g kitosan üzerine 10 mL etilen glikol ve yaklaşık 4 mmol 0,37 g sodyum kloroasetat katıldı. $120\text{ }^\circ\text{C}$ de vakum ortamında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 24 Saat sonunda oluşan koyu kahverengi çökelti su ile yıkanıp, dekante edildi. Santrifüjlenerek $105\text{ }^\circ\text{C}$ de etüvde 2 saat kurutulmuştur. Sentezlenen kloro asetat-kitosan-ko-kitosan aşısı kopolimeri (A2) hassas terazide tartılmıştır ve tartım sonucu 0,2725 g olarak bulunmuştur. Kurutulan A2 polimeri sentez reaksiyonu Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Kloro asetat-kitosan-ko-kitosan aşısı kopolimeri (A2)'nin sentez reaksiyonu.

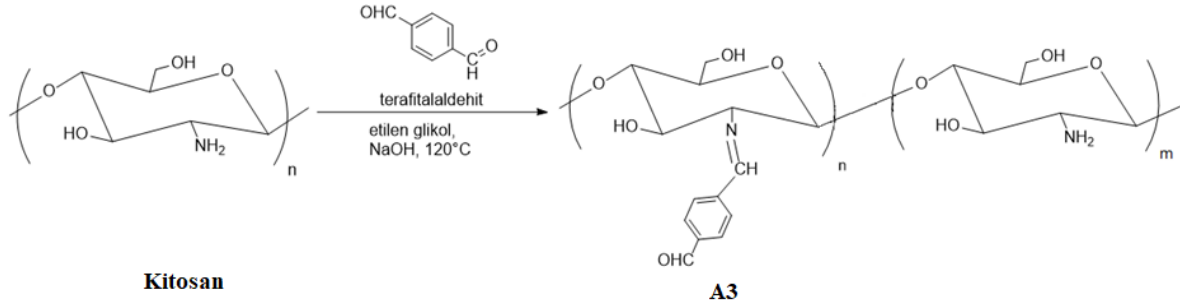
2.3 Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşısı kopolimerlerinin Sentezi

Kitosan baz katalizörü olarak NaOH ve asit katalizörü olarak da sülfanilik asit kullanılarak iki farklı sentez yöntemi ile modifiye edilerek teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşısı kopolimerleri sentezlenmiş ve elde edilen kopolimer ürünleri sırasıyla A3 ve A4 olarak isimlendirilmiştir.

2.3.1 Baz katalizörlü teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşısı kopolimeri (A3) Sentezi

Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşısı kopolimeri (A3) sentez reaksiyonu için 0,20 g kitosan üzerine yaklaşık 0,55 g (4 mmol) teraftalaldehit ve 5 mL etilen glikol ilave edilerek $120\text{ }^\circ\text{C}$ de vakum ortamında 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yaklaşık 4 saat sonrasında 2 mL 0,2 M NaOH ilave edilerek karıştırılmaya devam edilmiştir. Oluşan koyu sarı renkli karışım 30 dk daha $120\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kırmızı renk oluşuncaya kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Sonrasında kırmızı renkli karışım, reaksiyon süresi toplam 24 saat oluncaya kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Meydana gelen sarı kahverengi çökelti reaksiyona girmemiş başlangıç maddeleri ile diğer yan ürünleri uzaklaştırmak için 10 mL etilasetat ve sonrasında THF fazlası ile birkaç defa yıkanmıştır. Santrifüjlenerek ayrılan kitosan aşısı kopolimeri $105\text{ }^\circ\text{C}$ de etüvde 2 saat kurutulmuştur. Elde edilen ürün tartımı

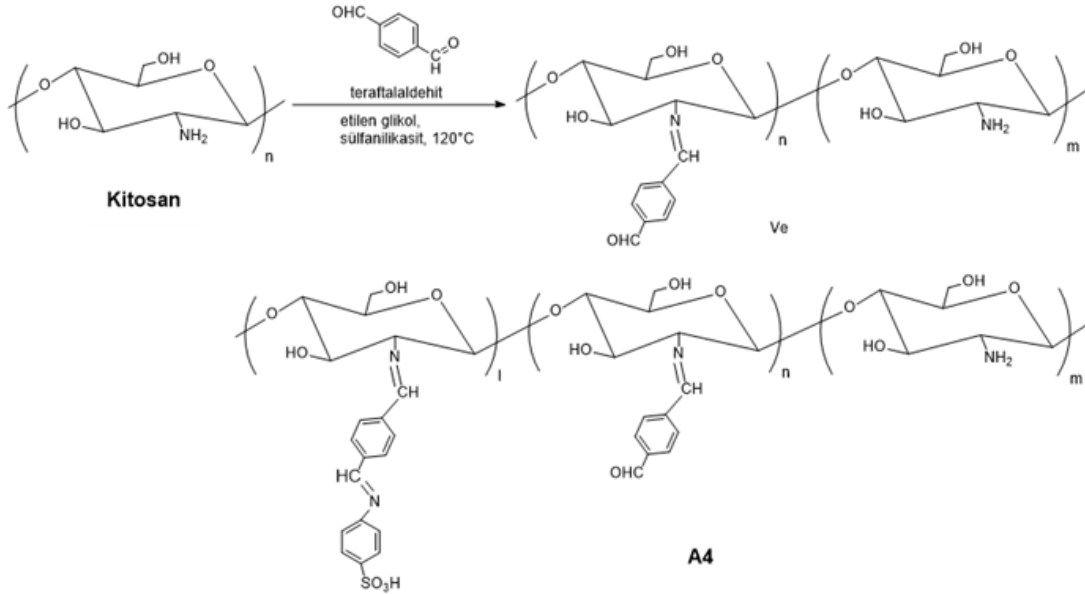
0,4545 g olarak ölçülmüştür. Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A3) sentez reaksiyonu Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Baz katalizörlü teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A3)'nin sentez reaksiyonu.

2.3.2 Asit katalizörlü teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4) sentezi

Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4) sentezi için 0,20 g kitosan ve 0,55 g (4 mmol) teraftalaldehit üzerine 5 mL etilen glikol eklenerek yaklaşık 120 °C de vakum ortamında 1 saat 30 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan hafif sarı renkli karışım üzerine 0,33 g sülfanilik asit eklenerek reaksiyon süresi 24 saate oluncaya kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Elde edilen reaksiyon ürünü katı çökelti santrifüjlenerek ayrılmıştır. Sentezlenen teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4) 105 °C de etüv'de kurutulmuştur. Katı ürün terazide tartılarak, tartım sonucu 0,6372 g bulunmuştur. Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4) sentez reaksiyonu Şekil 5'te verilmiştir.

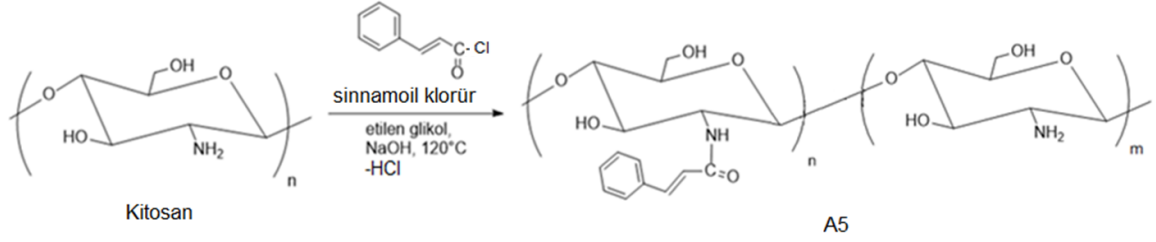


Şekil 5. Asit katalizörlü teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4)'nin sentez reaksiyonu.

2.4. Baz katalizörlü sinamoil klorür-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (A5) sentezi

Baz katalizörlü sinamoil klorür-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (A5) sentez reaksiyonu için 0,20 g kitosan ve yaklaşık 0,68 g (4 mmol) sinamoil klorür üzerine 5 mL etilen glikol ilave edilerek 120 °C de vakum ortamında 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Yaklaşık 4 saat sonrasında, baz katalizörü olarak karışım 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. Sıvı kısım dekantasyonla ayrıldıktan sonra kalan ürün saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Santrifüj işlemi ile ayrılan katı numune etüvde 105 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Sentezlenen sinamoil klorür-kitosan-ko-kitosan

aşı kopolimeri (A5) terazide tartılarak kütlesi 0,33 g olarak bulunmuştur. Baz katalizörlü olarak Sınnaoil klorür-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (A5) sentez reaksiyonu Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Baz katalizörlü sınaoil klorür-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (A5) sentez reaksiyonu.

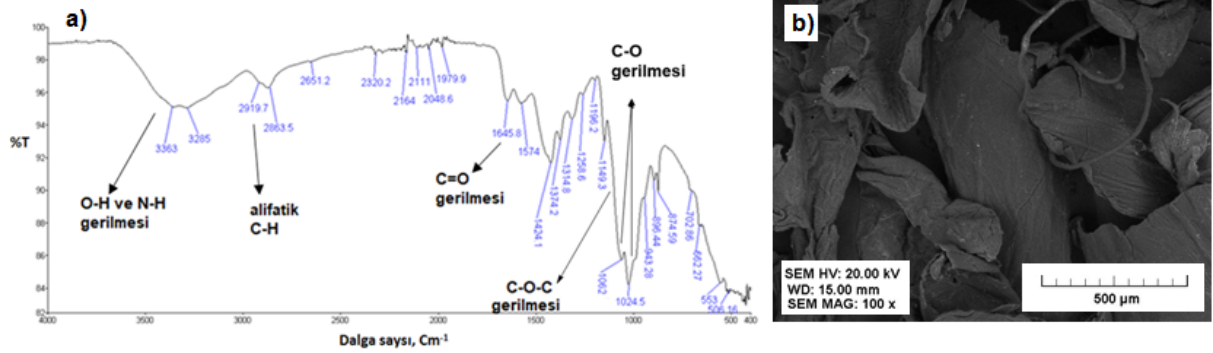
2.5. Karakterizasyon yöntemleri

Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin FT-IR analizleri Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometresi ile yapılmıştır. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerleri 400-4000 cm^{-1} kızıl ötesi bölgesinde ölçülmüştür. DMSO'da çözünen Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimerinin (A4) absorpsiyon spektroskopisi analizi UV-2600 Shimadzu marka UV-Vis spektrofotometre cihazı ile ve floresans emisyon spektroskopisi analizi ise F-7000 Hitachi marka floresans spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerleri'nin tanecik boyutları ve yüzey morfolojileri Vega Tescan marka, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

3. Deneysel Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada farklı kitosan aşı kopolimerleri sentezlenerek yapısal özellikleri incelenmiştir. Kopolimerlerin FT-IR ve SEM elektron mikroskobu ile yapılan analizleri başlangıç maddesi olarak kullanılan kitosan kopolimerinin Şekil 7'de verilen analiz sonuçları ile kıyaslanarak yorumlanmıştır.

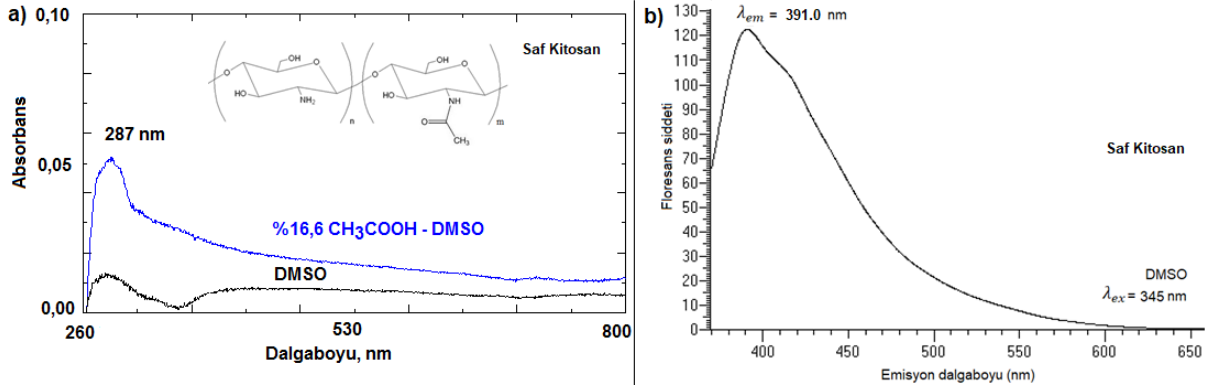
Kitosan'ın kızılötesi spektrumunu Şekil 7a'da verilmiştir. Benzer şekilde aşı kopolimerlerinin sentezinde kullanılan kitosanın alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 7b'de verilmiştir.



Şekil 7. Kopolimer sentezlerinde kullanılan kitosanın a) FT-IR spektrumu ve b) SEM görüntüsü.

Spektrumun 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 asimetric 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 asimetric gerilme titreşimidir. Spektrumda görülen 1062 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} deki bantlar C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.

Kitosanın UV görünür bölge spektrumu DMSO'da ve %16,6 CH_3COOH -DMSO'da ölçülerek Şekil 8a'da verilmiştir. Kitosanın floresans emisyon spektrumu ise DMSO çözeltisi 345 nm dalga boyunda uyarılarak ölçülmüştür ve elde edilen spektrum Şekil 8b'de verilmiştir.



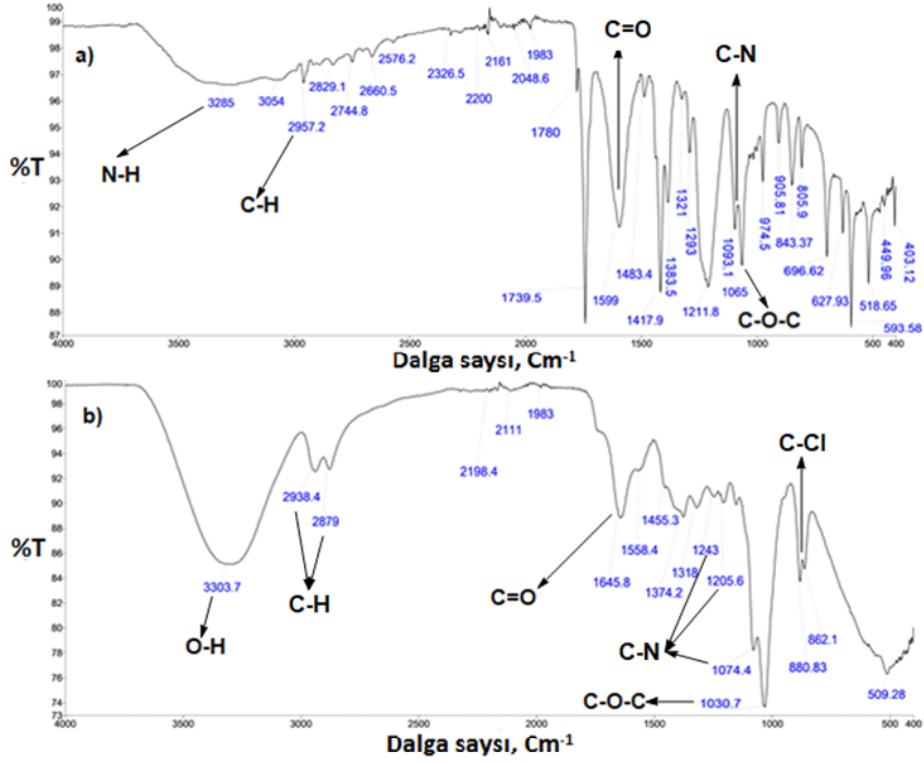
Şekil 8. Kopolimer sentezlerinde kullanılan kitosanın a) DMSO'da ve %16,6 CH₃COOH-DMSO'da ölçülen UV spektrumu ve b) DMSO'da 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu.

Kitosanın DMSO'da çözünürlüğünün çok düşük olduğu görülmüştür. Ancak CH₃COOH ilavesi ile kitosanın çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Kitosan %16,6 CH₃COOH-DMSO'da 287 nm'de absorpsiyon sinyali vermiştir. Kitosan DMSO çözeltisinde 391.0 nm'de emisyon yaptığı belirlenmiştir.

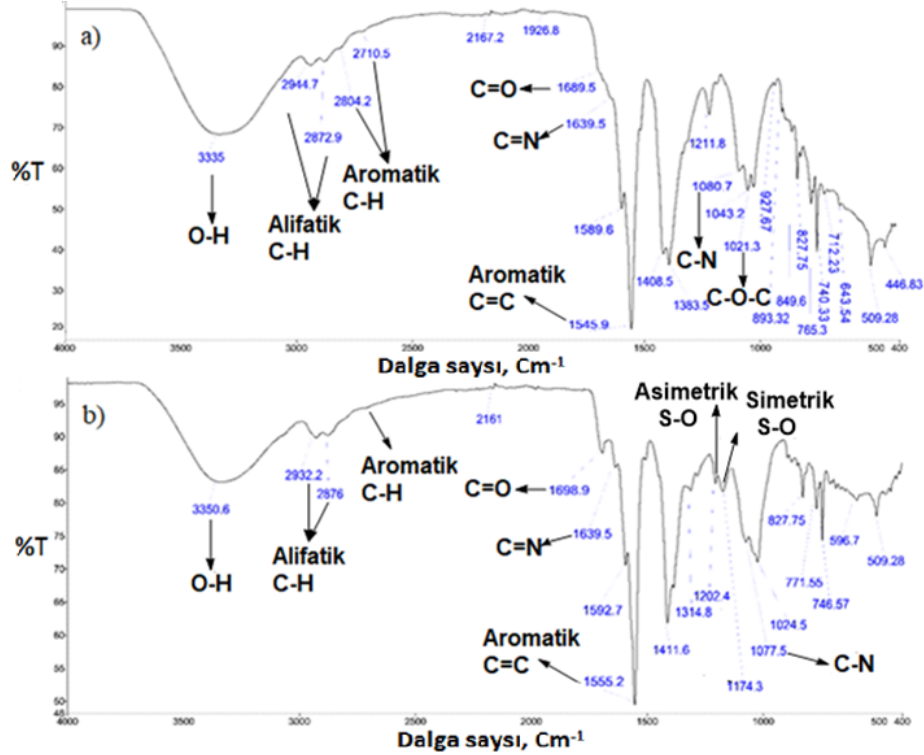
Kitosanın teraftalaldehit ile reaksiyonu literatürde çalışılmıştır. Li Z. ve arkadaşları hazırladıkları NiFe₂O₄-COF-Kitosan-teraftalaldehit nanokompozit filmin antibiyotik kirleticilerin giderilmesi için su arıtımında büyük potansiyele sahip olduğunu görmüşlerdir [26]. Xu B. ve arkadaşları çalışmalarında eğreltiotu yaprağı benzeri α -Fe₂O₃ mikropartikülleri ve kitosan (CS) hibrit filmine dayanan yeni bir elektrokimyasal DNA biyosensörü geliştirmiş ve teraftalaldehiti iki fonksiyonlu bir bağlayıcı olarak kullanılmıştır [27]. Çapraz bağlı kitosan hidrojelleri, nötr ortamda kitosan amino grupları ve teraftalaldehitin aldehit grupları arasında bir Schiff bazı bağının oluşturulması yoluyla hazırlanabilir. Kitosan ve teraftalaldehit arasındaki Schiff baz bağları da ilginç bir pH'a duyarlı stabilizeye sahiptir [28].

3.1. FT-IR kızıl ötesi spektroskopisi analizleri

Şekil 9'da kitosan A1 ve A2 polimerlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir. Kitosan A1 polimerinin kızıl ötesi spektrumunda; spektrumun 3000-3500 cm⁻¹ bölgesindeki O-H bandı, kitosanın -OH grubuna karbonil grubu bağlı olması sebebiyle daha az şiddetlidir. Yaklaşık 3285 cm⁻¹deki pik NH₂ grubundan gelen N-H gerilme titreşimidir. Alifatik CH₂ gruplarına ait C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri 2957 cm⁻¹ civarında görülmektedir. Yapıda yer alan 1599 cm⁻¹deki absorpsiyon bandı amid C=O gerilmesi, 1093 cm⁻¹deki absorpsiyon bandı C-N gerilme titreşimidir. Yaklaşık 1065 cm⁻¹ de C-O-C köprüsünün asimetrik gerilmesi görülmektedir. Kitosan A2 polimerinin kızılötesi spektrumunda; karboksilden gelen -OH grubu fazla olduğu için 3303 cm⁻¹de görülen O-H bandı daha belirgin şekilde görülmüştür. Yaklaşık 2938 cm⁻¹ ve 2879 cm⁻¹ civarındaki absorpsiyon bantları alifatik C-H gerilme titreşimleridir. Kitosan yapısında deasetillenmeden kalan N-asetil grubu amid C=O gerilmesi yaklaşık 1645 cm⁻¹de görülmüştür. Spektrumda yer alan 1455 cm⁻¹, 1205 cm⁻¹ ve 1074 cm⁻¹ pikleri C-N gerilme titreşimini göstermektedir. Yaklaşık 1030 cm⁻¹'de bulunan titreşim bandı yeni C-O-C gerilmesidir. Parmak izi bölgesindeki 860 cm⁻¹ ve 765 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-Cl gerilme titreşimidir. Şekil 10'da kitosan A3 ve A4 polimerlerinin kızılötesi spektrumları verilmiştir.

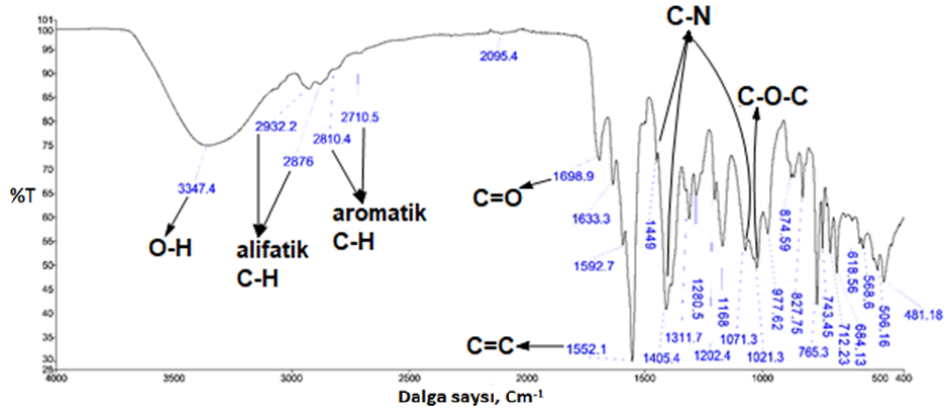


Şekil 9. Sentezlenen a) sodyum asetat-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (A1)'in FT-IR spektrumu, b) kloro asetat-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri (A2)'nin FT-IR spektrumu.



Şekil 10. Sentezlenen a) teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri-baz katalizörlü ürün (A3)'ün FT-IR spektrumu, b) teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri-asit katalizörlü ürün (A4)'ün FT-IR spektrumu.

Kitosan A3 polimerin kızılötesi spektrumunda; yaklaşık 2944-2872 cm^{-1} 'deki bantlar alifatik C-H, 2804-2710 cm^{-1} 'deki bantlar aromatik C-H titreşimlerini gösterir. Yapıda yer alan C=N schiff bazı spesifik bağı 1639 cm^{-1} 'de görülmüştür. Yaklaşık 1545 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı aromatik C=C gerilmesini, 1080 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı C-N gerilmesini göstermektedir. Kitosan A4 polimerin kızılötesi spektrumunda farklı olarak Yaklaşık 1202 cm^{-1} ve 1174 cm^{-1} 'de $-\text{SO}_3\text{H}$ grubuna ait sırasıyla asimetrik S-O ve simetrik S-O titreşimleridir. Şekil 11'de Kitosan A5 polimerinin kızılötesi spektrumu verilmiştir. Kitosan A5 polimerin kızılötesi spektrumunda; C-N bağı titreşimi 1449 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} ve 1071 cm^{-1} civarındaki bantların varlığı ile doğrulanmıştır.



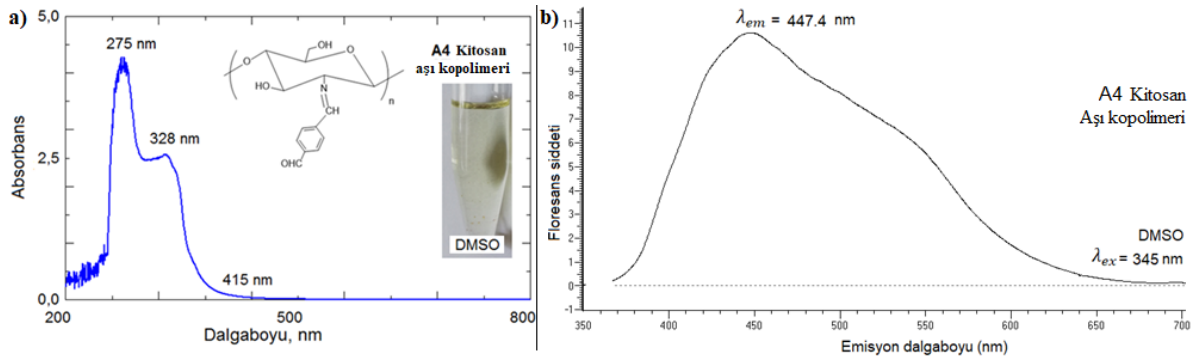
Şekil 11. Sinamoill klorür-kitosan-ko-kitosan aşı kopolimeri-baz katalizörlü ürün (A5)'ün FT-IR spektrumu.

3.2 UV-vis absorpsiyon spektroskopisi analizleri

Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4) DMSO'da çözülmüştür. DMSO'da çözülerek hazırlanan A4 polimer numunesinin UV-vis. Spektrumu Şekil 12'de verilmiştir. Spektrumda 275 nm'de gözlenen maksimum absorpsiyon bandı benzen halkasındaki $\pi-\pi^*$ ve $\sigma-\sigma^*$ bağlarından kaynaklanmaktadır. Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimerinde, teraftalaldehit, kitosan ana zinciri boyunca amin grupları ile reaksiyona girerek aromatik Schiff bazı oluşturacak şekilde bağlanmaktadır. Elde edilen aşı kopolimeri Schiff bazlarına özgü karakteristik sarı renkli olarak elde edilmiştir. Bu renk oluşumu kromofor grup olan $-\text{CH}=\text{N}-$ fonksiyonel bağ yapısının varlığına ve bu gruptan kaynaklı olarak 328 nm'de gözlenen $n-\pi^*$ geçişlerine işaret etmektedir. Sonuç olarak, ürünün UV-vis. spektrumunda 328 nm'de gözlenen maksimum absorpsiyon sinyali Schiff bazı oluşumunu teyit etmektedir.

3.3 Floresans emisyon spektroskopisi analizleri

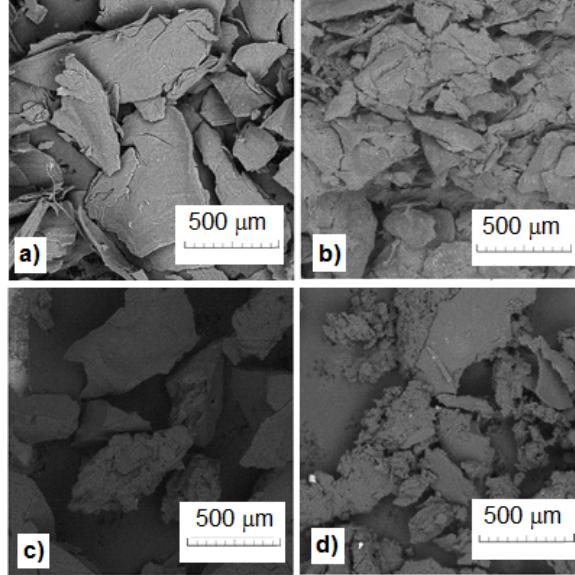
Sentezlenen teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4)'nin 345 nm dalga boyunda uyarılarak DMSO'da ölçülen floresans spektrumu Şekil 12'de verilmiştir. Kitosan A4 aşı kopolimerinin DMSO çözeltisi 345 nm'de uyarıldığında 447,4 nm'de floresans emisyon sinyali vermiştir.



Şekil 12. Teraftalaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimerinin (A4) DMSO'da ölçülen a) UV spektrumu ve b) 345 nm'de uyarılarak ölçülen floresans spektrumu.

3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

A2, A3, A4 ve A5 polimerlerinin 500 μm ' de alınan Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri Şekil 13'te verilmiştir.



Şekil 13. a) A2 polimerinin 500 μm ' de sem görüntüleri b) A3 polimerinin 500 μm ' de sem görüntüleri c) A4 polimerinin 500 μm ' de sem görüntüleri d) A5 polimerinin 500 μm 'de SEM görüntüleri.

4. Sonuçlar

Farklı karbonil bileşikleri kullanılarak sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin FT-IR spektrumları ölçülmüş ve kitosana kıyasla farklı frekanslarda karakteristik yeni pikler verdikleri belirlenmiştir. Belirlenen yeni pikler sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerindeki kimyasal bağlarla uyumludur. Sentez reaksiyonundan sonra kitosan aşı kopolimerlerinde yer alan bu yeni bağlar; kitosan A1 polimerinde C-N, kitosan A2 polimerinde C-N ve C-Cl, kitosan A3 polimerinde C=N, C-N ve C=C, kitosan A4 polimerinde S-O, C=N, C-N, C=C ve kitosan A5 polimerinde C-N bağlarıdır. Teraftaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4)'ün DMSO'daki çözeltisi 345 nm'de uyarılarak alınan floresans spektrumu 447,4 nm'de emisyon vermiştir. Etilen glikol içerisinde baz katalizöründe gerçekleştirilen aşı kopolimeri A3 sentez reaksiyonu, kitosan ortamda yeterince çözünmediği için oldukça yavaş ve katı partikül yüzeylerinde düşük verimle gerçekleşmiştir. Buna karşılık, asidik ortamda kitosan çok daha iyi çözüldüğü için A4 aşı kopolimeri sentezi çok daha yüksek bir verimle yapılabildiği görülmüştür. Sentezlenen A2, A3, A4 ve A5 kitosan aşı kopolimerlerinin taramalı elektron mikroskobu SEM görüntüleri incelendiğinde aşı modifikasyon reaksiyonları ile sentezlenen kopolimerlerin mikro yapılarının ve yüzey morfolojilerinin başlangıç maddesi kitosan'dan oldukça farklı olduğu görülmüştür. Kitosan ile etilen glikolde sentezlenen kitosan A2 polimerlerinin SEM görüntüleri kıyaslandığında tanecik boyutu ve morfolojik yapılarının farklı olduğu belirlenmiştir. Kitosan taneciklerin daha yassı ve küçük olduğu yüzeylerinin ise daha düzgün olduğu görülmektedir. Yapılan elektron mikroskobu analizlerinde baz katalizörü ile sentezlenen teraftaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A3) ile asit katalizörü ile sentezlenen teraftaldehit-kitosan Schiff bazı-ko-kitosan aşı kopolimeri (A4) numunelerinin mikro yapılarının önemli ölçüde farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu çalışma sonucunda sentezlenen kitosan aşı kopolimerleri kitosana kıyasla daha yüksek çözünürlük, ışık Emilimi ve floresans emisyon özellikleri göstermiştir. Sentezlenen kitosan aşı kopolimerlerinin antibakteriyel, kozmetik ve tıbbi amaçlı kullanım potansiyeli yüksektir. Bunun yanı sıra kitosan kopolimerlerinin ilaç salımı, kanser tedavisi, tıbbi görüntüleme, işaretleyici ajanlar, florometrik sensörler ve boya duyarlı güneş pilleri gibi teknolojik alanlarda kullanımına yönelik çalışmalarımız devam etmektedir.

Kaynaklar

- [1] Elçi SD. Kitosan türevlerini içeren hidrojellerin ve çözeltilerin hemostatik özelliklerinin değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, 2019.
- [2] Tokatlı K, Demirdöven A. Kitosan ve kitosan bazlı yenilebilir film uygulamaları. *Akad Gıda* 2015; 13(4): 348–353.
- [3] Tokatlı K. Karides atıklarından kitosan üretim koşullarının optimizasyonu ve kitosandan elde edilen yenilebilir film kaplamanın kirazların raf ömrüne etkisi. Doktora Tezi, Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği, 2016.
- [4] Negm NA, Hefni HHH, Abd-Elaal AAA, Badr EA, Abou Kana MTH. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *Int J Biol Macromol*. 2020; 152: 681–702.
- [5] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog Polym Sci* 2006; 31: 603–632.
- [6] Demir C. Yara örtüsü olarak papain yüklü kitosan nanopartiküllerinin üretilmesi ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 2016.
- [7] Salama A, Hasanin M, Hesemann P. Synthesis and antimicrobial properties of new chitosan derivatives containing guanidinium groups. *Carbohydr Polym* 2020; 241: 116363.
- [8] Çankaya N, Sökmen Ö. Kitosan-kil biyomimetik kompozitleri. *Journal of Polytechnic* 2016; 19(3): 283–295.
- [9] Olgun U, Tunc K, Hos A. Preparation and antibacterial properties of nano biocomposite Poly(ϵ -caprolactone)-SiO₂ films with nanosilver. *Journal of Polymer Research* 2019; 26: 24 .
- [10] Hoş A, Tunç K, Olgun U. Antibacterial nano biocomposite poly(ϵ -caprolactone) films with nano Ag-hydroxyapatite filler particles. *Composite Interfaces*. 2019.
- [11] Acet Ö. Cu²⁺ Takılı O-karboksümetil kitosan schiff bazı kompleksleri gömülü kompozit membranların hazırlanması ve protein adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 2015.
- [12] Baran T. Suda çözünebilen O-karboksümetil kitosan-imine destekli bazı komplekslerin sentezi ve uygulamaları. Doktora Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 2015.
- [13] Bostan K, Aldemir T, Aydın A. Kitosan ve antimikrobiyal aktivitesi. *Türk Mikrobiyol Cem Derg*. 2007; 37(2):118–127.
- [14] Hayta EN. Polikaprolakton-Polietilen Glikol-kitosan bazlı mikrokürecik üretimi ve kontrollü ilaç salınımında kullanılması için ön çalışma. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği bölümü, 2014.
- [15] Salama A. Recent progress in preparation and applications of chitosan/calcium phosphate composite materials. *Int J Biol Macromol* 2021; 178: 240–252.
- [16] Altındağ Gİ. Modifiye kitosan türevlerinde immobilize edilen lakkaz ile boya gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya bölümü, 2013.
- [17] Kuzgun NK, İnanlı AG. Kitosan üretimi ve özellikleri ile kitosanın kullanım alanları. *Türk Bilim. Derlemeler Derg* 2013; 6(2): 16–21.
- [18] Irastorza A, Zarandona I, Andonegi M, Guerrero P, Caba K. de la, The versatility of collagen and chitosan: from food to biomedical applications. *Food Hydrocoll*. 2021; 116: 106633.
- [19] Wang H, Ding F, Ma L, Zhang Y. Edible films from chitosan-gelatin: Physical properties and food packaging application. *Food Biosci* 2021; 40: 100871.
- [20] Hafsa J, Smach MA, Mrid R, Ben Sobeh M, Majdoub H, Yasri A. Functional properties of chitosan derivatives obtained through Maillard reaction: A novel promising food preservative. *Food Chem* 2021; 349: 129072.
- [21] Pal P, Pal A, Nakashima K, Yadav BK. Applications of chitosan in environmental remediation: A review. *Chemosphere* 2021; 266, 128934.
- [22] Abd El-Hack ME, El-Saadony MT, Shafi ME, Zabermawi NM, Arif M. Batiha GE, Khafaga AF, Abd El-Hakim YM, Al-Sagheer AA. Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review. *Int. J Biol Macromol* 2020; 164: 2726–2744.
- [23] Şener Gürsoy R. Kitosan aşırı kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Sakarya üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, 2021.
- [24] Wang W. Xue C. Mao X. Chitosan: Structural modification, biological activity and application. *Int J Biol Macromol* 2020; 164, 4532–4546.
- [25] Elizabe L. Kariuki BM. Harris KDM. Tremayne M. Epple M. Thomas JM. Topochemical rationalization of the solid-state polymerization reaction of sodium chloroacetate: Structure determination from powder diffraction data by the monte carlo method. *J. Phys. Chem.* 1997; 101: 44.
- [26] Lia Z. Liua Y. Zoub S. Lua C. Baia H. Mua H. Duana J. Removal and adsorption mechanism of tetracycline and cefotaxime contaminants in water by NiFe₂O₄-COF-chitosan-terephthalaldehyde nanocomposites film. *Chemical Engineering Journal* 2020; 382: 123008.
- [27] Xu B. Zheng D. Qiu W. Gao F. Jiang S. Wang Q. An ultrasensitive DNA biosensor based on covalent immobilization of probe DNA on fern leaf-like α -Fe₂O₃ and chitosan Hybrid film using terephthalaldehyde as arm-linker. *Biosensors and Bioelectronics* 2015; 72: 175-181.
- [28] Chu LY. Xie R. Ju XJ. Wang W. Preparation and Properties of Monodisperse pH-Responsive Microgels. *Smart Hydrogel Functional Materials*. Springer. 2031: 155-170.