T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMAM TÜRÜ DENDRİMERLERE KATALİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

KEVSER HARMANDAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. METİN TÜLÜ

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMAM TÜRÜ DENDRİMERLERE KATALİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

Kevser HARMANDAR tarafından hazırlanan tez çalışması 29/04/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Belkız BİLGİN-ERAN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mehmet ALTUN

İstanbul Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2016-01-02-YL04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bana akademik kariyerin kapılarını açan, bu çalışmanın gerçekleşmesi için tüm laboratuvar imkanlarını sağlayan, desteğini esirgemeyerek yol gösteren tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Metin TÜLÜ'ye

Laboratuvar çalışmalarım süresince birlikte çalıştığım, karşılaştığım tüm zorluklarda maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen değerli hocam Yük. Kimyager Mustafa Ulvi GÜRBÜZ'e

Yüksek lisans eğitimim süresince organik kimya alanındaki bilgi ve deneyiminden yararlandığım, bana her zaman yol gösteren, desteğini esirgemeyerek motivasyonumu yüksek tutan değerli hocam Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN'a

Laboratuvarda birlikte çalıştığım değerli arkadaşım Mehmet SAMANCI'ya

Proje No: 2016-01-02-YL04 ile sağladığı destekten dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, aldığım kararlara saygı duyan ve beni her zaman koşulsuz destekleyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Nisan, 2016

Kevser HARMANDAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT xii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ 5

2.1 Dendrimerlerin Tanımı ve Tarihçesi 5
2.2 Dendrimerlerin Yapısı 8
2.3 Dendrimer Çeşitleri 9
2.4 PAMAM Türü Dendrimerler 11
2.5 Dendrimerlerin Sentez Yöntemleri 12
2.5.1 Divergent (Iraksak) Metodu 12
2.5.2 Konvergent (Yakınsak) Metodu 15
2.6 Mikrodalga Yöntemi ile Sentez 16
2.7 Dendrimerlerin LPR (Sıvı Faz Alıkonma) Yöntemi ile Saflaştırılması 18
2.8 Dendrimerlerin Uygulama Alanları 19

BÖLÜM 3

DENDRİMERLERİN KATALİTİK KULLANIMI 21

3.1 Konak Moleküller Olarak Dendrimerler 21

3.2 Metal İyonu İçeren Dendrimerler 22
3.3 Dendrimerler ile Kapsüllenmiş Metal Nanopartiküller 23
3.3.1 Mono Metalik Sentez 23
3.3.2 Bimetalik Sentez 24
3.4 Katalizörler 25
3.5 Dendrimerler ile Kapsüllenmiş Metal Nanopartiküllerin Katalizör Olarak Kullanımı 25
3.6 PAMAM(OH) ile Kapsüllenmiş Cu Nanopartikül Sentezi 27

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA 30

4.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler 30
4.2 Kullanılan Cihazlar 31
4.3 LPR Yöntemiyle Saflaştırma 31
4.4. Deneysel Yöntemlerin Genel Prosedürü 32
4.4.1 Yarım Jenerasyonlu (0.5-3.5) PAMAM Türü Dendrimerlerin Sentezi 32
4.4.2 Tam Jenerasyonlu (1-4) PAMAM Türü Dendrimerlerin Sentezi 32
4.5 PAMAM Türü Dendrimerlerin Sentezi 33
4.5.1 $G_{O.5}$ PAMAM Sentezi 33
4.5.2 G_1 PAMAM Sentezi 33
4.5.3 $G_{1.5}$ PAMAM Sentezi 34
4.5.4 G_2 PAMAM Sentezi 35
4.5.5 $G_{2.5}$ PAMAM Sentezi 36
4.5.6 G_3 PAMAM Sentezi 37
4.5.7 $G_{3.5}$ PAMAM Sentezi 38
4.5.8 G_4 PAMAM Sentezi 39
4.5.9 $G_{4(OH)}$ PAMAM Sentezi 40
4.6 Dendrimer ile Kapsüllenmiş Metal Nanopartikül Sentezi ve Uygulaması 41
4.6.1 Den-Cu Nanopartikül Sentezi 41
4.6.2 DEN-Cu Nanopartikülü Kullanılarak 4-Nitrofenol Molekülünün İndirgenmesi 41

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve ÖNERİLER 42

5.1 Giriş 42
5.2 Sentez ve Karakterizasyon 42
5.3 UV Sonuçları ve Değerlendirilmesi 50
5.4 Tartışma-Yorum 53

KAYNAKLAR 55

ÖZGEÇMİŞ 60

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
Da	Dalton
dk	Dakika
g	Gram
GHz	Gigahertz
h	Saat
ml	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
ppb	Milyarda bir
tanδ	Kayıp tanjant değeri
W	Watt
λmax	Maksimum dalga boyu
ε'	Dielektrik sabiti
ε''	Dielektrik kayıp

KISALTMA LİSTESİ

4-AP	4-Aminofenol
^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
DAB	1,4-Diaminobütan
DCM	Diklorometan
DEMN	Dendrimerler ile Kapsüllenmiş Metal Nanopartikül
DMSO	Dimetilsülfoksit
EDA	Etilendiamin
EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
LCD	Sıvı Kristal Dendrimerler
LMCT	Liganttan Metale Yük Trasferi
LPR	Sıvı Faz Alıkonma
4-NP	4-Nitrofenol
PAMAM	Poli(amidoamin)
PAMAMOS	Poli(amidoamin-organosilisyum)
POPAM	Poli(propilen amin)
PPI	Poli(propilen imin)
THF	Tetrahidrofuran
UV-Vis	Ultraviole Visible

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Dendrimerik yapıların temsili görünümü 5
Şekil 2.2 Kademeli moleküllerin ilk sentezi 6
Şekil 2.3 İlk PAMAM türü dendrimer sentezi 6
Şekil 2.4 Arborol sentezi 7
Şekil 2.5 Frechet-türü dendrimer 7
Şekil 2.6 Dendrimer ve dendron yapısı 8
Şekil 2.7 Dendrimer türlerinin şematik gösterimi 9
Şekil 2.8 PAMAM türü dendrimer 10
Şekil 2.9 PPI dendrimer 10
Şekil 2.10 PAMAM türü dendrimerin jenerasyon artışının top model yöntemi ile gösterilmesi 11
Şekil 2.11 Dendrimerlerin divergent metodu ile sentezinin şematik gösterimi 12
Şekil 2.12 Divergent metodu ile etilendiamin çekirdekli PAMAM dendrimer sentezi 13
Şekil 2.13 PAMAM G=3 14
Şekil 2.14 Sıkı istiflenmiş dendrimer yapısı 14
Şekil 2.15 Dendrimerlerin konvergent metodu ile sentezinin şematik gösterimi 15
Şekil 2.16 Kondüksiyon ve mikrodalga ile ısıtma 17
Şekil 2.17 LPR sistemi 18
Şekil 2.18 Dendrimerlerin uygulama alanlarının şematik gösterimi 19
Şekil 3.1 Metal iyonu içeren dendrimerlerin şematik gösterimi; (A) dendrimer çekirdeğinde veya dendronun odak noktasında, (B) dendrimer veya dendronun dallanma noktalarında, (C) dendrimer veya dendronun dış yüzey gruplarında, (D) dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartikül 22
Şekil 3.2 Dendrimerler ile kapsüllenmiş mono metalik sentez yönteminin şematik gösterimi 23
Şekil 3.3 Dendrimerler ile kapsüllenmiş bimetalik nanopartikül sentez metotları 24
Şekil 3.4 DEMN sentezinin katalizör olarak kullanımının şematik gösterimi 26
Şekil 3.5 DEN-Cu sentezinin şematik gösterimi 27
Şekil 3.6 Cu^{2+} iyonlarının dendrimer ve su molekülleri ile oluşturduğu kompleksleşmelere ait UV spektrumları 28
Şekil 3.7 Den-Cu nanopartikülüne ait UV spektrumu 28
Şekil 3.8 4-NP'ün DEN-Cu nanopartikül tarafından indirgenme spektrumu 29
Şekil 4. 1 $G_{O.5}$ PAMAM sentez şeması 33
Şekil 4. 2 G_1 PAMAM yapısı 33
Şekil 4. 3 $G_{1.5}$ PAMAM yapısı 34
Şekil 4. 4 G_2 PAMAM yapısı 35
Şekil 4. 5 $G_{2.5}$ PAMAM yapısı 36
Şekil 4. 6 G_3 PAMAM yapısı 37

Şekil 4. 7 $G_{3.5}$ PAMAM yapısı 38
Şekil 4. 8 G_4 PAMAM yapısı 39
Şekil 4. 9 $G_{4(OH)}$ PAMAM yapısı 40
Şekil 5.1 Sentezlenen jeneasyonlara ait ATR spektrumları 44
Şekil 5.2 $G_{3.5}$ ve $G_{4(OH)}$ dendrimerlerinin ATR spektrumları 45
Şekil 5.3 $G_{0.5}$ PAMAM ^{1}H-NMR Spektrumu 46
Şekil 5.4 G_1 PAMAM ^{1}H-NMR Spektrumu 46
Şekil 5.5 $G_{0.5}$ PAMAM ^{13}C-NMR Spektrumu 47
Şekil 5.6 G_1 PAMAM ^{13}C-NMR Spektrumu 48
Şekil 5.7 $G_{4(OH)}$ PAMAM ^{1}H-NMR Spektrumu 49
Şekil 5.8 $G_{4(OH)}$ PAMAM ^{13}C-NMR Spektrumu 49
Şekil 5.9 DEN-Cu nanopartikül sentez spektrumları 50
Şekil 5.10 DEN-Cu nanopartikül katalizörü kullanılarak 4-NP'ün 4-AP'e dönüşümü 51
Şekil 5.11 4-NP çözeltisi üzerine $NaBH_4$ ilavesi ile indirgeme işleminin gerçekleşmediğine ait UV spektrumu 51
Şekil 5.12 (A) 4-NP çözeltisinin $NaBH_4$ kullanılarak indirgeme işleminin gerçekleşmediğinin ispatı (24 saat sonra), (B) $G_{4(OH)}$-Cu nanopartikül kullanılarak 4-NP'ün indirgenmesi, (C) $G_{4(OH)}$-Cu nanopartikül çözeltisi, (D) $G_{4(OH)}$-Cu(II) kompleks çözeltisi 52
Şekil 5.13 4-NP molekülünün DEMN kullanılarak 4-AP molekülüne dönüşümünün şematik gösterimi 52

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı çözücülerin tanδ değerleri 16
Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler, firma adı ve katalog numaraları..... 30
Çizelge 4.2 Yarım jenerasyonlu PAMAM türü dendrimerlerin hazırlanışı..... 32
Çizelge 4.3 Tam jenerasyonlu PAMAM türü dendrimerlerin hazırlanışı 32

ÖZET

PAMAM TÜRÜ DENDRİMERLERE KATALİTİK ÖZELLİK KAZANDIRILMASI

Kevser HARMANDAR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Bu çalışma başlıca üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde mikrodalga destekli sentez yöntemi ile 4. jenerasyona kadar yeni nesil amin ve hidroksil sonlu PAMAM türü dendrimer sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen dendrimerler sıvı faz alıkonma (LPR) yöntemi ile saflaştırıldı ve FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopileri ile karakterize edildi.

İkinci bölümde, sentezlenen hidroksil sonlu 4. jenerasyon PAMAM dendrimeri katalitik nano şablon haline getirebilmek için bakır(II) iyonlarının dendrimerin iç boşluklarındaki tersiyer amin grupları ile kompleksleşmesi sağlandı ve ardından dendrimer içerisinde alıkonulan bakır(II) iyonlarının $NaBH_4$ ile dendrimeri terk etmeden indirgeme işlemi gerçekleştirildi. Bu aşamalar UV-Vis cihazı ile takip edildi.

Son bölümde ise, dendrimer boşluklarına hapsedilen metal nanopartiküllerin homojen katalizör olarak reaksiyon ortamında 4-Nitrofenol molekülünü indirgeme işlemi UV-Vis cihazı ile takip edildi.

Anahtar Kelimeler: Dendrimer, mikrodalga, homojen katalizör

ABSTRACT

INTRODUCTION OF CATALYTICAL PROPERTIES TO THE PAMAM TYPE DENDRIMERS

Kevser HARMANDAR

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Metin TÜLÜ

Current study was composed of mainly from three part. First of all amine and hydroxide terminal PAMAM type dendrimers were synthesized up to fourth generation by means of Micrwowave Assisted Reaction Technique. Synthesized dendrimers were purified by liquid-phase polymer-based retention method. Purified dendrimers were characterized by using FT-IR, ^{1}H-NMR, and ^{13}C-NMR spectroscopic techniques.

In the second part; fourth generation of hydroxide terminated PAMAM was used as catalytical nano-template by inserting copper(II) ions. At this phase, copper ions were complexed with the interiour tertiary amines then reduced to metallic copper by $NaBH_4$ so that metallic copper was encapsulated at internal caity of dendrimers. Complexation and reduction were monitored by UV-Vis spectroscopy.

Finally copper encapsulated dendrimers (nanoparticles) were succesfully used as homegenous catalyst for reduction of 4-Nitrophenol, again this process was monitored ultraviolet-visible spectrophotometry.

Key words: Dendrimer, microwave, homogenous catalyst

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

21. yüzyılın polimerleri arasında yerini alan dendrimerler, çözelti içerisinde sıkı bir küresel geometriye sahip olan ve özgün ağaç benzeri dallanmış yapısı ile karakterize edilen üç boyutlu simetrik yapıya sahip makroyapılardır [1]. Dendrimerler, moleküler yapıları sayesinde geleneksel lineer polimerler ile karşılaştırıldıklarında önemli ölçüde gelişmiş fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Çözeltilerde lineer polimer zincirleri esnek sarmallar olarak bulunurken, dendrimerler sıkıca paketlenmiş küre şeklinde bulunurlar. Bu yapıların reolojik özellikler üzerinde büyük bir etkisi vardır. Dendrimer çözeltileri lineer polimerlere göre düşük viskoziteye sahiptirler. Dendrimerlerin moleküler ağırlığı arttığında viskoziteleri artmaya başlar, dördüncü jenerasyonda maksimuma ulaşır ve daha sonraki jenerasyonlarda azalmaya başlar. Klasik polimerlerde ise viskozite molekül ağırlığı arttıkça sürekli olarak artar [2].

Literatürde dendrimerlerin geniş uygulama alanına sahip olmasının başlıca nedeni çekirdeğin, iç kabuğun ve özellikle de dış yüzey gruplarının kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi ile spesifik bir uygulamaya yönelik sentezin gerçekleştirilebilmesidir [3]. Bunun yanında dendrimerler sahip oldukları iç boşluklar sayesinde çeşitli molekülleri kapsülleme yeteneğine sahiptirler ve bu özellikleri pek çok uygulamaya olanak sağlamaktadır. Bunlardan biri de dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartikül sentezidir.

İlk kez 1998 yılında Richard M. Crooks ve arkadaşları tarafından, nanoreaktör dendrimerler içerisinde metal nano yığınları hazırlamak için yeni bir şablon sentez yöntemi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde Cu metalinin dendrimerin iç boşluklarına kapsüllenmesi sağlanmıştır. Crooks bu yaklaşımın bir dendrimerin içerisinde alıkonulan

ve sonrasında indirgenebilen tüm geçiş metal iyonları için uygulanabileceğini belirterek yeni bir araştırma alanının doğmasına öncülük etmiştir. 'Starburst' olarak isimlendirilen poli(amidoamin) (PAMAM) dendrimerin hidroksil sonlu çeşitli jenerasyonları kullanılarak dendrimerin içerisindeki tersiyer amin gruplarının Cu^{2+} iyonları ile kompleksleşmesi ve ardından kimyasal indirgeme işlemi ile çeşitli boyutlarda nano yığınlar oluşturulmuştur [4].

Bu çalışmanın ardından Crooks dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartiküllerin aglomerasyona uğramaksızın gösterdikleri kararlılık nedeni ile iyi bir ev sahibi olabileceğini belirtmiş ve Cu^{2+} iyonlarının bu kez amin sonlu PAMAM ve poli(propilen imin) (PPI) dendrimerleri kullanarak dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartikül sentezini geçekleştirmiştir. Aynı çalışmada hidroksil sonlu PAMAM dendrimer şablonları ile Pd^{2+}, Pt^{2+} ve Ag^{+} iyonları kullanılarak dendrimerler ile kapsüllenmiş mono metalik nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiş ve nanopartikül sentezinin çeşitli metotlar kullanılarak bimetalik yapılabileceği belirtilmiştir. Başka bir çalışmada ise, farklı jenerasyonlarda hidroksil sonlu Pd nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiş (Pd miktarı sabit tutularak) ve alil alkol ile N-isopropil akrilamitin hidrojenasyonu için homojen katalizör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada artan jenerasyonlarla birlikte dendrimerlerin yüzey kısımlarında oluşan sterik etkinin artması sonucunda gözeneklerin daha küçük boyutlara dönüşerek daha seçici kapılar oluşturduğu ve ürün dönüşümünün azaldığı belirtilmiştir [5].

1998 yılında Donald Tomalia tarafından yüzey modifikasyonu yapılmış PAMAM dendrimerlerin amin sonlu (amin sonlu dendrimerlerde metal iyonları hem dendrimerlerin içerisindeki tersiyer amin grupları ile hem de dış yüzey grupları ile kompleksleşir) , tris sonlu ve pivalat sonlu Cu^{2+} iyonları ile kompleksleşme reaksiyonları ve hidrazin yardımı ile indirgemenin ardından DEMN sentezi gerçekleştirilmiştir [6]. Bir başka çalışmada yine amin, tris ve pivalat sonlu PAMAM dendrimerlerin çeşitli jenerasyonları kullanılarak Ag^{+} iyonları ile kompleksleşme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinin ardından nanokompozit haline getirilmiştir [7].

DEMN sentezinin başarıyla gerçekleştirilmesinin ardından çeşitli reaksiyonlar için katalitik kullanımına yönelik çalışmalar artış göstermiştir. Özellikle hidrojenasyon ve çeşitli coupling reaksiyonları DEMN kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalara örnek olarak, çeşitli jenerasyonlarda PAMAM(OH)-Pd nanopartikül katalizörü kullanılarak iyodobenzen ve bütil akrilat arasında gerçekleştirilen Heck (C-C coupling)

reaksiyonu [8] ve 4. jenerasyon PAMAM(OH) dendrimeri ile kapsüllenmiş Pd-Rh bimetalik sentezi gerçekleştirilerek 1,3-siklooktadienin kısmi hidrojenasyonu için kullanılması gösterilebilir [9].

Bu çalışmalar içerisinde özellikle 4-Nitrofenolü (4-NP), 4-Aminofenole (4-AP) dönüştürmek üzere yapılan birçok literatür örneği mevcuttur. Nitrofenol bileşikleri, sudaki yüksek çözünürlük ve kararlılıklarından dolayı tarımsal ve endüstriyel atık sularda bulunan en yaygın organik kirleticiler arasındadır ve bu bileşikler EPA (United States Enviromental Protection Agency) tarafından öncelikli toksik kirleticiler olarak kabul edilip, sularda izin verilen maksimum konsantrasyonu 1-20 ppb olarak belirlenmiştir [10]. Çevre kirliliğine neden olan nitrofenol bileşikleri özellikle sentetik boyalardan ve pestisitlerden ileri gelmektedir. 4-NP bileşiğinin indirgenmesi ile elde edilen 4-AP bileşiği ise, ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaç üretimi için önemli bir ara üründür [11]. 2009 yılında Cooks tarafından PAMAM(OH)-Cu nanopartikül sentezi gerçekleştirilerek, 4-NP'ün 4-AP'e dönüşümü UV-Vis spektroskopisi kullanılarak ispatlanmıştır [12]. Başka bir çalışmada PAMAM dendrimerlerin hidroksil ve amin sonlu çeşitli jenerasyonları kullanılarak Cu, Ag ve Au nanopartiküllerinin sentezi gerçekleştirilip 4-NP'ü indirgeme işlemi için katalitik şablon olarak kullanılmıştır [13]. Amin sonlu PAMAM-Ag ve Au nanopartikül [14] şablonları ve PAMAM(OH)-Pd [15] nanopartikülü kullanılarak 4-NP'ün 4-AP' e dönüşümü literatürde yer alan diğer çalışmalar arasındadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak yeni nesil 4. jenerasyona kadar PAMAM türü amin ve hidroksil sonlu dendrimerlerin sentezlenmesi ve sentezlenen 4.jenerasyon hidroksil sonlu PAMAM dendrimerin katalitik uygulama için nano şablon haline getirilmesi hedeflenmiştir. Bunun için öncelikle 1,3-bis(aminometil)benzen çekirdeğinden yola çıkılarak metil akrilat, etilendiamin, amino etanol gibi dendritik monomerler ile istenilen büyüklük ve jenerasyonda dendrimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen hidroksil sonlu dendrimerin iç kısımlarındaki boşluklarından yararlanılarak Cu^{2+} iyonlarının bu boşluklara girmesi ve $NaBH_4$ ile indirgeme işlemi sonrası DEMN sentezi gerçekleştirilmiş ve 4-Nitrofenol molekülünün indirgeme işleminde homojen katalizör olarak kullanılmıştır.

1.3 Hipotez

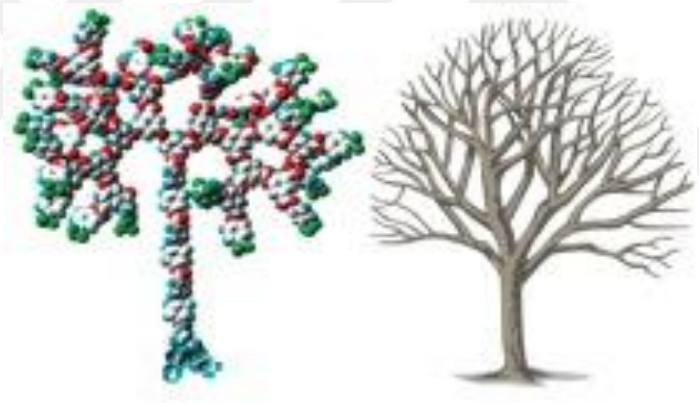
Organik kimyada pek çok reaksiyon katalizör kullanımı ile gerçekleşmektedir. Dendrimerin iç boşluklarında metal nanopartiküllerin kararlı olması ve sterik etki ile seçici geçirgen kapılar oluşturması, PAMAM türü dendrimerlerin katalizör olarak kullanımının gün geçtikçe artmasına neden olmaktadır. İnsan sağlığı için tehlikeli olan ve öncelikli toksik kirleticiler sınıfında yer alan 4-NP bileşiğinin dendrimerler ile kapsüllenmiş bakır nanopartikül tarafından kısa sürede indirgenmesi, dendrimerlerin atık sularda fazla miktarda bulunan toksik kirleticilerin dönüşümünü sağlayabileceği böylelikle çağımızın en büyük problemlerinden biri olan çevre kirliliğini azaltabileceği öngörülebilir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Dendrimerlerin Tanımı ve Tarihçesi

Dendrimer kelimesi, Yunanca ağaçlar anlamına gelen ‘dendri’ ve kısım anlamına gelen ‘meros’ sözcüklerinden oluşmaktadır. Dendrimer molekülleri ağaç benzeri dallanmış yapıda oldukları için bu şekilde isimlendirilmiştir [16].

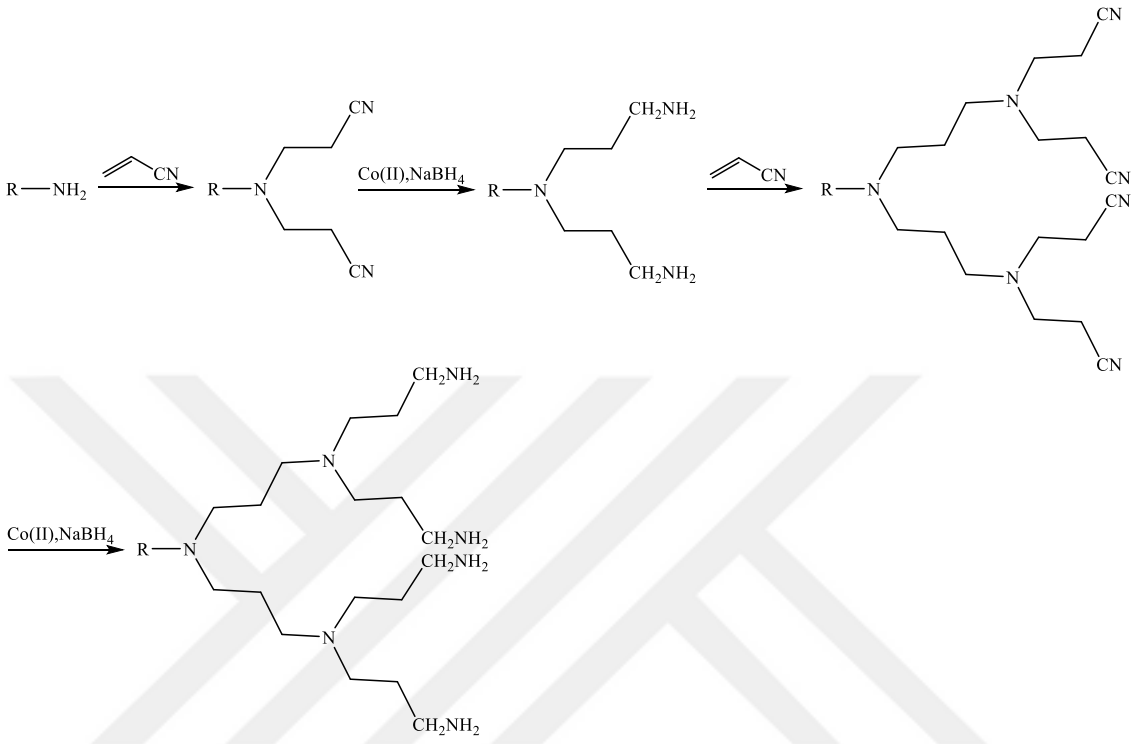


Şekil 2.1 Dendrimerik yapıların temsili görünümü

Dendrimerler, tekrarlı reaksiyon basamakları dizisi ile kusursuz, özgün dallanma yapılarını üreten, üç boyutlu, yüksek derecede dallanmış, monodispers makromoleküllerdir [17].

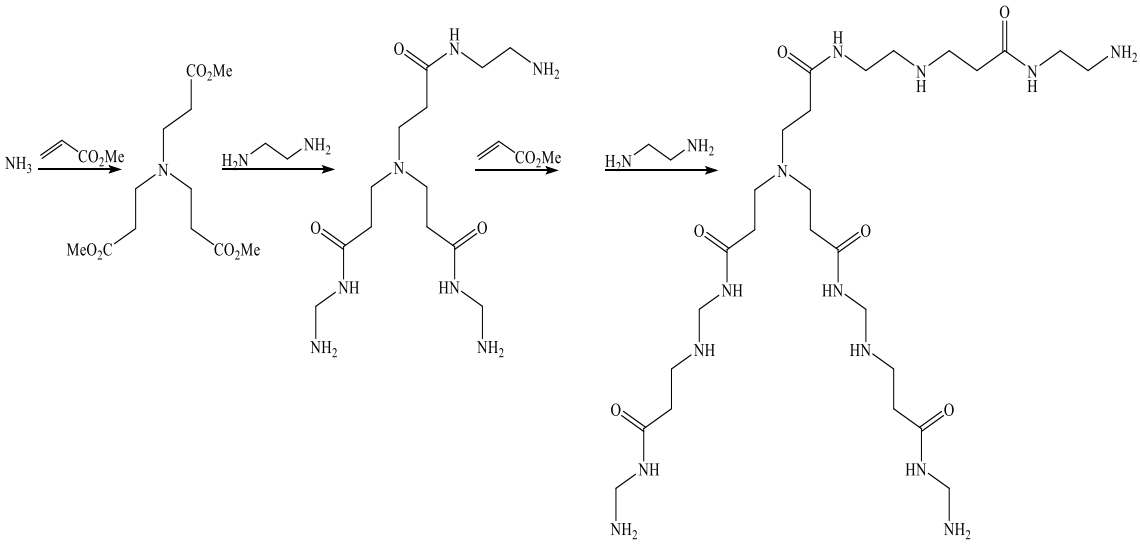
Nanomateryal bilimi dendrimerleri, nano boyutta katmanlar halinde sentezlenen ve polimerik tekrar birimlerini içeren sentetik makromoleküller olarak tanımlamaktadır. Dendrimerler, çekirdekten yola çıkılarak bu yapı üzerine inşa edilen tekrarlama birimlerini ve bu birimlere ilave edilen dış yüzey grupları aracılığı ile istenilen yapı ve işleve sahip olacak şekilde sentezlenebilmektedir. Nanobilimin elinde bulunan yapı taşlarından düzenli sentetik polimerler oluşturulmasını tanımlayan bu yaklaşıma “lego kimyası” adı verilmektedir [18].

Potansiyel sürekli dallanma gösteren bileşiklerin ilk somut örneği 1978 yılında Vögtle tarafından kademeli molekül sentezi olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli birincil ve ikincil aminlerden başlayarak azot (N) atomlarının her bir tekrarlı basamak sırasında dallanma noktası 1→2 olacak şekilde kademeli molekül sentezi gerçekleştirilmiştir [19].



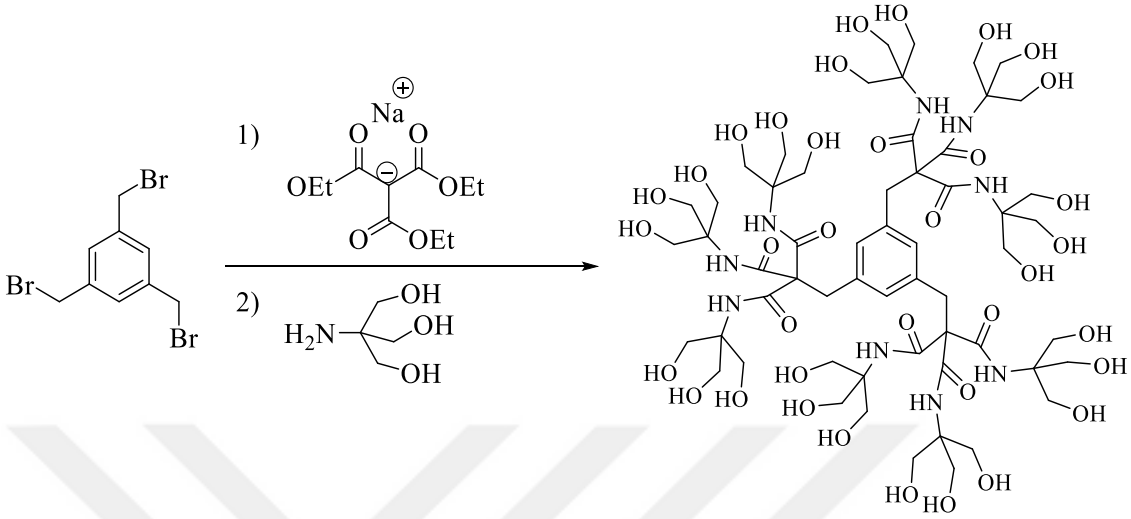
Şekil 2.2 Kademeli moleküllerin ilk sentezi

1985 yılında Donald Tomalia ve arkadaşları tarafından Dow Chemicals firmasında starburst dendrimerleri olarak da isimlendirilen ilk poli(amidoamin) (PAMAM) türü dendrimer sentezi gerçekleştirilmiştir [20].



Şekil 2.3 İlk PAMAM türü dendrimer sentezi

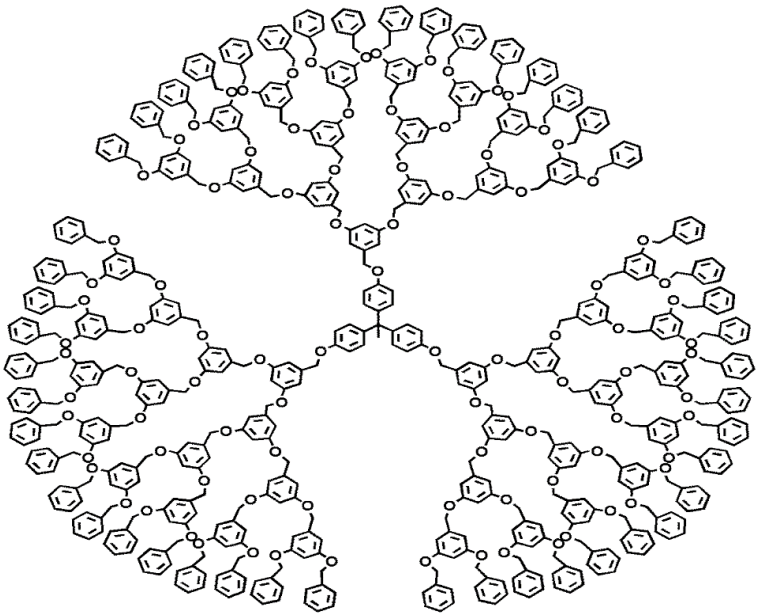
1985 yılında Newkome yüksek derecede dallanmış, hidroksil sonlu, suda çözünen, Latince ağaç anlamına gelen ‘arbor’ kelimesinden türeyen ‘arborol sistemleri’ divergent metodu ile sentezlemiştir [19].



Şekil 2.4 Arborol sentezi

Dendritik moleküllerin özel bir sınıfı olan çoğunlukla Frechet tipi dendrimerler olarak isimlendirilen poli(aril-alkil eter) dendrimerler veya dendronlar, Frechet ve grubu tarafından 1990 yılında konvergent metodu ile sentezlenmiştir [21].

Tomalia tarafından PAMAM türü dendrimerlerin keşfi ile birlikte bilim dünyasında popülaritesi artan dendrimerler ile ilgili çalışmalar günümüzde artarak devam etmektedir.



Şekil 2.5 Frechet-türü dendrimer

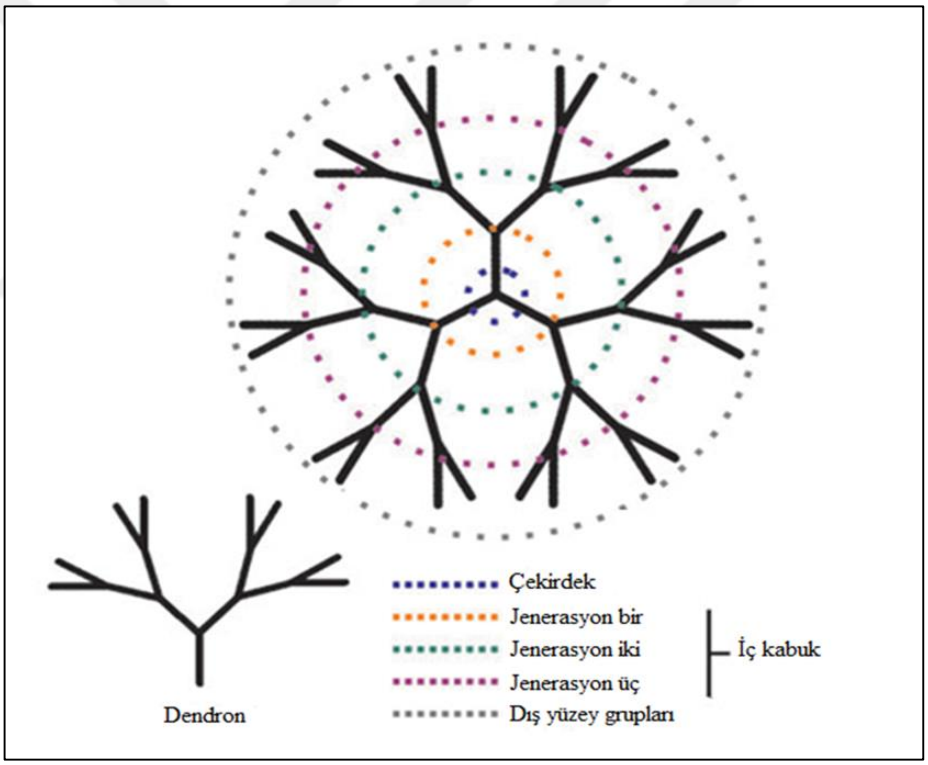
2.2 Dendrimerlerin Yapısı

Dendrimerler üç temel kısımdan oluşur. Bunlar; çekirdek, iç kabuk ve dış yüzey gruplarıdır. Her birinin işlevi farklıdır.

Çekirdek: Dendrimer çekirdeği aktif fonksiyonel gruplara sahip (Etilendiamin (EDA), 1,4-diaminobütan (DAB), aromatik gruplar trimesik asit gibi) bir başlangıç noktasıdır. Dendrimerlerin çeşitliliğinin belirlenmesinde çekirdek etrafındaki fonksiyonel gruplar aktif rol oynamaktadır (PAMAM, poli(propilen imin), poli(aril eter) gibi).

İç kabuk: Çekirdek ve dış yüzey grupları arasında yer alan, dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlayan dallanma birimlerini ve iç boşlukları içerir.

Dış yüzey grupları: Uç grup ya da terminal grup olarak da ifade edilen dış yüzey grupları kimyasal reaksiyonlardan sorumlu gruplardır [22].

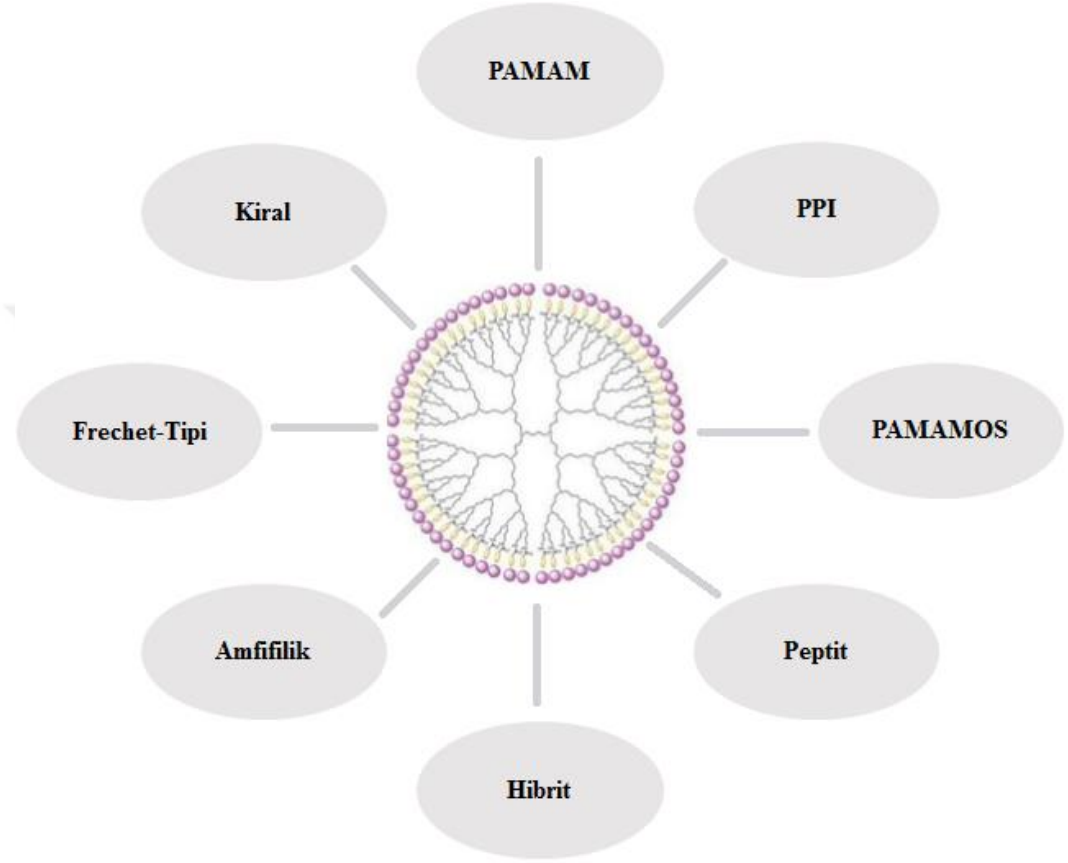


Şekil 2.6 Dendrimer ve dendron yapısı

Dendronlar, üçgen şekilde büyüyen çoğu kez bir çekirdekle dendrimer oluşturmak için kimyasal olarak aktif bir odak noktası içeren yapılardır. Dendrimerlerin büyüklüğü jenerasyon sayısı ile ifade edilir. Jenerasyon sayısı, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünün sayısını ifade eder ve çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktalarının sayısının hesaplanması ile tespit edilir. Dendrimerlerin büyüklüğü jenerasyon sayısı ile artar [23].

2.3 Dendrimer Çeşitleri

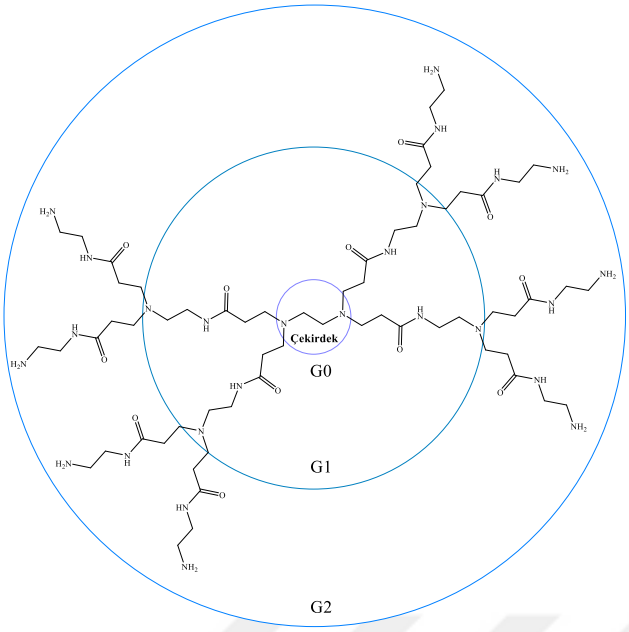
Dendrimerlerin çeşitliliği çekirdek etrafındaki ve iç kabuktaki fonksiyonel gruplarla sağlanır. Günümüzde birçok dendrimer türü keşfedilmiştir. Dendrimer çeşitleri içerisinde hem bilimsel hem de ticari olarak en çok kullanılanı poli(amidoamin) adı verilen PAMAM türü dendrimerlerdir. Şekil 2. 7'de dendrimer türlerinden bazıları gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Dendrimer türlerinin şematik gösterimi

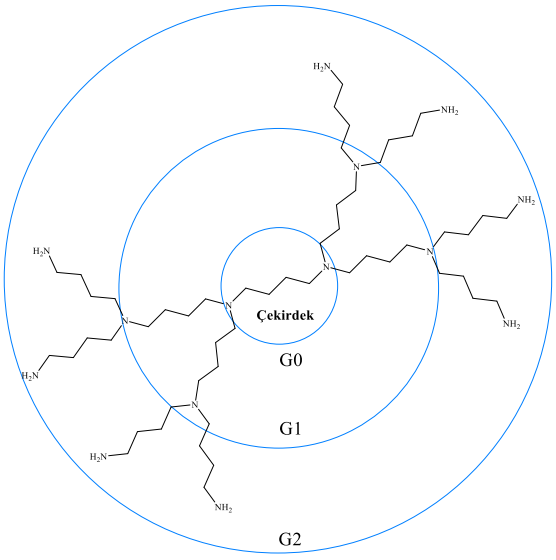
PAMAM türü dendrimerlerden sonra en çok kullanılan dendrimer türü olan poli(propilen imin) dendrimeri 1993 yılında Vögtle'nin orjinal çalışmasına dayanarak divergent metodu ile Meijer ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. POPAM (poli(propilen amin)) olarak da isimlendirilen PPI türü dendrimerler ticari olarak üretilmektedir [24].

PAMAMOS (poli(amidoamin-organosilisyum)), 1990'lı yıllarda Michigan Moleküler Enstitüsünde Dr. Petar Dvornic ve arkadaşları tarafından keşfedilen ilk ticari silisyum içeren dendrimer türüdür [25].



Şekil 2.8 PAMAM türü dendrimer

PAMAM türü dendrimerlerde çekirdek sıfırıncı jenerasyon olarak isimlendirilir. Çekirdeğin Micheal katılması sonucu oluşan ester sonlu ürünler yarım jenerasyon, amitleşme reaksiyonu sonucunda oluşan amin sonlu ürünler ise tam jenerasyon olarak isimlendirilir. Bu şekilde birbirini takip eden Micheal katılması ve amitleşme reaksiyonları sonucu daha yüksek jenerasyonlu ürünler elde edilebilir.



Şekil 2.9 PPI dendrimer

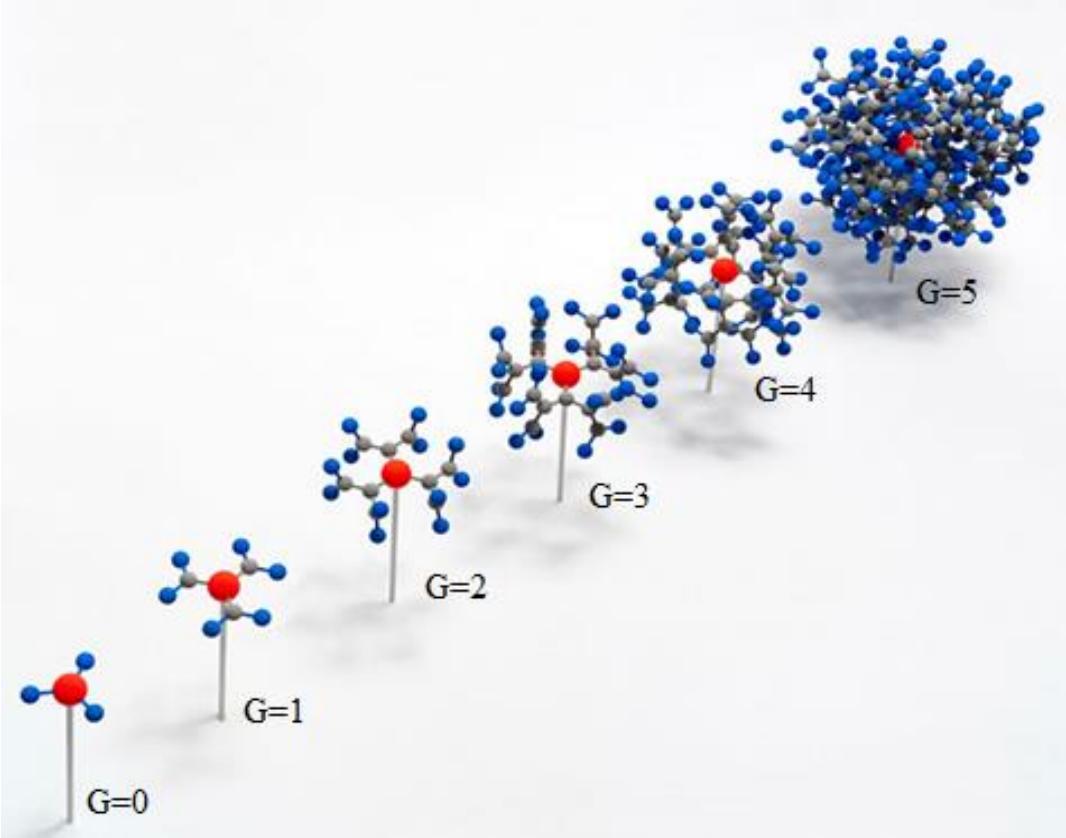
PPI dendrimerlerde çekirdek sıfırıncı jenerasyon olarak kabul edilir ve çekirdeğin Micheal katılması sonucunda oluşan ürünün indirgenmesiyle birlikte jenerasyon bir (G1) elde edilir. Bu şekilde tekrarlayan katılma ve indirgeme aşamaları sonucunda dendrimer çekirdekten dışa doğru büyüyerek daha yüksek jenerasyonlu ürünler sentezlenebilir.

2.4 PAMAM Türü Dendrimerler

Poli(amidoamin) türü dendrimerler ‘starburst’ dendrimerler olarak da bilinir. Bu şekilde isimlendirilmeleri, yüksek jenerasyonlu molekül yapılarına bakıldığı zaman oluşan yıldız şeklinden kaynaklanmaktadır.

PAMAM dendrimerler; 3 boyutlu, tekrarlanabilir dallara sahip, nanoparçacık sentezinde şablon ve metal iyonlarına içten bağlanabilme imkanları sağlayan, çok dallı yapılara sahip olan sentetik organik moleküllerdir [26]. Günümüzde dendrimer çeşitleri içerisinde karakterizasyonu en geniş ölçüde yapılabilen ve yapısı en iyi anlaşılmış olan PAMAM türü dendrimerler, ticari hale getirilmiş ilk dendrimer ailesini temsil etmektedir [27].

PAMAM dendrimerler divergent ve konvergent metotları kullanılarak, farklı jenerasyonlarda ve değişik yüzey gruplarına sahip olacak şekilde tasarlanabilmektedirler. Şekil 2.10’da PAMAM türü dendrimerin jenerasyon artışı top model yöntemi ile gösterilmiştir.



Şekil 2.10 PAMAM türü dendrimerin jenerasyon artışının top model yöntemi ile gösterilmesi

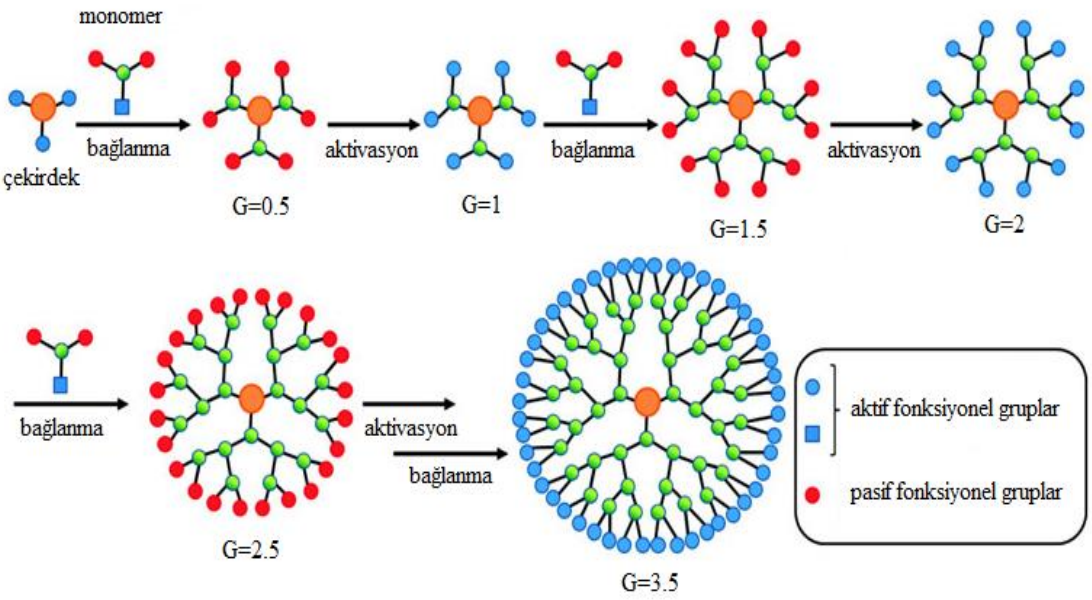
2.5 Dendrimerlerin Sentez Yöntemleri

Dendrimerler genel olarak divergent ve konvergent yöntemlerinden birinin uygulanması ile sentezlenirler. Divergent yönteminde, çekirdekten büyüyen bir yapı oluşurken, konvergent yönteminde ise; dallanmış yapılar (dendronlar) aktif odak noktaları yardımı ile çekirdeğe bağlanarak dendrimer oluşumu sağlanır.

2.5.1 Divergent (Iraksak) Metodu

Tomalia tarafından tanıtılan divergent metodu, ilk PAMAM türü dendrimer sentezi için kullanılmıştır [1]. Bu sentezde yöntem; ilk basamakta monomer birimleri ile fonksiyonel çekirdeğin reaksiyona girmesi sonucu, dış yüzey gruplarında yeni bağlanma noktalarının oluşmasını sağlayacak reaktif olmayan yarım jenerasyonlu ürün oluşumu şeklindedir. İkinci basamakta ise; bu (pasif) gruplar çekirdekteki fonksiyonel grubu içeren bir grup yardımı ile aktive edilir ve böylece tam jenerasyonlu ürün oluşumu sağlanır [28].

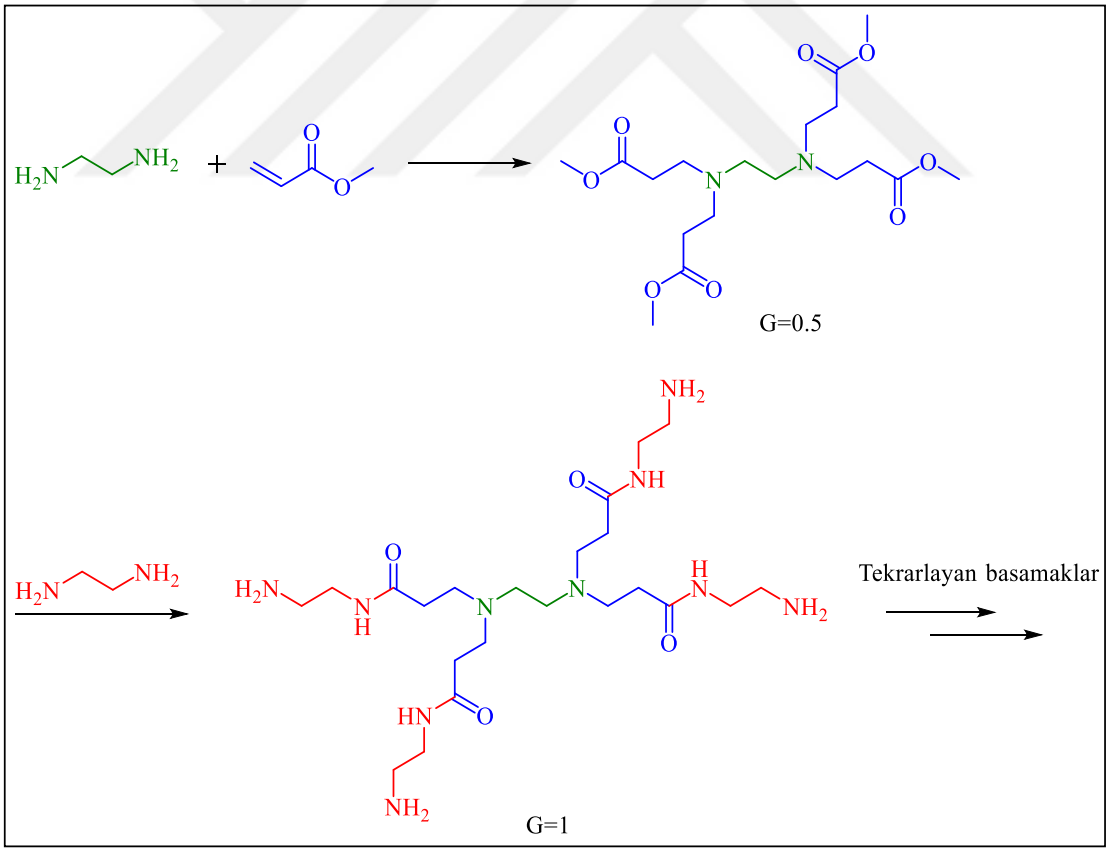
Bağlanma ve aktivasyon basamaklarının tekrarı, dış yüzey gruplarındaki reaksiyonların sayısında üstel bir artışa sebep olur. Her iki reaksiyonun tamamlanarak devam etmesi için aşırı reaktif fazlasına ihtiyaç duyulur. Kullanılan reaktiflerin molekül ağırlıklarının dendrimerlere oranla düşük olması, saflaştırılma aşamasında distilasyon gibi basit saflaştırma metotlarının kullanılmasına imkan sağlamaktadır [29].



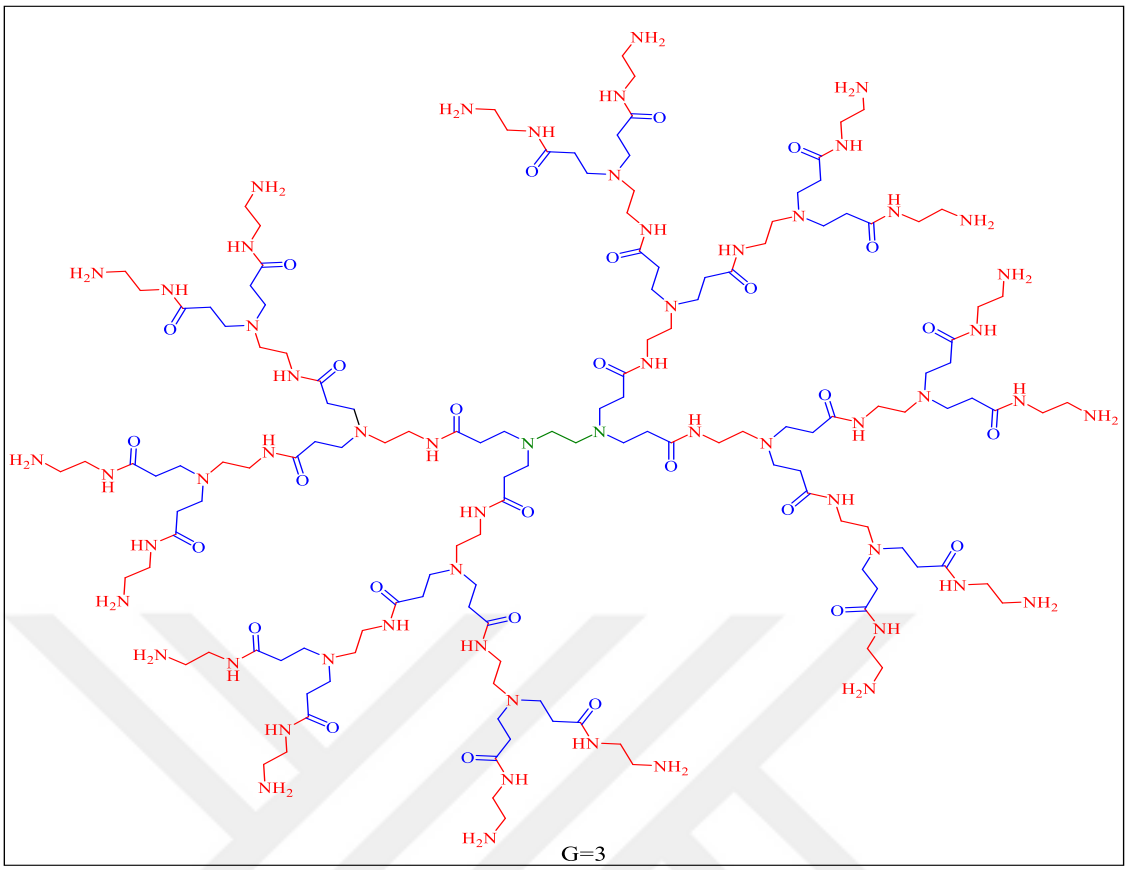
Şekil 2.11 Dendrimerlerin divergent metodu ile sentezinin şematik gösterimi [30]

Divergent metodunun avantajı yüksek jenerasyonlu dendrimerlerin sentezlenebilmesidir. Ayrıca bu yöntem dünyadaki ticari üreticilerin tercih ettiği yöntemdir. Dezavantajı ise; reaktif aşırısının kullanılması ve sistemden uzaklaştırılmadığı durumlarda yan reaksiyonlara sebep olmasıdır. Uzaklaştırılamayan reaktif fazlası, her bir basamakta yeni bir jenerasyon olarak büyür ve bu da polidispersiteye sebep olur.

Şekil 2.12'de etilendiamin çekirdekli PAMAM türü dendrimerin divergent metodu ile sentezi gösterilmektedir. İlk basamakta etilendiamin çekirdeğinin metil akrilat ile Micheal tipi katılması sonucunda ester sonlu yarım jenerasyonlu (pasif) G=0.5 ürünü oluşmaktadır. Oluşan ester sonlu yarım jenerasyonlu ürünün etilendiamin ile amitleşme reaksiyonu sonucunda amin sonlu tam jenerasyonlu (aktive edilmiş) G=1 ürünü oluşmaktadır. Bu şekilde tekrarlayan basamaklarla G=1 ürününün tekrar metil akrilat ile reaksiyonu sonucu G=1.5, bu ürünün de tekrar etilendiamin ile amitleşme reaksiyonu sonucunda G=2 ürünü oluşmaktadır. Basamaklı reaksiyonların tekrarlayan adımlarla art arda gerçekleşmesi ile birlikte şekil 2.13'teki 3. jenerasyona (G=3) ait yapı oluşmaktadır.



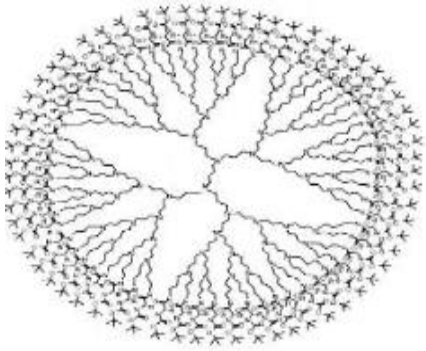
Şekil 2.12 Divergent metodu ile etilendiamin çekirdekli PAMAM dendrimer sentezi



Şekil 2.13 PAMAM G=3

Şekil 2.12 ve 2.13'de sentezi gösterilen etilendiamin çekirdekli PAMAM dendrimerlerin boyutu G=1,G=2 ve G=3 için sırasıyla 15, 22 ve 29 Å'dur.

Dendrimerler, yüzey kısımlara doğru genişlerken sıkışırlar ve kapalı (sıkı istiflenmiş) bir yapı halini alırlar. Kritik dallanma biçimine ulaştıklarında alan eksikliği nedeni ile büyüyemezler. Bu durum 'yıldız etkisi' (starburst effect) olarak isimlendirilir. Yıldız etkisi PAMAM dendrimerler için onuncu jenerasyondan sonra gözlenmektedir. Onuncu jenerasyondan sonra reaksiyon hızı aniden düşer ve terminal grupların daha ileri reaksiyonları meydana gelemez [31].

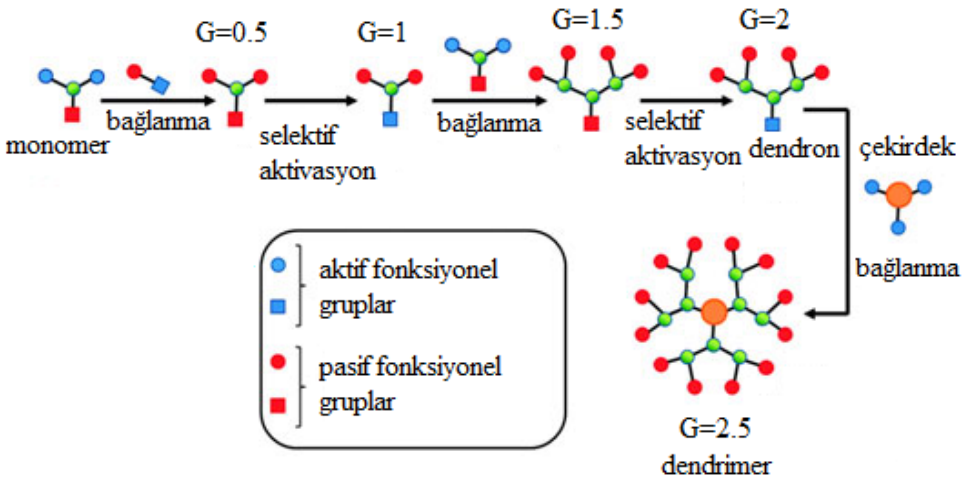


Şekil 2.14 Sıkı istiflenmiş dendrimer yapısı [31]

2.5.2 Konvergent (Yakınsak) Metodu

Frechet ve Hawker tarafından 1989-1990 yıllarında ilk kez rapor edilen konvergent metodu, divergent metodunun zayıflıklarına bir cevap olarak, divergent metodundan birkaç yıl sonra geliştirilmiştir. Bu sentezde yöntem; dendronların sentezlenerek aktif bir çekirdeğe bağlanması şeklindedir. İlk basamakta, molekülün dış yüzeyinden başlanır ve monomerin dallanan her bir uç grubunun bağlanma reaksiyonlarıyla iç kısma doğru büyümesi ile devam eder. Bağlanma reaksiyonlarının tamamlanmasından sonra, üçgen şekilli dendritik kısmın veya dendronun odak noktasındaki fonksiyonel grup aktive edilir. Aktive edilen dendron, tekrar monomer birimleri ile bağlanma reaksiyonu gerçekleştirerek yüksek jenerasyonlu bir dendron oluşumu sağlanır. Bu işlemlerin yeterli tekrarından sonra, aktive edilen dendronlar odak noktaları yardımı ile çok fonksiyonlu bir çekirdeğe bağlanarak dendrimer oluşumu sağlanır [28], [29].

Konvergent metodunun avantajı, her bir büyüme basamağında nispeten düşük bağlanma reaksiyonlarının sayısına bağlı olarak divergent sentezine göre daha kontrollü ürün eldesi sağlanır. Dezavantajı ise, bağlanma reaksiyonları büyüyen dendronun odak noktasında meydana geldiği için, yüksek jenerasyonlu dendrimerlerin oluşumu sterik engel nedeni ile sınırlıdır [29].



Şekil 2.15 Dendrimerlerin konvergent metodu ile sentezinin şematik gösterimi [30]

2.6 Mikrodalga Yöntemi ile Sentez

Mikrodalgalar; ultraviyole, görünür ya da infrared gibi diğer elektromanyetik dalgalardan daha düşük enerjiye ve daha yüksek dalga boyuna sahiptirler. Mikrodalga bölgesi, elektromanyetik spektrumda dalga boyu olarak 0.01-1 m, frekans olarak 0.3-300 GHz aralığına karşılık gelmektedir. Bunun yanında laboratuvar reaksiyonlarında 2.45 GHz (λ=12.24 cm) frekans kullanılır [32], [33].

Evsel mikrodalga fırınlarının 20. yüzyılın sonlarına doğru modifiye edilmeleri ile birlikte laboratuvarda deneysel çalışmalar için kullanılmaya başlanmıştır. 1980'lerin ortalarına kadar mikrodalga radyasyonunun organik sentezler üzerine etkileri incelenmemiş, bu alanda yapılan ilk çalışmalar 1986 yılında yayınlanmıştır [34], [35]. Günümüzde mikrodalga destekli organik sentez alanındaki çalışmalar artarak devam etmektedir [36].

Belirli bir maddenin elektromanyetik enerjiyi, verilen sıcaklık ve frekansta absorblayarak ısıya çevirebilme kapasitesi, kayıp tanjant değeri olarak isimlendirilen tanδ terimi ile ifade edilir. tanδ (2.1)'deki denklem yardımı ile hesaplanır.

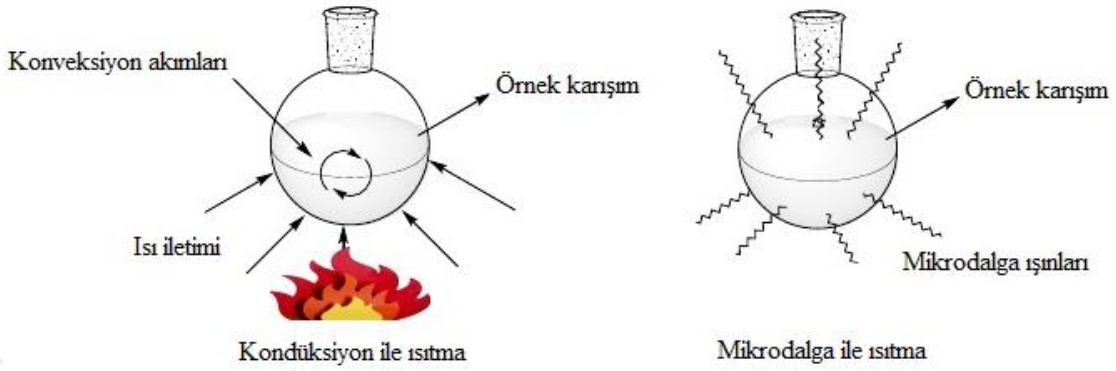
$$\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \qquad (2.1)$$

(2.1) denkleminde belirtilen ε'' dielektrik kayıp olup elektromanyetik ışımanın ısıya dönüşüm verimini gösterirken, ε' ise; dielektrik sabiti olup elektrik alanda molekülün polarizlenebilme yeteneğini ifade etmektedir [37].

Çizelge 2.1 Bazı çözücülerin tanδ değerleri

Çözücü	**ε'**	**ε''**	**Tanδ**
Etanol	24.3	22.866	0.941
DMSO	45.0	37.125	0.825
Formik Asit	58.5	42.237	0.722
Metanol	32.6	21.483	0.659
İzobütanol	15.8	8.248	0.522
Su	80.4	9.889	0.123
Kloroform	4.8	0.437	0.091
Asetonitril	37.5	2.325	0.062
Etil Asetat	6.0	0.354	0.059
THF	7.4	0.348	0.047
DCM	9.1	0.382	0.042
Hekzan	1.9	0.038	0.020

Bir materyalin tanδ değeri ne kadar yüksek ise mikrodalga enerjisini absorblama kabiliyeti de o kadar yüksektir [38]. Mikrodalga yöntemi ile enerji sisteme 10^{-9} saniyede transfer edilir. Uyarılan molekülün temel hale dönmesi ise yaklaşık 10^{-5} saniye sürer. Enerji transferi molekülün durulma zamanından daha hızlı gerçekleşmektedir [39].



Şekil 2.16 Kondüksiyon ve mikrodalga ile ısıtma

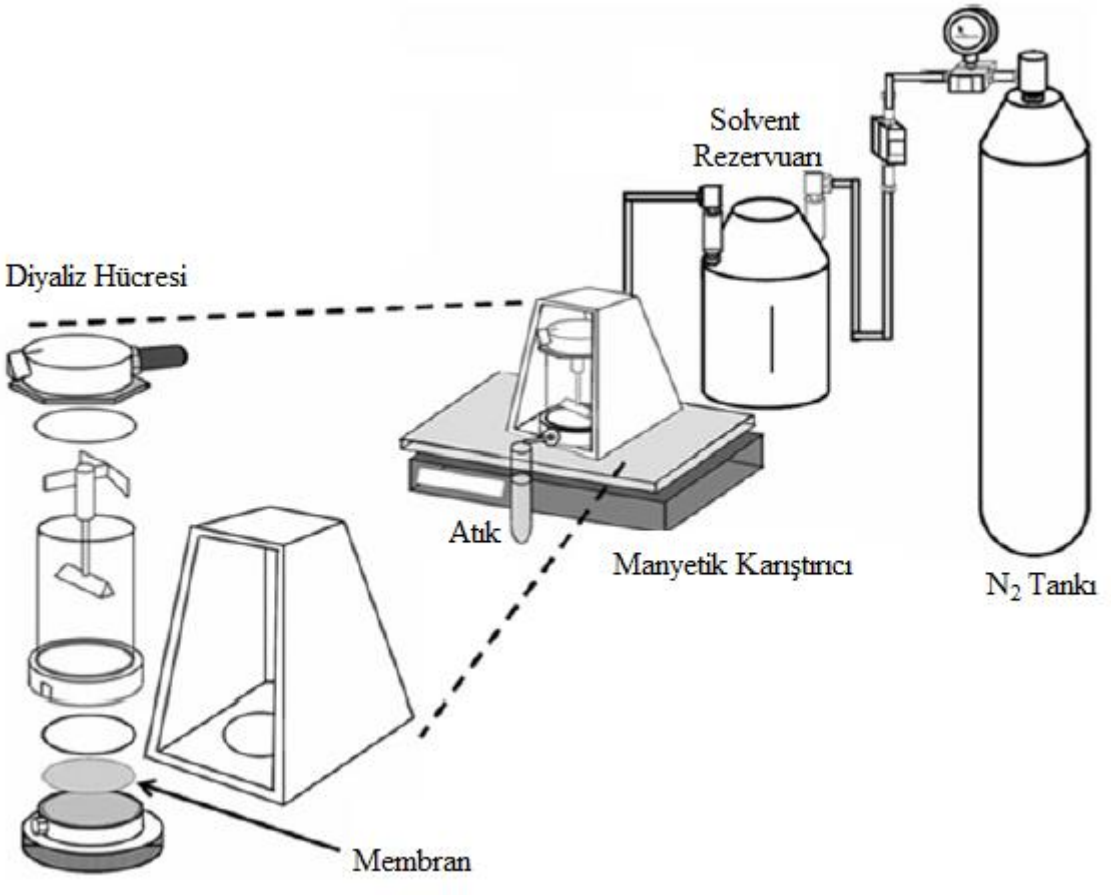
Geleneksel yöntemlerde ısı enerjisinin sisteme transferi yavaştır. Öncelikle dış materyal ısınır ve dıştan içe doğru bir sıcaklık farkı oluşarak ısıtma sağlanırken, mikrodalga yöntemi ile homojen bir ısıtma sağlanabilmektedir. İstenilen reaksiyon karışımını eş zamanlı olarak ısıttığı için ısı kaybına neden olmaz ve reaksiyon kabı direkt ısınmadığı için aşırı lokal ısınmalara veya yanmalara neden olmamaktadır.

Mikrodalga destekli sentez, diğer avantajları ile birçok klasik reaksiyonlara alternatif olabilir. Bu avantajlar; kısa reaksiyon süresi, daha iyi verim ve daha az yan ürün oluşumu olarak sıralanabilir. Mikrodalga destekli sentezin bu avantajları, kullanılan çözücünün dielektrik katsayısının sonucu olarak, termal etki veya mikrodalga etkisine dayandırılabilir. Uygun sıcaklık ve ortam basıncı koşullarında çözücülerin aşırı ısıtılması ve daha az polar reaksiyon ortamında yüksek derecede absorblayıcı bileşiklerin selektif ısıtılması reaksiyon ilerleyişinin hızlandırılması için etkili faktörlerdir. Bu nedenle, klasik sentez yöntemleri ile gerçekleştirilemeyen reaksiyonlar, mikrodalga destekli sentez yöntemi kullanılarak, istenilen ürünler etkili hız ve verimde elde edilebilir [40].

2.7 Dendrimerlerin LPR (Sıvı Faz Alıkonma) Yöntemi ile Saflaştırılması

Dendrimerlerin saflaştırılma aşamasında analitik saflıkta ürün eldesi için kullanılan LPR (Sıvı Faz Alıkonma) metodu ile dendrimer içerisinde bulunan safsızlıklar, reaktif fazlası, düşük molekül ağırlıklı ve tamamlanamayan yan ürünler uzaklaştırılabilmektedir.

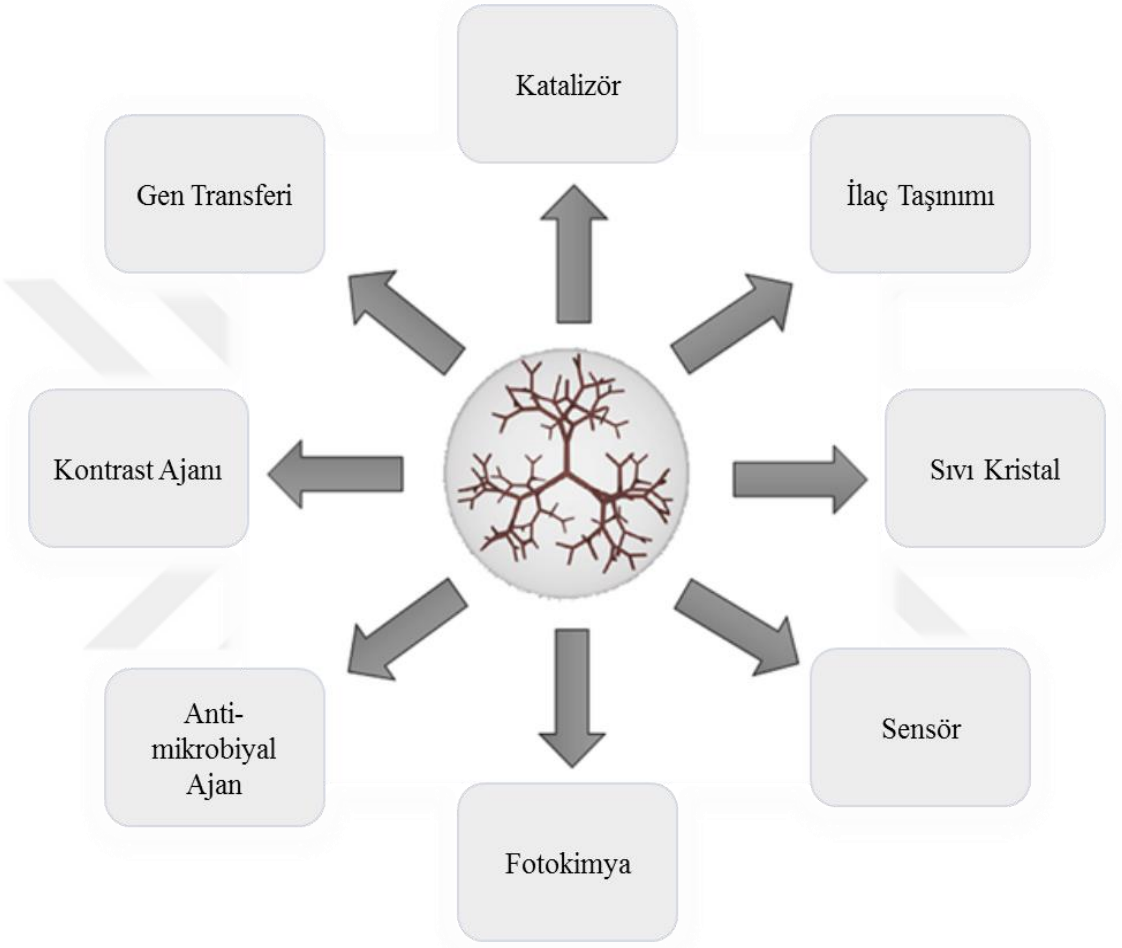
Şekil 2.17'de gösterildiği gibi LPR sistemi çeşitli ünitelerden oluşmaktadır. Saflaştırılması istenen ürün uygun bir çözücü (su, metanol gibi) içerisinde çözüldükten sonra diyaliz hücresine konulur. Saflaştırılacak olan ürünün molekül ağırlığına bağlı olarak uygun membran diskleri seçilir. Basınç kaynağı olarak kullanılan N_2 gazı yardımı ile solvent rezervuarından diyaliz hücresine solvent aktarımı gerçekleştirilir. Uygulanan basınç yardımı ile düşük molekül ağırlıklı safsızlıklar kolaylıkla membrandan geçer ve atık olarak toplanır. Diyaliz süresi ise, saflaştırılacak maddenin içerdiği safsızlıklara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.



Şekil 2.17 LPR sistemi [41]

2.8 Dendrimerlerin Uygulama Alanları

Dendrimerler; yüksek mol kütlesi, simetrik yapısı, kontrollü kimyasal reaktivite göstermesi, yüzeydeki fonksiyonel grupların değişebilmesi ve iç boşlukları sayesinde geniş uygulama alanına sahiptirler. Şekil 2.18'de uygulama alanlarından bazıları gösterilmiştir.



Şekil 2.18 Dendrimerlerin uygulama alanlarının şematik gösterimi

Elektrokimyasal ve Biyosensör Uygulamalarında Dendrimerler: Sensör; belli bir maddeye karşı kimyasal, biyolojik, fiziksel bir etki ile cevap oluşturan ve bu cevabı bir elektriksel sinyale dönüştürebilen cihazlardır. Dendrimerlerin sensör olarak kullanılmasının başlıca nedenleri, nano boyutta çok sayıda dış yüzey gruplarına sahip olmalarından dolayı cevap sürelerinin kısa oluşu ve iç boşuklarında özellikle çeşitli metal iyonlarının kapsüllenmesine olanak sağlayarak nanopartikül oluşturması şeklinde sıralanabilir. Literatür örneği olarak, PAMAM-Ag (nanopartikül) elektrodun nitrit iyonu tayini için kullanılması gösterilebilir [42].

İlaç Taşıma Sistemlerinde Dendrimerler: Dendrimerler aracılığıyla ilaç taşımanın en büyük avantajı, dendrimerlerin dış yüzey gruplarının modifikasyonu ile istenilen ürünlerin elde edilebilmesi ve bunun sonucunda parçacıklara biyotaklit özelliği kazandırılabilmesidir. Bu sayede ilacın spesifik bir hedefe gönderilmesi ve zamanlı salınımı gerçekleştirilebilir.

Dendrimerlerin ilaç taşıma sistemlerinde kullanılabilmesinin iki yolu vardır. Bunlardan biri, ilaç etken maddenin dendrimerlerin iç boşluklarında çeşitli etkileşimler ile (elektrostatik, hidrofobik gibi) enkapsülasyonu şeklindedir. İkincisi ise; ilaç etken maddenin dendrimerin dış yüzey gruplarına kovalent olarak bağlanması veya elektrostatik etkileşimler ile dış yüzey gruplarına konjugasyonu şeklindedir [43].

Sıvı Kristal Dendrimerler: Sıvı kristaller, sıvı ve katıların birbirine zıt özelliklerinin bir arada görüldüğü organik maddelerdir. Sıvı kristal dendrimerlerin (LCD) oluşumu için iki tür yöntem söz konusudur. Birincisi; mesogenik birimlerin her bir jenerasyonda kullanılarak, büyümenin mesogenik yapılar sayesinde gerçekleştirilmesi şeklindedir. İkincisi ise; dendrimerlerin dış yüzey gruplarına sıvı kristalik özellik gösterecek mesogenik birimlerin kovalent olarak bağlanması [44] veya iyonik etkileşimler [45] ile oluşturulması şeklindedir.

Son yıllarda sıvı kristal dendrimerler üzerine yapılan çalışmalar giderek artış göstermektedir. Bu çalışmaların bir kısmı ikinci yöntem olarak bahsedilen mesogenik birimlerin dendrimerlerin uç gruplarına kovalent olarak bağlanması ile oluşan LCD ile iyonik etkileşimler yardımı ile oluşturulan LCD farkını incelemek üzerinedir. Yapılan çalışmalarda her iki tür yardımı ile oluşturulan analog yapıların aynı şartlarda mesofazları incelendiğinde iyonik etkileşimler ile oluşturulan yapıların daha kararlı mesofazlar oluşturduğu gözlenmiştir [46], [47].

BÖLÜM 3

DENDRİMERLERİN KATALİTİK KULLANIMI

3.1 Konak Moleküller Olarak Dendrimerler

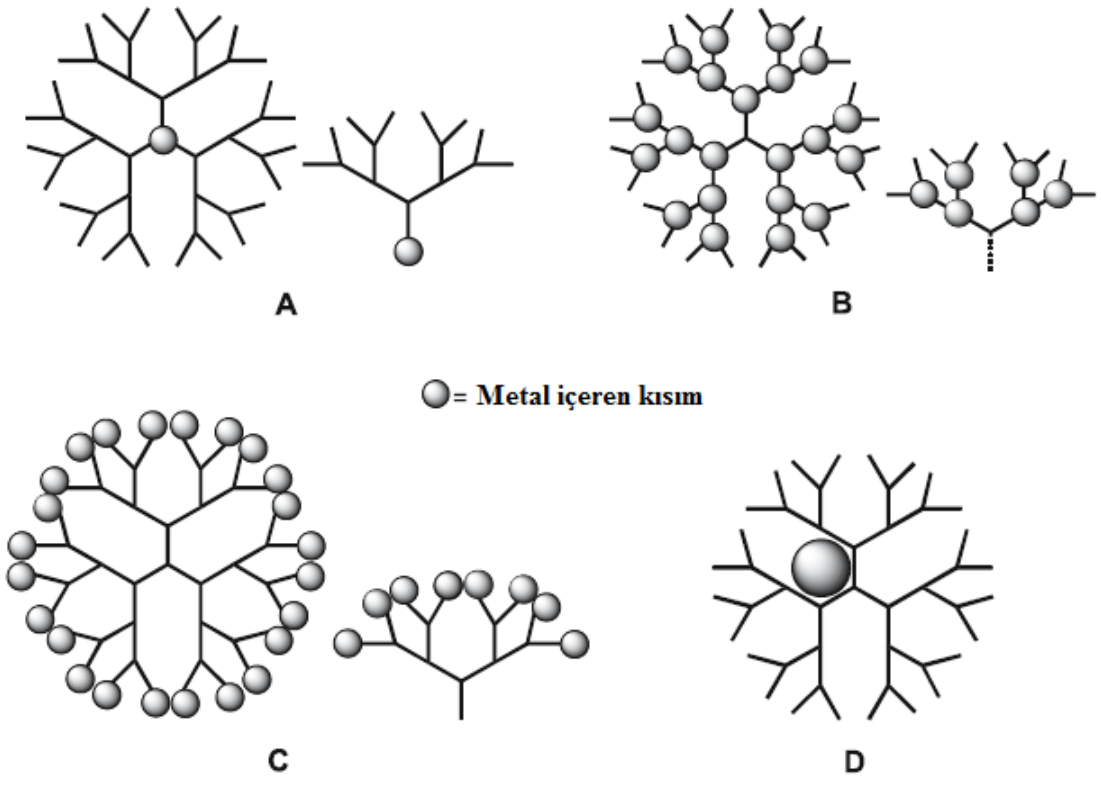
Dendrimer boşlukları ve iç fonksiyonel grupları; dış yüzey grupların kimyasal bileşimi ve yapısına, boşluk boyutuna, dendritik endoreseptörlere ve konuk molekülün yapısına bağlı olarak seçici bir şekilde konuk molekülleri içerir. Dendrimerler içinde konuk molekülleri kapsüllemeye yönelik itici güçler olarak elektrostatik etkileşimler, kompleksleşme reaksiyonları, sterik hapsedilme, zayıf kuvvetlerin çeşitli türleri (van der Waals, hidrojen bağları, hidrofobik kuvvetler vb.) ve bunların birleşimine dayandırılabilir. Dendrimer esaslı konuk (misafir)-konak (ev sahibi) kimyasının birçok örnekleri rapor edilmiştir [48], [49].

Metaller ve yarı iletkenlerin küçük yığınları; eşsiz mekanik, elektronik, optik, manyetik ve kimyasal özelliklerinden dolayı ilginçtir. Elektrokatalizör ve katalizör uygulamalarında kullanılan geçiş metali nano yığınlar özellikle ilgi çekicidir. Katalizörün bu alanda kullanılmasında iki ana zorluk vardır. Birincisi, yığın yüzeylerindeki aktif kısımların çoğunluğunun engellenmeksizin, aglomerasyon ortadan kaldırılarak nano yığınların kararlılığı için metotların gelişmesidir aksi takdirde katalitik etkinlik azalır. İkinci zorluk ise; yığın boyutu kontrolü, boyut dağılımı ve hatta partikül şeklini içerir. Dendrimerler aglomerasyonu önlemek için, nano gözenekli ve nanopartiküler kararlı nono reaktörler olarak davranabilir [49].

Düşük jenerasyonlu dendrimerler yüksek jenerasyonlu dendrimerler ile mukayese edildiğinde geometrik olarak oldukça asimetrik şekle ve dallanma sayısı daha az olduğu için daha açık yapıya sahiptirler. Çekirdekten itibaren dallanmaların artması ile birlikte dendrimer jenerasyonları büyümeye başlar. Böylece yapı giderek küresel ve kompakt bir hale dönüşür. Kapsülleme verimi jenerasyon sayısı arttıkça artar [50].

3.2 Metal İyonu İçeren Dendrimerler

Metal iyonu içeren dendrimerlerin üç genel kategorisi vardır. Birincisi, dendrimerlerin kimyasal yapısının ayrılmaz bir parçası olarak metal iyonlarının kullanılması ile dendrimerlerin oluşumudur. Bu kategoriye örnek olarak, dendrimerlerin bir organometalik çekirdek içermesi ve dendritik dallanmaları dendrimer haline getirmek için metal bağlarının kullanılması verilebilir. İkinci kategori, dendrimerlerin sahip olduğu dış yüzey gruplarının metal iyonları için iyi ligantlar oluşturduğu dendrimer gubunu içerir. Bu tür dendrimerlerin yüzey fonksiyonel grupları genellikle molekülün geri kalan kısmından ayrıdır ve dendrimer sentezlendikten sonra eklenir. Metal iyonu içeren dendrimerlerin üçüncü sınıfı ise; dendrimerlerin iç kısmında oluşan iç ligantları içerir. 2001 yılına kadar rapor edilen metal iyonu içeren dendrimerlerin büyük bir bölümü birinci ve ikinci kategoriye aittir. Bu tür dendrimerler genellikle organometalik dendrimerler olarak isimlendirilir [49].



Şekil 3.1 Metal iyonu içeren dendrimerlerin şematik gösterimi; (A) dendrimer çekirdeğinde veya dendronun odak noktasında, (B) dendrimer veya dendronun dallanma noktalarında, (C) dendrimer veya dendronun dış yüzey gruplarında, (D) dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartikül [51]

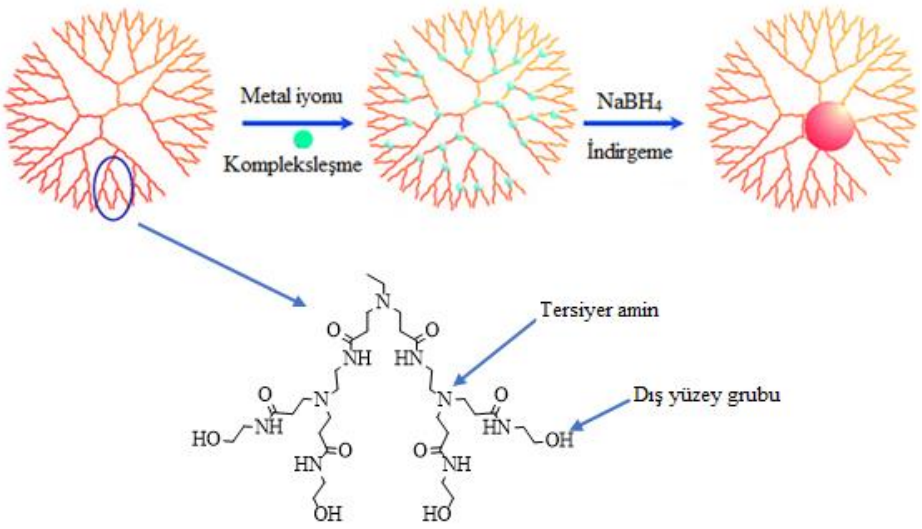
3.3 Dendrimerler ile Kapsüllenmiş Metal Nanopartiküller

Dendrimerler, üç boyutlu yapılarından dolayı sahip oldukları iç boşluklar sayesinde özellikle metal nanopartiküllere ev sahibi olmaya uygun moleküllerdir. Dendrimer dalları küçük moleküllerin erişimini kontrol etmekte kapsüllenmiş nanopartiküller için seçici kapılar olarak kullanılabilir. İlk kez Crooks [4] tarafından dendrimerler ile kapsüllenmiş bakır nanopartiküllerin rapor edilmesinden sonra, bu alanda mono ve bi metalik olmak üzere birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [52], [53].

3.3.1 Mono Metalik Sentez

Dendrimerler ile kapsüllenmiş mono metalik nanopartikül sentezi için ilk adım, geçiş metali iyonlarının (Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} ,Ru^{3+} gibi) PAMAM dendrimerlerin iç kısmındaki tersiyer amin grupları ile kuvvetli bir şekilde kompleksleşmesidir. Her bir dendrimer için kompleks metal iyonlarının sayısı hemen hemen monodisperstir. Böylelikle dendrimerler uygun metal iyonları ile yüklenerek 'nano kalıp' olarak kullanılabilir. İkinci adım ise; kimyasal bir indirgeme ajanı kullanılarak ($NaBH_4$ gibi) bu bileşimin yerinde indirgenmesiyle dendrimerler ile kapsüllenmiş mono metalik nanopartikül sentezi gerçekleştirilir.

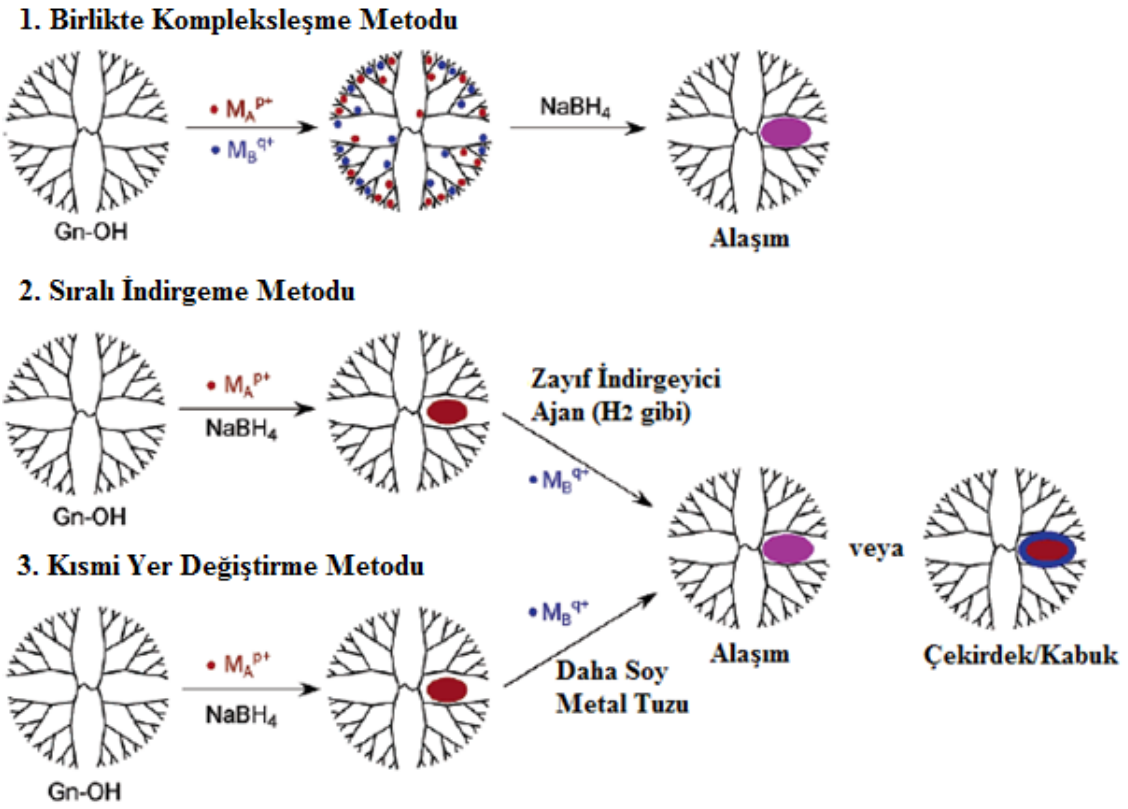
Dendrimer kalıbı yardımı ile aglomerasyon önlenerek metal yığınları kararlı hale getirilir. Ancak metal yüzeyleri tamamen pasif değildir ve böylece tek başına yığınlar Heck kimyası için homojen katalizör [8], alkenlerin hidrojenasyonu [54] gibi pek çok uygulamada kullanılabilir.



Şekil 3.2 Dendrimerler ile kapsüllenmiş mono metalik sentez yönteminin şematik gösterimi [55]

3.3.2 Bimetalik Sentez

Dendrimerler ile kapsüllenmiş bimetalik nanopartiküllerin hazırlanması için üç metot vardır. Bunlar; birlikte kompleksleşme (co-complexation), sıralı indirgeme (sequential reduction) ve kısmi yer değiştirme (partial displacement) metotlarıdır.



Şekil 3.3 Dendrimerler ile kapsüllenmiş bimetalik nanopartikül sentez metotları [56]

Birlikte Kompleksleşme: En kolay yöntem olarak ifade edilen birlikte kompleksleşme metodu, PAMAM dendrimerlerin iç kabuğundaki tersiyer amin gruplarının çeşitli metal iyonlarının aynı anda ilavesi ile kompleksleşmenin birlikte gerçekleştiği sentez yöntemidir. Kompleksleşmenin tamamlanmasının ardından metal iyonları kimyasal indirgeyici ajan tarafından indirgenerek dendrimerler ile kapsüllenmiş bimetalik nanopartikül haline getirilir. Literatür örnekleri olarak PdPt [57], PdAu [58], PdRh [9] bimetalik nanopartikülleri gösterilebilir [59].

Sıralı İndirgeme Metodu: Kullanılan ilk metalin kompleksleşme ve nanopartikül haline getirilmesinin ardından, ilave edilen metalin zayıf indirgeyici ajan (H_2 , askorbik asit gibi) kullanılarak nanopartikül oluşturulmasıdır. Bu yöntemin yararı, iyi karıştırılmış alaşım veya çekirdek/kabuk türü DEMN oluşumunu sağlamasıdır [59].

Kısmi Yer Değiştirme Metodu: Öncelikle mono metalik sentez gerçekleştirilir. Sonraki basamakta daha soy metal karışımlarının kullanılması ile mono metalik sentezlenen nanopartikül indirgeyici ajan görevi görür ve bir redoks tepkimesi gerçekleşir.

3.4 Katalizörler

Katalizörler, kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşüren, kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran ve tepkime sonrasında herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen çoğu zaman fiziksel yapısı değiştiği halde kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörler, homojen ve heterojen katalizör olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen katalizörler, reaktant molekülleri ile aynı fazda olan katalizörlerdir. Heterojen katalizörler ise, reaktant moleküllerinden farklı fazda olan katalizörlerdir. Heterojen katalizörler organik solventlerde çözünmezler ve reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleşir [60].

Heterojen katalizör döngüsünü şu şekilde sıralayabiliriz:

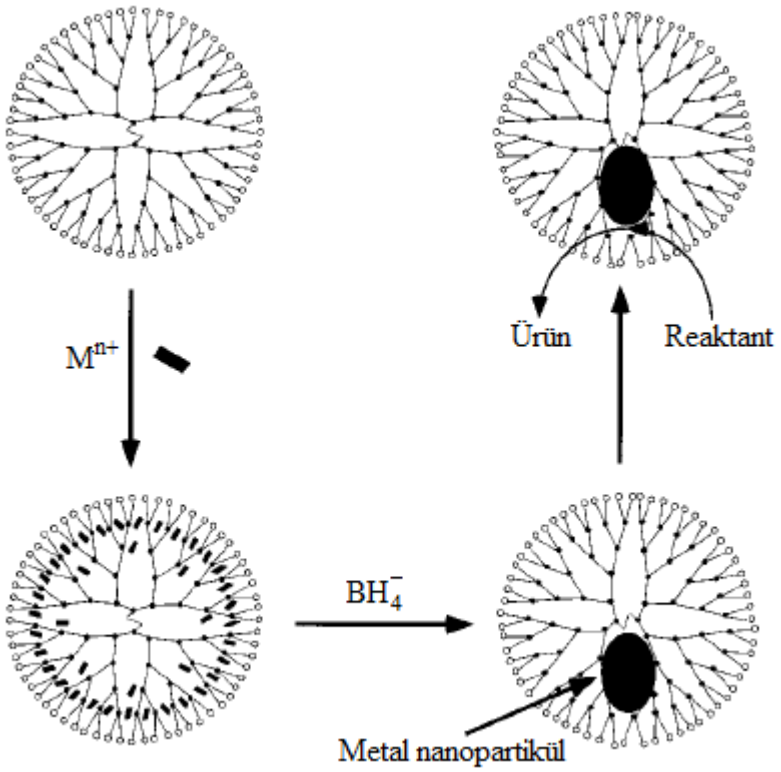
- Reaktantların yüzeyde adsorbsiyonu
- Yüzeyde adsorblanan reaktantların göçü
- Adsorblanan reaktantlar arasında reaksiyonun gerçekleşmesi
- Oluşan ürünün yüzeyden desorbsiyonu

3.5 Dendrimerler ile Kapsüllenmiş Metal Nanopartiküllerin Katalizör Olarak Kullanımı

Partikül halindeki katalizörlerin aktif kısmı yüzeydedir. Partikül boyutu azaldıkça, toplam metal atomlarının büyük bir bölümü partikül yüzeyinde bulunduğu için, bu tür katalizörlerin birim kütle başına etkinliği genellikle önemli ölçüde artar. Ancak, küçük partiküllerin yüksek yüzey enerjisi aglomerasyon için güçlü bir itici kuvvettir. Aglomerasyon, sınırlı yüzey stabilizatörleri ile partiküllerin yüzey enerjileri düşürülerek önlenebilir. Ancak stabilizatörlerin tam ve geri dönüşümsüz adsorbsiyonu veya partikül yüzeyindeki diğer moleküller, aktif kısımları bloke ederek katalitik aktivitenin azalmasına neden oldukları için istenmezler. Yüksek derecede etkili nanopartiküler katalizörlerin sentezi için, hem partikül boyutunun hem de yüzey koruyucu kimyanın en uygun duruma getirilmesi gerekir [49]. Dendrimerlerin, yüksek derecede etkili katalizörler olarak kullanılmasının başlıca nedenlerini şu şekilde özetleyebiliriz:

- Dendrimerlerin sahip oldukları eşsiz yapının monodispers olması
- Kapsüllenen nanopartiküllerin aglomerasyona uğramaksızın gösterdiği stabilite
- Dendrimer içerisinde kapsüllenen nanopartiküllere erişimde dallanmaların sterik etki ile seçici geçirgen kapılar oluşturması
- Dendrimerlerin yüzey fonksiyonel gruplarının değişebilme özelliğinden yararlanarak nanokompozite istenilen çözünürlüğün kazandırılabilmesi
- Kapsüllenen nanopartiküller sterik etki ile kısıtlanarak, yüzeylerinin önemli kısmının aktifleştirilmesi ve katalitik reaksiyonlar için uygun duruma getirilebilmeleri [61].

Daha önceki konularda belirtilen metotlar kullanılarak sentezlenen dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartiküller birçok reaksiyon için katalitik şablon olarak kullanılabilir. Şekil 3.4'te dendrimerden başlayarak nanopartikül sentezi ve sentezlenen katalitik şablonun reaksiyon ortamında kullanımı ile ilgili genel şematik gösterimi verilmiştir.

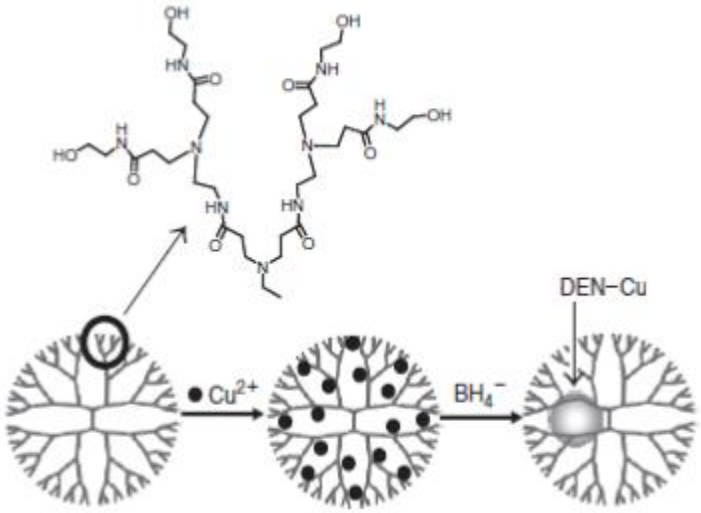


Şekil 3.4 DEMN sentezinin katalizör olarak kullanımının şematik gösterimi [5]

3.6 PAMAM(OH) ile Kapsüllenmiş Cu Nanopartikül Sentezi

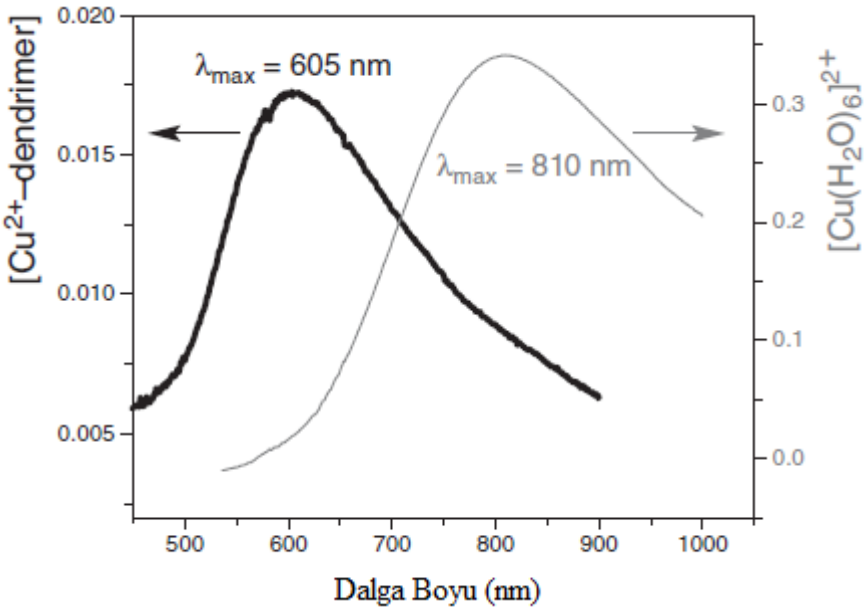
Amin sonlu PAMAM dendrimerlerde metal iyonları dendrimerlerin dış yüzey gruplarındaki primer amin grupları ile kompleks oluşturur. Bunu engellemek için ortamın pH'ı değiştirilir. Kompleksleşme reaksiyonlarının sadece dendrimerlerin içerisindeki tersiyer amin grupları ile gerçekleştirilmesi için genel olarak PAMAM(OH) şablonları kullanılır. Böylelikle metal iyonlarının dış yüzey grupları ile kompleks oluşturması engellenir.

Etilendiamin çekirdekli PAMAM(OH) dendrimerin, Cu^{2+} kaynağı olarak $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisinin kullanılması ile dendrimerin içerisindeki tersiyer amin grupları ile Cu^{2+} iyonlarının kompleks oluşturduğu ve oluşan Den-Cu^{2+} kompleksinin indirgeyici ajan olarak $NaBH_4$'ün kullanılması ile Cu^{2+} iyonlarının Cu^0 haline dönüştürülmesi ve bunun sonucunda dendrimer ile kapsüllenmiş Cu nanopartikül şablonunun sentezi ilk olarak Crooks tarafından gerçekleştirilmiştir.

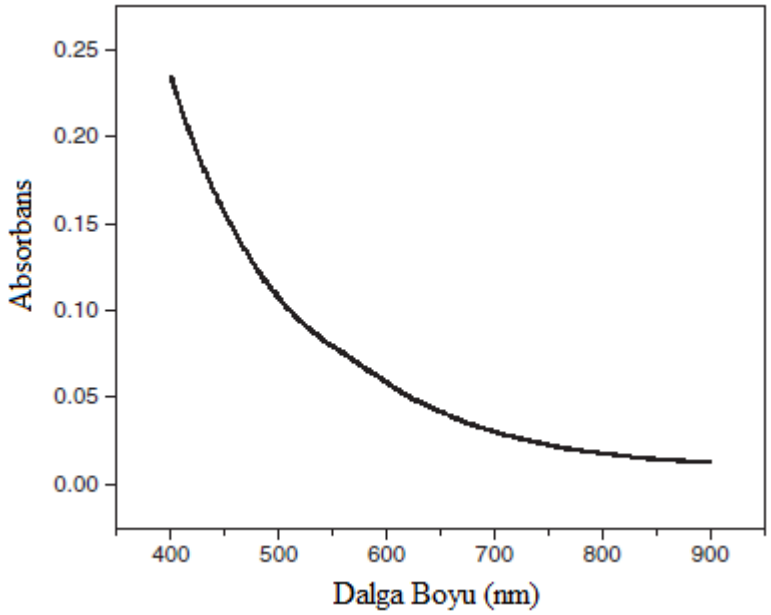


Şekil 3.5 DEN-Cu sentezinin şematik gösterimi [12]

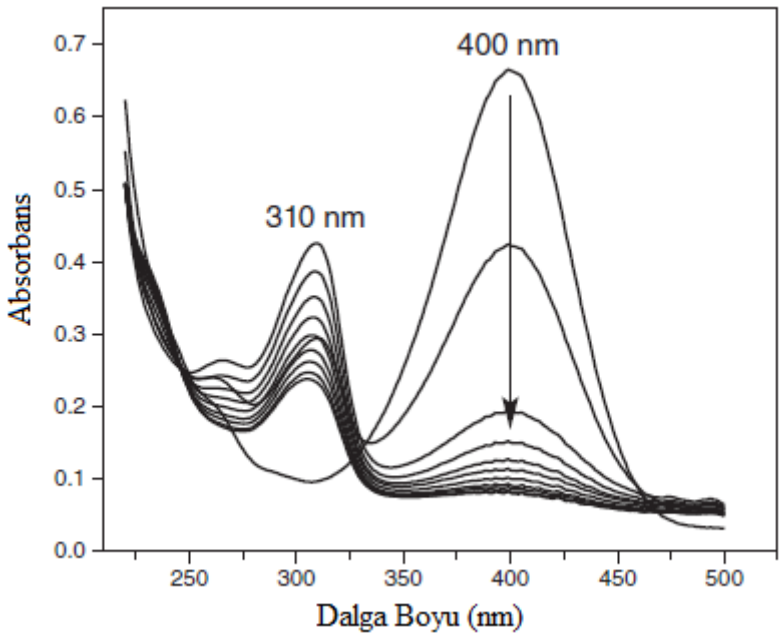
Crooks yapmış olduğu çalışmada kompleks oluşumunu UV-Visible cihazı ile takip etmiştir. Cu^{2+} iyonlarının su molekülleri ile 810 nm'de, dendrimerin içersindeki tersiyer amin grupları ile 605 nm'de kompleks oluşturduğunu belirtmiştir. Yine bu çalışmada Cu^{2+} iyonlarının maksimum dört amin grubu ile koordinasyon oluşturabileceği belirtilmiştir. İndirgeme sonucunda 605 nm'deki absorbans bandının kaybolduğu ve böylece Cu nanopartiküllerin oluşumu ispatlanmıştır. Şekil 3.6'da dendrimerin Cu^{2+} iyonları ile kompleks oluşumu, Şekil 3.7'de ise indirgeme sonrasına ait UV spektrumları verilmiştir [12].



Şekil 3.6 Cu^{2+} iyonlarının dendrimer ve su molekülleri ile oluşturduğu kompleksleşmelere ait UV spektrumları [12]



Şekil 3.7 Den-Cu nanopartikülüne ait UV spektrumu [12]



Şekil 3.8 4-NP'ün DEN-Cu nanopartikül tarafından indirgenme spektrumu [12]

DEN-Cu nanopartikül sentezinin tamamlanmasının ardından Crooks aynı çalışmada 4-NP molekülünün dendrimer katalizörü kullanılarak 4-AP'e dönüşümünü gerçekleştirmiştir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler, firma adı ve katalog numaraları

Madde Adı	Firma Adı	Katalog Numarası
Amino etanol	Aldrich	141-43-5
Bakır(II) sülfat pentahidrat	Aldrich	7758-99-8
1,3-Bis(aminometil)benzen	Aldrich	1477-55-0
n-Bütanol	Aldrich	71-36-3
Etilendiamin	Aldrich	107-15-3
Metanol	Aldrich	67-56-1
Metil akrilat	Aldrich	96-33-3
4-Nitrofenol	Aldrich	100-02-7
Sodyum bor hidrür	Aldrich	16940-66-2

4.2 Kullanılan Cihazlar

Infrared spektrumları (FT-IR) 'Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (ATR) spektrofotometresinde ölçüldü.

UV ölçümleri 'T70 UV/VIS Spectrometer' cihazı ile ölçüldü.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR) 'Bruker Ultra Shield Plus 500 MHz' cihazı ile ölçüldü.

Dendrimerlerin mikrodalga yöntemi ile sentezinde 'CEM labmade Discover' markalı cihaz kullanıldı.

4.3 LPR Yöntemiyle Saflaştırma

Amicon 8000 diyaliz hücresine, jenerasyonların molekül ağırlıkları göz önüne alınarak 500 Da ve 1000 Da'luk Millipore ultrafiltrasyon membran diski yerleştirildi. G_2, G_3, G_4 ve $G_{4(OH)}$ jenerasyonları LPR sistemi ile saflaştırıldı. Bunun için; G_2, G_3, G_4 ve $G_{4(OH)}$ sentez ürünlerinin sulu çözeltileri diyaliz hücresine aktarıldı ve hücredeki çözelti 200 ml'ye seyreltildikten sonra sürekli olarak saf suya karşı diyaliz işlemi gerçekleştirildi.

4.4. Deneysel Yöntemlerin Genel Prosedürü

4.4.1 Yarım Jenerasyonlu (0.5-3.5) PAMAM Türü Dendrimerlerin Sentezi

Metanol içerisinde çözülmüş 1,3-bis(aminometil)benzen çekirdeği çözeltisine, metanol içerisinde çözülmüş stokiyometrik oranda metil akrilat fazlası ilave edildi ve oda koşullarında 24 saat karıştırıldı. Metanol ve reaktif fazlası döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Aynı işlemler 1,3-bis(aminometil)benzen çekirdeği yerine tam jenerasyonlu reaktifler kullanılarak tekrarlandı ve yarım jenerasyonlu ürünler elde edildi.

Çizelge 4.2 Yarım jenerasyonlu PAMAM türü dendrimerlerin hazırlanışı

Jenerasyon	R-Amin g (mmol)	MA g (mmol)	MeOH (ml)	Süre (h)	Verim (%)
0.5	1.30 (9.55)	4.31 (50.06)	40	24	97
1.5	3.06 (5.16)	4.45 (51.69)	40	24	90
2.5	3.90 (2.59)	4.46 (51.81)	40	24	92
3.5	2.78 (0.84)	2.87 (33.34)	40	24	95

4.4.2 Tam Jenerasyonlu (1-4) PAMAM Türü Dendrimerlerin Sentezi

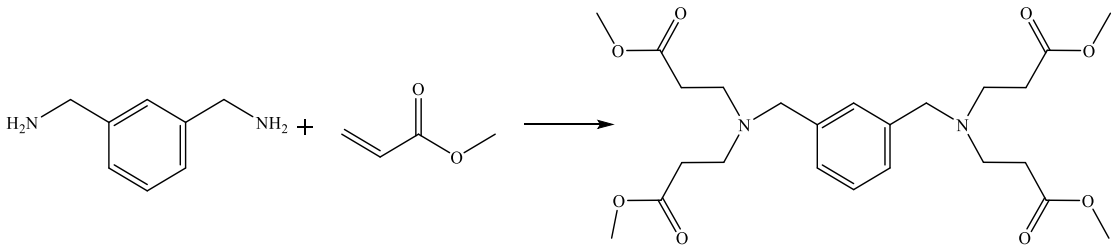
Yarım jenerasyon ester sonlu dendrimerlerden, tam jenerasyon amin sonlu dendrimer sentez ürünlerini elde etmek için amitleşme aşamasında mikrodalga sentez yöntemi kullanıldı. Uygun oranda ester sonlu yarım jenerasyon dendrimer, 200-250 W arasında stokiyometrik oranda etilendiamin fazlası ile çözücü olarak az miktarda metanol kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresi, kullanılan madde miktarına ve jenerasyon büyüklüğüne bağlı olarak 75-165 dakika arasında gerçekleştirildi. Sentezlenen ürünlerin saflaştırma aşamasında LPR (sıvı faz alıkonma) metodu kullanıldı.

Çizelge 4.3 Tam jenerasyonlu PAMAM türü dendrimerlerin hazırlanışı

Jenerasyon	R-Ester g (mmol)	EDA g (mmol)	MeOH (ml)	MW (W)	Süre (dk)	Verim %
1	3.04 (6.33)	15.17 (252)	2	250	75	96
2	4.98 (3.89)	18.68 (310)	1.5	200	120	95
3	5.05 (1.75)	16.84 (280)	1.5	200	165	93
4	2.39 (0.39)	7.63 (126)	1	200	120	96
4(OH)	1.93 (0.32)	6.20 (101)	1	250	90	97

4.5 PAMAM Türü Dendrimerlerin Sentezi

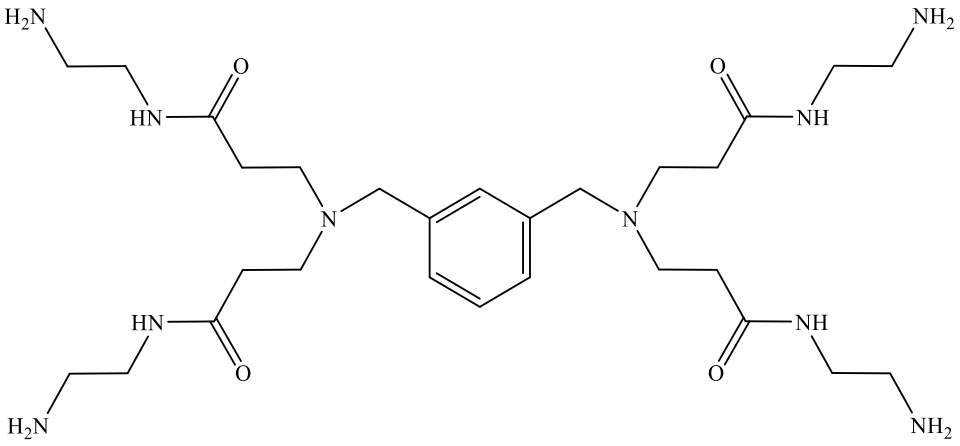
4.5.1 $G_{O.5}$ PAMAM Sentezi



Şekil 4. 1 $G_{O.5}$ PAMAM sentez şeması

1,3-bis(aminometil)benzen çekirdeği (1.30 g, 9.55 mmol) metanol (20 ml) içerisinde çözüldü. Karışmakta olan çözeltiye metanol (20 ml) içerisinde çözülmüş metil akrilat (4.31 g, 50.06 mmol) çözeltisi ilave edildi. Oda koşullarında 24 saat karıştırıldı. Metanol ve reaksiyona girmeyen metil akrilat fazlası döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Verim: %97 . ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 1728 (C=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.49 (8H, t, $CH_2CH_2COOCH_3$), 2.78 (8H, t, $CH_2CH_2COOCH_3$), 3.60 (4H, s, $PhCH_2NR_2$) 3.65 (12H, s, $COOCH_3$), (7.18-7.28, Ar-H). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 174.71 ($COOCH_3$), 140.28 (C_i), 130.78 (C_g), 129.19 (C_e), 128.92 (C_f), 52.12 ($COOCH_3$), 59.28 ($PhCH_2NR_2$), 50.35 ($CH_2CH_2COOCH_3$), 33.44 ($CH_2CH_2COOCH_3$).

4.5.2 G_1 PAMAM Sentezi

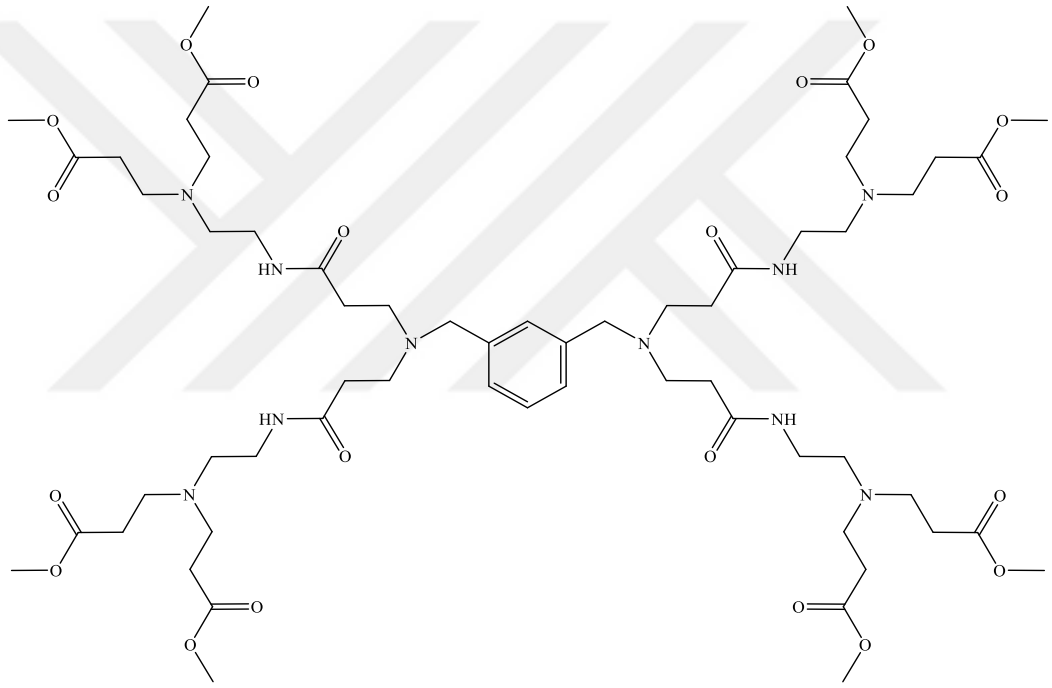


Şekil 4. 2 G_1 PAMAM yapısı

Metanol (2 ml) içerisindeki $G_{0.5}$ (3.04 g, 6.33 mmol) çözeltisine etilendiamin (15.17 g, 252.41 mmol) ilave edildi. Reaksiyon mikrodalga reaktöründe 250 W, 117 °C, 75 dakika koşullarında gerçekleştirildi. Reaksiyona girmeyen etilendiaminin fazlası n-bütanol

çözeltisi ile azeotropik karışım oluşturularak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Verim: % 96 ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3282 (NH), 1637 (HNC=O), 1553 (HNC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.42 (8H, t, NCH_2CH_2CONH), 2.72 (8H, t, NCH_2CH_2CONH), 2.79 (8H, t, $CONHCH_2CH_2NH_2$) 3.25 (8H, t, $CONHCH_2CH_2NH_2$), 3.62 (4H, s, $PhCH_2NR_2$), (7.22-7.32, Ar-H). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 175.22 (NCH_2CH_2CONH), 140.28 (C_i), 130.91 (C_g), 129.44 (C_e), 129.05 (C_f), 59.20 ($PhCH_2NR_2$), 50.97 (NCH_2CH_2CONH), 34.80 (NCH_2CH_2CONH), 43.14 ($CONHCH_2CH_2NH_2$), 42.12 ($CONHCH_2CH_2NH_2$).

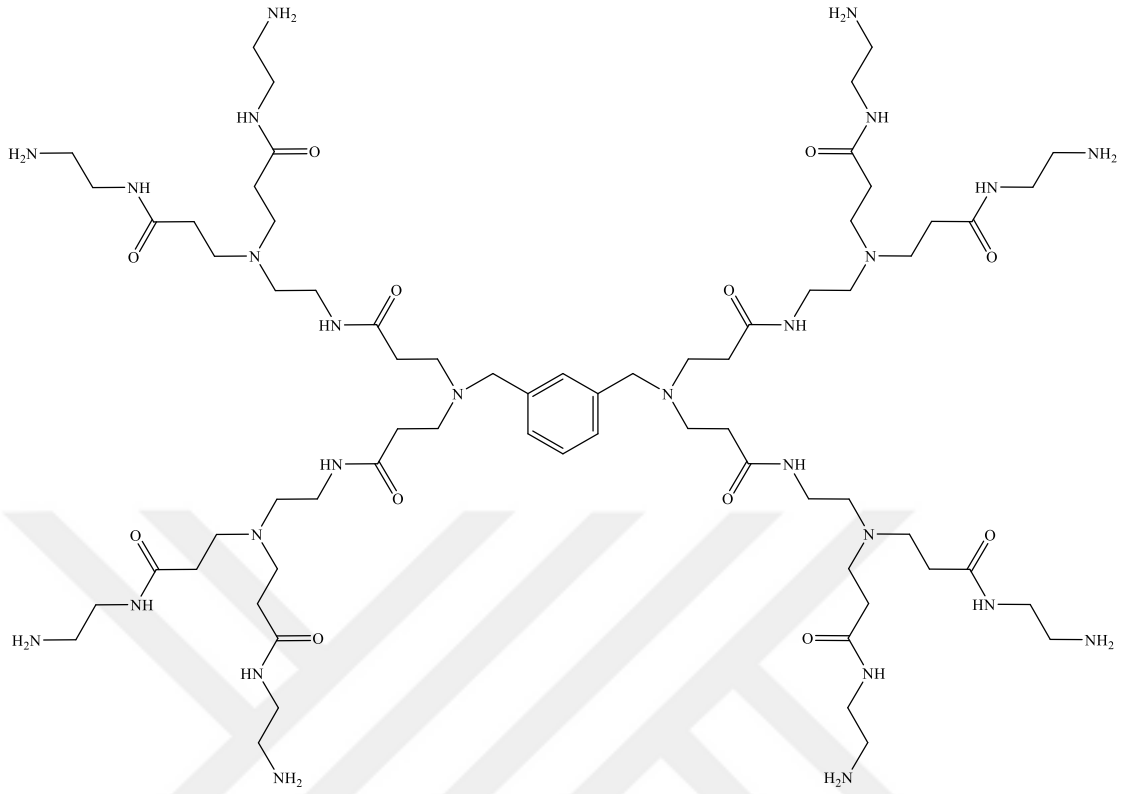
4.5.3 $G_{1.5}$ PAMAM Sentezi



Şekil 4. 3 $G_{1.5}$ PAMAM yapısı

G_1 (3.06 g, 5.16 mmol) metanol (20 ml) içerisinde çözüldü. Karışmakta olan çözeltiye metanol (20 ml) içerisinde çözülmüş metil akrilat (4.45g, 51.69 mmol) çözeltisi ilave edildi. Oda koşullarında 24 saat karıştırıldı. Metanol ve reaksiyona girmeyen metil akrilat fazlası döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Verim: %90. ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3305 (NH), 1730 (C=O), 1652 (NHC=O), 1533 (NHC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.46 (16H, t, $CH_2CH_2COOCH_3$), 2.56 (16H, t, $CH_2CH_2COOCH_3$), 2.78 (8H, $CONHCH_2CH_2NR_2$), 3.27 (8H, $CONHCH_2CH_2NR_2$), 3.67 (24H, s, $COOCH_3$). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 174.73 ($COOCH_3$), 52.23 ($COOCH_3$), 50.54 ($CH_2CH_2COOCH_3$), 33.61 ($CH_2CH_2COOCH_3$).

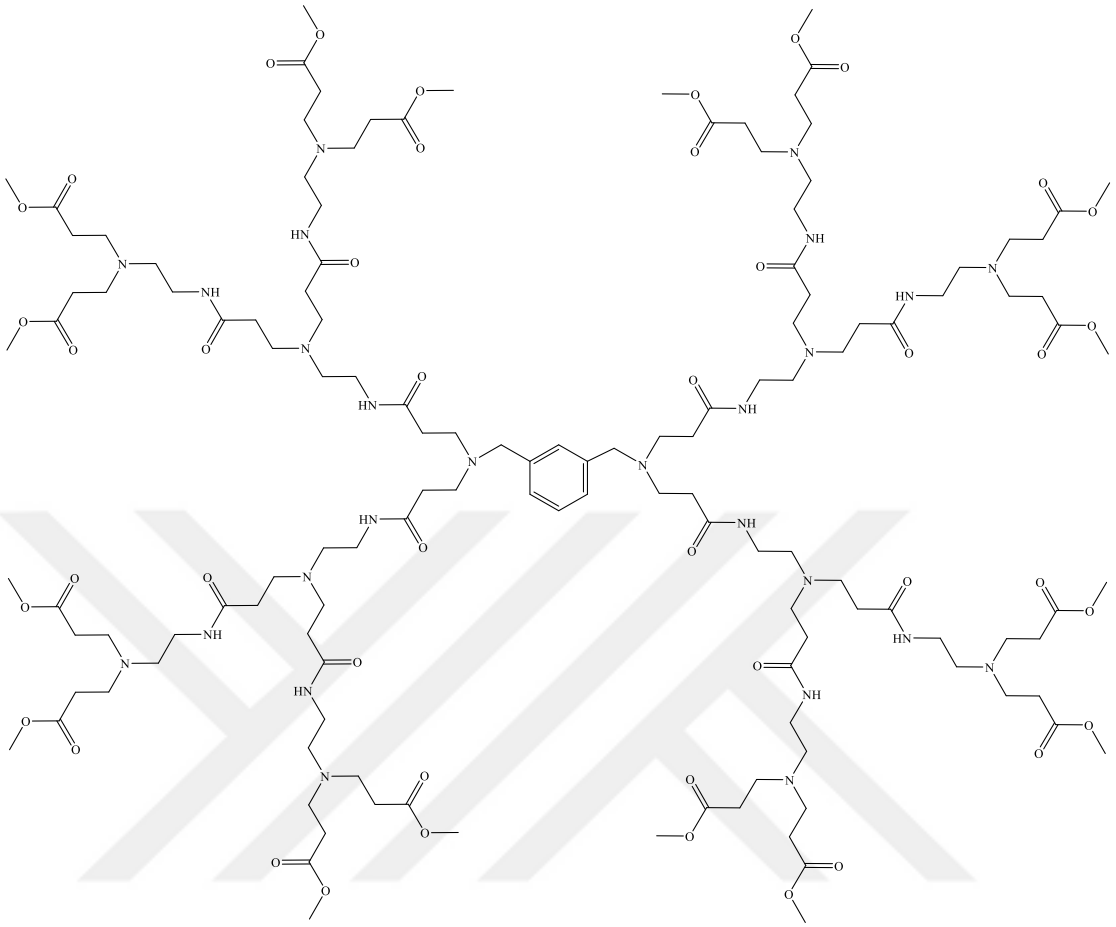
4.5.4 G_2 PAMAM Sentezi



Şekil 4. 4 G_2 PAMAM yapısı

Metanol (1.5 ml) içerisindeki $G_{1.5}$ (4.98 g, 3.89 mmol) çözeltisine etilendiamin (18.68 g, 310.82 mmol) ilave edildi. Reaksiyon mikrodalga reaktöründe 200 W, 112 °C, 120 dakika koşullarında gerçekleştirildi. Reaksiyona girmeyen etilendiaminin fazlası n-bütanol çözeltisi ile azeotropik karışım oluşturularak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürünün saflaştırılması için LPR yöntemi uygulandı. Verim: % 95. ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3282 (NH), 1636 (NHC=O), 1550 (NHC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.43 (16H, t, $NCH_2C\mathit{H}_2CONH$), 2.74 (16H, t, $NC\mathit{H}_2CH_2CONH$), 2.88 (16H, t, $CONHCH_2C\mathit{H}_2NH_2$) 3.27 (16H, t, $CONHC\mathit{H}_2CH_2NH_2$). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 174.85 ($NCH_2CH_2\mathit{C}ONH$), 49.91 ($N\mathit{C}H_2CH_2CONH$), 36.69 ($NCH_2\mathit{C}H_2CONH$), 43.03 ($CONH\mathit{C}H_2CH_2NH_2$), 42.08 ($CONHCH_2\mathit{C}H_2NH_2$).

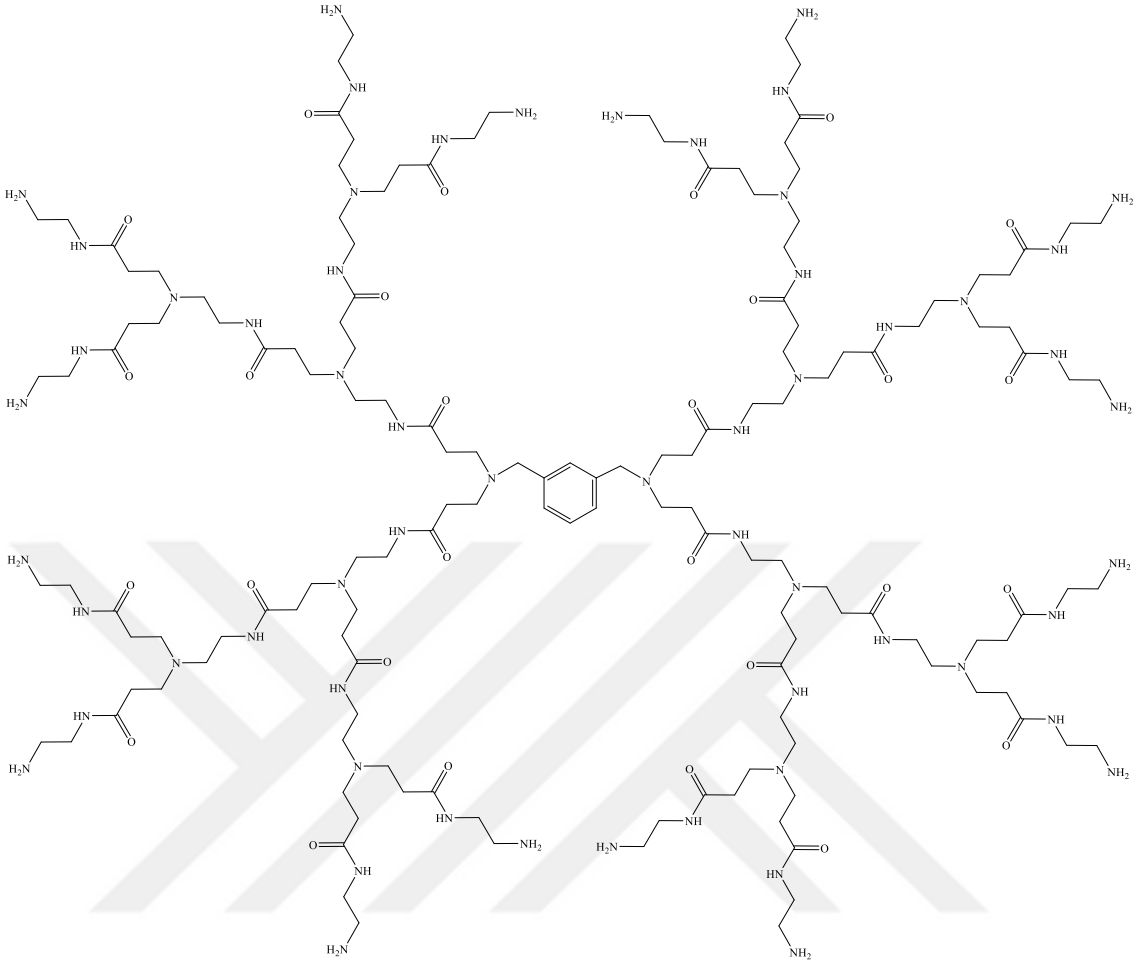
4.5.5 $G_{2.5}$ PAMAM Sentezi



Şekil 4. 5 $G_{2.5}$ PAMAM yapısı

G_2 (3.90 g, 2.59 mmol) metanol (20 ml) içerisinde çözüldü. Karışmakta olan çözeltiye metanol (20 ml) içerisinde çözülmüş metil akrilat (4.46 g, 51.81 mmol) çözeltisi ilave edildi. Oda koşullarında 24 saat karıştırıldı. Metanol ve reaksiyona girmeyen metil akrilat fazlası döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Verim: %92. ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3299 (NH), 1729 (C=O), 1648 (NHC=O), 1535 (NHC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.49 (32H, t, $CH_2CH_2COOCH_3$), 2.57 (32H, m, $CH_2CH_2COOCH_3$), 2.79 (16H, m, $CONHCH_2CH_2NR_2$), 3.28 (16H, m, $CONHCH_2CH_2NR_2$), 3.69 (48 H, s, $COOCH_3$). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 174.77 ($COOCH_3$), 174.70 (NCH_2CH_2CONH), 51.51 ($COOCH_3$), 49.60 ($CH_2CH_2COOCH_3$), 33.63 ($CH_2CH_2COOCH_3$).

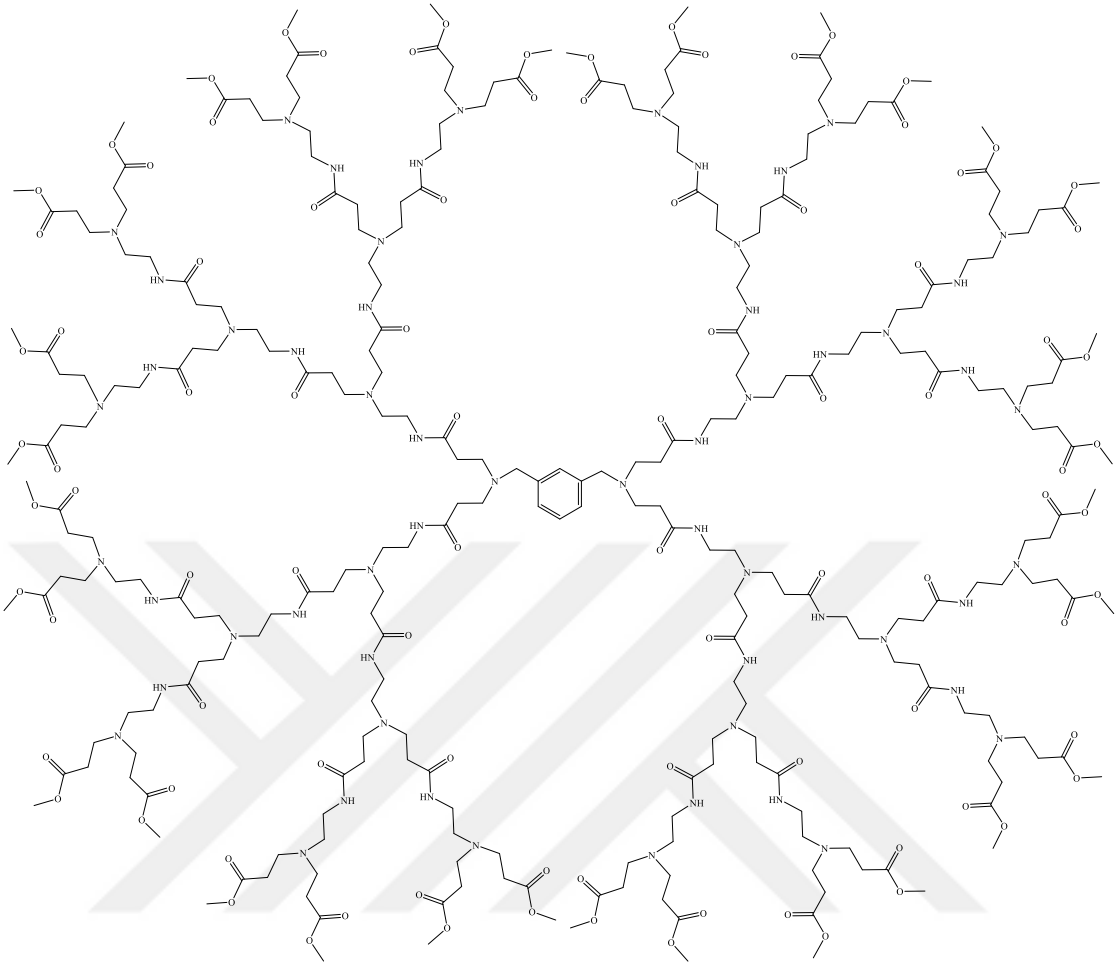
4.5.6 G_3 PAMAM Sentezi



Şekil 4. 6 G_3 PAMAM yapısı

Metanol (1.5 ml) içerisindeki $G_{2.5}$ (5.05 g, 1.75 mmol) çözeltisine etilendiamin (16.84 g, 280.20 mmol) ilave edildi. Reaksiyon mikrodalga reaktöründe 200 W, 112 °C, 165 dakika koşullarında gerçekleştirildi. Reaksiyona girmeyen etilendiaminin fazlası n-bütanol çözeltisi ile azeotropik karışım oluşturularak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürünün saflaştırılması için LPR yöntemi uygulandı. Verim: % 93. ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3281 (NH), 1635 (NHC=O), 1549 (NHC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.43 (32H, m, $NCH_2C\mathit{H}_2CONH$), 2.78 (32H, t, $NC\mathit{H}_2CH_2CONH$), 2.89 (32H, m, $CONHCH_2C\mathit{H}_2NH_2$) 3.29 (32H, m, $CONHC\mathit{H}_2CH_2NH_2$). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 174.89 ($NCH_2CH_2\mathit{C}ONH$), 49.92 ($N\mathit{C}H_2CH_2CONH$), 36.60 ($NCH_2\mathit{C}H_2CONH$), 42.55 ($CONH\mathit{C}H_2CH_2NH_2$), 41.91 ($CONHCH_2\mathit{C}H_2NH_2$).

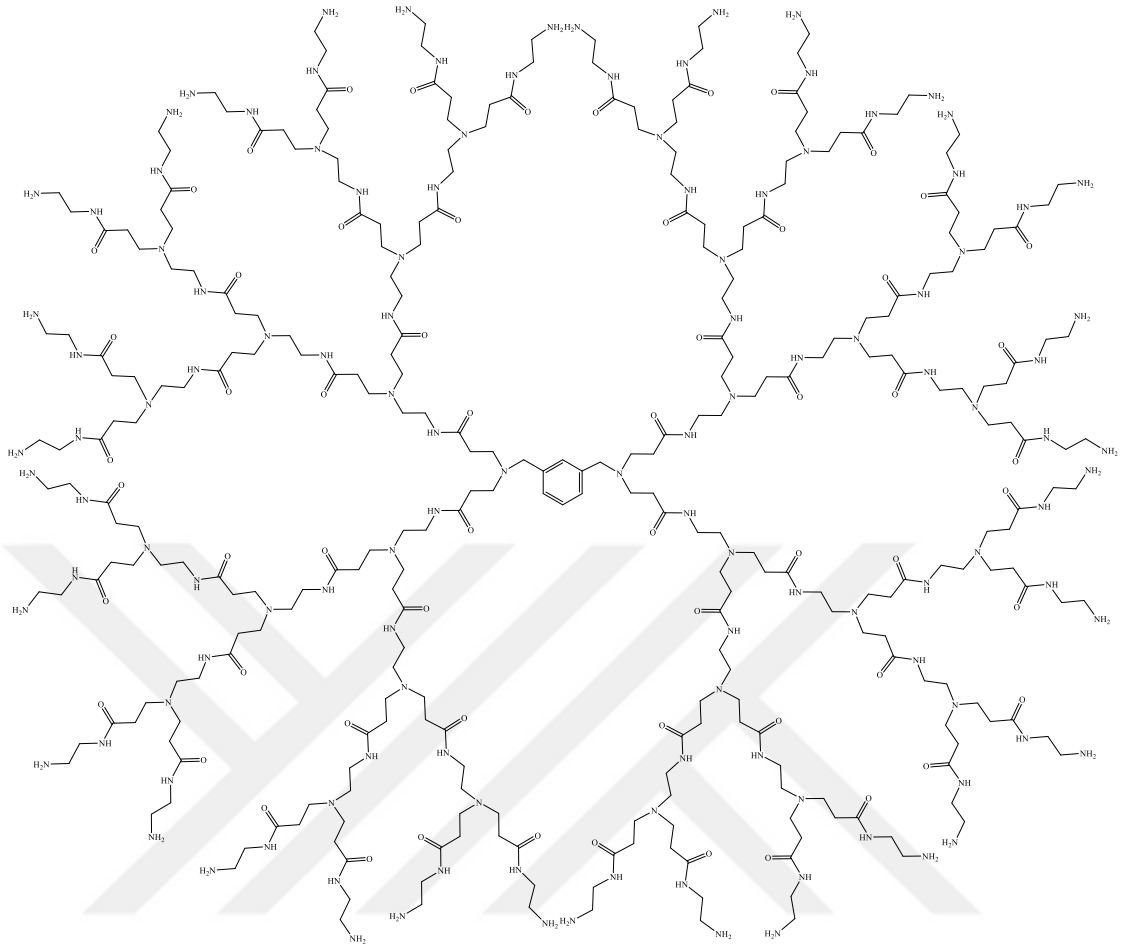
4.5.7 $G_{3.5}$ PAMAM Sentezi



Şekil 4. 7 $G_{3.5}$ PAMAM yapısı

G_3 (2.78 g, 0.84 mmol) metanol (20 ml) içerisinde çözüldü. Karışmakta olan çözeltiye metanol (20 ml) içerisinde çözülmüş metil akrilat (2.87 g, 33.34 mmol) çözeltisi ilave edildi. Oda koşullarında 24 saat karıştırıldı. Metanol ve reaksiyona girmeyen metil akrilat fazlası döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Verim: %95. ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3276 (NH), 1731 (C=O), 1643 (NHC=O), 1540 (NHC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.49 (64H, m, $CH_2CH_2COOCH_3$), 2.57 (64H, m, $CH_2CH_2COOCH_3$), 2.83 (32H, m, $CONHCH_2CH_2NR_2$), 3.28 (32H, m, $CONHCH_2CH_2NR_2$), 3.69 (96 H, s, $COOCH_3$). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 174.72 ($COOCH_3$),174.48 (NCH_2CH_2CONH), 52.23 ($COOCH_3$), 49.23 ($CH_2CH_2COOCH_3$), 33.62 ($CH_2CH_2COOCH_3$).

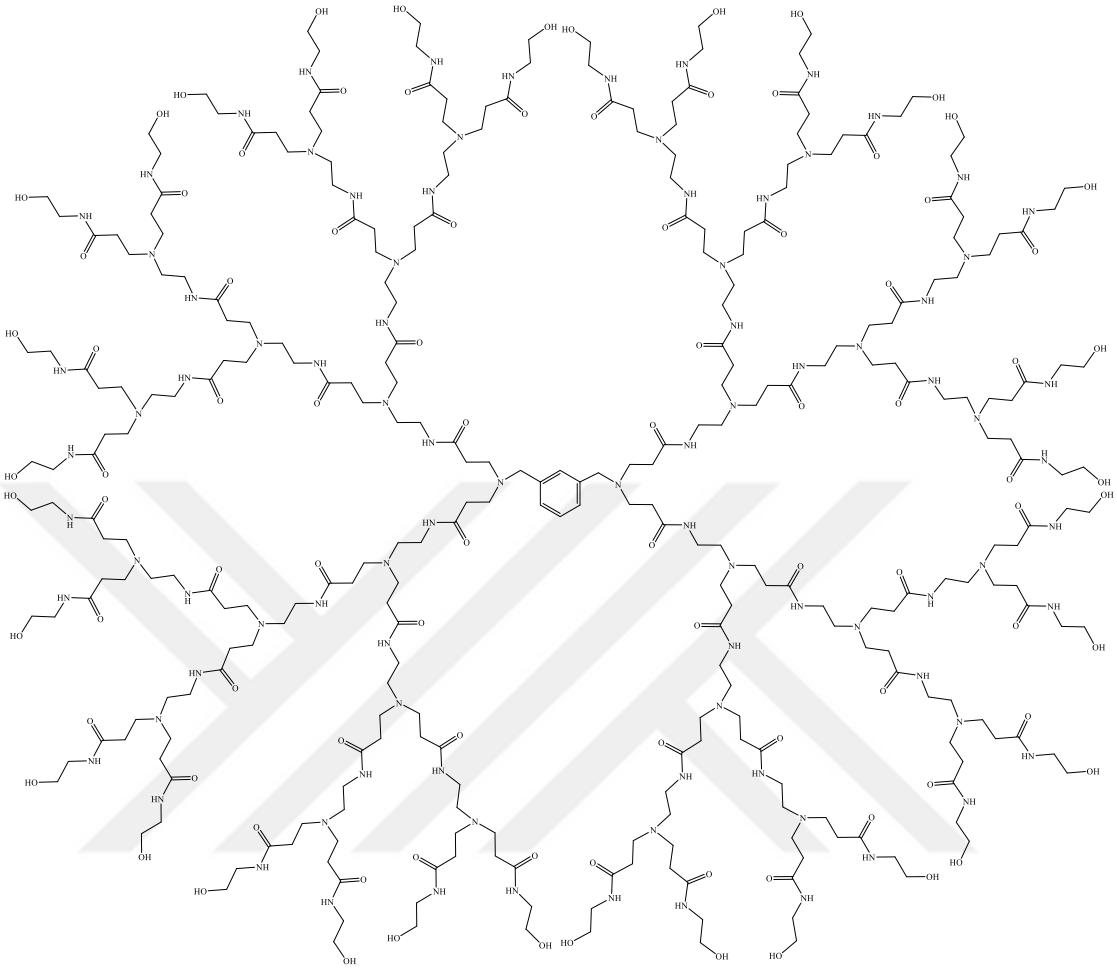
4.5.8 G_4 PAMAM Sentezi



Şekil 4. 8 G_4 PAMAM yapısı

Metanol (1 ml) içerisindeki $G_{3.5}$ (2.39 g, 0.39 mmol) çözeltisine etilendiamin (7.63 g, 126.96 mmol) ilave edildi. Reaksiyon mikrodalga reaktöründe 200 W, 114 °C, 120 dakika koşullarında gerçekleştirildi. Reaksiyona girmeyen etilendiaminin fazlası n-bütanol çözeltisi ile azeotropik karışım oluşturularak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürünün saflaştırılması için LPR yöntemi uygulandı. Verim: % 96. ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3283 (NH), 1639 (NHC=O), 1548 (NHC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.40 (64H, m, NCH_2CH_2CONH), 2.77 (64H, m, NCH_2CH_2CONH), 2.88 (64H, m, $CONHCH_2CH_2NH_2$) 3.29 (64H, m, $CONHCH_2CH_2NH_2$). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 175.34 (NCH_2CH_2CONH), 49.94 (NCH_2CH_2CONH), 36.61 (NCH_2CH_2CONH), 42.82 ($CONHCH_2CH_2NH_2$), 41.96 ($CONHCH_2CH_2NH_2$).

4.5.9 $G_{4(OH)}$ PAMAM Sentezi



Şekil 4. 9 $G_{4(OH)}$ PAMAM yapısı

Metanol (1 ml) içerisindeki $G_{3.5}$ (1.93 g, 0.32 mmol) çözeltisine amino etanol (6.20 g, 101.51 mmol) ilave edildi. Reaksiyon mikrodalga reaktöründe 250 W, 114 °C, 90 dakika koşullarında gerçekleştirildi. Reaksiyona girmeyen amino etanol fazlası yağ banyosunda döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ürünün saflaştırılması için LPR yöntemi uygulandı. Verim: % 97. ATR-IR ν_{max}/cm^{-1} : 3280 (OH), 1631 (NHC=O), 1550 (NHC=O). ^{1}H-NMR δH (500 MHz; MeOD) 2.40 (64H, m, $NCH_2C\mathit{H}_2CONH$), 2.61 (64H, t, $NC\mathit{H}_2CH_2CONH$), 3.63 (64H, m, $CONHCH_2C\mathit{H}_2OH$) 3.33 (64H, m, $CONHC\mathit{H}_2CH_2OH$). ^{13}C-NMR δC (500 MHz; MeOD) 175.26 ($NCH_2CH_2\mathit{C}ONH$), 49.92 ($N\mathit{C}H_2CH_2CONH$), 34.75 ($NCH_2\mathit{C}H_2CONH$), 43.05 ($CONH\mathit{C}H_2CH_2NH_2$), 61.65 ($CONHCH_2\mathit{C}H_2OH$).,

4.6 Dendrimer ile Kapsüllenmiş Metal Nanopartikül Sentezi ve Uygulaması

4.6.1 Den-Cu Nanopartikül Sentezi

$3.3x10^{-3}$ M $G_{4(OH)}$ çözeltisinden 330 µl 5 ml'lik balonjojeye alındı ve su ile tamamlandı. Hazırlanan 0.11 M $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisinden 71.6 µl belirli zaman aralıklarında parçalar halinde ilave edildi. Kompleksleşmenin tamamlanması için oda koşullarında 1 saat karıştırıldı ve UV ölçümü alındı.

Hazırlanan Den-Cu(II) kompleks çözeltisindeki Cu^{2+} iyonlarını Cu^0 'a indirgemek için 0.28 M $NaBH_4$ çözeltisinden 286 µl kullanıldı. İndirgemenin tamamlanması için 1 saat oda koşullarında karıştırıldı ve UV ölçümü alındı.

4.6.2 DEN-Cu Nanopartikülü Kullanılarak 4-Nitrofenol Molekülünün İndirgenmesi

2.5 ml H_2O, 0.7 mM'lık 300 µl 4-NP, 0.2 mM'lık 100 µl dendrimer-Cu nanopartikül çözeltisi UV küvetine konuldu. Üzerine 0.03 M'lık $NaBH_4$ çözeltisinden 0.5 ml ilave edildi. İlave ile birlikte UV ölçümleri art arda çekildi.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Giriş

Tez çalışması üç ana bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın ilk bölümü 1,3-bis(aminometil) benzen çekirdeği kullanılarak yeni nesil 4. jenerasyon PAMAM türü dendrimer (amin ve hidroksil sonlu) sentezlerini içermektedir. Sentezlenen ürünler ATR-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopileri kullanılarak karakterize edildi. İkinci bölümde, sentezlenen $G_{4(OH)}$ PAMAM dendrimerin Cu^{2+} iyonları ile kompleksleşme ve indirgeme reaksiyonları sonrası katalitik şablon haline getirilmesini ve bu aşamaların UV-Vis cihazı ile takip edilmesini içermektedir. Son bölümde ise, $G_{4(OH)}$ PAMAM dendrimeri ile kapsüllenmiş Cu nanopartikül katalizörü kullanılarak 4-NP molekülünün indirgeme işlemi gerçekleştirildi ve UV-Vis cihazı ile takip edildi.

5.2 Sentez ve Karakterizasyon

1,3-bis(aminometil) benzen çekirdeğinden yola çıkılarak yeni nesil PAMAM türü dendrimerlerin sentezi iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada çekirdekteki nükleofilik amin gruplarının metil akrilat ile Micheal katılması sonucu yarım jenerasyonlu $G_{0.5}$ ürünü oda koşullarında 24 saatin sonunda elde edildi. Elde edilen ester sonlu ürünün saflaştırılmasının ardından etilendiamin ile amitleşme basamağı mikrodalga reaktöründe uygun koşullarda gerçekleştirildi ve tam jenerasyonlu amin sonlu G_1 ürünü elde edildi. G_1 ürününün tekrar metil akrilat ile reaksiyonu sonucu $G_{1.5}$, bu üründe tekrar etilendiamin ile amitleşme reaksiyonu sonrasında G_2 ürünü elde edildi ve LPR yöntemi ile saflaştırıldı. Saflaştırma aşamasından sonra gerekli monomerlerin eklenmesiyle yüksek jenerasyonlu dendrimerler elde edildi. Reaksiyona girmeyen monomerler gerekli saflaştırma işleminden sonra reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Ester sonlu ($G_{3.5}$)

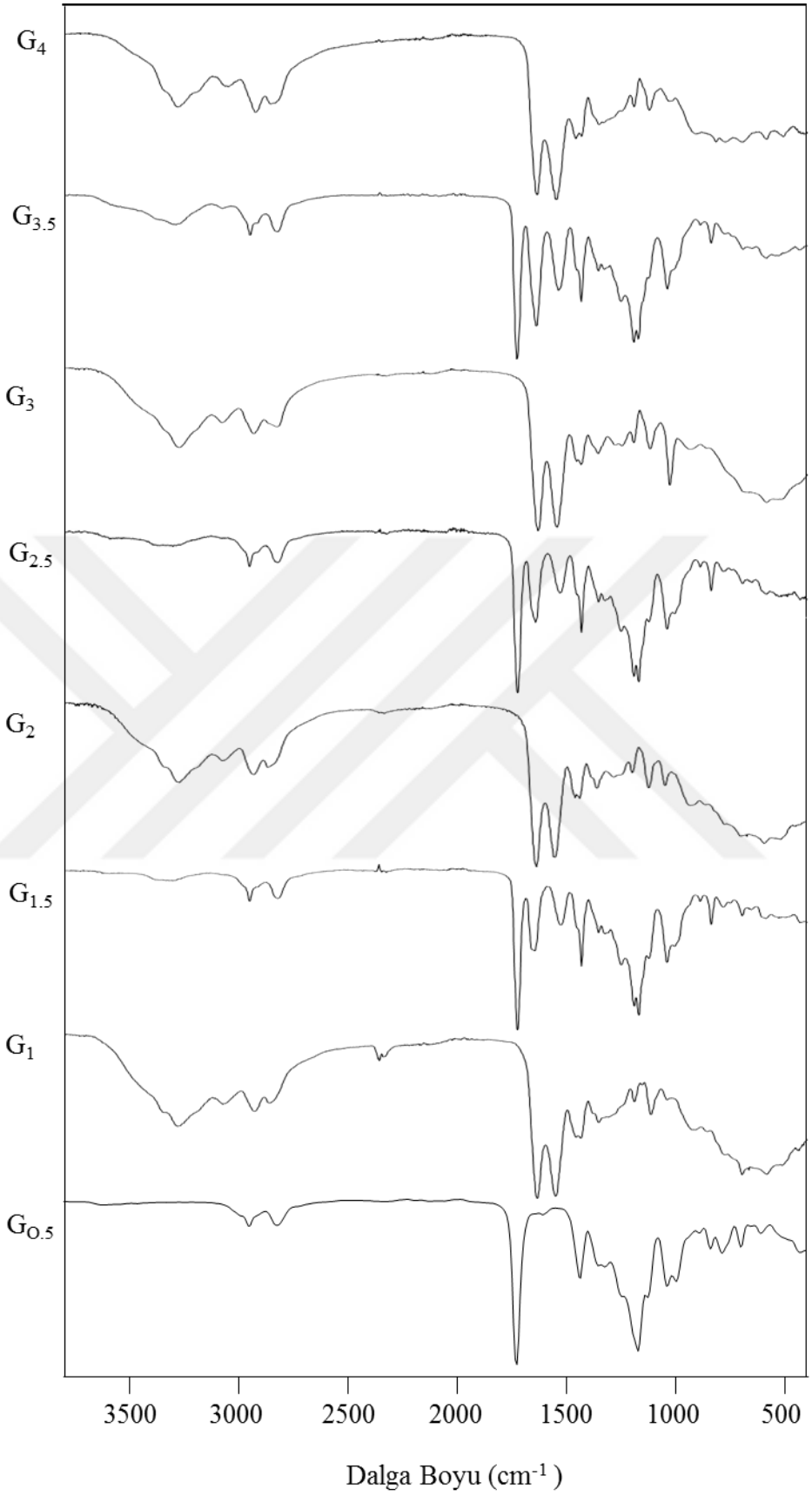
PAMAM dendrimerin, amino etanol reaktifi kullanılarak amitleşme reaksiyonu mikrodalga reaktöründe gerçekleştirildi ve hidroksil sonlu $G_{4(OH)}$ ürünü elde edildi. Elde edilen dendrimer ($G_{4(OH)}$) LPR yöntemi ile saflaştırıldı.

Geleneksel yöntemlerle tam jenerasyonlu ürün eldesi (amitleşme basamağı) jenerasyon büyüklüğüne ve safsızlıklara bağlı olarak bir hafta hatta daha uzun sürede ve daha fazla reaktif kullanımı ile gerçekleşirken mikrodalga destekli sentez yöntemi ile daha az reaktif ve çözücü kullanılmasının yanı sıra reaksiyon sürelerinde ciddi azalmalara (75-165 dk) sebep olmuştur [40].

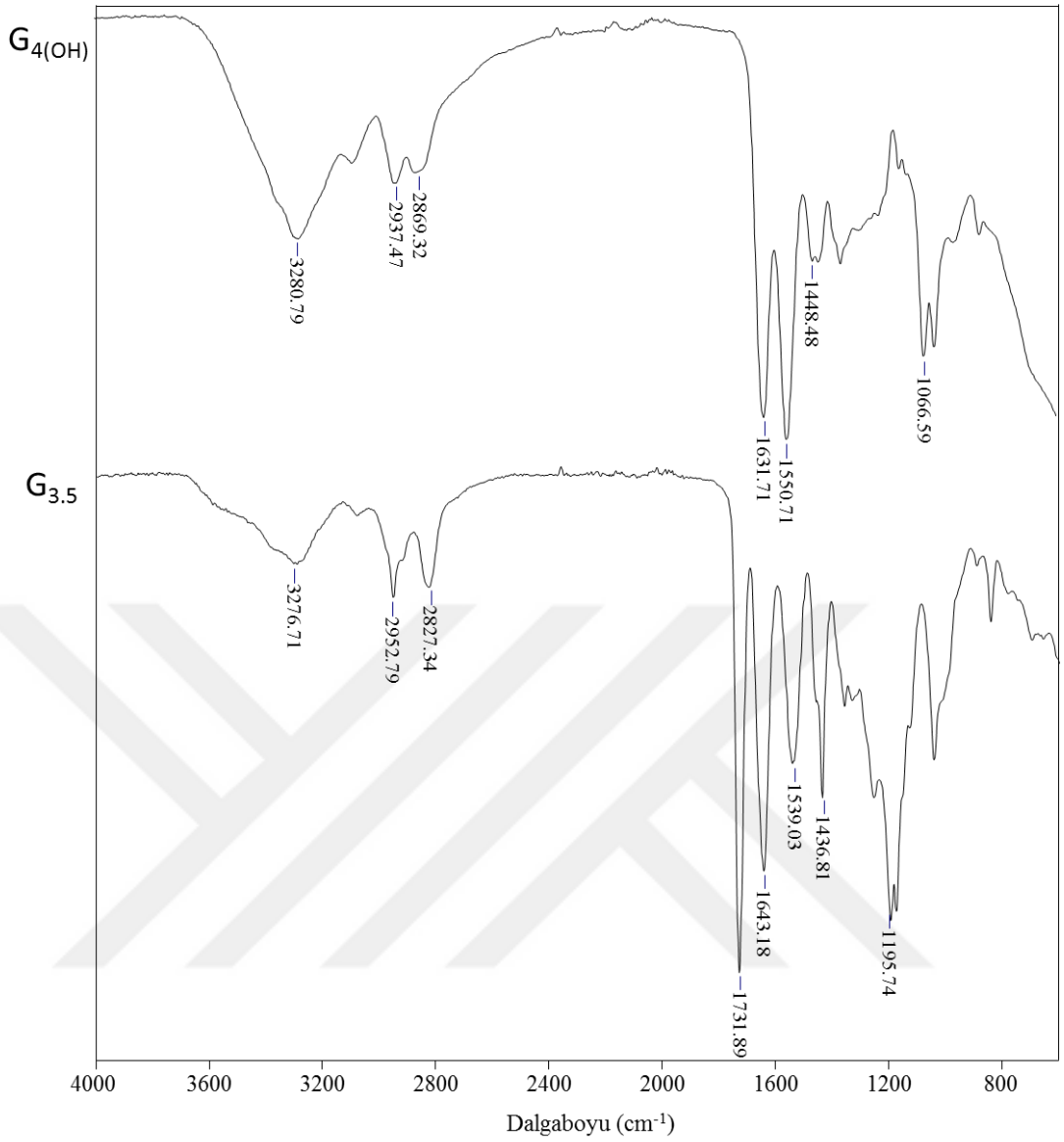
Esterleşme reaksiyonları oda koşullarında gerçekleşen saflaştırılması nispeten kolay reaksiyonlar olduğu için verim hesabı yapılarak reaksiyon takibi gerçekleştirildi. Yüksek verimle sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu için öncelikle ATR-IR spektoroskopisinden yararlanıldı ve yapının içerdiği fonksiyonel gruplar belirlendi. Yarım jenerasyonlu ürünlerde ~1730 cm^{-1}'de keskin pik gözlendi ve böylece yapıda ester fonksiyonel grubunun olduğu ispatlandı. Fonksiyonel grubun belirlenmesinin ardından yapı tayini için ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ölçümleri gerçekleştirildi.

Amitleşme reaksiyonlarının takibi ATR-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi. Bunun için yarım jenerasyonlu ester sonlu ürünlere ait olan ~1730 cm^{-1}'deki ester pikinden ve tam jenerasyonlu ürünlere ait olan ~1630 ile ~1550 cm^{-1}'deki amit piklerinden yararlanıldı. Mikrodalga destekli gerçekleştirilen amitleşme basamağının tamamlanması için yarım jenerasyonlu ürünlere ait ester pikinin kaybolması gerekmektedir. Bunun için sentez sırasında belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin ATR'si çekildi ve bu işlem amit piklerinin görülmesi ile değil, her bir kolun reaksiyonun tamamlanabilmesi (simetrik büyüme) için ester piki tamamen kaybolana kadar devam etti. Ester pikinin tamamen kaybolduğundan emin olduktan sonra ise ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile yapı aydınlatılması gerçekleştirildi.

Yarım jenerasyonlu PAMAM türü dendrimerlerin ^{1}H-NMR spektrumlarındaki ~3.65 ppm'deki ve ^{13}C-NMR spektrumundaki ~52 ppm'deki ester grubuna ait olan metoksi pikinden yararlanıldı. Tam jenerasyonlu ürünlerde bu piklerin kaybolduğu ve yerine amit piklerin geldiği gözlemlendi.



Şekil 5.1 Sentezlenen jeneasyonlara ait ATR spektrumları

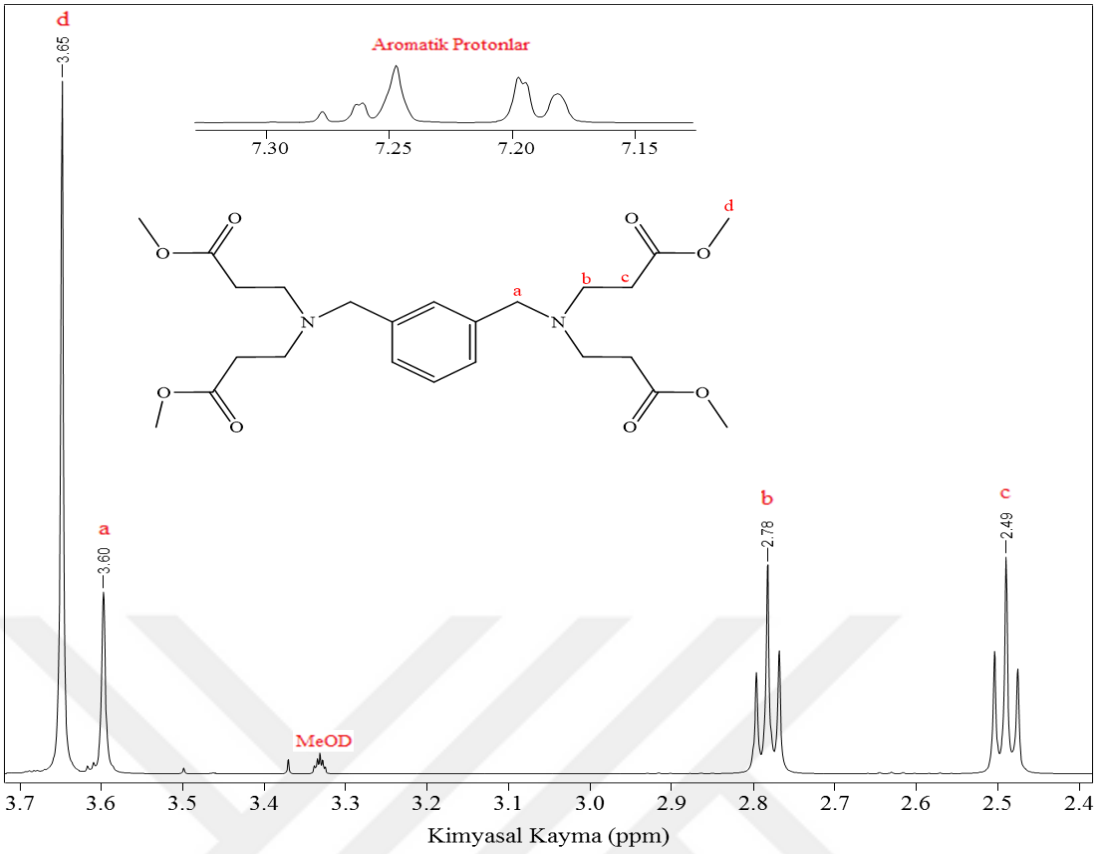


Şekil 5.2 $G_{3.5}$ ve $G_{4(OH)}$ dendrimerlerinin ATR spektrumları

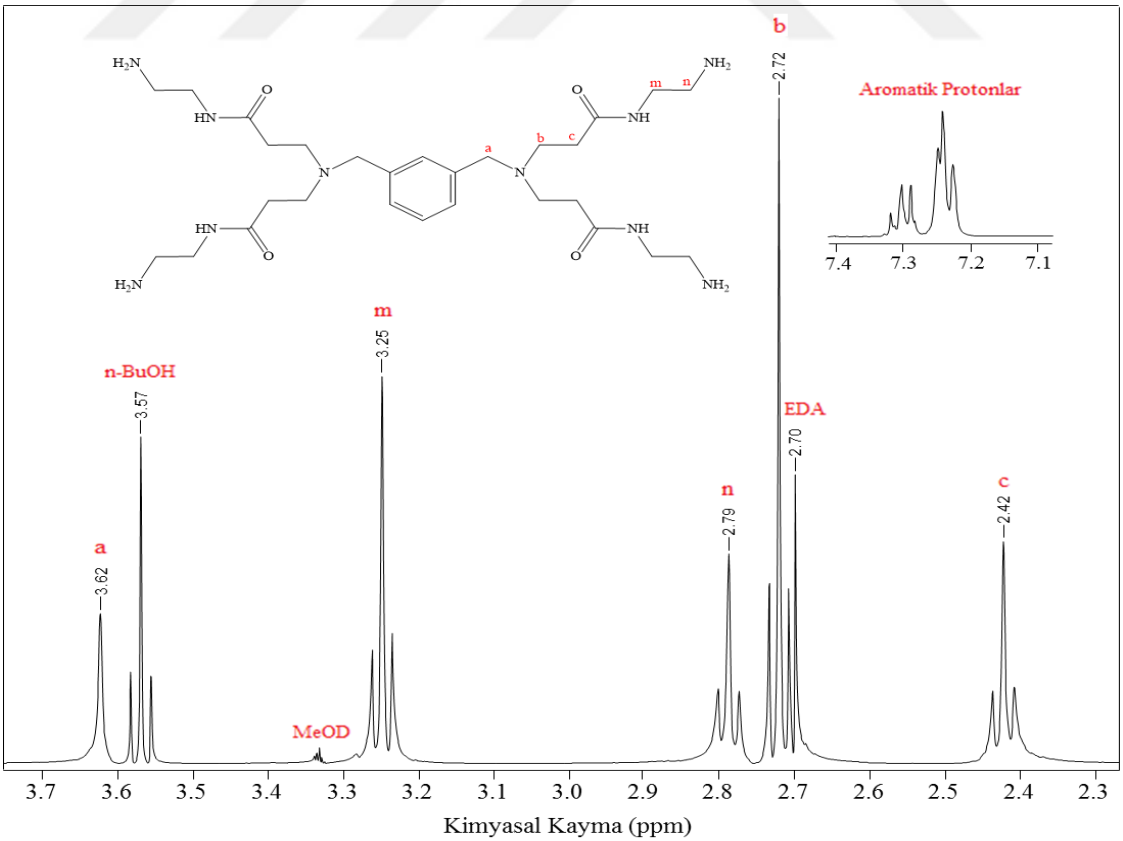
$G_{3.5}$ dendrimerinin ATR spektrumundan ν_{max} /cm^{-1}; 3276 (N-H), 2952 ve 2827 (C-H), 1731 (C=O), 1643 ve 1539 (HNC=O), 1436 (C-H), 1195 (C-O).

$G_{4(OH)}$ dendrimerinin ATR spektrumundan ν_{max} /cm^{-1}; 3280 (O-H), 2937 ve 2869 (C-H), 1631 ve 1550 (HNC=O), 1448 (C-H), 1066 (C-O).

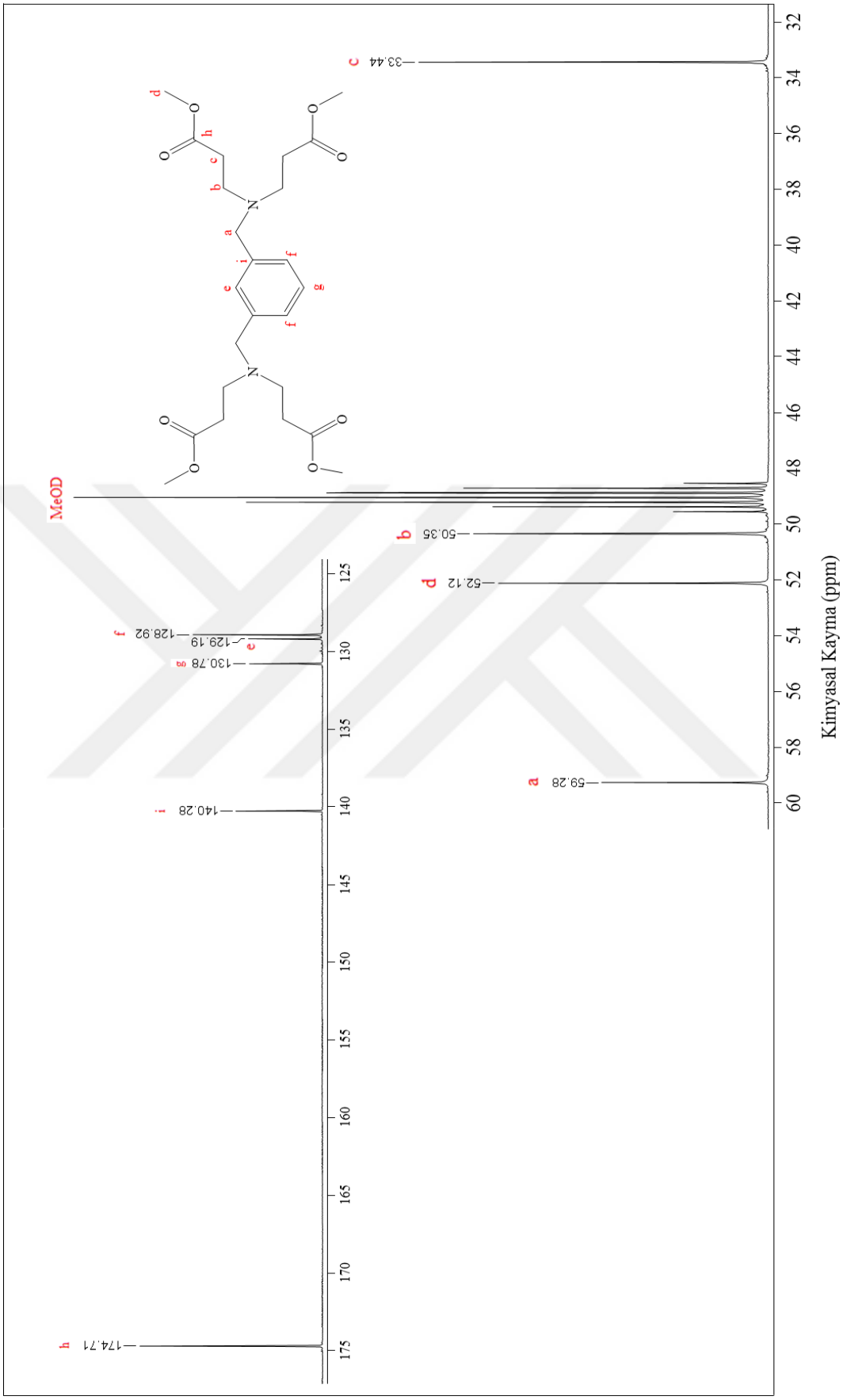
Dendrimer sentezinde reaksiyon takibinin ATR spektrumu ile gerçekleştirildiğini belirttik. $G_{3.5}$ dendrimerinde 1731 cm^{-1}'de bulunan keskin ester pikinin $G_{4(OH)}$ dendrimerinde kaybolduğu yukarıdaki spekturumdan görülmektedir. Ester pikinin tamamen kaybolması ile amitleşme reaksiyonun tamamlandığı anlaşılmaktadır (Şekil 5.2).



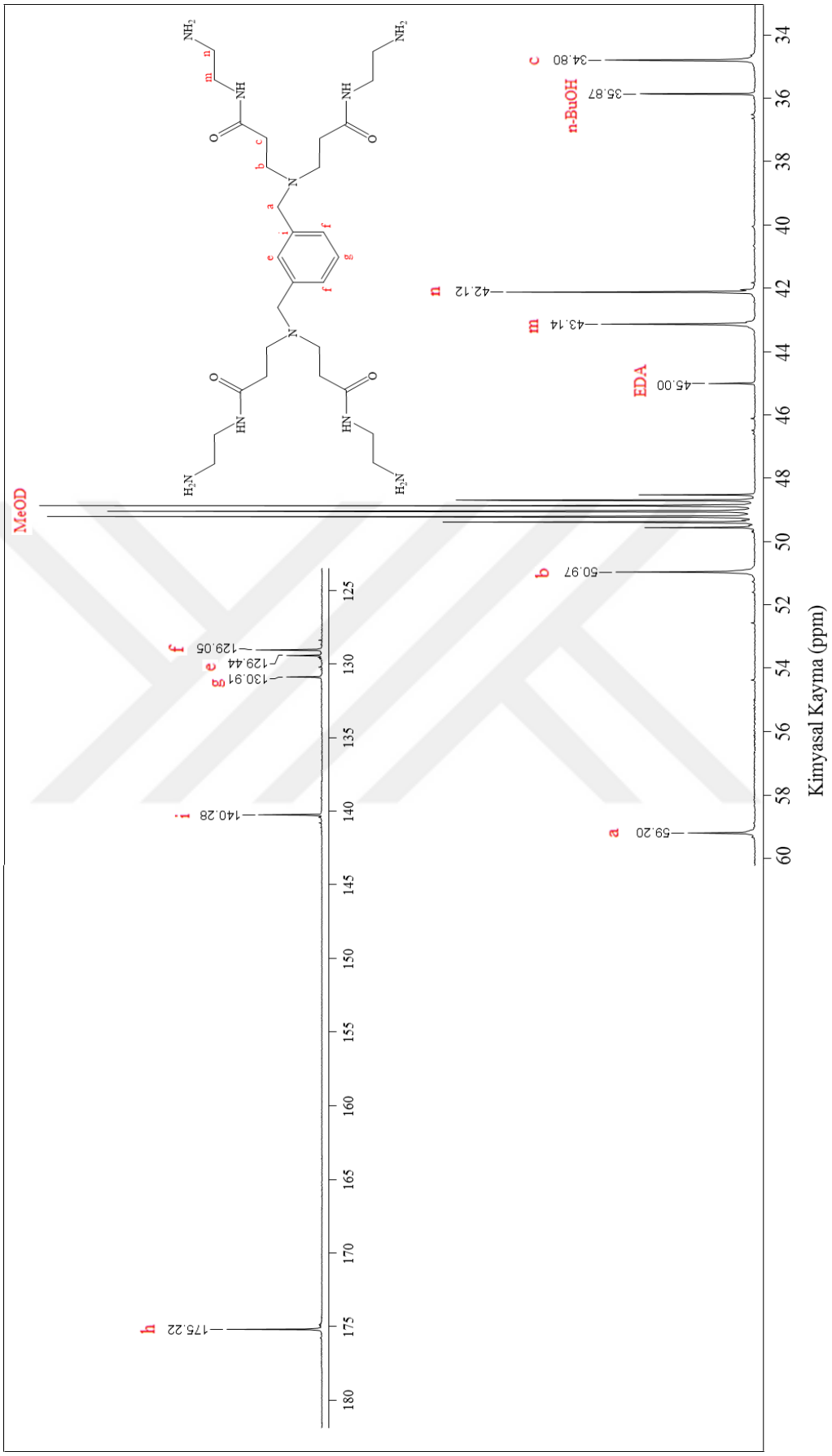
Şekil 5.3 $G_{0.5}$ PAMAM ^{1}H-NMR Spektrumu



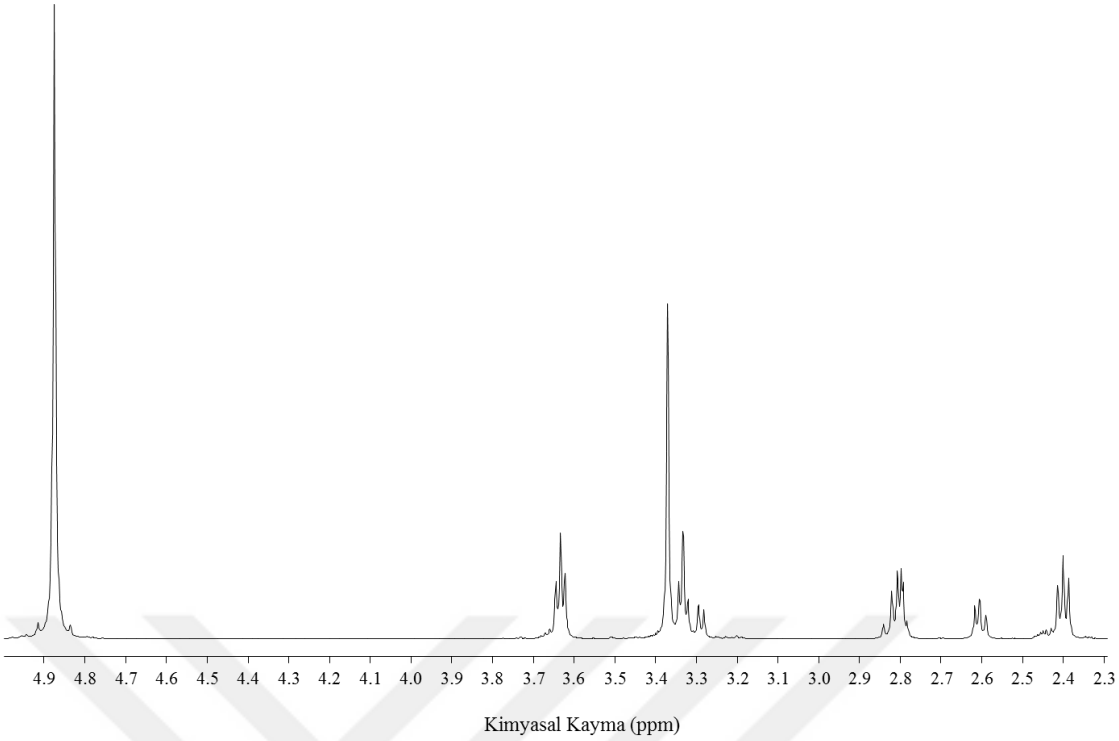
Şekil 5.4 G_1 PAMAM ^{1}H-NMR Spektrumu



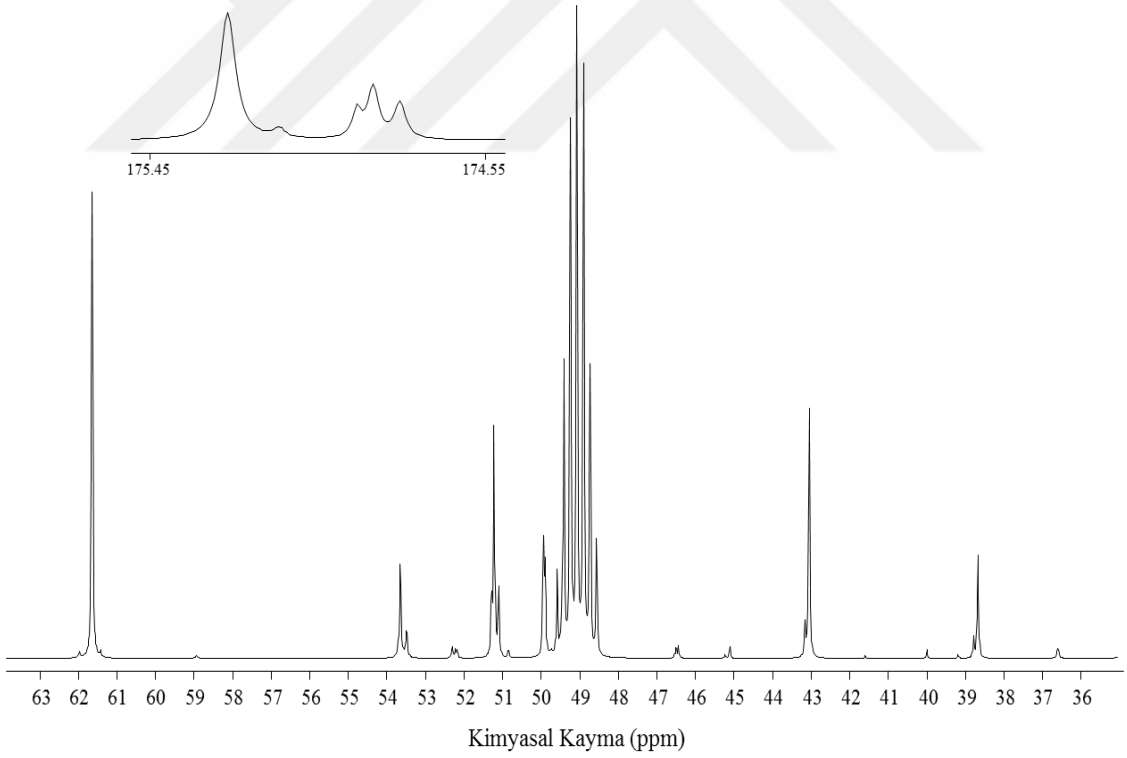
Şekil 5.5 $G_{0.5}$ PAMAM ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 5.6 G_1 PAMAM ^{13}C-NMR Spektrumu



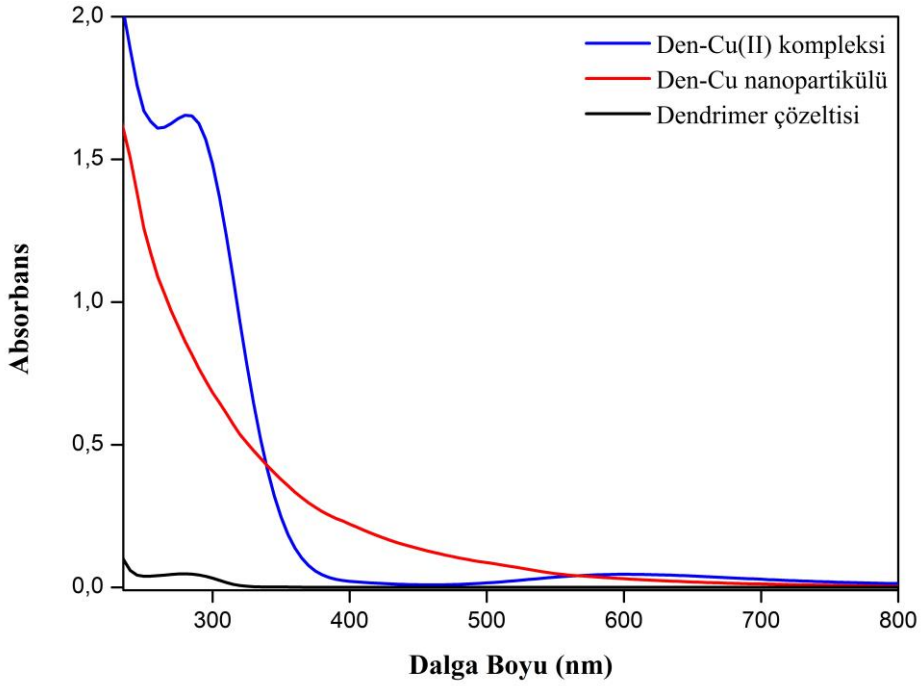
Şekil 5.7 $G_{4(OH)}$ PAMAM ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 5.8 $G_{4(OH)}$ PAMAM ^{13}C-NMR Spektrumu

5.3 UV Sonuçları ve Değerlendirilmesi

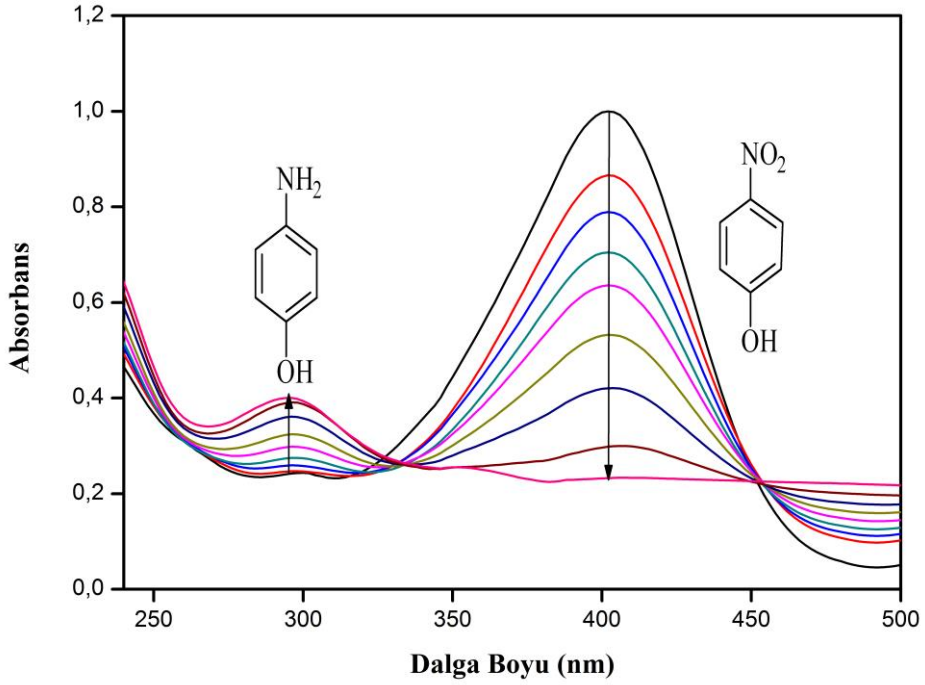
$G_{4(OH)}$ dendrimerinin Cu^{2+} iyonları kullanılarak kompleksleşmesinin ardından $NaBH_4$ çözeltisi ile nanopartikül şablon haline getirilme aşamaları UV-Vis cihazı ile takip edildi. Şekil 5.9'da sulu dendrimer çözeltisinin, Dendrimer-Cu(II) kompleks çözeltisinin ve DEN-Cu nanopartikül çözeltisinin UV spektrumları verilmiştir.



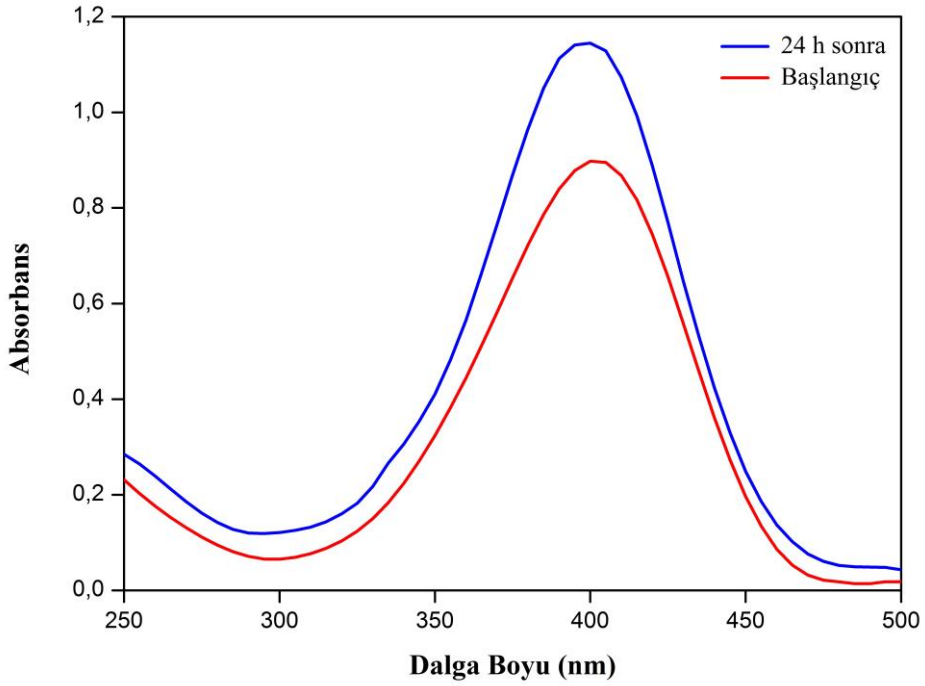
Şekil 5.9 DEN-Cu nanopartikül sentez spektrumları

Nanopartikül sentezinin ardından katalitik kullanıma hazır hale getirilen DEMN kullanılarak 4-NP'ün 4-AP'e dönüşüm spekturumu Şekil 5.10' da gösterilmiştir.

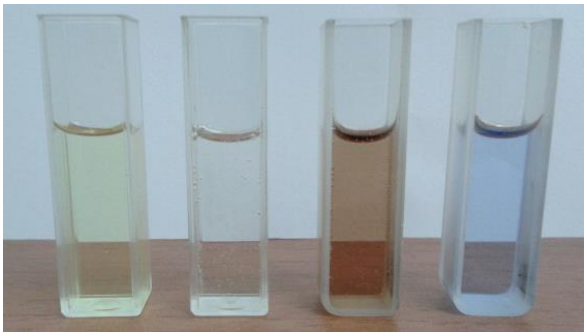
Şekil 5.11'de indirgeme işleminin DEN-Cu nanopartikül tarafından gerçekleştirildiğini ve kullanılan $NaBH_4$ çözeltisinin indirgeme işlemi için değil, proton kaynağı olarak kullanıldığını ispatlamak için, UV küvetine katalitik indirgeme işlemi sırasında kullanılan miktarlarda 4-NP çözeltisi üzerine $NaBH_4$ çözeltisi ilave edildi ve UV ölçümü alındı. Hazırlanan çözelti 24 saat oda koşullarında bekletildikten sonra tekrar UV ölçümü alındı ve değişim olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 5.10 DEN-Cu nanopartikül katalizörü kullanılarak 4-NP'ün 4-AP'e dönüşümü



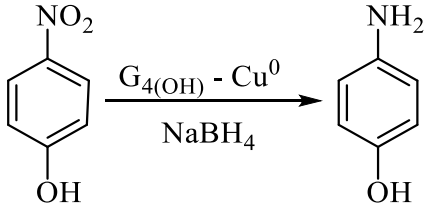
Şekil 5.11 4-NP çözeltisi üzerine $NaBH_4$ ilavesi ile indirgeme işleminin gerçekleşmediğine ait UV spektrumu



A B C D

Şekil 5.12 (A) 4-NP çözeltisinin $NaBH_4$ kullanılarak indirgeme işleminin gerçekleşmediğinin ispatı (24 saat sonra), (B) $G_{4(OH)}$-Cu nanopartikül kullanılarak 4-NP'ün indirgenmesi, (C) $G_{4(OH)}$-Cu nanopartikül çözeltisi, (D) $G_{4(OH)}$-Cu(II) kompleks çözeltisi

UV ölçümü alınan dendrimer çözeltisinin λmax değeri 285 nm olup, bu bant tersiyer amin gruplarından kaynaklanmaktadır. Renksiz dendrimer çözeltisine, $CuSO_4.5H_2O$ çözeltisinin ilave edilmesi ile birlikte Cu^{2+} iyonlarının dendrimerlerin içerisindeki tersiyer amin grupları ile kompleksleşmesinin ardından mavi renkli Dendrimer-Cu(II) kompleks çözeltisi oluşturuldu (Şekil 5.12 (D)). Kompleksleşmenin tamamlanmasının ardından tekrar UV ölçümü alındı. 285 nm'deki bant liganttan metale yük transferini belirtirken (LMCT), 605 nm'deki geniş (yayvan) bant ise, Cu^{2+} iyonlarının d-d geçişlerine aittir ve bu bant $G_{4(OH)}$ dendrimerlerin tersiyer aminleri ile Cu^{2+} iyonlarının kompleksleşmesinin kanıtıdır. Oluşan mavi renkli $G_{4(OH)}$-Cu(II) kompleksini nanopartikül haline dönüştürebilmek için $NaBH_4$ çözeltisi kullanıldı. Böylece Cu^{2+} iyonları, Cu^0 'a indirgendi ve açık kahverenkli çözelti rengine sahip olan (Şekil 5.12 (C)) dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartikül sentezinin gerçekleştirilmesi ile birlikte 605 nm'deki d-d geçişlerinin ve 285 nm'deki LMCT bandının kaybolduğu gözlendi (Şekil 5.9).



Şekil 5.13 4-NP molekülünün DEMN kullanılarak 4-AP molekülüne dönüşümünün şematik gösterimi

4-Nitrofenol molekülleri dendrimerler ile kapsüllenmiş metal nanopartikül katalizörü kullanılarak ($G_{4(OH)}$-Cu^0) 4-Aminofenole dönüştürüldü. Nitro grubuna ait olan 402

nm'deki absorbans bandının art arda çekilen UV ölçümleri sonucunda kaybolarak 296 nm'deki amino grubuna ait olan pike tamamen dönüştüğü gözlendi. Bunun için UV küvetine alınan sarı renkli 4-NP çözeltisi üzerine DEN-Cu nanopartikül ve $NaBH_4$ çözeltisi ilave edildi. $NaBH_4$ çözeltisi nitro grubunun amino grubuna dönüşmesi için gerekli olan proton kaynağı olarak kullanıldı. Toplam dönüşüm 10 dakikada tamamlandı ve renksiz 4-AP çözeltisi (Şekil 5.12 (B)) elde edildi (Şekil 5.10).

5.4 Tartışma-Yorum

Bu çalışmada aromatik dendrimer çekirdeğinden yola çıkılarak yeni nesil dendrimer sentezi gerçekleştirildi. Çekirdekten itibaren tekrarlayan adımlarla yarım jenerasyonlar için esterleşme reaksiyonları, tam jenerasyonlar için mikrodalga destekli amitleşme reaksiyonları gerçekleştirildi. Mikrodalga yönteminin uygulanması ile hem kısa sürede hem de yüksek verimde ürün dönüşümleri elde edildi. Dendrimerlerin molekül büyüklüğüne bağlı olarak sentez süresi değişkenlik gösterdi. Mikrodalga reaktöründe gerçekleşen amitleşme basamaklarında çözücü olarak az miktarda metanol kullanılması ile daha fazla elektromanyetik ışımanın ısıya çevrilmesi sağlandı. Molekül ağırlığı diyaliz membran hücresi için uygun olan tam jenerasyonlar LPR yöntemi ile saflaştırıldı. Her bir ürünün karakterizasyonu için FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopileri kullanıldı.

Sentezlenen ürünler içerisinden analitik uygulama için $G_{4(OH)}$ dendrimeri kullanıldı. Bunun nedeni amin sonlu G_4 dendrimerinin dış yüzeyindeki primer amin grupları ile bakır (II) iyonlarının kompleks oluşturmasını engellemektir. G_4 dendrimerini kullanmak için öncelikle pH çalışması yapılması gerekmektedir. Bu nedenle şablon olarak $G_{4(OH)}$ dendrimeri seçildi.

$G_{4(OH)}$ dendrimerine katalitik özellik kazandırmak için öncelikle bakır(II) iyonları ile dendrimerin içerisindeki tersiyer amin gruplarının kompleks oluşturması sağlandı. Her bir bakır(II) iyonunun literatüre uygun olarak dört tersiyer amin grubu ile kompleks oluşturabileceği düşünüldü ve hesaplamalar buna göre gerçekleştirildi.

Kompleks oluşumunun ardından metal iyonunu nanopartikül haline dönüştürebilmek için kimyasal indirgeme ajanı olarak $NaBH_4$ tercih edildi. Bu aşamada bakır(II) iyonlarını tamamen indirgeyebilmek için stokiyometrik oranda metal iyonundan 10 kat fazla $NaBH_4$ çözeltisi kullanıldı ve dönüşümler UV-Vis spektroskopisi ile izlendi.

DEMN sentezinin tamamlanmasının ardından homojen katalizör olarak reaksiyon ortamında kullanılması hedeflendi ve bunun için 4-NP molekülü seçildi. Bu molekülün seçilme nedeni toksik kirleticiler sınıfında yer alıyor olması ve indirgenmesi ile elde edilen aromatik aminlerin nitrofenollere kıyasla çok daha az toksik olmasıdır.

4-NP bileşiğinin DEN-Cu nanopartikül homojen katalizörü kullanılarak indirgeme aşamasında proton kaynağı olarak $NaBH_4$ çözeltisi kullanıldı. Bu aşamada kullanılan aynı miktarda $NaBH_4$'ün DEMN kullanılmaksızın aynı miktarda 4-NP bileşiğini indirgemediği yapılan deneyler sonucu ispatlandı. Literatüde de belirtildiği gibi sadece proton kaynağı olarak kullanıldığı gösterildi. 4-NP'ün 4-AP'e dönüşümü kısa sürede gerçekleştirildi ve bu dönüşüm UV-Vis spektroskopisi ile izlendi.

Bu denemenin bakır(II) iyonları kullanılarak başarılı olması diğer geçiş metal iyonları kullanılarak da gerçekleşebileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] Azar, N.T.P. Mutlu, P. Khodadust, R. ve Gunduz, U., "Poly (amidoamine)(PAMAM) Nanoparticles: Synthesis and Biomedical Applications".

[2] Barbara, K. ve Maria, B., (2001). "Review Dendrimers: properties and applications", Acta biochimica polonica, 48: 199-208.

[3] BULUT, M.O. ve Ezgi, A., (2012). "Dendrimerlerin Önemi Ve Kullanım Alanları", SDÜ Teknik Bilimler Dergisi, 2.

[4] Zhao, M. Sun, L. ve Crooks, R.M., (1998). "Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates", Journal of the American Chemical Society, 120: 4877-4878.

[5] Crooks, R.M. Zhao, M. Sun, L. Chechik, V. ve Yeung, L.K., (2001). "Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis", Accounts of Chemical Research, 34: 181-190.

[6] Balogh, L. ve Tomalia, D.A., (1998). "Poly (amidoamine) dendrimer-templated nanocomposites. 1. Synthesis of zerovalent copper nanoclusters", Journal of the American Chemical Society, 120: 7355-7356.

[7] Ottaviani, M.F. Valluzzi, R. ve Balogh, L., (2002). "Internal structure of silver-poly (amidoamine) dendrimer complexes and nanocomposites", Macromolecules, 35: 5105-5115.

[8] Noh, J.-H. ve Meijboom, R., (2014). "Dendrimer-templated Pd nanoparticles and Pd nanoparticles synthesized by reverse microemulsions as efficient nanocatalysts for the Heck reaction: A comparative study", Journal of colloid and interface science, 415: 57-69.

[9] Chung, Y.-M. ve Rhee, H.-K., (2003). "Partial hydrogenation of 1, 3-cyclooctadiene using dendrimer-encapsulated Pd–Rh bimetallic nanoparticles", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 206: 291-298.

[10] Di Paola, A. Augugliaro, V. Palmisano, L. Pantaleo, G. ve Savinov, E., (2003). "Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 155: 207-214.

[11] Kurtan, U. ve Baykal, A., (2014). "Fabrication and characterization of Fe3O4@ APTES@ PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol", Materials Research Bulletin, 60: 79-87.

[12] Feng, Z.V. Lyon, J.L. Croley, J.S. Crooks, R.M. Vanden Bout, D.A. ve Stevenson, K.J., (2009). "Synthesis and catalytic evaluation of dendrimer-encapsulated Cu nanoparticles. An undergraduate experiment exploring catalytic nanomaterials", Journal of chemical education, 86: 368.

[13] Nemanashi, M. ve Meijboom, R., (2013). "Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol", Journal of colloid and interface science, 389: 260-267.

[14] Bingwa, N. ve Meijboom, R., (2015). "Evaluation of catalytic activity of Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 396: 1-7.

[15] Noh, J.-H. ve Meijboom, R., (2014). "Catalytic evaluation of dendrimer-templated Pd nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol using Langmuir–Hinshelwood kinetics", Applied Surface Science, 320: 400-413.

[16] Noor, A. Mahmood, W. Afreen, A. ve Uzma, S., (2014). "Dendrimers As Novel Formultion In Nanotechnology Based Targeted Drug Delivery".

[17] Gupta, U. Agashe, H.B. Asthana, A. ve Jain, N.K., (2006). "A review of in vitro–in vivo investigations on dendrimers: the novel nanoscopic drug carriers", Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2: 66-73.

[18] Kocaefe, Ç., (2007). "NANOTIP: yaşam bilimlerinde nanoteknoloji uygulamaları", Hacettepe Tıp Dergisi.

[19] Vögtle, F. Richardt, G. Werner, N. ve Rackstraw, A.J., (2009). Dendrimer Chemistry: Wiley.

[20] Tripathy, S. ve Das, M.K., (2013). "Dendrimers and their Applications as Novel Drug Delivery Carriers".

[21] Stadler, A.-M., (2010). "Structural Features of Fréchet-Type Dendrons and Dendrimers in Single Crystals", Crystal Growth & Design, 10: 5050-5065.

[22] Boas, U. Christensen, J.B. ve Heegaard, P.M.H., (2006). Dendrimers in Medicine and Biotechnology: New Molecular Tools: RSC Publishing.

[23] Dilek, Ö., (2009). Cyclam Çekirdekli, Kromofor Uç Grup Taşıyan Poli(Aril Eter) Dendrimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi FBE.

[24] Sancaktaroğlu, E., (2008). Bitim İşlemlerinde Pamuk, Pamuk/Poliester Karışımlı Kumaşlarda Dendrimerlerin Renk Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi FBE.

[25] Tömek, T., (2011). Cyclam Çekirdekli Pentaflorlu Uç Grup Taşıyan Poli(Aril Eter) Dendrimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi FBE.

[26] Zeng, F. ve Zimmerman, S.C., (1997). "Dendrimers in supramolecular chemistry: from molecular recognition to self-assembly", Chemical reviews, 97: 1681-1712.

[27] TÜSİAD, (2008). "Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye", TÜSİAD Rekabet Stratejiler Dizisi(11): 49.

[28] Matthews, O.A. Shipway, A.N. ve Stoddart, J.F., (1998). "Dendrimers—branching out from curiosities into new technologies", Progress in Polymer Science, 23: 1-56.

[29] Grayson, S.M. ve Frechet, J.M., (2001). "Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications", Chemical reviews, 101: 3819-3868.

[30] Singh, U. Dar, M.M. ve Hashmi, A.A., (2014). "Dendrimers: synthetic strategies, properties and applications", Oriental Journal of Chemistry, 30: 911-922.

[31] Barış, B., (2012). Dendrimer Teknolojisi Kullanılarak Pamuklu Kumaşların Eldesi, Namık Kemal Üniversitesi FBE.

[32] Kuşlu, S. ve Bayramoğlu, M., (2002). "Mikrodalgalar İle Materyaller Arasındaki Termal Olan ve Olmayan Etkileşimlerin İncelenmesi ve Mikrodalga Kimyası", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8: 395-405.

[33] Kappe, C.O., (2004). "Controlled microwave heating in modern organic synthesis", Angewandte Chemie International Edition, 43: 6250-6284.

[34] Gedye, R. Smith, F. Westaway, K. Ali, H. Baldisera, L. Laberge, L. ve Rousell, J., (1986). "The use of microwave ovens for rapid organic synthesis", Tetrahedron letters, 27: 279-282.

[35] Giguere, R.J. Bray, T.L. Duncan, S.M. ve Majetich, G., (1986). "Application of commercial microwave ovens to organic synthesis", Tetrahedron letters, 27: 4945-4948.

[36] ÖZDEMİR, Z.Ö. ve AKDESTE, Z., (2011). "Development Of Polyelectrolyte Based Bioconjugates Using With Synthetic Viral Peptides", Sigma, 29: 65-89.

[37] Bodur, O., (2013). Bazı Azol Türevli Heterohalkalı Kaynaşmış Bileşiklerin Mikrodalga Yöntemi ile Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, RTE FBE.

[38] Kuşlu, S. ve Çavuş, F., (2008). "Mikrodalga Enerjisinin Analitik Kimya Sahasında ve Katalizör Hazırlamada Kullanımı", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14.

[39] Menteşe, E., (2008). Bazı Yeni 1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Mikrodalga Yöntemi ile Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, RTE FBE.

[40] Ertürk, A.S. Tülü, M. Bozdoğan, A.E. ve Parali, T., (2014). "Microwave assisted synthesis of Jeffamine cored PAMAM dendrimers", European Polymer Journal, 52: 218-226.

[41] Palencia, M. Rivas, B.L. Pereira, E. Hernández, A. ve Prádanos, P., (2009). "Study of polymer–metal ion–membrane interactions in liquid-phase polymer-based retention (LPR) by continuous diafiltration", Journal of Membrane Science, 336: 128-139.

[42] Ning, D. Zhang, H. ve Zheng, J., (2014). "Electrochemical sensor for sensitive determination of nitrite based on the PAMAM dendrimer-stabilized silver nanoparticles", Journal of Electroanalytical Chemistry, 717: 29-33.

[43] D'Emanuele, A. ve Attwood, D., (2005). "Dendrimer–drug interactions", Advanced drug delivery reviews, 57: 2147-2162.

[44] Gehringer, L. Guillon, D. ve Donnio, B., (2003). "Liquid crystalline octopus: An alternative class of mesomorphic dendrimers", Macromolecules, 36: 5593-5601.

[45] Vergara, J. Gimeno, N. Cano, M. Barberá, J. Romero, P. Serrano, J.L. ve Ros, M.B., (2011). "Mesomorphism from bent-core based ionic dendritic macromolecules", Chemistry of materials, 23: 4931-4940.

[46] Marcos, M. Martín-Rapún, R. Omenat, A. Barberá, J. ve Serrano, J.L., (2006). "Ionic liquid crystal dendrimers with mono-, di-and trisubstituted benzoic acids", Chemistry of materials, 18: 1206-1212.

[47] Türkçü, H.N. Ocak, H. Gürbüz, M.U. Çakar, F. Bilgin-Eran, B. ve Tülü, M., (2016). "A study of dendritic ionic liquid crystals: Using (S)-4-citronellyloxybenzoic acid and polypropylene imine dendrimers", Journal of Molecular Liquids, 216: 209-215.

[48] Ficker, M. Petersen, J.F. Hansen, J.S. ve Christensen, J.B., (2015). "Guest-host chemistry with dendrimers—binding of carboxylates in aqueous solution", PloS one, 10: e0138706.

[49] Vögtle, F. ve Ballauf, M., (2000). Dendrimers III: Design, Dimension, Function: Springer.

[50] Karabulut, B. Kerimoğlu, O. ve Uğurlu, T., (2015). "Dendrimerler-İlaç Taşıyıcı Sistemler", Journal of Marmara University Institute of Health Sciences, 5.

[51] Berger, A. Gebbink, R.J.K. ve van Koten, G., (2006). Transition metal dendrimer catalysts, ed. Dendrimer Catalysis. Springer, 1-38.

[52] Scott, R.W. Ye, H. Henriquez, R.R. ve Crooks, R.M., (2003). "Synthesis, characterization, and stability of dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles", Chemistry of materials, 15: 3873-3878.

[53] Myers, S.V. Frenkel, A.I. ve Crooks, R.M., (2009). "X-ray Absorption Study of PdCu Bimetallic Alloy Nanoparticles Containing an Average of~ 64 Atoms", Chemistry of materials, 21: 4824-4829.

[54] Niu, Y. Yeung, L.K. ve Crooks, R.M., (2001). "Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles", Journal of the American Chemical Society, 123: 6840-6846.

[55] Soler-Illia, G.J. ve Azzaroni, O., (2011). "Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks", Chemical Society Reviews, 40: 1107-1150.

[56] Scott, R.W. Wilson, O.M. ve Crooks, R.M., (2005). "Synthesis, characterization, and applications of dendrimer-encapsulated nanoparticles", The Journal of Physical Chemistry B, 109: 692-704.

[57] Scott, R.W. Datye, A.K. ve Crooks, R.M., (2003). "Bimetallic palladium-platinum dendrimer-encapsulated catalysts", Journal of the American Chemical Society, 125: 3708-3709.

[58] Scott, R.W. Wilson, O.M. Oh, S.-K. Kenik, E.A. ve Crooks, R.M., (2004). "Bimetallic palladium-gold dendrimer-encapsulated catalysts", Journal of the American Chemical Society, 126: 15583-15591.

[59] Chandler, B.D. ve Gilbertson, J.D., (2006). Dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to homogeneous and heterogeneous catalysis, ed. Dendrimer catalysis. Springer, 97-120.

[60] Cengiz, T., (2010). Bazı Nano Boyutlu Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Katalizör Sisteminde Transesterleşme Tepkimesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi FBE.

[61] Paralı, T., (2009). Yeni Tiyokzanton İçerikli Dendritik Fotobaşlatıcılar, Doktora Tezi, YTÜ FBE.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Kevser HARMANDAR

Doğum Tarihi ve Yeri : 03.07.1991

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : kevserharmandar@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**MezuniyetYılı**
Lisans	Kimya	Marmara Üniversitesi	2013
Lise	Fen	Bayrampaşa Tuna Lisesi	2009