T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ATIK TAVUK TÜYLERİNDEN KERATİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMA ALANLARI

YASEMİN UÇAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

OCAK - 2026
KASTAMONU

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Yasemin UÇAR

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK TAVUK TÜYLERİNDEN KERATİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMA ALANLARI

YASEMİN UÇAR

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN:PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

Son derece dayanıklı bir protein olan keratin, çeşitli canlı dokulara yapı sağlamaktadır. Mekanik dayanıklılık bakımından doğada yalnızca eklem bacaklıların dış iskeletini oluşturan ve kitin denilen azot içeren polisakkaritlerden oluşan keratinler, deri epidermisinin çeşitleri olan saç, tırnak, boynuz, kuş gagası, sürüngen tırnakları ve boynuzları, sürüngen ve balık pulları vs. yapıların temelini oluşturmaktadır. Protein yemi üretiminde, inşaat sektöründe betona karıştırılarak ve kompozit panellerin üretimi gibi çeşitli amaçlar için tavuk tüyleri kullanılmaktadır. Bunu yanı sıra tavuk tüylerinin önemli bir kısmı atık olarak ayrılmaktadır. Her yıl Dünya'da ortalama 4 milyon ton tavuk tüyü atık olarak ayrılmaktadır. Yalnızca Türkiye'de bir yılda yaklaşık 30 bin ton tavuk tüyü atık olarak ayrılmaktadır. Bu atık tüylerin %80'i değerlendirilmediği için çevre kirliliği oluşturmaktadır. Kimyasal bakımdan dayanıklı olduğundan doğada çok zor indirgenen atık tavuk tüyleri gömülmekte ya da yakılmaktadır. Atık tavuk tüyleri yakılarak hava kirliliğine, gömülerek ise toprak kirliliğine sebep olmaktadır. Tavuk tüylerinin yapısını %91 keratin (protein), %1 lipit ve %8 su oluşturmaktadır. Bu çalışmada atık tavuk tüylerinden keratin elde edilerek uygulama alanları üzerinde çalışıldı. Daha önce yapılan çalışmalara göre en uygun yıkama ve kurutma yöntemleri seçilerek keratin elde edilerek çeşitli uygulama alanlarında kullanılarak geri dönüşüme de destek verilmiştir. Elde edilen keratinin yumuşak çelik kuponlar ile korozyon önleme yöntemlerinden biri olan ağırlık kaybı hesaplaması yapılmıştır. Ayrıca disistein molekülünün bağ açıları, bağ uzunlukları ve yüklerinin hesaplanması, elektronik özelliklerinin açıklanması için kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamaları Gaussian G09W paket programında B3LYP metodu ve 6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Tavuk tüyü, keratin elde edilmesi, kuantum kimyasal hesaplamalar, korozyon, ağırlık kaybı, keratin.

Ocak 2026, 62 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

OBTAİNİNG KERATİN FROM WASTE CHİCKEN FEATHERS AND İTS APPLİCATİON AREAS

YASEMİN UÇAR

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

SUPERVISOR:PROF. DR FATMA KANDEMİRLİ

Keratin, an extremely durable protein, provides structure to various living tissues. In terms of mechanical strength, keratin, which is found only in the exoskeletons of arthropods and consists of nitrogen-containing polysaccharides called chitin, forms the basis of various structures such as hair, nails, horns, bird beaks, reptile claws and horns, reptile and fish scales etc., which are types of skin epidermis. Chicken feathers are used for various purposes, such as in protein feed production, mixing into concrete in the construction industry and in the production of composite panels. However, a significant portion of chicken feathers is discarded as waste. On average, 4 million tons of chicken feathers are discarded as waste worldwide every year. In Turkey alone, approximately 30,000 tons of chicken feathers are discarded as waste annually. Since 80% of this waste feathers are not utilized, they cause environmental pollution. Because they are chemically resistant and very difficult to decompose in nature, waste chicken feathers are buried or burned. Burning waste chicken feathers causes air pollution, while burying them causes soil pollution. Chicken feathers consist of 91% keratin (protein), 1% lipids, and 8% water. This study investigated the extraction of keratin from waste chicken feathers and explored its application areas. Based on previous studies, the most suitable washing and drying methods were selected to extract keratin, which can then be used in various applications, thus supporting recycling. The weight loss of the extracted keratin was calculated using mild steel coupons, a method for corrosion prevention. Furthermore, quantum chemical calculation methods were used to calculate the bond angles, bond lengths, and charges of the discysteine molecule, and to elucidate its electronic properties. Quantum chemical calculations were performed using the Gaussian G09W software package with the B3LYP method and the 6-31G(d), 6-311G(d,p), and 6-311G(2d,2p) basis sets.

KEYWORDS: Chicken feathers, keratin extraction, quantum chemical calculations, corrosion, weight loss, keratin, recycling.

January 2026, 62 Page

TEŞEKKÜR

Hedeflerime ulaşırken birlikte çalışmaktan her zaman onurlandığım, insani ve ahlaki değerleri ile örnek edindiğim, çok sevdiğim, benim için çok değerli olan danışman hocam, Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye iki yüksek lisans eğitimim boyunca yardım ve desteğini esirgemediği ve her zaman bana güvendiği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin UÇAR

Kastamonu, 2026

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **ix**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **x**
1.GİRİŞ **1**
1.1 Kuş Tüyleri Hakkında Genel Bilgiler 1
1.2 Tavuk Tüylerinin Yapısı 2
1.2.1 Tavuk Tüylerinin Birincil Yapısı 3
1.2.2 Tavuk Tüylerinin İkincil ve Üçüncül Yapısı 4
1.2.3 Tavuk Tüylerinin Kimyasal İçeriği ve Temel Yapısını Oluşturan Elementler 4
1.3 Keratin Hakkında Bilgi 5
1.3.1 Keratin Yapısı 5
1.3.2 Keratin Elde Etme Yöntemleri 6
1.4 Atık Tavuk Tüyleri 8
1.4.1 Atık Tavuk Tüylerinin Kullanım Alanları 8
1.4.2 Atık Tavuk Tüylerinden Elde Edilen Keratinin Uygulama Alanları 9
1.5 Korozyon 9
1.5.1 Korozyonun Sonuçları 10
1.5.2 Korozyon Hızının Ölçümü 11
1.6 Kuantum Kimyasal Hesaplamalar 11
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI **14**
2.1 Tavuk Tüylerinin Yıkanması ile İlgili Çalışmalar 16
2.2 Tavuk Tüyünden Keratin Elde Etme Yöntemleri 17
3.MATERYAL VE METOD **20**
3.1 Materyal 20
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 20
3.1.2 Kullanılan Cihazlar 20
3.2 Metod 21
3.2.1 Atık Tavuk Tüylerinden Keratin Elde Edilmesi 21
3.2.2 Ağırlık Kaybı Deneyleri 23
3.2.3 Kuantum Kimyasal Hesaplamalar 23
4.BULGULAR VE TARTIŞMA **24**
5.SONUÇ **44**
KAYNAKLAR **46**
ÖZGEÇMİŞ **50**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Telek şekilli kuş tüylerinin gelişim aşamaları 2
Şekil 1.2 Kuş tüyü sapının iç yapısı 3
Şekil 1.3 Tavuk tüylerinin yapısı 3
Şekil 1.4 Tavuk tüyü liflerinin yapısı 4
Şekil 1.5 Derinin tabakaları 6
Şekil 1.6 Sisteinin oksidasyonu 12
Şekil 2.1 Ameliyat sonrası farklı günlerde açık yara bölgesindeki görünüm ve değişimi 15
Şekil 2.2 Fareler üzerinde 21 gün hidrojel kullanımı 15
Şekil 3.1 Küçük parçalar halinde kesilen tavuk tüyleri 21
Şekil 3.2 Tavuk tüylerinin soxhlet cihazında petrol eterinde yıkanması 21
Şekil 3.3 a: Çökelti oluşmaya başlayan karışım, b: Bir gece bekletildikten sonra çökelen keratin partikülleri 22
Şekil 3.4 Santrifüj edilmiş keratin partikülleri 22
Şekil 4.1 Keratin yapısının FT-IR analizi 25
Şekil 4.2 Disisteinide S-S bağının α-hole 35
Şekil 4.3Disisteinide S-S bağının kolomb-hole 35
Şekil 4.4 Hessian matrisinin öz değerleri 36
Şekil 4.5 6 İndeksli (3,-1)'e karşılık gelen IBS 38
Şekil 4.6 C–S–S Kısmının ELF haritası 41
Şekil 4.7 C-S-S Kısmının ELF kontur çizgileri 42

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1 Değişik derişimlerde keratin içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin ağırlık azalması deneylerinden üretilen korozyon parametreleri 24
Tablo 4.2 Su fazındaki HOMO ve HOMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı 27
Tablo 4.3 Gaz fazındaki HOMO ve HOMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı 29
Tablo 4.4 Su fazındaki LUMO ve LUMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı 30
Tablo 4.5 Gaz fazındaki LUMO ve LUMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı 31
Tablo 4.6 Gaz fazı ESP değerleri 33
Tablo 4.7 Su fazı ESP değerleri 33
Tablo 4.8 Gaz fazında elektron yoğunluğu topolojisinin analizi 37
Tablo 4.9 Su fazında elektron yoğunluğu topolojisinin analizi 37

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ΔE	:	Enerji farkı
A	:	Polarize edilebilirlik
η	:	Kimyasal sertlik
Σ	:	Yumuşaklık
χ	:	Elektronegatiflik
P(r)	:	S-S bağ kritik noktasında elektron yoğunluğu
G(r)	:	Lagrange kinetik enerjisi
V(r)	:	Potansiyel enerji yoğunluğu
H(r)	:	Enerji yoğunluğu
$\nabla^2 p(r)$	:	Laplasyen elektron yoğunluğu
$Sign(\lambda^2)(r).\rho(r)$	:	Promoleküler yaklaşım
S	:	Elektrotun yüzey alanını
%İE	:	İnhibisyon etkinliği
Å³	:	Molekülün kapladığı moleküler Van-Der-Waals hacmi
D	:	Yük dengesi (Yük dağılımı)

Kısaltmalar

B3LYP	:	Becke-Lee-Yang-Parr değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli
DFT	:	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
E_{HOMO}	:	Elektronca dolu en yüksek moleküler orbital enerjisi
E_{LUMO}	:	Elektronca boş en düşük moleküler orbital enerjisi
HOMO	:	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	:	En düşük enerjili boş moleküler orbital
M	:	Molarite
NBO	:	Natural yük (Natural bond orbital)
KH	:	Korozyon hızı
ESP	:	Elektrostatik potansiyel haritaları
AIM	:	Bader'in moleküllerdeki atomlar teorisi
OSA (Å²)	:	Genel çözücü erişilebilir yüzey alanı
PSA (Å²)	:	Polar grupların yüzey alanı
NSA (Å²)	:	Polar olmayan yüzey alanı
PAV	:	Elektrondan yoksun/elektrofilik yüzey kısımların ortalaması
OV(σ_{tot}^2)	:	Genel yüzey ESP'sinin varyansı
NAV	:	Elektronca zengin yani nükleofilik yüzey kısımların ortalaması
PV	:	Pozitif ESP bölgelerindeki varyans
NV	:	Negatif ESP bölgeleri arasındaki varyans

$(\sigma^2_{top}.\mu)$	:	Pozitif ESP bölgelerindeki varyans ve yük dengesinin çarpımı
ICS(π)	:	İçsel yük ayrımı
LIE	:	Yerel bilgi entropisi
ELF	:	Elektron lokalizasyon fonksiyonu
LOL	:	Lokalize orbital bulucu
RDG	:	Lokal bilgi entropisi, azaltılmış yoğunluk gradyanı
P_{BCP}	:	Tüm elektronların yoğunluğu
G_{BCP}	:	Lagrangian kinetik enerji
K(r)	:	Hamiltonyen kinetik enerji
V_{BCP}	:	Potansiyel enerji yoğunluğu
H_{BCP}	:	Enerji yoğunluğu
$\nabla^2 P_{BCP}$	:	Elektron yoğunluğunun laplas operatörü

1. GİRİŞ

Dünyada artan nüfusla birlikte ticari gelişmeler, çeşitli üretimlerden açığa çıkan atık miktarında büyük bir artışa sebep olmaktadır. Bu problemi azaltmak için, plastik ürünlerin geri dönüştürülmesi ve biyolojik olarak parçalanabilmesi gibi alternatif çalışmalar yapılmaktadır. Biyobozunur malzemeler teknolojideki gelişmelerle birlikte medikal, elektronik, nanoteknoloji, malzeme ve tekstil gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Çelik, 2020).

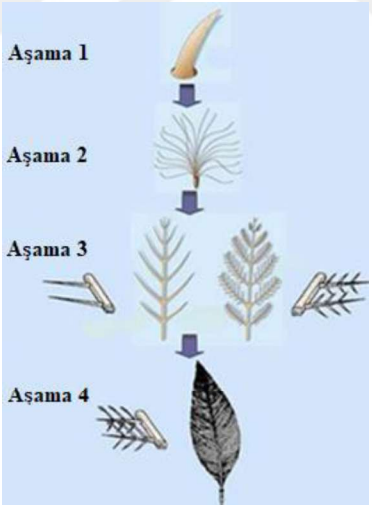
Tavuk çiftlikleri atık oluşumunun en fazla olduğu endüstrilerden biridir. Çiftliklerin en büyük problemi tavukların kesiminden sonra ortaya çıkan tavuk tüyleridir. Artan nüfus ile birlikte tavuk eti tüketimi arttığı için atık problemi de büyümektedir (Akkanat, 2016).

1.1 Kuş Tüyleri Hakkında Genel Bilgiler

Tüyler, kuşları diğer hayvanlardan ayıran çok özel yapılar olup, önemli fizyolojik işlevleri vardır. Tüyler, tavukların ağırlıklarının %5-7'sini oluşturmaktadır. Bu yüzden kümes hayvanları endüstrisi için tavuk tüyleri önemli ölçüde yan ürün oluşturmaktadır. Tavuk tüyü atıklarına ulaşmak ekonomik açıdan ucuz olsa da bu atıklardan kurtulmak zor ve pahalı bir süreçtir. Tavuk tüyü atıkları yüksek sıcaklık ve basınç altında pişirilip steril hale getirilir. Steril hale getirildikten sonra kurutulup toz hale getirilir ve çiftlik hayvanlarına yem takviyesi olarak kullanılır. Fakat bu süreç çok maliyetli olup elde edilen ürünün kalitesiyse protein bakımından az ve temel amino asitlerden yoksundur. Ayrıca hayvanlar açısından da sindirilmesi zordur. Tüm bu özellikler ise beklentiyi karşılamamaktadır. Tavuk tüyü atığını ortadan kaldırmak amacıyla bu yöntemin yanı sıra yakma veya gömme yöntemleri de kullanılmaktadır. Fakat tavuk tüylerinin yakılması yöntemi hava kirliliğine sebep olduğu için çevreye zarar vermektedir. Gömme yöntemi kullanıldığında ise tavuk tüylerinin parçalanması çok uzun sürmektedir ve gömme işlemi için büyük arazilere ihtiyaç duyulmaktadır (Akkanat, 2016).

Yapılan araştırmalar neticesinde kuş tüylerinin çok sayıda değerli özelliğe sahip olduğu bulunmuştur. Bu değerli özelliklerden en önemlisi ise liflerinin içi gözenekli yapıya sahip olduğundan bu lifleri çok değerli ham maddeye dönüştürmektedir. Bugün tavuk tüyü basit bir şekilde ulaşabileceğimiz ve önemli ölçüde üretimi yapılan kuş tüyüdür. Bazı araştırmacılara göre dört aşamadan oluşan telek şekilli tüylerin gelişimi:

- İçi boş boru şeklindeki tüylerin yaranması ve uzanması
- Telek sapının gelişimi
- Sakalların oluşumu
- Sakalların üzerinde çengellerin gelişimi. Şekil 1.1'de bu gelişimin aşamalarının bulunduğu şematik gösterimi verilmiştir. Dördüncü aşamada telekler çağdaş haline dönüşmüşlerdir.



Şekil 1.1 Telek şekilli kuş tüylerinin gelişim aşamaları

1.2 Tavuk Tüylerinin Yapısı

Tavuk tüyleri hiyerarşik ve dallı yapılara sahip olup bir tüyün yapısı üç parçaya bölünebilmektedir:

- Tüy sapı (Rachis)

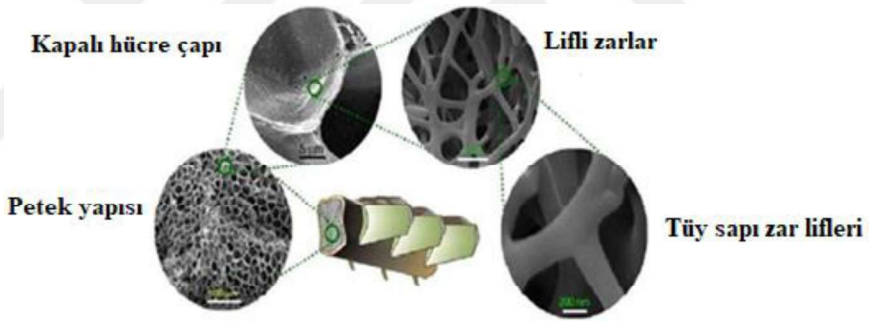
- Sakallar (Barbs)

- Küçük çengeller (Barbules).

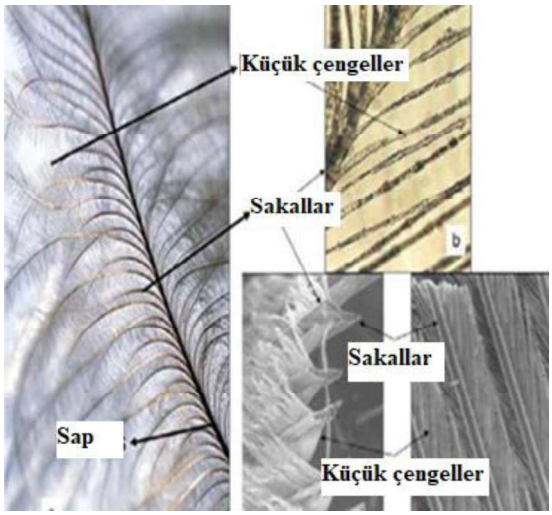
Kuş tüylerinin birincil yapısı telek şeklinde olup merkez sapından bir açıda genişletilen sakallardan oluşmaktadır. İngiliz dilli literatüründe barbs denilen bitişik sakallar üzerinde barbules ismi verilen küçük çengeller bulunmaktadır.

1.2.1 Tavuk Tüylerinin Birincil Yapısı

Hiyerarşik bir yapıya sahip olan kuş tüylerinin dallarını taşıyan sap kısmı dallar ile birlikte tüyün birincil yapısını oluşturmaktadır. Genelde sap kısmının içi gözenekli yapıya sahip, bazı tüylerdeyse kısmen boş olup her iki taraftan uçları kapalı çubuk şeklindedir. Şekiller 1.2 ve 1.3'te tüy sapının yapısı görülmektedir.



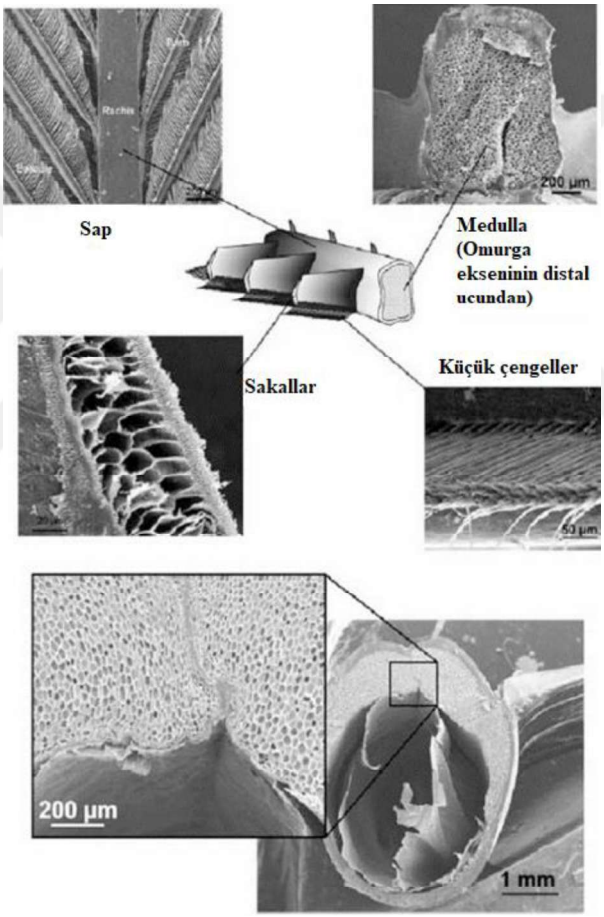
Şekil 1.2 Kuş tüyü sapının iç yapısı



Şekil 1.3 Tavuk tüylerinin yapısı

1.2.2 Tavuk Tüylerinin İkincil ve Üçüncül Yapısı

Saptan dallanan sakallar kuş tüylerinin ikincil yapısını oluşturmaktadır. Sakalları incelediğimizde ise her bir sakalın teleğe benzediği görülmektedir. Teleğin sap kısmından dallanan yeni bir sap mevcut olup bu saptan da yeni dallar çıkmaktadır (Kocatepe, 2015). Yeni çıkan bu dallar teleğin dallarının uzunluğuna kıyasla daha kısa olup bu dallara çengeller denir. Bu çengeller tavuk tüylerinin üçüncül yapısını oluştururlar (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Tavuk tüyü liflerinin yapısı

1.2.3 Tavuk Tüylerinin Kimyasal İçeriği ve Temel Yapısını Oluşturan Elementler

Yapılan araştırmalarda tavuk tüylerinde %91 keratin (protein), %1 lipit ve %8 su bulunduğu görülmektedir. Tavuk tüylerinin temel yapısını oluşturan elementlerin

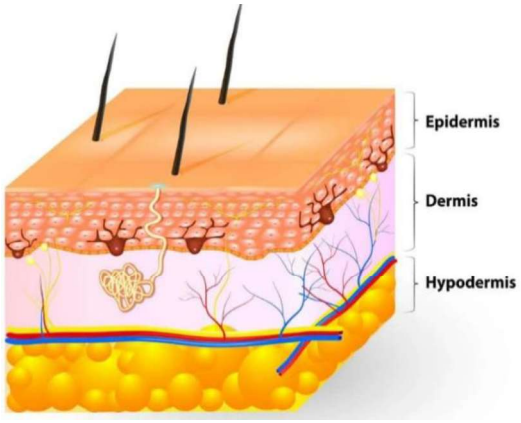
analizi incelendiğinde ise %48,83 karbon, %13,72 azot, %6,48 hidrojen, %2,16 kükürt ve %29,81'ini diğer elementler oluşturmaktadır. Tavuk tüylerinin %91'ini oluşturan keratinler fibriler proteinlere ait olduğundan yüksek derecede mekanik dayanıma sahiptirler. Fibriler proteinlerin büyük çoğunluğu suda çözülmez ve büyük moleküllere sahiptirler (Kocatepe, 2015).

1.3 Keratin Hakkında Bilgi

Çeşitli canlı dokulara yapı sağlayan keratin son derece dayanıklı bir proteindir. Memeli kılları ve toynakları, memeli ve sürüngen tırnakları ve boynuzları, sürüngen ve balık pulları, kuş tüyleri, kuş gagaları ve çoğu hayvanda en dıştaki deri tabakasının önemli bir bileşenidir. Keratin, bu dokulara sert, lifli bir matris sağlamaktadır. Yırtılma gerçekleşmeden çoklu yönlerde esneme yeteneğini göstermesi keratinin önemli bir özelliğidir (Çelik, 2020). Biyokompozit uygulamalarında toksik olmaması, biyobozunur, mekanik olarak sağlamlığı, esnekliği ve düşük yoğunluklu olması sebebiyle keratin kullanıma uygundur (Akkanat, 2016).

1.3.1 Keratin Yapısı

Sert ve yumuşak olmak üzere keratinler iki sınıfa ayrılmaktadır. Ayrıştırılması nispeten kolay olan yumuşak keratinler epitel dokusunda bulunabilir. Sert keratinler içeriğinde yüksek sülfür bulunan, bozulmaya karşı dayanıklı iki fazlı yapılardan oluşturmaktadır. Koruyucu dokular saç, tırnak, boynuz, toynak ya da tüy gibi fibriler yapılardaki sert keratinlerden yapılır. Biyomedikal çalışmalarda sert keratinler kullanılmaktadır. Keratinlerin çok büyük kısmı omurgalı canlıların organizmasını koruma işlevini gerçekleştiren dış örtüsünde bulunmaktadır. İki tabakadan oluşan bu dış örtüye epidermis ve dermis adı verilmektedir. Elastin ve kolajenlerden oluşan dermis, epidermisin altında bulunmaktadır. Epidermal hücreler epidermisden oluşur ve epidermis hücrelerinin sentezlediği keratinler vücutta koruyucu bir katman oluşturmaktadır. Bu koruyucu katman vücutta oluşan biyosentez proseslerinin özelliklerine bağlı olarak yumuşak ve sert yapıya sahiptir. Keratinlerin farklı yapısal şekilleri bu proseslerin sonucu olarak oluşmaktadır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Derinin tabakaları

Keratinler yapısal açıdan α-keratinler ve β-keratinler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kuş tüyü; boynuz, saç, yün ve tırnak maddesinin temelini oluşturan α-keratinler molekül ekseni çevresinde spiral şeklinde sarılmış bir yapıya sahiptir. Polipeptit zincirlere sahip olan β-keratinler ise zikzak şeklindedir. Daha sert maddeye sahip olan β-keratinler sürüngenlerin kabuk ve tırnaklarında, kuşların gagalarında, tüy ve tırnaklarında bulunmaktadır. α-Keratinlerin tek başına memeli derisine sağladığından çok daha fazla sertliği β-keratinler sağlamaktadır. β-keratinler sürüngen derisinin stratum corneumuna emdirilerek su geçirmezlik sağlayıp derinin kurumasının önlenmesini sağlamaktadır.

1.3.2 Keratin Elde Etme Yöntemleri

Kreatin, üç temel yöntemle elde edilir. Bunlar; alkali hidroliz, reducing *D* powder ile indirgeme ve Na_2S ile sülfitoliz indirgeme yöntemleridir. İndirgeme yöntemi, alkali ve enzimatik hidroliz keratin elde etmenin ana yöntemleridir. Hidroliz esnasında kimyasallar, proteinlerdeki disülfid ve peptid olan her iki bağını koparıp keratinin hidrolizat yapısı değiştirmektedir. Uygulamalardaki en önemli özellik keratin hidrolizatları (su ile tepkimesiyle bazı organik bileşiklerin yapısına hidrojen iyonu ve hidroksil iyonunun girişi ile ortaya çıkan daha basit madde ya da maddeler) moleküler ağırlık dağılımı bilgisidir. Ancak hayvan yemi bileşeni olarak kullanılabilen son kullanım alanlarına sahip yüksek sıcaklıklara uzun zaman maruz kalan, çok yüksek ya da düşük pH'lara sahip ekstrakte edilmiş keratinler düşük moleküler ağırlıklı peptid bağlarını vermektedir.

Tekstil sektöründe yapısal ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanmak için elde edilen keratinin uygun şartlarda elde edilen yüksek moleküler ağırlığa sahip olması gerekmektedir. Basit koşullarda yapılan indirgeme hidrolizi, protein liflerinin disülfür bağlarını koparmaktayken peptid bağlarını etkilemez. Zararlı peptid bölünmesi gerçekleşmeden bölebildiği için keratinin mikro yapısı sağlam bir şekilde kalabilir. Disülfür bağlarının kırılmasında kullanılan peroksit ve tiyoller gibi oksitleyici yada indirgeyici maddeler zarar verici, çoğunlukla zehirli ve işlenmesi zordur. Doğal keratinleri işlemekte kullanılan kimyasal ve fiziksel tekniklerin çoğu önemli ölçüde enerji yatırımı gerektirmektedir (Sinan, 2019).

1.3.2.1 Alkali Hidroliz Yöntemi

10 g yün lifleri yıkanma ve temizleme işlemlerinden sonra 1–2 mm boyutunda kısa parçalara ayrılıp alkali hidrolizi yöntemi için hazır hale getirilmiştir. 1:25 flotte oranıyla 250 mL saf suyla bir beherde ıslatılmıştır. %1,2 NaOH (pH=13,4- 13,7) ile yün liflerinin tamamen çözülmesi için 80 °C'de 4 saat boyunca GyroWash yıkama makinesinde çalkalama işlemi yapılmıştır. Daha sonra çözelti hidroklorik asitle nötralize edilmiştir.

1.3.2.2 Reducing *D* Powder ile İndirgeme Yöntemi

10 g yün lifi 1:25 flotte oranı ile 250 mL saf suyla bir beherde tamamen ıslatılarak Reducing D Powder ile (Archroma Agent *D* Powder, invert şeker içeren indirgen madde) indirgeme yöntemi uygulanmıştır. Yün lifleri %1,2 NaOH (pH=13,4-13,7) ve 3 g Reducing *D* Powder ile işleme tabi tutulmuştur. Yün liflerinin tamamen çözülmesi için 80 °C'de 4 saat boyunca GyroWash yıkama makinesinde çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Çözelti daha sonra hidroklorik asitle nötralize edilmiştir.

1.3.2.3 Na_2S ile Sülfitoliz indirgeme yöntemi

Küçük boyutlardaki 10 g yün liflerine 1:25 flotte oranı ile 250 mL saf suyla bir beher içerisinde tamamen ıslatılmıştır. Yün lifleri %1,2 NaOH (pH=13,4-13,7) ve 3 g Na_2S ile işleme tabi tutulmuştur. Liflerin tamamen çözülmesi için 4 saat boyunca 80 °C'de

GyroWash yıkama makinesinde çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra çözelti hidroklorik asit ile nötralize edilmiştir.

1.3.2.4 Melas Kullanılan İndirgeme Yöntemi

Yıkama ve temizleme işlemlerinden geçirilmiş 10 g yün lifi küçük parçalara ayrılarak melas ile indirgeme için hazır hale getirilmiştir. Beher içerisinde 1:25 flotte oranı ile 250 mL saf suyla tamamen ıslatılmıştır. 10 g Yün lifi %1,2 NaOH (pH=13,4-13,7) ve 3 g melasla işleme tabi tutulmuştur. Liflerin tamamen çözülmesi için GyroWash yıkama makinesinde 80 °C'de 4 saat boyunca çalkalama işlemi gerçekleştirilip hidroklorik asit ile nötralize edilmiştir (Sinan, 2019).

1.4 Atık Tavuk Tüyleri

Protein yemi üretiminde, betona karıştırarak inşaat sektöründe, kompozit paneller üretiminde tavuk tüyleri kullanılmaktadır. Bununla beraber tavuk tüylerinin önemli bir kısmı atığa ayrıştırılmaktadır. Her yıl dünyada yaklaşık 4 milyon ton tavuk tüyü atılmakta olup yalnızca Türkiye'de yılda ortalama 30 bin ton tavuk tüyü atık olarak ayrılmaktadır. Kimyasal bakımdan dayanıklı olduğundan tavuk tüyleri doğada çok zor indirgendiği için yakılmakta yada gömülmektedir. Atık tavuk tüylerinin imha edilmesi için kullanılan gömme, yakma ve gübreye dönüştürme tekniklerinin her biri doğaya ciddi zararlar vermektedir. Yakma tekniği kullanılarak tavuk tüylerinin atıklarının imha edilmesi hava kirliliğine, gömme tekniği ise toprak veriminin azalmasına ve toprak kirliliğinin artmasına neden olmaktadır.

1.4.1 Atık Tavuk Tüylerinin Kullanım Alanları

Atık tavuk tüyleri;

- Kompozit malzeme yapımında ve inşaat alanında kullanımı,
- Uçak kanadı ve gövdesinin yapımında,
- Tekstil alanında ve emici malzemelerde kullanımı,

- Plastik malzeme üretimi,
- Hidrojen depolanmasında,
- Yapay insan derisi oluşturmada,
- Hayvan yemi üretiminde ve
- Biyogaz üretiminde kullanılarak farklı alanlarda değerlendirilmekte olup geriye kalan kısmı çöpe atıldığı içim çevre kirliliğine sebep olmaktadır.

1.4.2 Atık Tavuk Tüylerinden Elde Edilen Keratinin Uygulama Alanları

Atık tavuk tüylerinden elde edilen keratin;

- Süngerler,
- Yastıklama tabakaları,
- Kaplamalar,
- Jeller,
- Mikrofiberler ve
- Yüksek ağırlığa sahip malzemelerde gözenekli köpüklere dönüştürmede kullanılabilir.

1.5 Korozyon

Elektrokimyasal veya kimyasal olarak metal ve alaşımların termodinamik açıdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşmesine korozyon denir. Alaşım ve metallerin çevresiyle etkileşmesi ile fazla enerjisini dışarıya vermesi, entropisini düşürmesi ve doğadaki kararlı bileşiğine dönüşmesi olayıdır. Korozyonu önlemek

için çeşitli teknikler kullanılmakta olup bu teknikler arasında inhibitör uygulamalarının önemi çok fazladır. Korozif ortama eklendiği zaman korozyonun hızını yavaşlatan maddelere inhibitör denir. İnhibitör katodik ve/veya anodik tepkimeleri yavaşlattığından dolayı korozyonun hızını azaltmaktadır (Uçar, 2019).

1.5.1 Korozyonun Sonuçları

Korozyonun sonuçları çok sayıda ve çeşitlidir. Ekipmanların veya yapıların güvenli, emniyetli ve verimli çalışması üzerindeki etkileri genellikle bir metal kütlesinin kaybolmasından daha ciddidir. Zarar gören metal miktarı oldukça küçük olsa bile çeşitli arızalara ve maliyetli masraflara sebep olabilir. Başlıca korozyonda oluşan zararlı etkileri özetlersek:

- Metalin kalınlığının incelmesi yapısal bozulmaya, mekanik mukavemete ya da arızaya yol açmaktadır. Metalin üzerinde oluşan çatlak vb. şekilde lokal bölgelerde bulunan az miktardaki metal kaybından dolayı fazla miktarda bozulma meydana gelir.

- Köprüler, arabalar ve uçaklarda meydana gelen yapısal bozulma ya da parçalanma sebebiyle insanlara zarar verebilecek yaralanmalar ya da tehlikeler oluşur.

- Profili oluşturan endüstriyel ekipmanın kullanılmasında zaman kaybına sebep olur.

- Ürünlerin görüntüsünün bozulmasına bağlı olarak ürünün değerinin düşmesine neden olur.

- Korozyonla ağır metal az miktarda serbest kaldığı zaman bulanıklık oluşarak gemilerde ve borulardaki sıvıların kirlenmesine neden olur.

- Gemi ve borularda meydana gelen korozyon çevreye zarar verebilir. Örneğin, bir ev radyatörü sızdırma yaptığında, dekorasyon ve halılarda fazla masraflı

hasarlara sebep olabiliyorken, gemilerdeyse kondenser boruları delinir ise korozif deniz suyu bir elektrik santralinin kazanlarına girebilir.

- Metalik bir bileşenin teknik açıdan önemli olan taşıma ve sürtünme özellikleri, boru yüzeyindeki akışkanlık, yüzey yansıtma, kontaktların elektrik iletkenliği ya da bir yüzey boyunca ısı aktarımı gibi yüzey özelliklerinin kaybedilmesine sebep olur.

- Pompa, vana gibi ekipmanlarda mekanik hasar ya da boruların katı korozyon ürünleriyle tıkanmasına neden olur.

- Bir korozyona dayanabilecek ve korozyona uğrayan parçaların kolaylıkla değiştirilebilmesini sağlanacak şekilde tasarlanan ekipmanın giderek karmaşık olmasını ve maliyetinin artmasına sebep olur (Salem, 2017).

1.5.2 Korozyon Hızının Ölçümü

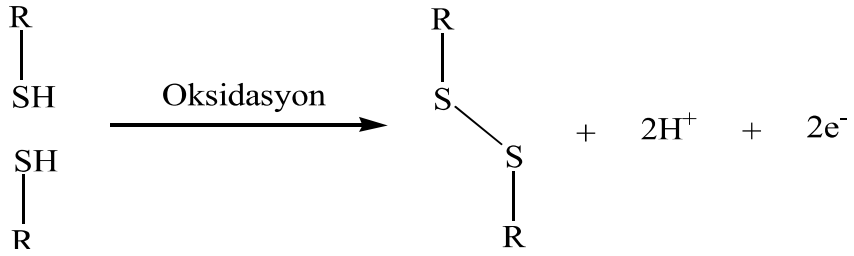
Bir alaşımın ya da metalik maddenin paslanmasının mümkün olup olmadığını termodinamik tahmin edebilse de korozyon hızını belirleyemez. Korozyon hızı çok az olduğu zaman meydana gelen hasarda pratikte çok az öneme sahip olur. Malzemede ağırlık kaybı, birim alanda oluşmuş çukur sayısının belirlenmesi, penetrasyon derinliği gibi birçok yöntem kullanılarak korozyon hızı ölçülebilir. Araştırmacılar tarafından bu teknikler çok fazla kullanılmakta olup uygulaması uzun zaman almaktadır. Bununla beraber elektrokimyasal teknikler kullanılarak korozyonun hızı hızlı bir şekilde belirlenebilir (Elusta, 2020).

1.6 Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Araştırmacıların elektrokimya çalışmalarında kuantum kimyasal hesaplamalar önemli olup korozyon inhibitörlerinin yapısı ve davranışının incelenmesinde oldukça hızlı bir yoldur. Kuantum kimyasal özellikler, elektron bakımından dolu en yüksek moleküler orbital enerjisini (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisini (E_{LUMO}) içermektedir. Bu orbitallere sınır orbitalleri de denilmekte ve bir molekülün diğer türlerle nasıl etkileştiğini belirtebilir. Elektronlar en dıştaki (en yüksek enerjili)

orbitalde bulunduğu için, HOMO elektron veren bir orbital gibi davranabilir. Elektron alıcı işlevi görebilecek orbital en düşük enerjili elektronca boş orbitaldir. Sınır moleküler orbital denilen HOMO ve LUMO arasında bir geçiş durumu olabilir. LUMO enerjisi elektron ilgisiyle orantılıyken, HOMO enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile doğru orantılıdır. HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkı önemli bir kararlılık ölçüsüdür (Alfalah, 2023).

D-sistin, sistinin D-enantiyomeridir ve IUPAC adı (2S)-2-amino-3-[[(2S)-2-amino-2-karboksietil]disülfanil]]propanoik asit şeklindedir. Di-sistein (disistein) ise iki sistein molekülünün –SH (tiyol) grupları arasında disülfit (–S–S–) bağı oluşturarak birleşmesiyle oluşan bir bileşiktir. Protein yapılarında stabilizasyonun sağlanması bakımından bu disülfit bağı son derece önemlidir. Özellikle proteinlerin keratin, insülin ve antikorlar gibi üç boyutlu yapılarında kritik rol oynar. Sistein, kimyasal olarak üç reaktif gruba sahiptir. Bunlar; tiyol grubundaki kükürt, amino grubundaki hidrojen ve karboksil grubundaki hidroksil grubudur. Bu gruplar arasında özellikle tiyol grubu Şekil 1.6'da gösterildiği gibi oksitlenerek disülfit bağı oluşturabilir. Bu reaksiyon, proteinlerin katlanma sürecinde hem zincir içi hem de zincirler arası bağların kurulmasında görev alarak yapısal bütünlüğü korur.



Şekil 1.6 Sisteinin oksidasyonu

Heyrovska (2011) tarafından yapılan çalışmada, yirmi temel amino asit ve bir tripeptidin atomik yapıları ilk kez ayrıntılı biçimde ortaya konulmuş ve bağ uzunluklarının atomik kovalent yarıçapların toplamına eşit olduğu gösterilmiştir. Bu bulgu, özellikle kükürt içeren amino asitlerin (sistein, sistin vb.) bağ karakteristiklerinin anlaşılmasına geometrik bir temel oluşturmuştur.

Disülfit bağlarının protein katlanması, kararlılığı ve işlevi üzerindeki belirleyici rolleri çeşitli çalışmalarda vurgulanmıştır. Doğal disülfit bağlarının kaldırılması

durumunda hedef proteinin stabilitesinin azaldığı bildirilmiştir (Liu ve Cowburn, 2016). Buna karşılık, protein mühendisliği yöntemleriyle yeni disülfit bağlarının eklenmesi, proteinlerin yapısal dayanıklılığını ve ısıl kararlılığını önemli ölçüde artırabilmektedir (Matsumura vd., 1989; Wong vd., 2011). Ayrıca, Thannhauser vd. (1984) peptit ve proteinlerdeki disülfit bağı sayısını belirlemek için pH=9,5'ta fazla sodyum sülfit kullanarak bu bağları kantitatif olarak koparan hassas bir analiz yöntemi geliştirmiştir. Bu çalışmalar, disülfit köprülerinin protein mimarisi ve dinamiğindeki önemini açıkça ortaya koymaktadır.

Son yıllarda disistein, keratin gibi yapısal proteinlerdeki disülfit bağlarının oluşma ve kopma süreçlerini modellemek için basit ve etkili bir model molekül olarak kullanılmaktadır. Özellikle tavuk tüyünden elde edilen keratin temelli çalışmalarda, disistein molekülü bu süreçlerin temelini anlamak amacıyla tercih edilmektedir. Bununla birlikte, Wiedemann vd. (2020) tarafından yapılan NMR temelli araştırmalar, sistein ve disülfit bağlarının yaşamın farklı alanlarındaki protein yapılarında yapı oluşturucu birim olarak nasıl görev yaptığını ortaya koymuş ve bu bağların karakterizasyonu için kullanılan farklı yöntemlerin avantaj ve sınırlamalarını tartışmıştır.

Bu çalışmada, disistein molekülü bir model bileşik olarak ele alınmış ve disülfit bağının elektronik ve topolojik özellikleri ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Bu kapsamda, elektrostatik potansiyel (ESP) haritaları, disülfit bağındaki α-hole özellikleri**,** HOMO, HOMO**–**1, HOMO**–**2, HOMO**–**3 ile LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3 atomik katkıları analiz edilmiştir. Ayrıca, Bader'in "Moleküllerdeki Atomlar" (AIM) teorisine dayalı topolojik analiz yöntemi kullanılarak S**–**S bağındaki elektron yoğunluğu dağılımı incelenmiştir. Bu doğrultuda**,** çalışmanın amacı disülfit bağının elektronik doğasının, yük yoğunluğu dağılımının ve molekül içi etkileşimlerin detaylı biçimde ortaya konulmasıdır. Elde edilen bulguların, disülfit bağlarının biyokimya, farmasötik kimya, çevre kimyası ve protein katlanma mekanizmalarındaki rollerine ilişkin yeni bir anlayış kazandırması ve gelecekteki nanoyapı**–**protein etkileşimleri üzerine yapılacak çalışmalara ışık tutması hedeflenmektedir.

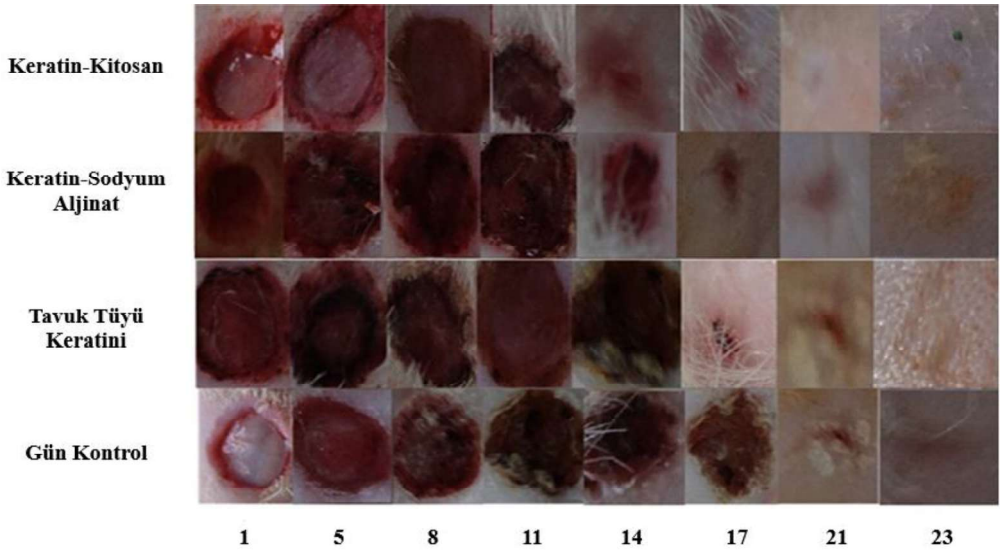
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Literatür araştırmalarına bakıldığında tavuk tüylerinin yıkanması ve dezenfekte edilmesi için birçok araştırmacı tarafından farklı teknikler ve kimyasalların kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemlerden bazıları;

Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde görevli Güralp Özkoç, atık tavuk tüyünden deri yanıklarının ve doku kayıplarının iyileşmesini hızlandıracak öneme sahip biyomedikal bir ürün geliştirmiştir. Temizlenen tavuk tüyleri, özel bir lif haline getirmek için kompozitleri çözeltide karıştırma tekniğiyle eritip daha sonra birçok yeni yöntem kullanarak insan vücudu ile oldukça güçlü etkileşen lifler ve keratin maddesi elde etmiştir. Bu medikal ürüne yapay insan derisi de diyebiliriz. Diğer ilaçlar yalnızca derinin üstünden altına doğru bir iyileşme sağladığı için maddenin üç boyutlu olması önemlidir. Tavuk tüyünden elde edilen keratinin kullanılarak geliştirdiği madde ise üç boyutlu bir iyileştirme sağlamaktadır. Derinin bütününü kaplayarak zaman ile gerçek deriye dönüşmektedir (URL-2, 2026).

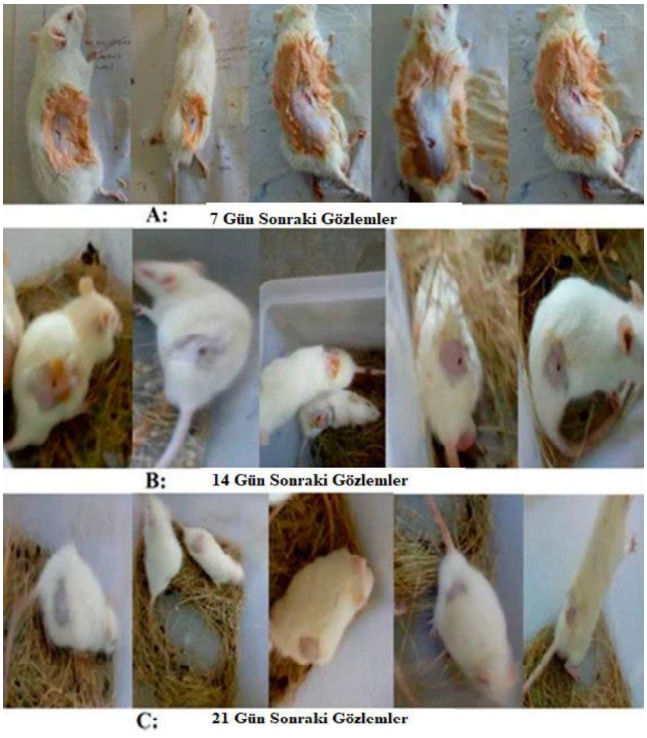
Hindistan'da Shanmugasundaram vd. (2018) yapmış olduğu çalışmada tavuk tüyünden ekstrakte edilen keratin dokunmamış kumaş üzerine tavuk tüyü keratin kaplama yapılmıştır. Ameliyattan sonra tüm gruplarda farklı günlerinde açık yara bölgesindeki fizyolojik görünüm ve değişim araştırılmıştır (Şekil 2.1). Yara tedavileri sırasında pansuman malzemelerinin antibakteriyel aktivitesi, mikrobiyal enfeksiyonları önleyebilmektedir.

Bu çalışmada atık tavuk tüyünden keratin elde edilmiştir. Elde edilen keratin intibitör olarak kullanılarak yumuşak çelik kuponlar ile ağırlık kaybı hesaplaması yapılmıştır. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamalar yapılarak disistein molekülünün bağ açıları, bağ uzunlukları ve yüklerinin hesaplanması, elektronik özellikleri açıklanmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamaları Gaussian G09W paket programında B3LYP metodu ve 6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) baz setleri kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2.1 Ameliyat sonrası farklı günlerde açık yara bölgesindeki görünüm ve değişimi

Mahajan vd. (2023) yapmış olduğu çalışmada ise atık tavuk tüylerinden keratin ekstratı elde etmişlerdir. Elde ettikleri keratin ekstratı ile soya fasülyesindeki genisteinden elde ettikleri ekstraktından hidrojel elde etmişlerdir. Elde ettikleri hidrojelleri fareler üzerinde 21 gün kullanarak yarada iyileşme gözlemlemişlerdir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Fareler üzerinde 21 gün hidrojel kullanımı

2.1 Tavuk Tüylerinin Yıkanması ile İlgili Çalışmalar

Tseng ve Verbeek (2022) yaptıkları çalışmada; 25 litre suda %0,15 sodyum hipoklorit çözeltisi ile pH'ı 10 olmak suretiyle her biri 30 dakika olan iki aşamada ve yine 25 litre suda %0,15 hidrojen peroksit çözeltisi ile her biri 30 dakika olmak suretiyle 3 aşamada tavuk tüylerine işlem uygulamışlardır. Temizlenen lifler 70 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Yapılan morfolojik araştırmalar temizleme işleminden sonra liflerin yüzeyinin bozulmadığını göstermiştir.

Xiıling Fan (2008) çalışmasında, tavuk tüylerinin yıkanmasında %5 oranlı sabun çözeltisi kullanmıştır. Tüyler durulama işleminden sonra ev tipi çamaşır kurutucusu ile kurutulmuştur. Yıkanmış tüyleri sterilize etmede dört farklı terkipten yararlanmıştır. Bunlar; aseton ve su karışımı, %10 oranlı peroksit çözeltisi, %95 oranlı etanol çözeltisi ve %5 oranlı klorlu beyazlatıcıdır. pH'ı 8 olarak ayarlanan çözeltilerde en iyi sonuç klorlu beyazlatıcıyla elde edilmiştir. Klorlu beyazlatıcının kullanıldığı çözelti bütün bakterileri yok etmiş ve bakteriler 3 ay nemli ortamda saklandıktan sonra da tekrar oluşmamışlardır. Yapılan bu işlemlerin liflerin yapısına etkileri ise araştırılmamıştır.

Coward-Kelly vd. (2006) yapmış olduğu çalışmada temin ettikleri tavuk tüylerini defalarca su ile yıkama işlemi yapmış, oda sıcaklığında havada ve son olarakta 105 °C'de kurutma işlemi yapmıştır. Kurutulmuş tavuk tüyleri Thomas–Wiley laboratuvar değirmeni (Arthur H. Thomas Company, Philadelphia, PA) kullanılarak öğütülmüş ve 2 mm'lik bir elekten geçirilmiş. Tavuk tüylerinin özelliklerini belirlemek için nem içeriği, toplam azot (protein fraksiyonunun tahmini) ve amino asit içeriği belirlenmiştir.

Cervantes-Gonzalez vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada, atık tavuk tüylerini Kuzey Amerika'nın güneyinde yer alan Meksika Eyaleti; Ecatepec yakınlarında bulunan bir kümes hayvanı işleme tesisinden temin etmişlerdir. Tüyleri bir gece nötral deterjan çözeltisinde beklettikten sonra yıkamış ve deterjandan arındırılması için musluk suyu ile iyice durulama işleme gerçekleştirdikten sonra güneş altında

kurutmuşlardır. Güneşte kurutulmuş tavuk tüyleri, 20 mesh'lik bir elek kullanılarak bir Willey değirmeninde (A.H. Thomas, Philadelphia ABD) öğütülmüştür.

Martelli ve Laurindo (2012) yapmış oldukları çalışmada, yeni koparılmış yaş tüyleri suda yıkayarak temizlemiş ve 40 °C sıcaklıktaki havalandırılmış fırında 72 saat kurutmuşlar. 12 saat soxhlet cihazında petrol eteri ile yağları gidermek için tüylere işlem yapılmıştır. Yağdan arındırılmış ve kurutulmuş tüyler (35 g), 189 g üre, 30 g SDS, 46 mL 2-merkaptoetanol ve 9,5 g tris(hidroksimetil)-aminometan (pH=9) içeren 400 mL sulu çözeltiye daldırıldı. Bu karışım, ceketli bir reaktörde 50 °C'de, azot atmosferi altında 1 saat çalkalandı ve ardından kağıt filtreden geçirildi. Süzüntü, her gün su değiştirilerek, 72 saat boyunca rejenere selülozdan yapılmış Spectra=Por diyaliz membranları (MWCO 6–8000 g/mol) kullanılarak 35 L damıtılmış suda diyaliz edildi. Tavuk tüyü liflerinin gözenekli iç yapıya sahip olma özelliğini kaybetmemesi için yıkama işleminden sonraki kurutma sıcaklığının derecesi çok önemlidir. Bundan dolayı liflerin ısıl özelliklerinin belirlenebilmesi için tüylerden elde edilmiş lif numunelerinin DSC ve TGA analizleri yapılan çalışmalar bulunmaktadır.

Erciyes üniversitesinde Kocatepe'nin (2015) yapmış olduğu çalışmada tavuk tüyü liflerine ısıl işlemler uygulanırken, numune 200 °C sıcaklıktan sonra termal olarak bozulmaya başlayacağı için, bu sıcaklığın üzerine çıkılmaması gerektiği görülmektedir. Atık tavuk tüylerinin yıkama işlemleri bu tüylerin liflerinin gözenekli yapısını ve diğer özelliklerini etkilemektedir. Yıkama işlemlerinin gözenekli yapıyı 40 ve 60 ºC sıcaklıklarda 30 ve 60 dakika süren yıkama işlemleri yapıldıktan sonra alınan liflerin gözenekli yapıları SEM analizi ile incelenmiştir. Sonuç olarak 40 ºC sıcaklık ve 60 dakika süreyle saf su ve noniyonik yıkama maddeleri ile yıkanmasıyla liflerin gözenekli yapısının bozulmaması bakımından en elverişli koşullar olduğu tespit edilmiştir.

2.2 Tavuk Tüyünden Keratin Elde Etme Yöntemleri

Wrześniewska-Tosik ve Adamiec (2007) yapmış oldukları çalışmada, tavuk tüylerini deterjan ve sıcak suyla birçok kez yıkama, kurutma, filtreleme yapmış ve etilen alkol

ile (ETOH Antibakteriyel %96) kurutmuşlardır. Kurutulduktan sonra tüyler kısa parçalar halinde kesildi ve öğütüldü. Temizlenmiş, kurutulmuş ve kesilmiş tüyler %5 NaOH ve 0,1 M Na_2S çözeltisinden oluşan sulu bir çözeltide çözüldü. İşlem, dinamik koşullar altında, 40 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca gerçekleştirildi. İşlem tamamlandıktan sonra, keratin çözeltisi, tüylerin çözünmeyen kısımlarını ayırmak için filtrelendi ve ardından diyalize tabi tutuldu.

Mohaddes vd. (2014) yapmış olduğu çalışmada keratin izolasyonundan önce tavuk tüyleri için kullanılabilecek farklı saflaştırma iyonik ve iyonik olmayan bir yüzey aktif madde kullanılarak yüzey aktif madde yıkama yer almaktadır. Yağlı ve mumsu maddeleri verimli bir şekilde çıkarmak için etanol ile soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır. Keratini sterilize etmek ve beyazlatmak için ozon ve sodyum klorit ağartma kullanılmıştır.

Heyrovska (2011) tarafından yapılan çalışmada, ilk kez yirmi temel amino asit ve bir tripeptidin atomik yapıları ayrıntılı biçimde ortaya konulmuş olup bağ uzunluklarının atomik kovalent yarıçapların toplamına eşit olduğu gösterilmiştir. Özellikle kükürt içeren amino asitlerin (sistein, sistin vb.) bağ karakteristiklerinin anlaşılmasında bu bulgu geometrik bir temel oluşturmuştur.

Disülfit bağlarının protein katlanması, kararlılığı ve işlevi üzerindeki belirleyici rolleri çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. Doğal disülfit bağları kaldırıldığı zaman hedef proteinin stabilitesinin azaldığı bildirilmiştir (Liu ve Cowburn, 2016). Protein mühendisliği yöntemleri ile yeni disülfit bağlarının eklenmesi, proteinlerin yapısal dayanıklılığını ve ısıl kararlılığını önemli ölçüde artırabilmektedir (Matsumura vd., 1989; Wong vd., 2011). Ayrıca, Thannhauser vd. (1984) pH=9,5'ta fazla sodyum sülfit kullanarak peptit ve proteinlerdeki disülfit bağı sayısını belirlemek için bu bağları kantitatif olarak koparan hassas bir analiz yöntemi geliştirmiştir. Bu çalışmalar, disülfit köprülerinin protein mimarisi ve dinamiğindeki önemini açıkça belirtmektedir.

Son yıllarda keratin gibi yapısal proteinlerdeki disülfit bağlarının oluşma ve kopma proseslerini modellemek için disistein, basit ve etkili bir model molekül olarak

kullanılmaktadır. Disistein molekülü özellikle tavuk tüyünden elde edilen keratin çalışmalarında bu süreçlerin temelini anlamak amacıyla tercih edilmektedir. Disülfit bağ miktarı arttıkça yapının daha sağlam ve sert olmasına sebep olmaktadır. Hayvanların toynakları ve kuşların gagaları yapının sağlam ve sert olasına örnek verilebilir. β-keratinlerin yapısında filamentler sıkı olmayacak şekilde sıralandığından yumuşak keratin olarak bilinmektedir (Yıldız, 2023). Wiedemann vd. (2020) tarafından yapılan NMR araştırmaları, sistein ve disülfit bağlarının hayatın farklı alanlarındaki protein yapılarında yapı oluşturucu birim olarak nasıl görev yaptığını açıklamış ve bu bağların karakterizasyonu için kullanılan farklı yöntemlerin avantaj ve sınırlamalarını tartışmıştır.

Bu çalışmada, bir model bileşik olarak ele alınan disistein molekülünün disülfit bağının elektronik ve topolojik özellikleri ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Bu kapsamda, elektrostatik potansiyel (ESP) haritaları**,** disülfit bağındaki α-hole özellikleri**,** HOMO, HOMO**–**1, HOMO**–**2, HOMO**–**3 ile LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3 orbitallerinin atomik katkıları analiz edilmiştir. Ayrıca, S**–**S bağındaki elektron yoğunluğu dağılımı Bader'in "Moleküllerdeki Atomlar" (AIM) teorisine dayalı topolojik analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı disülfit bağının elektronik doğasının, yük yoğunluğu dağılımının ve molekül içi etkileşimlerin detaylı biçimde ortaya koymaktır. Elde edilen sonuçların, disülfit bağlarının biyokimya, farmasötik kimya, çevre kimyası ve protein katlanma mekanizmalarındaki rollerine ilişkin yeni bir anlayış kazandırması ve gelecekteki nanoyapı**–**protein etkileşimleriyle ilgili yapılacak olan çalışmalara ışık tutması hedeflenmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır. Kullanılan HCl, NaOH, Aseton Merck markadır.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

-86 Ultra Deep Freezer: Kastamonu Üniversitesi merkezi laboratuvarında bulunan WR marka deep freezer kullanıldı.

Liyofilizatör: Kastamonu Üniversitesi merkezi laboratuvarında bulunan Christ marka Alpha 1-2 LD freeze dryer kullanıldı.

Analitik terazi: Kimyasal maddelerin tartılmasında bölümümüz öğrenci laboratuvarında bulunan Shimadzu marka analitik terazi kullanıldı.

Distile su cihazı: Çalışmalarda Kastamonu Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında bulunan İldam distile su cihazı kullanıldı.

Etüv: Kuponlar kurutulurken NUVE FN 400 model etüv kullanılmıştır.

Gaussian bilgisayar paket programı: Bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamalarında su ve gaz fazlarında ve tepkime mekanizmasını aydınlatmada Gaussian G09W programı kullanıldı.

3.2 Metod

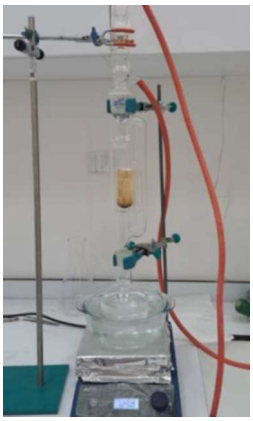
3.2.1 Atık Tavuk Tüylerinden Keratin Elde Edilmesi

Tedarik edilen atık tavuk tüyleri deterjan kullanılmadan bol su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Defalarca yıkama işlemi tekrarlandı. Yıkanan atık tavuk tüyleri kuruması için oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan tavuk tüyleri küçük parçalar halinde kesildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Küçük parçalar halinde kesilen tavuk tüyleri

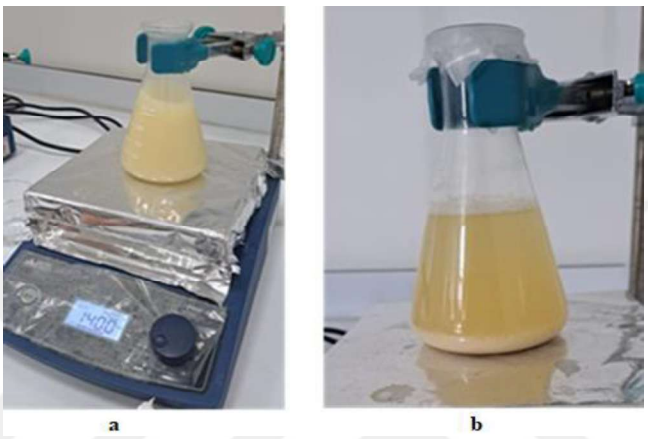
Küçük parçalar halinde kesilen tavuk tüylerinin yağdan ve kirden arındırılması gerekmektedir. Yağ ve kirden arındırılması için soxhlet cihazında 45 ^{0}C'de 3 saat boyunca 250 ml petrol eterinde yıkanmıştır. Yıkanan tavuk tüyleri desikatörde bekletildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Tavuk tüylerinin soxhlet cihazında petrol eterinde yıkanması

Petrol eteri ile yağdan arındırılmış 5 g tavuk tüyü hassas terazide tartıldı. 200 ml 0,5 M NaOH çözeltisi hazırlandı. 0,5 M NaOH çözeltisi içerisinde 2 saat 55 ^{0}C'yi

aşmayacak şekilde manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünen atık tavuk tüyleri soğutuldu. Daha sonra 8000 devirde 10 dakika santrifüjlendikten sonra süpernatant (üstte kalan sıvı) bir behere alındı. Süpernatantı alınan çözeltinin pH'ı 2 M HCl ile 3,5'a ayarlandı. Çökelti oluşturmaya başlayan karışım bir gece çökelmeye bırakıldı (Şekil 3.3, a). ve bir gece bekletildikten sonra çökelen keratin partiküllerinin üzerinde bulunan su alındı (Şekil 3.3, b).



Şekil 3.3 a: Çökelti oluşmaya başlayan karışım, b: Bir gece bekletildikten sonra çökelen keratin partikülleri

Bir gün bekletildikten sonra çökelen keratin partikülleri saf suyla yıkandı. Yıkanan keratin partikülleri 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Keratin partiküllerini safsızlaştırmak için santrifüjleme işlemi üç defa tekrarlandı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Santrifüj edilmiş keratin partikülleri

Santrifüjlenen keratin partikülleri bir tüp içinde toplanarak bir araya getirildi. Keratin partikülleri -85 ^{0}C'de ultra deep freezerde 24 saat bekletildi. Daha sonra liyofilizatörde -55 ^{0}C'de 24 boyunca kurumaya bırakıldı. Liyofilizatörde kurutulduktan sonra FT-IR analizi yapılmıştır.

3.2.2 Ağırlık Kaybı Deneyleri

Ağırlık kaybı deneyleri için uzunluğu 4 cm, genişliği 2 cm, kalınlığı 0,2 cm ve toplam yüzey alanı 18,4 cm^2 olan dikdörtgen şeklindeki yumuşak çelik kuponlar kullanılmıştır. Kuponlar kalın, orta ve ince olmak üzere bir dizi zımpara ile temizlendi daha sonra distile su ile yıkanıp aseton ile silindikten sonra etüvde kurutulup tartılmıştır. Ağırlığı tartılarak belirlenen kuponlar, inhibitör içeren ve içermeyen 100 mL 1 M HCl çözeltisine daldırılmıştır. 24, 168 ve 266 saat süreyle çözeltilerde bekletildikten sonra çıkarıldı. Distile suyla yıkama işleminden sonra etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Ağırlık kayıpları, kuponların deney öncesi ve sonrası arasındaki farktan korozyon hızı hesaplanmıştır.

3.2.3 Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Geometri optimizasyonları, G09 programında bulunan B3LYP (Beckead, 1993; Vosko vd., 1980) elektron yoğunluğu fonksiyoneli kullanılarak, Gaussian09 (G09) programı (Frisch vd., 2013) ile gaz fazında ve su fazında 6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) baz setleriyle gerçekleştirilmiştir.

Potansiyel enerji yüzeyi (PES) üzerinde elde edilen her bir optimizasyon sonucu, harmonik frekans analizi ile doğrulanmıştır. Bir yapının global ya da lokal minimum olarak kabul edilebilmesi için, hesaplanan tüm titreşimsel frekansların gerçek (pozitif) değerler olması gerekmektedir. Sınır moleküler orbitaller ve sınır moleküler orbitale yakın HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 ile LUMO+1, LUMO+2 ve LUMO+3'e keratin molekülünün atomik orbitallerinin katkıları hesaplanmıştır.

S-S bağ kritik noktasında elektron yoğunluğu p(r), Lagrange kinetik enerjisi G(r), potansiyel enerji yoğunluğu V(r), enerji yoğunluğu H(r), Elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF), lokalize orbital bulucu (LOL), lokal bilgi entropisi, azaltılmış yoğunluk gradyanı (RDG), laplasyen elektron yoğunluğu $\nabla^2 p(r)$, promoleküler yaklaşımla azaltılmış yoğunluk gradyanı Sign (λ_2) (r).p(r), promoleküler yaklaşımla Sign (λ_2) (r).p(r) toplam ESP: (kjoule/mol) moleküllerdeki atomların Bader Kuantum Teorisi olarak bilinen QTAIM kullanılarak hesaplanmıştır (Kumar, 2016; Matta, 2007).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı derişimlerde keratin içeren ve içermeyen 1 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu 24 ve 168 saat daldırma süresinden sonra ağırlık kaybıyla incelenmiştir. Yumuşak çelik kuponların korozyon hızı (KH), aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir (Rabizadeh vd., 2019).

KH_0: Korozyon hızı (KH) $\frac{\Delta m}{S.t}$ (4.1)

Δm, kütle kaybını, S, elektrotun yüzey alanını (16,24 cm^2) ve *t*, daldırma süresini (24 ve 168 saat) göstermektedir. İnhibisyon etkinliği (%İE), Eşitlik (4.2) kullanılarak bulunmuştur (Rabizadeh, vd., 2019):

$$\%İE = \frac{KH_0 - KH}{KH} x100 \quad (4.2)$$

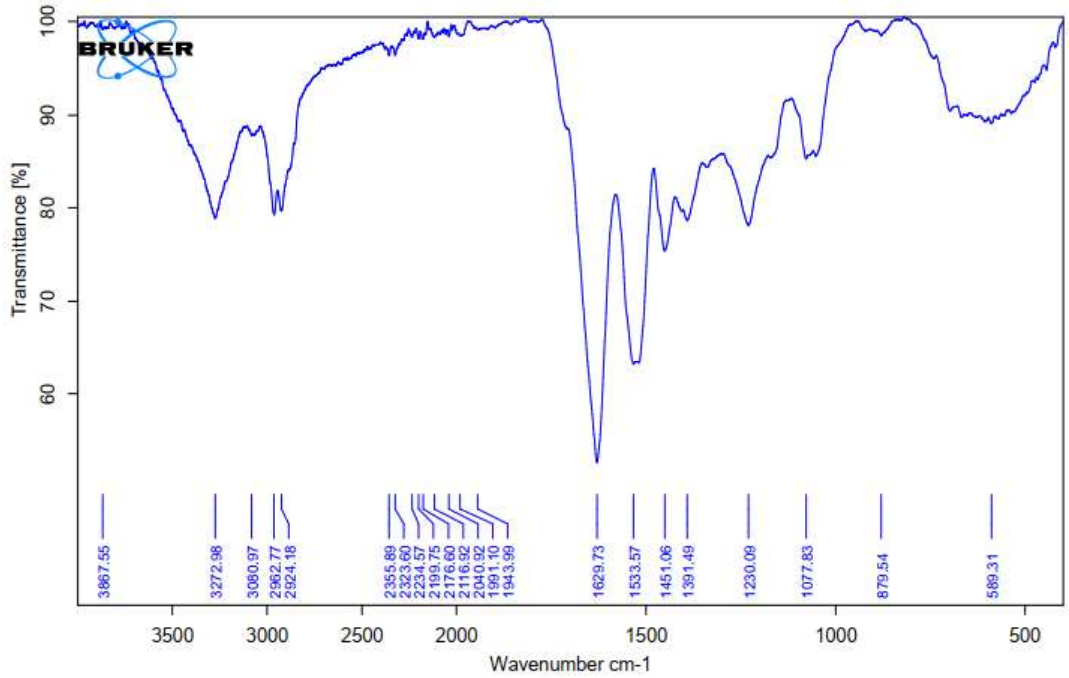
Burada KH_0 ve KH sırasıyla inhibitörün yokluğunda ve varlığında korozyon hızlarıdır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Değişik derişimlerde keratin içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin ağırlık azalması deneylerinden üretilen korozyon parametreleri

Zaman (saat)	Konsantrasyon (g/100 mL)	%İE
24	0,05	61
	0,025	64
	0,00438	72
	0,00021	68
168	0,05	73
	0,025	65
	0,00438	88
	0,00021	82
266	0,05	85
	0,025	91

İnhibitör derişiminin artması ile 24, 168 ve 266 saat bekleme sürelerinin sonunda korozyon hızı azalmış ve %İE artmıştır. Daldırma süresi 24 saatten 266 saate arttığında, inhibitör içeren ortamlarda inhibisyon etkinliği artmıştır. İnhibitör konsantrasyonu ile yumuşak çelik üzerinde metal üzerindeki kimyasal saldırıyı azaltan kompakt ve sıkı bir koruyucu tabaka oluşmuş olup yüksek oranda yüzey kaplamanın 266 saatte bile koruduğunu göstermektedir.

Şekil 4.1'deki Alkali hidroliz yöntemi uygulanarak elde edilen keratin yapısının FT-IR analizi incelendiğinde 3270-3000 O-H ve N-H gerilme titreşimleri, 2924 ve 2854 cm^{-1}'de C-H gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Protein yapılarında bulunan moleküller arası hidrojen bağı 2962-2924 cm^{-1} bant aralığında görülmektedir. 1700-1629 cm^{-1} bant aralığında ise karbonil ve amid bantları protein ve peptit yapılarını göstermektedir. 1200-1000 cm^{-1} aralığında görülen C-O gerilme titreşimleri alkol, ester ve karbonhidrat yapılarını işaret etmektedir. Bu sonuçlar numunenin protein ve bitkisel kaynaklı biyopolimer yapılar içerdiğini göstermektedir (Sinan, 2019).

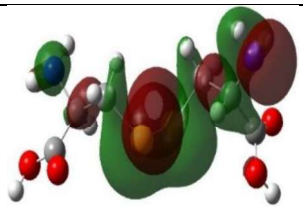
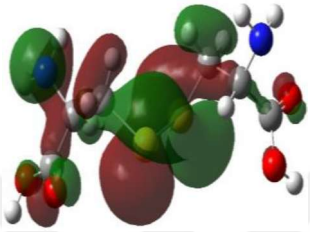
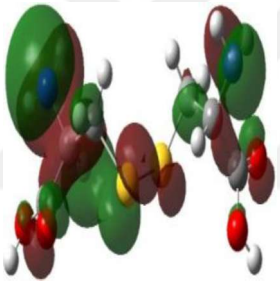
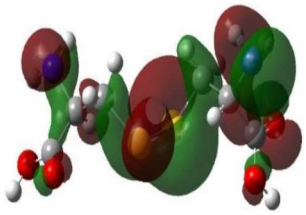
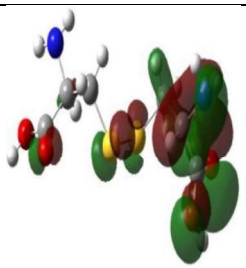


Şekil 4.1 Keratin yapısının FT-IR analizi

Disistein molekülünün HOMO ve LUMO ve bu orbitallere yakın 8 orbitale (HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3 ve

LUMO+4) atomik orbitallerin katkıları mulliken orbital kompozisyon analizi ile gaz ve su fazında 6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) baz setleri ile yapılan hesaplama ile yapılmış ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Ayrıca Tablolar 4.2-5'te, 6-31G(d) baz seti ile hesaplanan HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3 ve LUMO+4'ün şekilleri verilmiştir. HOMO için çalışılan baz setlerinde en büyük katkıların S1 ve S2 atomlarından gelmesi HOMO'nun S–S bağı üzerinde güçlü bir şekilde lokalize olduğunu göstermektedir. Su fazında S2 6-31G(d) baz setiyle yapılan hesaplamada %28,87'den 30,59'a, 6-311G(d,p) baz setiyle yapılan hesaplamada %30,34'den 32,20'ye, 6-311G(2d,2p) baz seti ile yapılan hesaplamada ise %31,34'den 32,22'ye artması HOMO'nun, özellikle S2 üzerinde, daha da kükürt merkezli hale geldiğini göstermektedir. 6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) baz setleri ile yapılan hesaplamada HOMO'ya N8 atomunun katkısı gaz fazında yüzde olarak sırasıyla 29,85; 27,05 ve 22,50 su fazında ise sırasıyla 7,18; 24,72; ve 21,30 olup katkı yüzdelerinin oldukça yüksek olması azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin disülfürün elektronik yapısıyla etkileşime girdiği ve su fazındaki azalma ise N atomundaki ortaklanmamış elektron çiftlerinin HOMO'ya daha az dahil olduğunu anlamına gelir. Polar bir çözücüde hesaplamaların yapılması HOMO-1'i yeniden düzenler: gaz fazında HOMO-1, kükürt merkezleri tarafından domine edilmiş olmasına rağmen su fazında orbital, nitrojen ve oksijende lokalize olur ve buna karşılık S1 ve S2 atomlarında azalmalar olur.

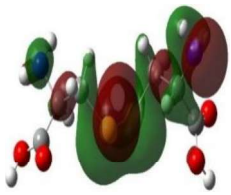
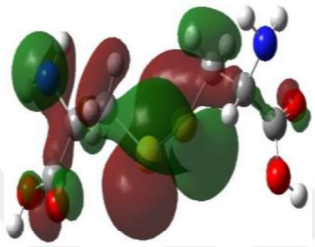
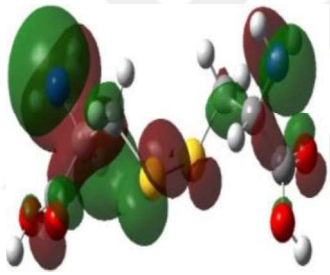
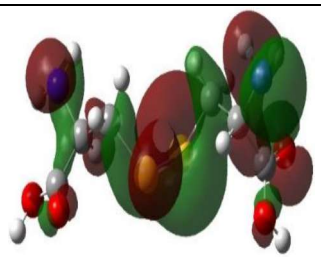
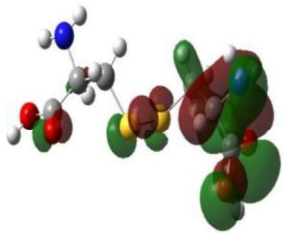
Tablo 4.2 Su fazındaki HOMO ve HOMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı

Sınır Orbitalleri	Baz set	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)
	Atom	Su	Su	Su
 HOMO	S1	25,03	25,44	28,37
	S2	30,59	32,20	33,22
	N8	27,18	24,72	21,30
	C10	3,42	3,36	3,24
	C12	4,91	4,67	4,59
 HOMO-1	S1	33,63	42,48	43,45
	S2	17,84	23,28	29,12
	O5	5,08	3,41	-
	N7	28,00	15,75	9,64
	C9	3,00	-	-
	C11	-		3,13
	C12	-	3,67	4,00
 HOMO-2	S1	17,21	8,95	4,78
	S2	11,45	7,41	5,52
	O5	-	-	3,23
	N7	43,08	54,42	59,54
	N8	6,40	5,97	4,96
	C9	3,08	3,80	4,97
	H15	5,14	5,89	5,94
 HOMO-3	S1	8,04	7,97	8,44
	S2	28,63	26,39	21,46
	O6	6,57	6,24	6,66
	N7	-	-	-
	N8	41,56	43,47	46,82
	C12	3,12	3,12	3,42
 HOMO-4	O4	7,66	7,72	7,88
	O5	5,99	4,87	4,44
	O6	57,88	58,01	58,47
	N8	5,58	5,47	5,77
	C10	7,53	7,60	7,94
	C14	3,79	4,22	3,80

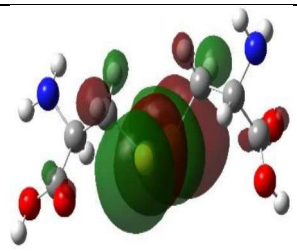
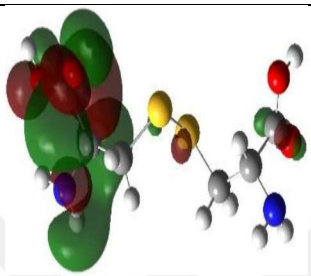
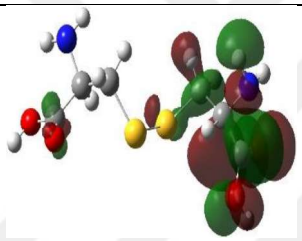
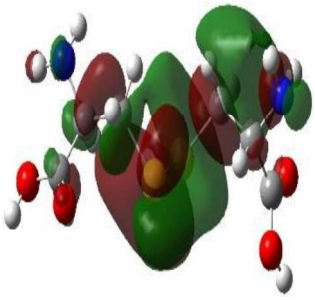
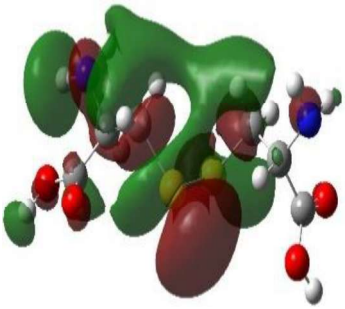
HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital), kimyasal reaksiyonlarda en doğrudan rol oynayan orbital HOMO olsa bile HOMO'nun hemen altındaki HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4 gibi sınır orbitallerine yakın orbitallerde, elektronik yapı, yük dağılımı, molekülün kararlılığı, diğer moleküllerle etkileşim, spektroskopik geçişler (UV-Vis), orbital karışımı ve neredeyse dejenerasyon durumlarında önemli rol oynadıklarından HOMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkıları da Tablo 4.3'de verilmiştir. HOMO-1'e 6-31G(d) ile yapılan hesaplamada gaz fazında S1, S2, N7, C11, C12 atomlarının katkıları sırasıyla yüzde olarak 45,32; 29,06; 7,88; 3,01 ve 4,04; 6-311G(d,p) temel seti ile yapılan hesaplamada ise sırasıyla 47,42; 30,25; 5,40; 3,19; 4,20; 6-311G(2d,2p) ile yapılan hesaplamada ise 44,72; 33,84; 4,39; 3,58; 4,23'dir. Bu farklılığın nedeni baz setlerinde difüz fonksiyonları kullanıldığında elektron yoğunluğunun hareket etmesi için daha fazla esnekliğe sahip olmasıdır. 6-31G(d) ile yapılan hesaplamada N8 atomunun HOMO-1'e katkısı %7,88'den %28'e yükselmiş, O5 atomunun katkısı ise su fazında %5,08'de belirmiştir. Su fazında S1 atomunun katkısı %33,63; S2 atomunun katkısı ise %17,84'e düşmesinin nedeni elektron yoğunluğunun, çözücüdeki daha polar merkezlere (N/O) doğru geri çekilmesi nedeniyledir. HOMO-2'ye S atomlarının katkısı azalmış 6-31G(d) baz seti ile yapılan hesaplamada N8 atomunun katkısı ise %60,88'e yükselmiştir. Su fazında ise N8 atomunun katkısı %43,08'dir. HOMO-4'de S atomlarının katkısı olmayıp, O4, O6, N8, C10 ve C14 atomlarının katkısı yüzde olarak sırasıyla 8,30; 61,69; 6,65; 7,92 ve 3,95 bulunmuştur.

6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) ile yapılan hesaplamalarda gaz ve su fazında LUMO başlıca S1 ve S2 atomlarından oluşmaktadır ve hem gaz fazında hem de su fazında, LUMO iki kükürt atomu arasında neredeyse eşit olarak paylaşılması LUMO karakteri baz kümesinden ve çözücüden bağımsız olduğunu göstermektedir. LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3 baz setleri ve ortamdan fazla etkilenmemesine rağmen LUMO+4 baz setinden ve su fazından önemli ölçüde etkilenmiştir (Tablolar 4.4 ve 4.5).

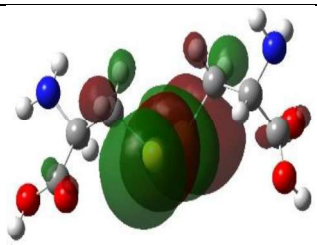
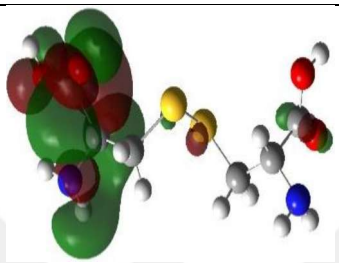
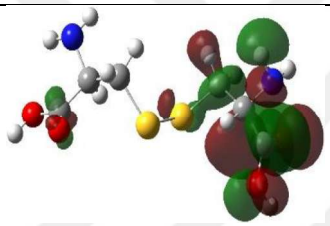
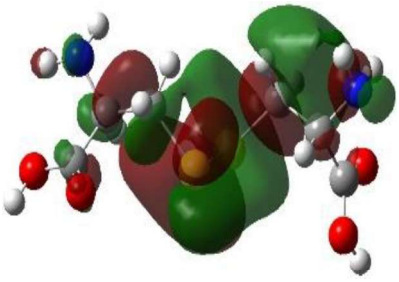
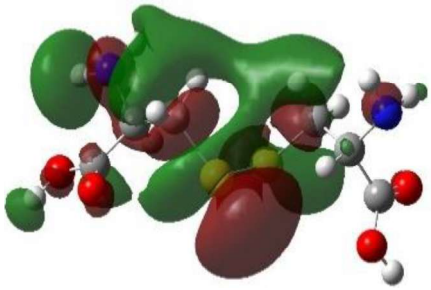
Tablo 4.3 Gaz fazındaki HOMO ve HOMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı

Sınır Orbitalleri	Baz seti	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)
	Atom	Gaz	Gaz	Gaz
 HOMO	S1	25,10	25,85	29,67
	S2	28,87	30,34	31,44
	N8	29,85	27,05	22,50
	C10	3,41	3,39	3,31
	C12	5,12	4,92	4,73
 HOMO-1	S1	45,32	47,42	44,72
	S2	29,06	30,25	33,84
	O5	-	-	-
	N7	7,88	5,40	4,39
	C9	-	-	-
	C11	3,01	3,19	3,58
	C12	4,04	4,20	4,23
 HOMO-2	S1	5,75	3,75	-
	S2	1,55	1,30	1,17
	O5	-	-	3,56
	N7	60,88	63,09	61,58
	N8	8,80	7,87	8,16
	C9	3,99	4,20	5,08
	H15	6,49	6,47	6,01
 HOMO-3	S1	8,41	8,07	7,69
	S2	28,83	26,99	22,52
	O6	7,17	7,12	7,46
	N7	5,99	5,20	5,92
	N8	36,35	38,47	41,08
	C12	-	-	3,17
 HOMO-4	O4	8,30	8,27	8,37
	O5	-	-	-
	O6	61,69	60,82	60,78
	N8	6,65	6,67	7,01
	C10	7,92	7,87	8,09
	C14	3,95	4,32	3,91

Tablo 4.4 Su fazındaki LUMO ve LUMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı

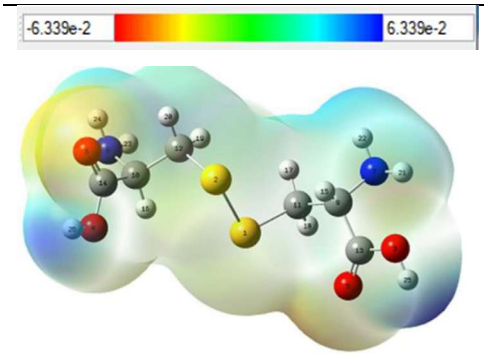
Sınır Orbitalleri	Baz seti	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)
	Atom	Su	Su	Su
 LUMO	S1	46,57	47,02	46,74
	S2	46,46	47,35	47,15
 LUMO+1	O3	7,71	7,07	7,08
	O5	22,25	21,34	20,70
	C9	5,05	5,38	6,34
	C13	47,21	46,29	43,66
	C14	4,64	3,53	4,43
	H15	3,47	5,48	5,08
	H22	3,38	5,41	6,24
 LUMO+2	O4	8,59	8,04	8,03
	O6	21,44	20,97	20,17
	C10	5,03	6,03	6,61
	C13	4,65	3,72	4,57
	C14	48,09	48,74	46,21
	H23	-	4,06	4,62
 LUMO+3	S1	13,68	15,18	13,12
	S2	43,76	37,58	38,20
	C11	6,28	4,51	3,06
	C12	24,12	10,69	8,81
	H17	-	4,60	5,12
	H19	-	7,66	9,42
	H20	-	-	3,36
	H22	-	-	-
	H23	-	5,74	7,29
	H24	-	6,03	7,16
 LUMO+4	S1	41,90	39,25	40,93
	S2	11,94	18,99	18,61
	C11	22,81	12,91	11,32
	C12	5,39	7,33	6,50
	C13	-	-	-
	H15	-	4,12	4,45
	H17	-	-	-
	H19	-	-	-
	H21	3,94	6,45	7,02
	H22	-	-	-
	H25		-	-

Tablo 4.5 Gaz fazındaki LUMO ve LUMO'ya yakın dört orbitale atomik orbitallerin katkısı

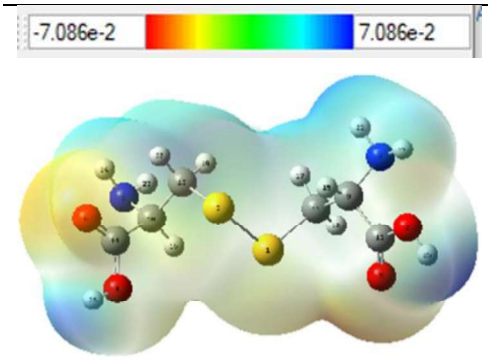
Sınır Orbitalleri	Baz seti	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)
	Atom	Gaz	Gaz	Gaz
 LUMO	S1	46,63	46,91	46,48
	S2	46,08	47,18	47,10
 LUMO+1	O3	7,64	6,56	6,66
	O5	24,54	22,20	21,66
	C9	5,76	5,41	6,02
	C13	49,19	45,19	42,98
	C14	-	-	-
	H15	4,27	7,12	7,15
	H22	4,87	8,75	10,41
 LUMO+2	O4	8,95	7,97	8,08
	O6	23,40	22,01	21,44
	C10	5,79	6,63	7,16
	C13	-	-	-
	C14	50,52	48,78	46,96
	H23	3,37	6,41	7,41
 LUMO+3	S1	9,99	6,58	7,12
	S2	45,51	26,95	24,40
	C11	4,45	-	-
	C12	23,80	-	-
	H17	-	10,81	11,89
	H19	-	19,68	22,38
	H20	-	4,35	5,39
	H22	3,92	-	4,70
	H23	-	12,41	14,19
	H24	-	7,90	8,56
 LUMO+4	S1	41,48	22,42	25,33
	S2	7,70	14,18	17,16
	C11	21,38	7,44	6,79
	C12	-	5,48	6,07
	C13	-	3,09	-
	H15	-	7,01	7,64
	H17	3,88	-	-
	H19	3,75	-	-
	H21	5,98	11,88	11,85
	H22	3,34	3,56	4,04
	H25	-	20,38	13,26

Molekülün kapladığı moleküler Van der Waals hacmi (Å³), genel çözücü erişilebilir yüzey alanı OSA (Å²), PSA (Å²) polar grupların yüzey alanı PSA (Å²), polar olmayan yüzey alanı NSA (Å²), moleküler yüzey üzerindeki ortalama ESP(kjoule/mol), elektrondan yoksun/elektrofilik) yüzey kısımların ortalaması PAV (kjoule/mol), elektronca zengin yani nükleofilik yüzey kısımların ortalaması NAV (kjoule/mol), genel yüzey ESP'sinin varyansı OV(σ_{tot}^2) (kjoule/mol²), pozitif ESP bölgelerindeki varyans PV (kjoule/mol²), negatif ESP bölgeleri arasındaki varyans NV (kjoule/mol²), yük dengesi (Yük dağılımı) (D), pozitif ESP bölgelerindeki varyans ve yük dengesinin çarpımı ($\sigma_{top}^2.\mu$), içsel yük ayrımı ICS(π) (kjoule/mol) değerleri gaz fazında ve su fazında 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) baz setleri ile hesaplanmış ve Tablolar 4.6 ve 4.7'de verilmiştir. Pozitif yani elektronca fakir ve negatif yani elektronca zengin yüzey bölgelerini değerleri gaz ve su fazında 6-31G(d) baz seti ile 16,650 ve -14,532, 6-311G(d,p) baz seti ile 15,879 ve -13,918 ve 6-311G(2d,2p) baz seti ile 15,496 ve -13,286 olarak bulunmuştur. Her üç baz setinde de pozitif bölgelerin ortalama olarak negatif bölgelerin ortalamasına göre 6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) baz setlerinde sırasıyla %12,721; %12,351 ve %14,263 olarak bulunması pozitif bölgelerin ortalama olarak negatif bölgelerin ortalamasına göre biraz daha fazla olduğu göstermektedir (Politzer ve Murray, 2002). Bu durum, 6-31G(d), 6-311G(d,p) ve 6-311G(2d,2p) baz setlerinde bulunan 3,43; 5,14 ve 5,45 kjoule/mol değeriyle de uyumludur. Pozitif ve negatif bölgelerin birbirine yakın olması molekülün bazı yönelimlerde elektrofil olarak, bazı yönelimlerde ise nükleofil olarak davranabildiğini göstermektedir. Su fazında bulanan pozitif bölgelerin yüzey alanı gaz fazına göre daha düşük, negatif bölgelerin yüzey alanları ise gaz fazına göre daha yüksek olması su fazında su moleküllerinin elektronca fakir bölgelerle kuvvetli hidrojen bağları oluşturması nedeniyledir (Tablolar 4.6 ve 4.7).

Tablo 4.6 Gaz fazı ESP değerleri

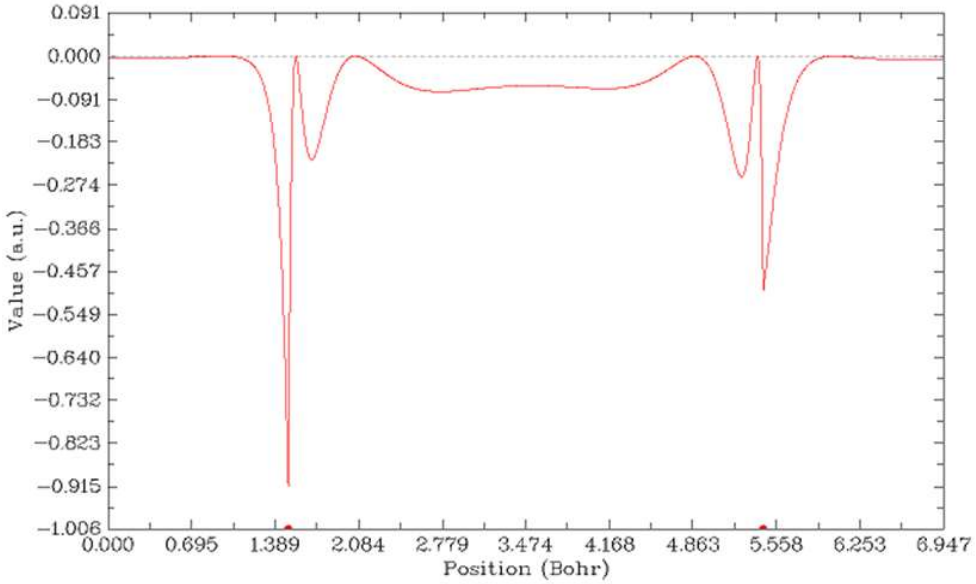
ESP (Elektrostatik potansiyel haritaları)		Gaz Fazı		
		6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d2p)
	Volume	266,24581	271,47031	270,47425
	OSA	256,25396	258,13227	258,26865
	PSA	126,15418	131,20982	130,89826
	NSA	130,09978	126,92245	127,37039
	OAV	0,81895	1,22809	1,30167
	PAV	16,64975	15,87935	15,49591
	NAV	-14,53174	-13,91808	-13,28571
	OV(σ^2_{top}.)	201,57735	189,17197	179,40408
	PV	124,08225	113,06880	110,52067
	NV	77,49510	76,10317	68,88340
	BOC(μ)	0,23664	0,24045	0,23653
	$\sigma^2_{top}.\mu$	47,70261	45,48715	42,43515
	ICS(π)	15,59765	14,91956	14,41670

Tablo 4.7 Su fazı ESP değerleri

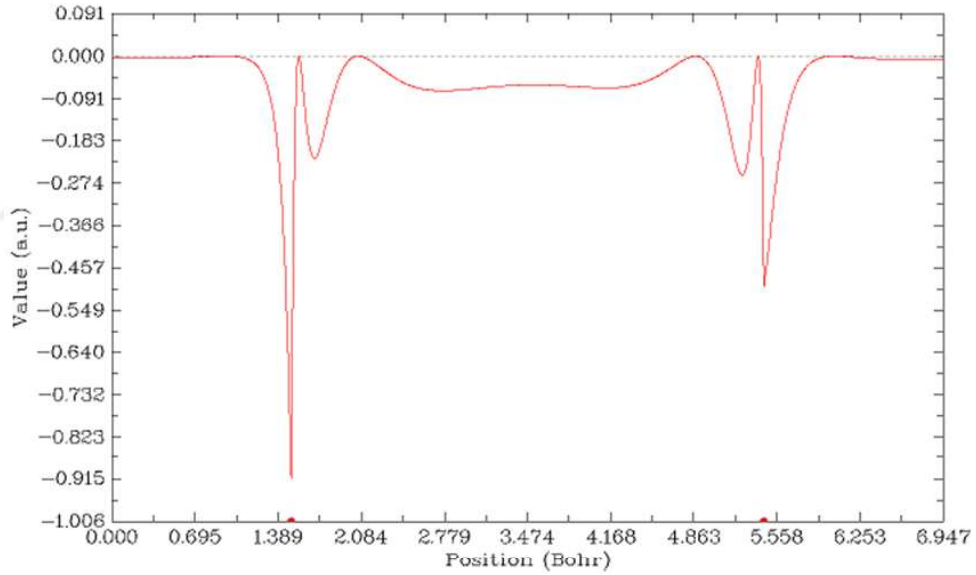
ESP (Elektrostatik potansiyel haritaları)		Su Fazı		
		6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d2p)
	Gaz	265,82424	271,34168	270,38669
	OSA	256,07352	258,12242	258,26300
	PSA	124,34672	128,62789	128,40903
	NSA	131,72679	129,49453	129,85396
	OAV	0,71625	1,14360	1,18890
	PAV	20,19880	19,52678	19,25966
	NAV	-17,67476	-17,11654	-16,68079
	OV(σ^2_{top}.)	268,78344	255,92259	246,67389
	PV	166,10520	153,71873	151,84526
	NV	102,67824	102,20385	94,82862
	BOC(μ)	0,23607	0,23987	0,23664
	$\sigma^2_{top}.\mu$	63,45402	61,38827	58,37374
	ICS(π)	18,92836	18,33912	17,98876

6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) baz setleri sırasıyla daha büyük ve daha esnek hale gelir. 6-311G(d,p) baz seti daha fazla polarizasyonu içermekte, 6-311G(2d,2p) baz setinde ise ek difüz fonksiyonları içermektedir. Daha fazla polarizasyon ve ek difüz fonksiyonları moleküller arası etkileşimlerin ve elektron dağılımının daha iyi tanımlanmasını sağlamaktadır. 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p) baz setleri ile yapılan hesaplamalarda hacim sırasıyla 266,246; 271,470; 270,474'dir. 6-31G(d) baz seti ile yapılan hesaplama ile 6-311G(d,p) yapılan hesaplama mukayese edildiğinde yaklaşık %2'lik artış söz konusudur. 6-311G(2d,2p) ile yapılan hesaplamada ise 6-311G(d,p) baz setine göre hafif bir azalış 6-31G(d) baz setine göre hafif bir artış görülmüştür. Bu nedenle metin içerisinde 6-31G(d) baz setine göre incelemeler yapılmıştır. Basit set genişletildikçe 6-31G(d) → 6-311G(d,p) hesaplanan moleküler hacim hafifçe artmakta (~%2); 6-311G(2d,2p) ile ise küçük bir geri çekilme gözlenmiş olup bu değişimler çok küçüktür ve sonuçların 6-311G(d,p) seviyesinde büyük oranda yakınsadığını göstermektedir. Bu nedenle 6-311G(d,p) makul bir doğruluk/hesap maliyeti dengesi sağlar. α-Hole bir moleküldeki elektron eksikliği bölgesini göstermektedir. Kırmızı eğride görülen minimumlar, elektron yoğunluğunun düşük olduğu bölgelere karşılık gelmekte olup bu bölgeler α-delik oluşumunun potansiyel bölgelerini gösterir. En derin negatif tepeler, moleküler eksen boyunca en güçlü elektron eksikliği olan bölgelerini gösterir. Sıfır etrafındaki daha küçük salınımlar ise, komşu atomlardan veya daha zayıf pozitif bölgelerden kaynaklanan polarizasyon etkilerine karşılık gelebilir.

Disistein kapalı kabuklu bir sistem olduğundan dolayı şekillerden de görüldüğü gibi komplekste α-hole ve kulomb neredeyse aynıdır (Şekiller 4.2 ve 4.3). Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 1,390 ve 5,560 Bohr civarında minimumlar ortaya çıkan minimumlar koulomb etkileşimlerine katılabilecek atomların konumlarına yakındır. y ekseni ise minimumlara karşılık gelen elektron şiddetini göstermekte olup nükleofillerle etkileşime girebilen daha güçlü hole bölgeleri anlamına gelmektedir. Düşüş genişliği ise hole'ün ne kadar lokalize olduğunu göstermektedir. Geniş düşüşler delokalizasyonu dar düşüşler ise lokalize elektron eksikliği olan bölgelere karşılık gelmektedir.



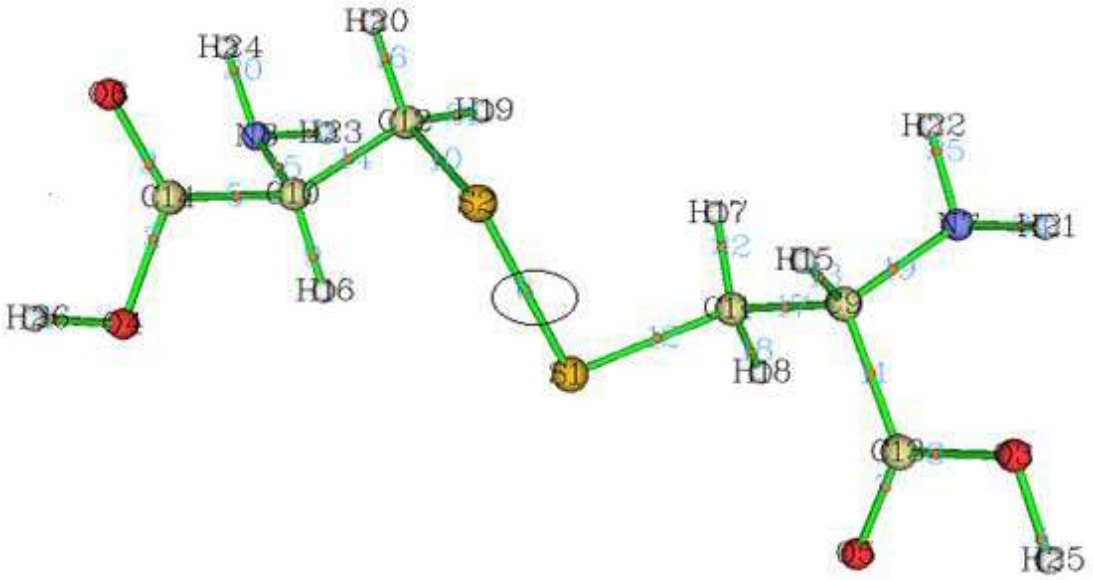
Şekil 4.2 Disisteinide S-S bağının α-hole



Şekil 4.3Disisteinide S-S bağının kolomb-hole

Multiwfn'deki bazı gerçek uzay fonksiyonları, örneğin elektron yoğunluğu, laplasyeni, orbital dalga fonksiyonu, ELF, LOL gibi topoloji analizlerinde kullanılabilir. Bader tarafından önerilen topoloji analiz tekniği ilk olarak "moleküllerdeki atomlar" (AIM) teorisindeki elektron yoğunluğunu analiz etmede kullanılmıştır; bu teori aynı zamanda "moleküllerdeki atomların kuantum teorisi" (QTAIM) olarak da bilinir; bu teknik diğer gerçek uzay fonksiyonlarına da genişletilmiştir.

Topoloji analiz dilinde, fonksiyon değerinin gradyan normunun sıfır olduğu (sonsuz hariç) noktalara kritik noktalar (KN) denir. Kritik noktalar, reel uzay fonksiyonunun Hessian matrisinin öz değerlerinden kaçının negatif olduğuna göre dört türe ayrılır. (3,-3): (3,-3): Fonksiyonun Hessian matrisinin üç öz değeri de negatiftir, yani yerel maksimum. (3,-1): Hessian fonksiyon matrisinin iki öz değeri negatiftir: ikinci dereceden saddle noktası. Elektron yoğunluğu analizi için (3,-1), genellikle birbirini çeken atom çiftleri arasında görünür ve bu nedenle bağ kritik noktası (BCP) olarak adlandırılır. BCP'deki gerçek uzay fonksiyonlarının değeri büyük öneme sahiptir, örneğin BCP'deki ρ değeri ve $\nabla^2\rho$ işareti sırasıyla bağlanma kuvveti ve bağlanmanın tipiyle yakından ilişkilidir. (3,+1): Fonksiyonun Hessian matrisinin yalnızca bir öz değeri negatiftir, o da birinci dereceden saddle noktasıdır. (3,+3): Fonksiyonun Hessian matrisinin öz değerlerinden hiçbiri negatif değildir, yani yerel minimum. CP indeksleri mavi sayılarla işaretlenmiştir. 6 indeksi S-S bağının bağ kritik noktasına (BCP) karşılık geldiği görülmüştür (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 Hessian matrisinin öz değerleri

Elektron yoğunluğu topolojisinin analizi, gaz fazında Sign (λ_2) (r). p(r) değeri gaz fazında 0,13744 olarak su fazında ise -0,13734 olarak bulunması S–S bağ oluşumunu ortaya koymaktadır (Tablolar 4.9 ve 4.10). Sign (λ_2) (r).p(r) değeri, çekirdekler arası eksen boyunca güçlü elektron birikimini gösterir ve paylaşılan kabuk (kovalent) etkileşiminin karakteristiğidir.

Tablo 4.8 Gaz fazında elektron yoğunluğu topolojisinin analizi

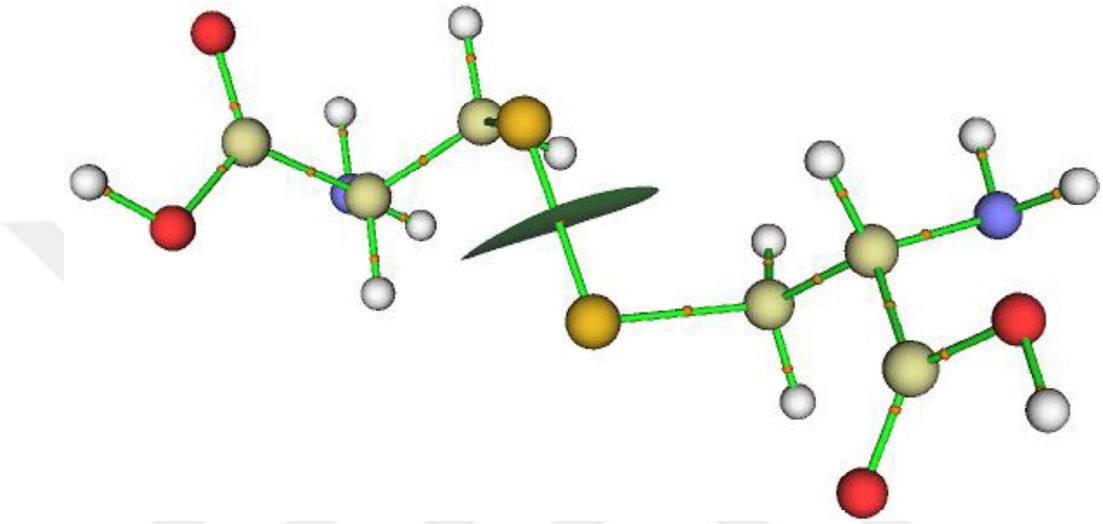
	(Cp 6)	(Cp 8)	(Cp 8)
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)
P_{BCP}	0,13745	0,13225	0,13297
G_{BCP}	0,04419	0,04395	0,04722
K(r)	0,06942	0,60534	0,05808
V_{BCP}	-0,11360	-0,10449	-0,10529
H_{BCP}	-0,06942	-0,06053	-0,58076
$\nabla^2 P_{BCP}$	-0,10093	-0,06632	-0,04344
ELF	0,84976	0,83405	0,81605
LOL	0,70403	0,69158	0,67811
LIE	0,00744	0,00720	0,72333
RDG	100	100	100
RDGP	0,00903	0,00743	0,00878
Sign(λ_2)*rho	0,13745	-0,13225	-0,13297
Promoleküler yaklaşımla Sign(λ_2)*rho	-0,09501	-0,09317	-0,09570
Toplam ESP: kjoule/mol)	348,74810	348,52360	351,52130

Tablo 4.9 Su fazında elektron yoğunluğu topolojisinin analizi

	(Cp 8)	(Cp 6)	(Cp 6)
	6-31G(d)	6-311G(d,p)	6-311G(2d,2p)
P_{BCP}	0,13734	0,13225	0,13279
G_{BCP}	0,04410	0,04390	0,04704
K(r)	0,06932	0,06054	0,05790
V_{BCP}	-0,11343	-0,10444	-0,10494
H_{BCP}	-0,06932	-0,06054	-0,05790
$\nabla^2 P_{BCP}$	-0,41600	-0,06654	-0,04342
ELF	0,84991	0,83440	0,81646
LOL	0,70416	0,69185	0,67841
LIE	0,00704	0,00720	0,00722
RDG	100	100	100
RDGP	0,00681	0,00521	0,00704
Sign(λ_2)*rho	-0,13734	-0,13225	-0,13279
Promoleküler yaklaşımla Sign(λ_2)*rho	-0,09500	-0,09323	-0,09558
Toplam ESP: kjoule/mol)	346,84180	347,52370	349,73990

Ω (r)=Sign (λ_2) (r).p(r) (4.3)

Bu sonuç, bu S-S bağı yüksek ELF değeri ve bağ kritik noktasındaki negatif bir laplasyen ile desteklenmektedir; İnterbasin yüzeyler (IBS), tüm moleküler alanı ayrı havzalara ayırır; her IBS aslında (3,-1) CP'den türetilen bir dizi gradyan yolundan oluşur. Şekil 4.5'de 6 indeksli (3,-1)'e karşılık gelen IBS oluşturulmuştur.



Şekil 4.5 6 İndeksli (3,-1)'e karşılık gelen IBS

İki basin arasındaki sınırlara interbasin yüzey denir. QTAIM'de bir bağ için gerekli bir koşul iki atom arasında interbasin yüzeyin olmasıdır. İnterbasin yüzey, iki kükürt atomu arasında bir bağ yolu olduğunu doğrulamaktadır.

Yüzeyde, yani elektron yoğunluk gradyanının yüzeye dik olduğu anlamına gelir. Şekildeki yeşil oval yüzey, S–S bağını oluşturan iki kükürt atomu arasındaki elektron yoğunluğunun bölünmesini gösterir. Bu, S–S bağının polar, simetrik olup olmadığını veya sübstitüentlerden etkilenip etkilenmediğini konusunda bilgi verir.

Daha yüksek = daha güçlü bağ

$p(r_c)$ Çekirdekler arasındaki elektron yoğunluğunu belirtmektedir ne kadar büyükse bağ o kadar kuvvetli demektir. B3LYP/6-31G(d) teorisinde yapılan hesaplamada $p(r_c)$ değeri gaz fazında 0,138 olarak su fazında ise -0,137 olarak bulunmuştur. Bu değer S–S bağının orta kuvvette kovalent olduğunu ve C–C bağının elektron

yoğunluğundan daha düşük olduğunu göstermesi disülfit bağlarının esnek, kırılabilir ama yine de yapısal olarak önemli bağlar olduğunu göstermektedir (Silva vd., 2006). Elektron yoğunluğu laplasyeni elektron yoğunluğunun o noktada toplanıp toplanmadığını veya dağılıp dağılmadığı hakkında bilgi verir. ∇^2 $p(r_c)>0$ ise elektron yoğunluğunun bağ ortasında azaldığını gösterir. Bu durumda bağ kapalı kabuk (closed shell) tipte olduğu söylenir. İyonik bağlar, Van Der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları kapalı kabuk olarak sınıflandırılır. ∇^2 $p(r_c)<0$ ise elektron yoğunluğunun çekirdekler arası bölgede toplandığını göstermektedir. Bu durum kovalent bağlar olarak sınıflandırılır. ∇^2 $p(r_c)$ değeri gaz fazında -0,10093 olarak su fazında ise -0,10088 olarak bulunmuştur. Bu değer elektron yoğunluğu bağ kritik noktasında toplandığını yani çekirdekler arasında elektron birikimi olduğunu göstermektedir.

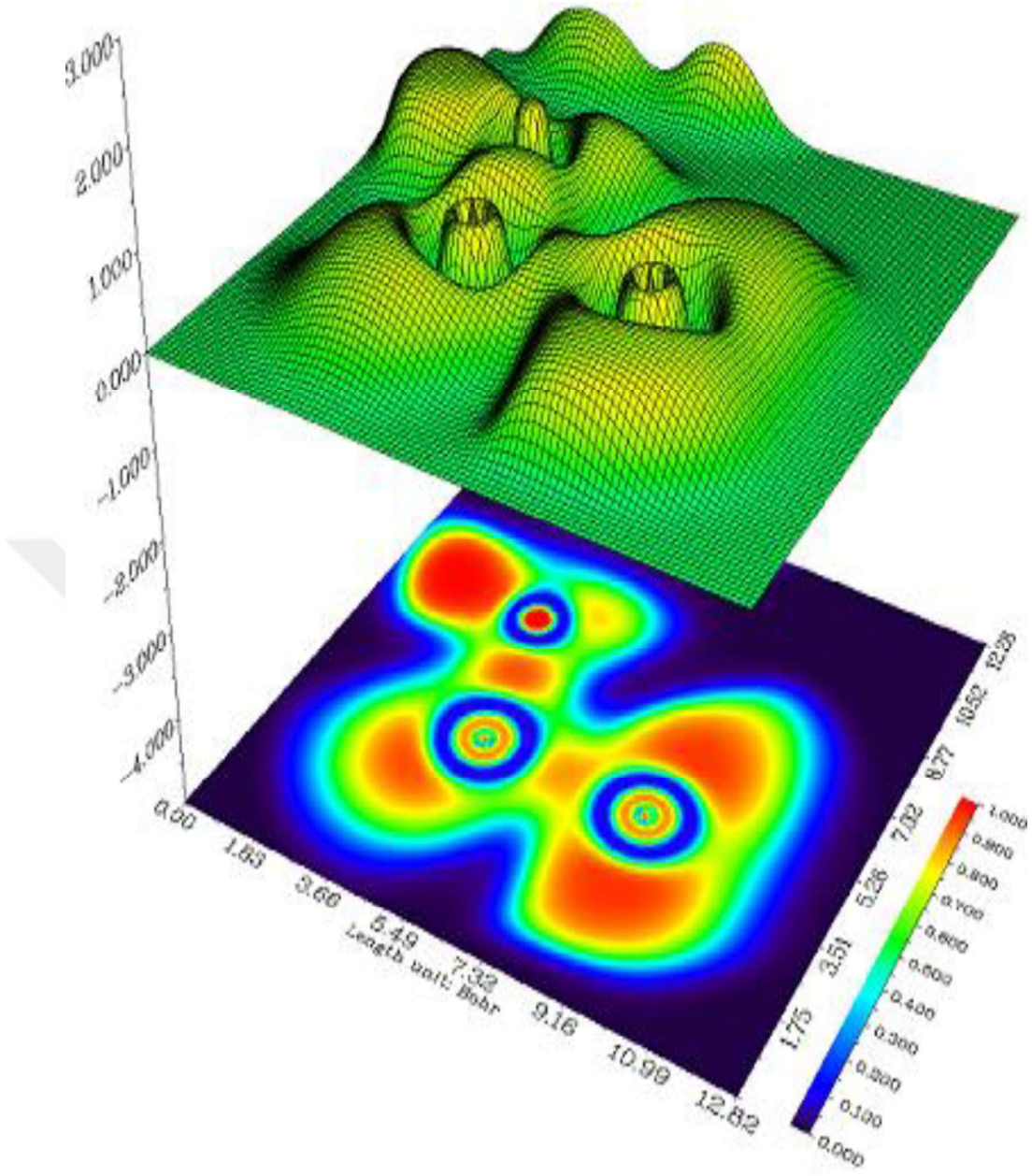
Kinetik enerji yoğunluğu G(r) elektron bulutunun lokalizasyona ne kadar direnç gösterdiğini temsil eder. Kinetik enerji yoğunluğu ne kadar yüksekse elektronlar o kadar delokalize demektir. Elektronların delokalizasyonundan gelen enerji olarak bilinen kinetik enerji yoğunluğu gaz fazında 0,04418 olarak su fazında 0,04410 olarak bulunmuştur. Potansiyel baskınsa yani $\left|V_{BCP}\right|/G_{BCP} > 1$ ise bağ kovalent karaktere sahiptir. Kinetik baskınsa yani $|V_{BCP}|/G_{BCP} < 1$ bağ iyonik veya zayıf kapalı kabuk karakterine sahiptir. $|V_{BCP}|/G_{BCP}$ değeri gaz fazında 2,57102 su fazında ise 2,57188 olarak bulunmuştur. QTAIM çalışmasında bu değer bağ türü ve bağ kuvveti ile ilgili bilgilerin göstergesidir (Bader, 1990). S-S bağı her hem gaz fazında hem de su fazında etkileşimin paylaşımlı kabuk yani kovalent bağ olarak sınıflandırılır. 2'nin üzerindeki değerler güçlü bir kovalent etkileşimin olduğunu göstermektedir (Espinosa vd. 1998). Gaz ve çözücü fazları arasında oluşan, %-0,033 fark, çözünmenin S–S bağının temel yapısını değiştirmediğini, sadece hafif bir stabilizasyon sağladığını göstermektedir.

Organik ve inorganik küçük moleküller, atom kristalleri, koordinasyon bileşikleri, kümeler gibi çok çeşitli sistemlerde, kimyasal bağların sınıflandırılması, yük kaydırma bağının doğrulanması ve aromatikliğinin incelenmesi gibi farklı problemler

için yaygın olarak kullanılan ELF, 0,1 aralığındadır. ELF değerinin büyük olması elektronların büyük ölçüde lokalize olduğu anlamına gelmektedir. ELF'nin büyük olması kovalent bir bağ, yalnız bir çift olduğunu gösterir.

ELF=1 ise yalnız çiftlerde veya kovalent bağlarda olduğu gibi tam bir elektron lokalizasyonu, ELF=0,5 ise elektronların belirgin bir lokalizasyon olmaksızın delokalize ve düzgün bir şekilde dağıldığı homojen bir elektron gazının referans durumuna karşılık gelir. Bu nedenle, ELF ≈ 0,5 olan bölgeler, jellium modelinde gözlemlenene benzer düzgün bir elektron yoğunluğu dağılımıyla tutarlı olarak metalik benzeri davranış veya delokalize elektronik durumlar gösterir. ELF=0 ise lokalizasyon söz konusu değil yani, o bölgede lokalize elektronların bulunma olasılığının esasen sıfır olduğu anlamına gelir. B3LYP/6-31G(d) ile yapılan gaz ve su fazında yapılan hesaplamada ELF değerleri sırasıyla hesaplamada 0,84975 ve 0,84990 olarak bulunması S-S değer iki fazda da yüksek lokalizasyon olduğunu göstermektedir. Her iki değer de bağ bölgesinde güçlü bir lokalize elektron çiftine işaret etmektedir. Su ve gaz fazında ELF değerinde oluşan küçük fark bağ elektronlarının lokalizasyonunu anlamlı ölçüde değiştirmemektedir. Bu sonuçlar S–S bağının net kovalent karakterini desteklemektedir.

B3LYP/6-31G(d) temel seti ile hesaplanan keratinin C–S–S kısmının ELF haritası Şekil 4.6'de verilmiştir. Renk çubuğu mavi ve kırmızı bölgeler arasında değişir. Mavi bölgelerde ELF değeri 0 kırmızı bölgelerde ise 1'dir. S-S bağının bulunduğu kırmızı bölgelerde değer 0,84975 olup kuvvetli bir elektron lokalizasyonu olduğunu göstermektedir. Tepe noktaları, yüksek ELF'nin (lokalize bölgelerini, vadiler, daha az lokalize veya dağınık elektron yoğunluğuna karşılık gelir.

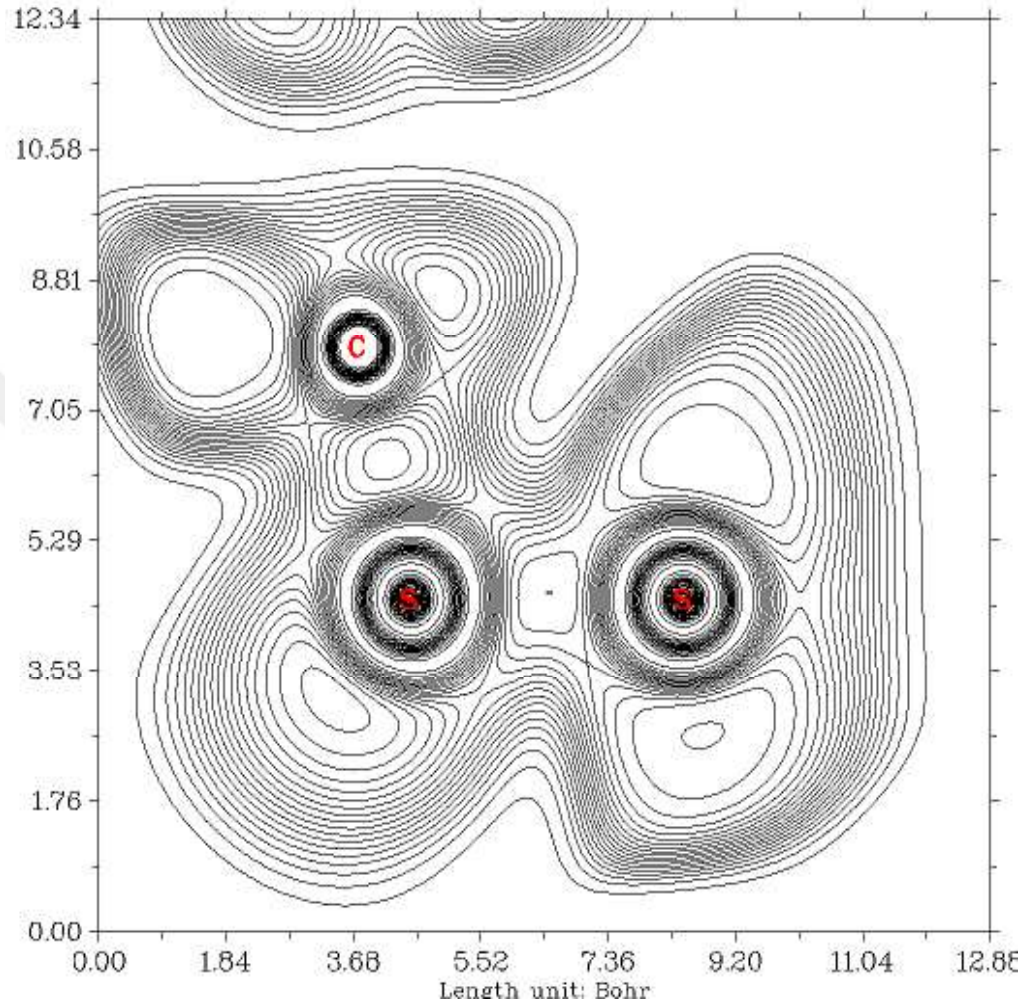


Şekil 4.6 C–S–S Kısmının ELF haritası

Kükürt merkezleri etrafında eş merkezli ELF maksimumları kükürt atomlarındaki yalnız elektron çiftlerine karşılık gelir. S-S arasında bunları birbirine bağlayan lokalize bir ELF sırtı (kırmızı/sarı) bulunur. S–S bağını oluşturan elektronların bir bağ çifti olarak güçlü bir şekilde lokalize olduğu anlamına gelir.

Şekil 4.7'de C-S-S kısmının ELF kontur çizgileri verilmiştir. Grafikteki kırmızı harfler C ile işaretlenmiş bir merkezi ve S ile işaretlenmiş iki merkezi göstermektedir. Eş merkezli eş merkezli kapalı konturlar, oradaki yerel ELF

maksimumlarını yani bir atomun merkezinde bulunan çekirdek ve değerlik lokalizasyonu gösterir. Atomlar arasındaki konturlar, bağ lokalizasyonunu veya elektronun bulunmadığı bölgeleri gösterir.



Şekil 4.7 C-S-S Kısmının ELF kontur çizgileri

S merkezleri güçlü, neredeyse dairesel/halkasal maksimumlar gösterir ve bunlar oldukça (S'de beklenen yalnız çiftlere karşılık gelir. Localized Orbital Locator (LOL), elektronların uzaydaki lokalizelleşme derecesini gösteren bir fonksiyon olup orbital kinetik enerji yoğunluğu ve elektron yoğunluğu gradyanı kullanılarak tanımlanır. Elektronların ne kadar sıkı bir şekilde belirli bölgelerde toplandığını, yani orbital lokalizeselleşmesinin derecesini ölçer. LOL değerleri ne kadar yüksekse elektronların güçlü bir şekilde birleştiğini gösterir. S-S bağının delokalizasyon

derecesi gaz fazında 0,70403 olarak su fazında ise 0,70415 olarak bulunması kovalent derecesinin çözeltide de neredeyse aynı kaldığını göstermektedir.

Lokal bilgi entropisi kavramı Shannon bilgi entropisi temeline dayanır ve sistemdeki elektronların ne kadar "dağınık" veya "toplanmış" olduğunu ölçer. Elektron yoğunluğunun uzaydaki düzensizlik veya belirsizlik derecesi lokal bilgi entropisi ile tanımlanır (Angulo ve López-Rosa, 2023). LIE değeri gaz fazında 0,00744 su fazında 0,00704 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin çok düşük olması, S–S bağında elektron yoğunluğunun yüksek derecede lokalleştiğini yani elektronlar belirli bir bölgede (bağ ekseni üzerinde) yoğunlaştığını ve bağın kararlı, güçlü kovalent karakterde olduğunu göstermektedir.

RDG promoleküler**,** molekülün toplam elektron yoğunluğunu değil, her bir atomun yalıtılmış (promoleküler) elektron yoğunluklarının yaklaşımıyla hesaplanan gradyan olduğundan bu yöntem, bağ oluşmadan önceki atomik elektron yoğunluklarının üst üste bindirilmiş halini temel alır. Dolayısıyla bağ oluşumu sırasında elektron yoğunluğundaki değişimlerin veya etkileşimlerin ne kadar önemli olduğunu görmek mümkündür. Promoleküler (atomik) yoğunlukların üst üste binmesi sonucu oluşan bölgede elektron yoğunluğu gradyanı çok küçük olması atomlar arası etkileşimin belirgin olduğunu göstermektedir. Bu kovalent bağın güçlü ve lokalize olduğunu, yani elektronların iki S atomu arasında yoğun biçimde paylaşıldığını gösterir.

S–S bağı için elde edilen RDG promoleküler değerleri gaz fazında 0,009; su fazında ise 0,006 olup oldukça düşüktür bu da bağ bölgesinde elektron yoğunluğu gradyanının düşük olduğunu ve promoleküler yoğunluk yaklaşımıyla dahi elektron lokalizasyonunun belirgin kaldığını göstermesi S–S bağının kuvvetli kovalent karakterini desteklemektedir. Su fazında gözlenen RDG promoleküler değeri haz fazından düşük olması su ortamın etkisiyle bağ çevresindeki elektron yoğunluğunun daha homojen hale geldiğini ve bağın polarizasyona bağlı olarak daha kararlı bir yapıya ulaştığını söylenebilir.

5. SONUÇ

NaOH kullanarak ekstraksiyon yöntemiyle tavuk tüyünden keratin elde edilmiştir. Liyofilizatör ile kurutulmuş FT-IR ile karekterize edilmiştir. FT-IR sonuçları, tavuk tüyünden elde edilen maddenin keratin yapısına sahip olduğunu doğrulamıştır. Elde edilen keratin ile ağırlık kaybı ile inhibisyon etkinliği gösterdiği bulunmuştur. Elde edilen keratin ile yapılan ağırlık kaybı deneyleri süre arttıkça inhibitör etkinliğinin arttığını göstermektedir. Bu durum, keratin moleküllerinin zamanla yüzeyde daha etkin bir şekilde etkileşime girdiğini ve inhibitör davranışının güçlendiğini göstermektedir. Tavuk tüyünde disistein fazla olduğundan disistein molekülünün teorik çalışması yapılmıştır. Elektron yoğunluğu Laplasyeni olarak ifade edilen $\nabla^2\rho(r_c)$ bir bağın kovalent mi, iyonik mi, zayıf mı olduğunu ayırt etmekte kullanılır. Keratinin S–S bağında Laplasyen değerleri B3LYP/6-31G(d) metodu ile yapılan hesaplamada gaz fazında -0,10092 olarak su fazında ise -0,10088 olarak bulunması bu bağın orta kuvvette, kovalent ama kolay kırılabilen bir bağ olduğunu ve elektron yoğunluğunun çekirdekler arasında toplandığını göstermektedir.

C–S–S parçasının ELF analizi, S–S bağ bölgesinde kuvvetli elektron lokalizasyonu ortaya koymakta ve disülfür bağının kovalent karakterini doğrulamaktadır. Elektron lokalizasyonunun sabit kalması, bağ kopması veya reaktivitenin çözücüye bağlı olarak fazla değişmeyeceği anlamına gelebilir.

Su fazında lokal bilgi entropi değerinin gaz fazına göre biraz daha düşük olması, çözücü etkisiyle bağ çevresindeki elektron yoğunluğunun daha sıkı lokalize hale geldiğini, yani polar ortamın elektron yoğunluğunu daha da düzenli hâle getirdiğini göstermektedir. Su fazında molekülün nükleofilik yüzeyleri genişlemiş, elektrofilik yüzeyleri ise bir miktar daralmıştır. Bu durum, keratin molekülünün polar ortamda elektron dağılımının değiştiğini ve kimyasal etkileşim potansiyelinin çözücüye bağlı olarak farklılık gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

Daha büyük baz setlerinin artan esnekliğinden dolayı yani daha büyük baz setleri daha fazla orbital yer değiştirmesine ve karışmasına olanak tanıdığından dolayı farklı baz setleri ve fazlar HOMO'ya yakın moleküler orbitallere atomik orbital

katkılarındaki önemli değişim görülmüştür. Su fazı polar atomları stabilize ederek elektron yoğunluğunu heteroatomlara doğru kaydırır. LUMO elektrostatik olarak kalkanlanmış veya yapısal olarak korunduğundan atomik orbitallerin LUMO'ya katkısını su güçlü bir şekilde değiştirmemiştir.

Bu çalışmada elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, tavuk tüyünden elde edilen keratinin kimyasal olarak kovalent karekterli disülfür bağlarına sahip olduğu ve bu bağların çözücü ortamdan sınırlı düzeyde etkilendiği görülmektedir. Sonuç olarak, tavuk tüyünden elde edilen keratinin hem deneysel hem de teorik olarak karekterize edilmesi, bu biyopolimerin kimyasal bağ yapısının ve reaktivitesinin anlaşılması açısından önemli veriler sunmaktadır.

KAYNAKLAR

Akkanat, Ö. (2016). Keratin Temelli Biyokompozit Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.* İstanbul.

Alfalah, M. (2023). 1-Aril-2,5-Ditiyohidrazodikarbonamid Türevlerinin Klorür Çözeltisindeki Metale Korozyon İnhibisyon Etkisinin Deneysel ve Kuramsal Olarak Çalışılması. Doktora Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.* Kastamonu.

Angulo, J. C., & López-Rosa, S. (2023). Entropic and complexity measures in atomic and molecular systems. *Entropy, 25,* 367. doi:10.3390/e25020367.

Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press. doi:10.1093/oso/9780198551683.001.0001.

Beckead, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics,* 98, 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.

Belarmino, D. D., Belarmino, L. D., Pimentel, J. R., Rocha, B. G., Galvao, A. O. & Andrade, S. M. B. (2012). Physical and morphological structure of chicken feathers (keratin biofiber) in natural, chemically and thermally modified forms. *Materials Sciences and Applications*, 3, 887-893. doi:10.4236/msa.2012.312129.

Cervantes-González, E., Rojas-Avelizapa, L. I., Ruz-Camarillo, R., Rojas-Avelizapa, N. G., & García-Mena, J. (2008). Feather waste as petroleum sorbent: a study of its structural biodegradation. *Environmental Technology,* 29(2), 171-182. doi:10.1080/09593330802028659.

Coward-Kelly, G., Chang, V. S., Agbogbo, F. K., & Holtzapple, M. T. (2006). Lime treatment of keratinous materials for the generation of highly digestible animal feed: 1. chicken feathers. *Bioresource Technology,* 97, 11-18. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.021.

Çelik, M. G. (2020). Atık Tavuk Tüyünden Keratin Eldesi, Keratin-Kitosan Türevi Filmlerinin Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.* Kahramanmaraş.

Elusta, M. I. A. (2020). İsotiyosiyanattan Sentezlenen Biskarbotiyoamid Türevlerinin ve Tetrazol Türevlerinin Korozyon İnhibisyon Etkisinin Deneysel ve Kuantum Kimyasal Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.* Kastamonu.

Espinosa, E., Molins, E., & Lecomte, C. (1998). Hydrogen Bond Strengths Revealed by Topological Analyses of Experimentally Observed Electron

Densities. *Chemical Physics Letters.* 285**,** 170-173. doi:10.1016/S0009-2614(98)00036-0.

Fan, X. (2008). Value-Added Products From Chicken Feather Fibers and Protein. Yüksek Lisans Tezi, *Auburn Üniversitesi, Polimer ve Elyaf Mühendisliği Bölümü,* Auburn, Alabama.

Gaussian 09 (2013). Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

Heyrovska, R. (2011). Precise molecular structures of cysteine, cystine, hydrogen-bonded dicysteine, cysteine dipeptide, glutathione and acetyl cysteine based on additivity of atomic radii. *Nature Precedings.* doi:10.1038/npre.2011.6692.1.

Kocatepe, S. (2015). Kuş Tüylerinden Tekstil Amaçlı Protein Esaslı Materyaller Üretiminde Hazırlık İşlemleri. Yüksek Lisans Tezi, *Kayseri Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kayseri.

Kocatepe, S. (2019). Tavuk Tüyü Liflerinden Ses Yalıtım Amaçlı Dokusuz Yüzey Yapılarının Geliştirilmesi. Doktora Tezi, *Kayseri Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.* Kayseri.

Kumar, P. S. V., Raghavendra, V., & Subramanian, V. (2016). Bader's theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding. *Journal of Chemical Science.* 128: 1527-1536. doi: 10.1007/s12039-016-1172-3.

Liu, D., & Cowburn, D. (2016). Combining biophysical methods to analyze the disulfide bond in SH2 domain of C-terminal Src kinase. *Biophys. Reports* 2, 33-43. doi:10.1007/s41048-016-0025-4.

Mahajan, N. M., Wanaskar, K., Ali, N., Mahapatra, D. K., Iqbal, M., Bhat, A. R., & Kaleem, M. (2023). Innovative wound healing hydrogel containing chicken feather keratin and soy isoflavone genistein: In Vivo Studies. *Gels,* 9(6), 462. doi:10.3390/gels9060462.

Martelli, S. M., & Laurindo, J. B. (2012). Chicken feather keratin films plasticized with polyethylene glycol ınternational. *Journal of Polymeric Materials.* 61, 17–29. doi:10.1080/00914037.2011.557809.

Martinez-Hernandez, A. L., & Santos, C. V. (2012). Keratin fibers from chicken feathers: structure and advances in polymer composites. R. Dullaart, et al., (Eds.), *Keratin structure, properties and applications* (pp. 149-211). Hauppauge, New York: Nova Science Publishers.

Matsumura, M., Signor, G., & Matthews, B. W. (1989). Substantial increase of protein stability by multiple disulphide bonds. *Nature*, 342, 291–293.

Matta, C. F., & Boyd, R. J. (2007*). An introduction to the quantum theory of atoms in molecules.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-30748-7.

Mohaddes, F., Pourjavaheri, F., Shanks, R. A., Czajka, M., & Gupta, A. (2014). Effects of different purification methods on chicken feather keratin. *Advanced Materials Research.* 941-944, 1184-1187. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.941-944.1184.

Politzer, P., & Murray, J. S. (2002). The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules. *Theoretical Chemistry Accounts***,** 108, 134–142. doi:10.1007/s00214-002-0363-9.

Salem, A. (2017). Tiyosemikarbazit Türevlerinin 1.0 M HCl İçinde Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibisyon Etkisi: Deneysel ve Teorik Çalışma. Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

Schmidt, W. F., & Line, M. J. (1996). Physical and chemical structures of poultry feather fiber fractions in fiber process development. *TAPPI Nonwovens Conference Proceedings,* 135-141, Atlanta, Georgia, USA.

Shanmugasundaram, O. L., Syed, Z. A. K., Sujatha, K., Ponnmurugan, P., Srivastava, A., Ramesh, R., Sukumar, R. & Elanithi, K. (2018). Fabrication and characterization of chicken feather keratin/polysaccharides blended polymer coated nonwoven dressing materials for wound healing applications. *Materials Science & Engineering C,* 92, 26-33. doi:10.1016/j.msec.2018.06.020.

Silva, T. A., Rocha, A. B., & Almeida, W. B. (2006). Topological analysis of the electron density of disulfide bridges in peptides**.** *Journal of Physical Chemistry A,* 110, 11043–11050.

Sinan, H. (2019). Atık Yünlerden Keratin Elde Etme Yöntemlerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Isparta.

Thannhauser, T. W., Konishi, Y. & Scheraga, H. A. (1984). Sensitive quantitative analysis of disulfide bonds in polypeptides and proteins. *Analytical Biochemistry.* 138(1), 181-188. doi:10.1016/0003-2697(84)90786-3.

Tseng, F. J. & Verbeek, C. J. R. (2022). Biofibre Production from Chicken Feather. *Journal of Natural Fibers,* 19(2), 1-12. doi:10.1080/15440478.2022.2068177.

Uçar, Y. (2019). Schiff Bazı ve Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Kuantum Kimyasal Hesaplamaları ve Elektrokimyasal Davranışının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Niğde.

URL-1. Kırmızı Orman Tavuğu, https://en.wikipedia.org/wiki/Red_junglefowl#Domestication, Erişim tarihi: 03/01/2024.

URL-2. Tavuk tüyünden insan derisi yapıldı, https://www.memurlar.net/haber/293997/tavuk-tuyunden-insan-derisi-yapildi.html, Erişim tarihi: 26/01/2026.

Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics,* 58, 1200–1211. doi:10.1139/p80-159.

Wang, B., Yang, W., McKittrick, J., & Meyers, M. A. (2016). Keratin: structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms and efforts at bioinspiration. *Progress in Materials Science,* 76, 229-318. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.06.001.

Wiedemann, C., Kumar, A., Lang, A., & Ohlenschläger, O. (2020). Cysteines and disulfide bonds as structure-forming units: insights from different domains of life and the potential for characterization by NMR. *Frontiers in Chemistry*, 23, 8-280. doi:10.3389/fchem.2020.00280.

Wong, J. W. H., Ho, S. Y. W., & Hogg, P. J. (2011). Disulfide bond acquisition through eukaryotic protein evolution. *Molecular Biology and Evolution,* 28, 327-334. doi:10.1093/molbev/msq194.

Wrześniewska-Tosik, K., & Adamiec, J. (2007). Biocomposites with a content of keratin from chicken feathers. *Fibres & Textiles in Eastern Europe,* 15(1), 106-112.

Yıldız, S. N. (2023). Yapay Deri Greftleri Olarak Keratin/Borik Asit Temelli Yapıların Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Çanakkale.