T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ MODİFİYE POLİ(AMİDOAMİN) DENDRİMERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ATIK SULARDAN Cu(II) VE Cr(III)'ÜN GİDERİLMESİ

DENİZ ARSLAN BURAK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. İKBAL KOYUNCU

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ MODİFİYE POLİ(AMİDOAMİN) DENDRİMERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ATIK SULARDAN Cu(II) VE Cr(III)'ÜN GİDERİLMESİ

DENİZ ARSLAN BURAK tarafından hazırlanan tez çalışması 14/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Abdürrezzak Emin BOZDOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU
Marmara Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Gülten ÇETİN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün, 2014-01-02-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Doktora öğrencisi Deniz ARSLAN BURAK doktora öğrenimi süresince TÜBİTAK 2211-Yurtiçi Doktora Bursu ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli vaktini, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum tez danışmanım değerli hocam sayın Prof. Dr. İkbal KOYUNCU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Uzun süren doktora eğitimim sırasında tez izleme jürimde yer alarak ilgilerini ve bilgilerini her daim benimle paylaşan değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Abdürrezak Emin BOZDOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK'e şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimimin yanısıra doktora eğitimim sırasında sağladığı '2211- Yurtiçi Doktora Bursu ile maddi açıdan hiçbir kaygı yaşamamamı ve yalnızca bilimsel çalışmalara odaklanabilmemi sağlayan TÜBİTAK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora eğitimim yanısıra; meslektaş olmamız sayesinde tez çalışmamın çeşitli analiz ve hesaplama kısımlarında yardımlarını ve en önemlisi de manevi desteğini, gücünü ve ilgisini her daim yanımda hissettiğim sevgili eşim Muhammet BURAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Lisans, yüksek lisans ve doktora dönemim boyunca maddi ve manevi desteklerini bir an olsun benden esirgemeyen, varlıklarıyla, sonsuz sabır, güven ve ilgileriyle bana daima güç katan değerli babam İdris ARSLAN, sevgili annem Mesude ARSLAN ve sevgili kardeşlerim Derya, Demet ve Dilek' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2017

Deniz ARSLAN BURAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 1
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2

DENDİRMERLER 3

2.1 Dendrimerler 3
2.2 Dendimerlerin Tarihsel Gelişimi 7
2.3 Dendrimerlerin Yapısı 8
2.4 Dendrimerlerin Özelliklerini Etkileyen Faktörler 12
2.4.1 Dendrimerler ve Moleküler Büyümenin Etkisi 12
2.4.2 Dendrimerler ve pH'nın Etkisi 12
2.4.3 Dendrimerler ve Çözücünün Etkisi 13
2.4.4 Dendrimerler ve Tuzun Etkisi 14
2.4.5 Dendrimerler ve Konsantrasyonun Etkisi 14
2.5 Dendritik Moleküllerin Sınıflandırılması 17
2.6 Dendrimer Tipleri 18
2.6.1 Akiral Dendrimerler 18
2.6.1.1 PAMAM (Poliamidoamin) Dendrimer 18
2.6.1.2 PPI (Polipropilenimin) /POPAM (Polipropilenamin) Dendrimer 22
2.6.1.3 POMAM Dendrimeri 23
2.6.1.4 Fréchet'in Aromatik Polieter Dendrimeri 24
2.6.1.5 Hiperözlü ve Dallı Moleküller 25

2.6.2 Kiral Dendrimerler 26
2.7 Dendrimerlerin Özellikleri 27
2.7.1 Kapsülleme Yeteneği 27
2.7.2 Çözünürlük 29
2.7.3 Molekül Ağırlığı 29
2.7.4 Viskozite 30
2.7.5 Biyolojik Özellikler 30
2.8 Dendrimerlerin Sentez Metotları 31
2.8.1 Diverjent Sentez Metodu 32
2.8.2 Koverjent Sentez Metodu 33
2.9 Dendrimerleri Diğer Polimerlerden Ayıran Özellikler 34
2.10 Dendrimerlerin Kullanım Alanları 39
2.10.1 İlaç Taşıma Sistemlerinde Kullanımı 39
2.10.2 Fazlar Arası Uygulamalarda Kullanımı 41
2.10.3 *In-Vitro* Gen Transferinde Kullanımı 42
2.10.4 Kontrast Madde Olarak Kullanımı 43
2.10.5 Işık Toplayıcı Olarak Kullanımı 45
2.10.6 Katalizlemedeki Kullanımı 46
2.10.7 Saflaştırmada Kullanımı 47
2.10.8 Yakıt Hürelerinde Kullanımı 48
2.11 PAMAM Dendrimerler ile Yapılan Çalışmalar 49
2.12 Katı Faz Ekstraksiyonu 54
2.13 XAD Reçineleri 59

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 67

3.1 Araştırma Araçları ve Kullanılan Kimyasallar 67
3.1.1 Kullanılan Cihazlar 67
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar 68
3.2 Yapılan Çalışmalar 68
3.2.1 4-nitro-1,8-naftalimid Tutturulmuş PAMAM (D1) Sentezi 68
3.2.2 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimit Tutturulmuş PAMAM (D2) Sentezi 69
3.2.3 Cu(II) ve Cr(III)- Modifiye PAMAM Komplekslerinin Sentezi 69
3.2.4 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu 69
3.2.5 PAMAM-Cu(II) ve PAMAM-Cr(III) Komplekslerinin Amberlit XAD-16'ya Tutturulması 70

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER 72

KAYNAKLAR 86

EK-A

FT-IR SPEKTRUMLARI 100

EK-B

^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI 103

EK-C

^{13}C-NMR SPEKTRUMLARI 104

EK-D

KÜTLE SPEKTRUMLARI 106

EK-E

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ 107

EK-F

UV-VİS SPEKTRUMLARI 109

EK-G

FLORESANS SPEKTRUMU 111

ÖZGEÇMİŞ 112

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
°C	Santigrat derece
G	Jenerasyon
$\lambda_{max.}$	Maksimum dalgaboyu
M	Molarite
δ_{ppm}	Kimyasal Kayma

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BNCT	Boron Nötron Yakalama Tedavisi
cm	Santimetre
^{13}C-NMR	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
CNT	Karbonnanotüp
DAB	Diaminobütan
dak.	Dakika
DEAE	(Dietilamino)etil
DMF	N,N-dimetilformamid
DNA	Deoksiribo Nükleik asit
DOTA	1,4,7,10-tetraazasiklododekan-1,4,7,10-tetraasetik asit
DTPA	Dietilentriamin penta asetik asit
EQCM	Elektokimyasal Kuvars Kristal Mikrodengesi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü-Kızılötesi Spektroskopisi
GNF	Grafit Nanofiber
^{1}H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
MHz	Megahertz
nm	Nanometre
PAMAM	Poli(aminoamin)
PAN	Poliakrilonitril
PES	Polietersülfon
POPAM	Poli(propilenamin)
PPI	Poli(propilenimin)
PS-DVB	Polistiren-divinilbenzen
rpm	Dakikadaki dönüş sayısı
SAXS	Küçük Açılı X-Işını Saçılması
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TFC	Türbülanslı Akış Kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
Uv-Vis	Morötesi-Görünür
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Dendrimerin yapısı ... 3
Şekil 2. 2 Dendrimerik yapıların temsili görüntüsü. ... 4
Şekil 2. 3 Beyinde bir patolojik hal boyunca mikrogliya hücresinin aktivasyonu ... 4
Şekil 2. 4 Bisaminin akrilonitrile (Michael Tipi) Katılması ... 5
Şekil 2. 5 Amonyağın metil akrilata katılması (Michael Tipi) ... 6
Şekil 2. 6 Newkome tarafından sentezlenen çok dallanmış arborol örneği ... 6
Şekil 2. 7 Polimerlerin sınıflandırılması ... 7
Şekil 2. 8 Dal hücresi ve dal birleşiminin iki boyutlu gösterimi ... 8
Şekil 2. 9 Dendritik birim ... 9
Şekil 2. 10 Jenerasyon oluşumu ... 9
Şekil 2. 11 Sıkıca paketlenmiş yapıya sahip dendrimerler ... 10
Şekil 2. 12 Hiperdallı polimer ... 11
Şekil 2. 13 Dendrimer ... 11
Şekil 2. 14 Farklı pH'larda G6-PAMAM dendrimerlerinin üç boyutlu yapısı ... 13
Şekil 2. 15 Farklı pH'larda biçimsel değişimin iki boyutlu gösterimi ... 13
Şekil 2. 16 Dendrimerlerin iyonik dayanım artışı ile üç boyutlu biçimsel değişimi ... 14
Şekil 2. 17 Dendrimerlerin Polimerizasyon Kontrolü ... 15
Şekil 2. 18 Işık yakalama anteni ... 16
Şekil 2. 19 Reaksiyonda kütle transferini sağlayan katalitik reaktör olarak dendrimer. 17
Şekil 2. 20 Dendritik moleküllerin sınıflandırlması ... 18
Şekil 2. 21 Amonyak özden PAMAM dendrimerin sentezi ... 19
Şekil 2. 22 PAMAM dendrimer ... 19
Şekil 2. 23 Amonyak ve etilendiamin özlü PAMAM dendrimerlerin molekül kütlesi . 20
Şekil 2. 24 POPAM/PPI dendrimer ... 22
Şekil 2. 25 POPAM/PPI dendrimer sentezi ... 23
Şekil 2. 26 Değişen PAMAM ve POPAM birimler ile 1. jenerasyon POMAM dendrimerin sentezi ... 24
Şekil 2. 27 Frechetin aromatik polieter dendrimeri ... 25
Şekil 2. 28 Hiperoz tekniği ... 26
Şekil 2. 29 Dendrimerlerin ve hiperdallanmış polimerlerin misafir molekülleri kapsülleme mekanizması ... 28
Şekil 2. 30 Azobenzen grupları ilen sonlanmış dendrimer ... 29
Şekil 2. 31 Ahtapot molekül ... 31
Şekil 2. 32 Diverjent/konvergent sentez metotları ... 31
Şekil 2. 33 Diverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi ... 33

Şekil 2. 34 Konverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi 33
Şekil 2. 35 Dendrimerlere doğru polimerlerin gelişimi 35
Şekil 2. 36 Dendrimerik yapıların biyomedikal gelişimleri 38
Şekil 2. 37 Diyagram terapatik maddelere ve ilaç taşıma sistemlerine yaklaşımları. 38
Şekil 2. 38 Dendrimerin çekirdekten sentezi. 39
Şekil 2. 39 Nanometrik boyutlardaki dendrimerlerin benzerlik gösterdiği proteinler ... 40
Şekil 2. 40 Fazlar arası uygulamalarda dendrimerler 42
Şekil 2. 41 Işık toplayan tekli tabaka (soldaki) hazırlamak için kullanılan donor (mavi) ve akseptör (kırmızı) kromoforlar 46
Şekil 2. 42 Katı faz ekstraksiyon basamakları 55
Şekil 2. 43 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları 61
Şekil 2. 44 Poliakrilik asit esteri temelli reçinelerin kimyasal yapıları 62
Şekil 4. 1 4-nitro-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM G2-NH_2 dendrimerin molekül yapısı (D1) 78
Şekil 4. 2 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM G2-NH_2 dendrimerin molekül yapısı (D2) 79
Şekil 4. 3 Bakır (II)'nin geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi 81
Şekil 4. 4 Krom (III)'ün geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi ... 81
Şekil 4. 5 Bakır (II)'nin geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi 82
Şekil 4. 6 Krom (III)'ün geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi 83
Şekil A.1 4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait FT-IR Spektrumu 100
Şekil A.2 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait FT-IR Spektrumu 101
Şekil A.3 Cu(II)-Modifiye PAMAM kompleksine ait FT-IR spektrumu 101
Şekil A.4 Cr(III)-Modifiye PAMAM kompleksine ait FT-IR spektrumu 102
Şekil B.1 4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{1}H-NMR spektrumu 103
Şekil B.2 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{1}H-NMR spektrumu 103
Şekil C.1 4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{13}C-NMR spektrumu 104
Şekil C.2 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{13}C-NMR Spektrumu 105
Şekil D.1 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait kütle spektrumu 106
Şekil E.1 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait SEM mikrografikleri 1.00 K X (a), 5.00 K X (b), 20.00 K X (c) and 40.00 KX (d) büyütme 107
Şekil F.1 Modifiye PAMAM G2-NH_2 dendrimerin Cu^{2+} ile kompleks oluşturmasına pH'nın etkisi 109
Şekil F.2 Modifiye PAMAM G2-NH_2 dendrimerin Cu^{2+}'nın DMF'deki çözeltisi ile .. farklı oranlarda reaksiyonununa ait UV spektrumu 110
Şekil G.1 4-N,N-dimethylaminoethyloxy-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM dendrimerin in N,N-dimetillformamideki çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki Cu^{2+} katyonları ile oluşturduğu komplekslerin floresans spektrumları 111

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 PAMAM dendrimerlerin teorik özellikleri 21
Çizelge 2. 2 POPAM/PPI dendrimerde jenerasyon sayısıyla parametrelerin değişimi 23
Çizelge 2. 3 PAMAM dendrimerlerin fiziksel özellikleri 37
Çizelge 2. 4 Polistiren-divinil benzen temellli reçinelerin bazı özellikleri 60
Çizelge 2. 5 PAA-E temelli reçinelerin bazı özellikleri 62
Çizelge 4. 1 PAMAM bileşiklerinin ve Cu(II) kompleksine ait IR titreşim değerleri 74
Çizelge 4. 2 D1 ve D2 moleküllerinin kimyasal kayma değerleri 75
Çizelge 4. 3 PAMAM ligandlar ve Cu(II) kompleksine ait maksimum absorpsiyon dalga boyları ve şiddetleri 77
Çizelge 4. 4 Bakır (II)'nin geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi80
Çizelge 4. 5 Krom(III)'ün geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi80
Çizelge 4. 6 Bakır (II)'nin geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi..... 82
Çizelge 4. 7 Krom (IIII)'ün geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi... 83
Çizelge 4. 8 Çeşme suyu içerisindeki bakır(II) ve krom(III)'ün geri kazanımı 84

ÖZET

YENİ MODİFİYE POLİ(AMİDOAMİN) DENDRİMERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ATIK SULARDAN Cu(II) VE Cr(III)'ÜN GİDERİLMESİ

Deniz ARSLAN BURAK

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Dendrimerler tekrar eden yüksek dallı yapıları ve polimerizasyon dereceleri, fonksiyonel grupların yerleştirilebileceği boşlukları ile tanımlanan küre şeklindeki makromoleküllerdir. Bir çekirdek, çekirdek etrafındaki dallanma birimleri ve dallanmış fonksiyonel grup olarak da adlandırılan yüzey gruplarından oluşurlar. Hidroksil ve amin-uç gruplu PAMAM dendrimerler de metal kompleksleştrime işlemi için oldukça uygun materyallerdir.

Bu çalışmada 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimid tutturulmuş (G2-NH_2) PAMAM dendrimerin metal kompleksi oluşturma özelliklerinden yararlanarak atık sulardaki bazı metallerin giderimindeki başarısı incelenmiştir.

Çalışma iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak; modifiye PAMAM dendrimerin iki aşamalı sentezi ve Cu(II) metali ile oluşturduğu kompleksin ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile karakterizasyonudur. İkinci basamak ise; elde edilen yeni ligandın XAD-16 reçinesi üzerine tutturulması ve çeşme suyundan Cu(II) ve Cr(III) metallerini uzaklaştırmasındaki başarısının ICP-MS tekniği kullanılarak incelenmesidir.

Yapılan bilimsel araştırma çalışmasının gerçek hayata uygulanabilmesi ve kimya sektöründe etkili bir şekilde kullanımının sağlanması için; metal ve ligandın kompleksleşmesi üzerine; pH, sıcaklık, bekleme süresi ve metal konsantrasyonun etkisinin incelenmesi yanında PAMAM mobilize edilmiş XAD-16 üzerinden geçirilen Cu(II) ve Cr(III)'nın geri kazanımı üzerine reçine miktarı, elüsyon çözeltisinin türü gibi

çeşitli optimizasyon parametreleri belirlenmiş ve elde edilen veriler sonucunda yöntem gerçek numuneler üzerinde çalışılmış ve olumlu geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dendrimer, PAMAM, XAD-16, Cu(II), ICP-MS

ABSTRACT

NEW MODIFIED POLY(AMIDOAMINE) DENDRIMER SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REMOVAL OF Cu (II) AND Cr (III) FROM WASTEWATERS

Deniz ARSLAN BURAK

Department of Chemistry

PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Dendrimers repeating high branched structures and polymerisation grades are globular macromolecules that are defined by the gaps in which functional groups can be placed. They consist of a core, branching units around the core, and surface groups, also called branched functional groups. Hydroxyl and amine-end groups of PAMAM dendrimers are also well suited for metal complexation processes.

In this study the success of the removal of certain metals in wastewater has been investigated by taking advantage of the 4-N,N-dimethylaminoethoxy-1,8-naphthalimide attached (G2-NH_2) PAMAM dendrimer metal complex forming properties.

The study consists of two steps. First step, modified PAMAM is characterized by two-step synthesis of dendrimer and its complex with Cu (II) metal and by scanning electron microscopy (SEM), ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis and fluorescence spectroscopy. The second step is, the success of the new ligand obtained on XAD-16 resin and the removal of Cu (II) and Cr (III) metals from tap water with detectioning ICP-MS.

In order to apply the actual scientific research study to real life and to use it effectively in the chemistry industry, upon complexation of the metal and ligand, the effect of pH, temperature, latency and metal concentration was investigated. In addition, upon recovery of Cu (II) and Cr(III) passed over PAMAM-mobilized XAD-16, various

optimization parameters such as the amount of resin and the type of elution solution were determined and positive recovery values were obtained on real water samples.

Keywords: Dendrimer, PAMAM, XAD-16, Cu(II), ICP-MS

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Yakın geçmişte yüksek derecede dallanmış makromoleküllerin özelliklerinin, nadiren kısa ya da uzun dallar içerebilen lineer polimerlerinkinden çok farklı olduğu bulunmuş ve bunlar eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yirmi yılda çok fazla ilgi görmüşlerdir [1,2]. Düzenli olarak dallanmış moleküllerin yeni bir sınıfı dendrimerlerdir [3]. Bunlar yeni gelişen nanoteknolojide çok önemli rol oynamaktadır. Dendrimerler tekrar eden, dallanmış, küre şeklindeki geniş moleküllerdir. Karakteristik özellikleri, iç içe girmiş yapıları, reaktif de olabilen çok sayıdaki uç grupları, dallar arasında çeşitli moleküller ilave edilebilmesidir [4]. Dendrimerlerin ağaca benzer yapıları ve yüzey fonksiyonellikleri, bunların nano ölçeklerde çok kullanışlı yapı elemanları ve taşıyıcı moleküller olmalarını sağlamaktadır [5].

Dendrimerlerde çekirdek ve uç gruplar belirli bir amaca hizmet edecek şekilde değiştirilebilir. Birbirini takip eden çok basamaklı reaksiyonlarla birlikte dendrimerlere istenen fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlayacak uç gruplar eklenebilmektedir. Bu şekilde bir dendrimer molekülü istenilen özelliklere sahip olarak tasarlanabilmektedirr. Dendrimer molekülündeki bu özellikler nedeniyle; biyolojik hücrelere farklı moleküllerin taşınması, katalizleme, saflaştırma, ışık toplama ve enerji elde sistemleri, tekstil gibi çeşitli alanlarda uygulama imkânı bulmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Yapılan Doktrora araştırma çalışmasındaki amaç; uç grupları sayesinde kolayca modifiye edilebilen ve yüksek dallı yapısı ile çok sayıda metal iyonu ile kompleks

oluşturabilme yeteneğine sahip olan PAMAM dendrimerlerin bu özelliklerinden yararlanarak atık sulardaki bazı metallerin gideriminin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışma; iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak 4-N,N-dimethylaminoethyloxy-1,8-naphthalimide tutturulmuş (G2-NH_2) PAMAM dendrimerin iki aşamalı sentezi ve ardından Cu(II) metali ile oluşturduğu kompleksin ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-Vis ve Floresans spektroskopisi ile karakterizasyonu; ikinci basamak ise elde edilen yeni ligandın XAD-16 reçinesi üzerine tutturulması ve atık sulardan Cu(II) metalini uzaklaştırmasındaki başarısının ICP-MS tekniği kullanılarak incelenmesidir.

Gerek kompleksleşme verimi, gerekse reçine üzerinden geçirilen Cu(II)'nin geri kazanımı üzerine çeşitli optimizasyon parametreleri belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Dendrimerler sahip oldukları oldukça fazla sayıdaki kolayca modifiye edilebilen uç grupları sayesinde yüksek kimyasal reaktivite gösterebilmektedirler. Bu özellikleri; tekstil endüstrisinden, ilaç taşıma sistemlerine, katalizlemeden, saflaştırmaya, ışık toplayıcı sistemlerden, yakıt hücrelerine kadar birçok sektörde kullanım imkânı bulmasını sağlamıştır.

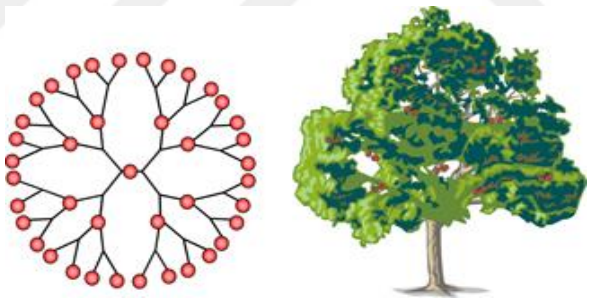
Bu çalışmada atık su olarak çeşme suyu ve metal olarak Cu(II) ve Cr(III)'ün kullanımının yanında takip eden çalışmalarda ise kimya sektörünün ihtiyaçlarından birisi olan sanayi atık sularındaki Zn(II), Co(III) ve As (III) gibi birçok ağır metalin giderimi ve ICP-MS ile tayini konusunda da sistemin etkinliği incelenecek ve geliştirilecektir.

BÖLÜM 2

DENDİRMERLER

2.1 Dendrimerler

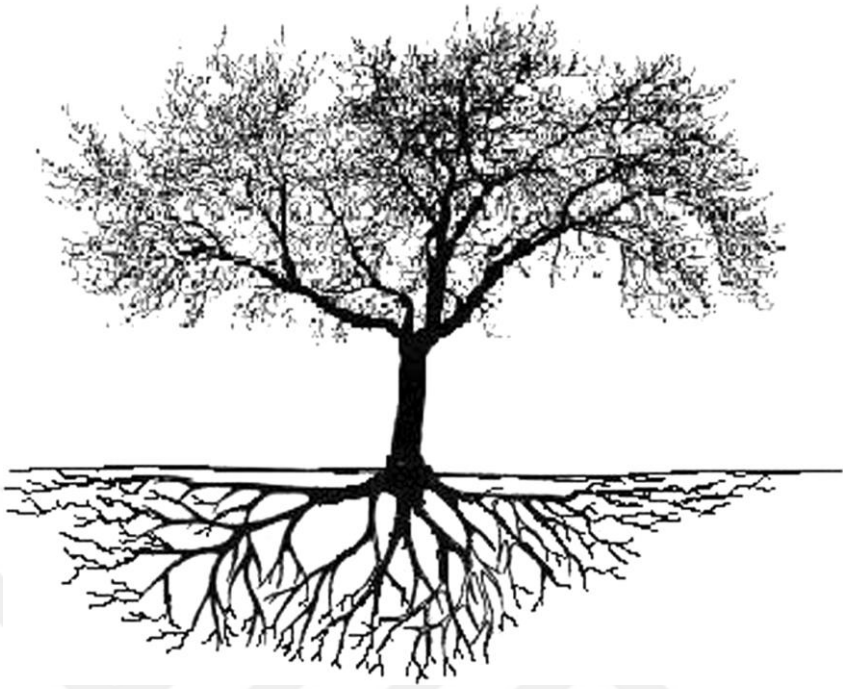
Dendrimerler, polimer sınıfının bir çeşidi olup, 1-10 nm boyutunda, çevresinde birçok fonksiyonel grup taşıyan, oldukça dallanmış monodisperse makromoleküller olarak adlandırılır. 21. yy'ın polimerleri olarak ifade edilen *Dendrimer*ler, Yunanca "dendron" (ağaç) ve "meros" (kısım) kelimelerinden türeyerek ağaç benzeri dallanmış bileşikleri ifade etmektedir (Şekil 2.1) [6].



Şekil 2.1 Dendrimerin Yapısı

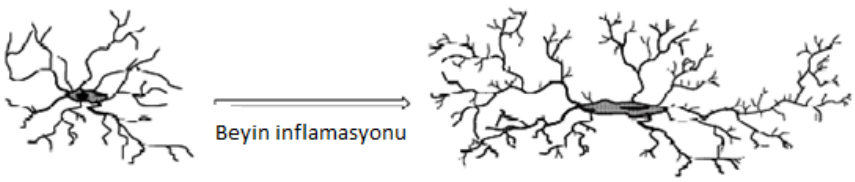
Dendrimerik yapılar doğada yaygın bulunan bir motiftir ve belirli fonksiyonlarının ortaya çıkarılmasını sağlarlar. Yerüstünde ağaçlar yapraklarının güneşe bakan kısımlarını artırmak amacıyla dendrimerik motifler kullanırlar ki bu olay fotosentez yaparak yaşamlarını ve büyümelerini sürdürmeleri açısından hayati önem taşımaktadır. Ağacın taç kısmının gövdesi yüksek nem ve daha kararlı bir sıcaklık sağlayarak bir mikro çevre oluşturması, çevresine kıyasla daha kararlı bir gün geçirmesinde yardımcı olur. Bunun yanında yeraltında ağaçların topraktan su toplarken daha büyük fonksiyonel yüzeylere ihtiyaçları vardır. Köklerde bulunan geniş dendrimerik ağ bu ihtiyaç için mükemmel bir motif sağlar (Şekil 2.2). İnsan ve hayvanların yaratılmasındaki tasarıma

baktığımızda bazı dendrimerik yapıların bazı faydalı özellikleri artırmada yer aldığını görebiliriz.



Şekil 2.2 Dendrimerik yapıların temsili görüntüsü

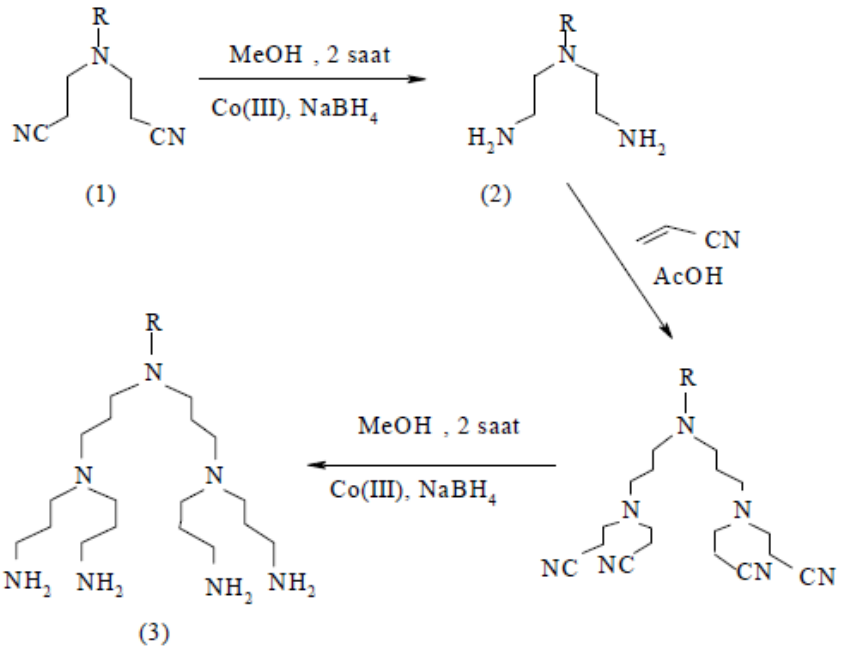
Ciğerlerimize aldığımız her nefeste hava, kan dolaşımında oksijen transferine maksimum yüzey vermek için bronşiol ve alveollerin geniş dendrimerik ağından geçer. Kan kalbe toplardamar üzerinde gönderilmeden önce, atardamar ağı oksitlenmiş kanı farklı organlara verirken dendrimerik yollar izler [7]. Santral sinir sistemi ve beyin, büyük materyal (bilgi) değişimi sağlamak için büyük miktarlarda dendrimerik yapı oluşturan hücre içerir. Mikrogliya hücresi beyinde dendrimerik yapılar ve beyin arasında, patolojik ve dejenere olmuş durumlarda multi fonksiyonel yardımcı olarak görev yapar (Şekil 2.3). Ayrıca burada dendrimerik hücre, salgılanmış anti inflamatuar interlökinlerin hastalıklı beyin hücresine taşınmasında rol oynar [8].



"Aktif olmayan" mikrogliya hücresi "Aktif" mikrogliya hücresi

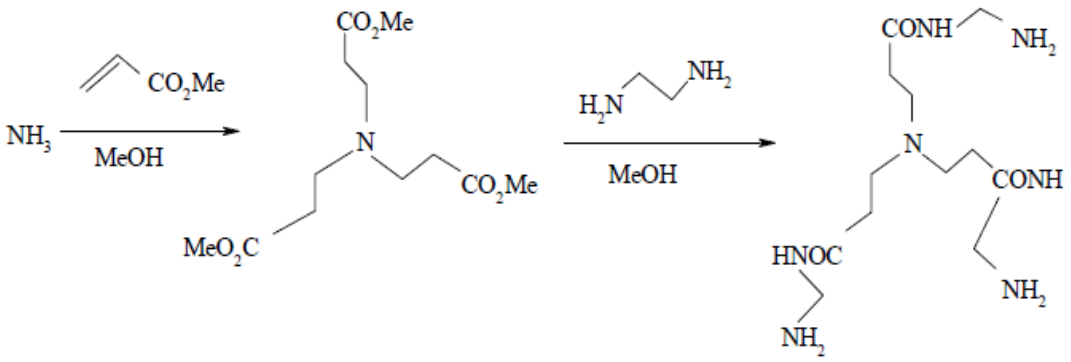
Şekil 2.3 Beyinde bir patolojik hal boyunca mikrogliya hücresinin aktivasyonu

Dendrimerlerin bilim dünyasına girişi 1978 yılında, Fritz Vögtle tarafından ardışık (cascade) reaksiyon sentezi ile gerçekleşmiştir [9]. Bu sentez Şekil 2.4' de tanımlanmıştır. Sentezde bisnitril (1) bileşiğindeki nitril gruplarının pirimer aminlere (bisamin (2)) indirgenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu basamaktan sonrada amin gruplarının akrilonitrile Michael tipi katılma reaksiyonunu takiben indirgenme işlemleri sonrasında poliamin (3) elde edilmiştir. Aminin akrilonitrile Michael tipi katılma reaksiyonu sonucu, öncelikle iki dallı ürün sentezlenmiş olup daha sonra nitril gruplarının primer aminlere indirgenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu ardışık reaksiyon sisteminin sürekli olarak tekrarlanmasını sınırlandıran teknik problem, nitril indirgenmesi ile ilişkilendirilmiştir.



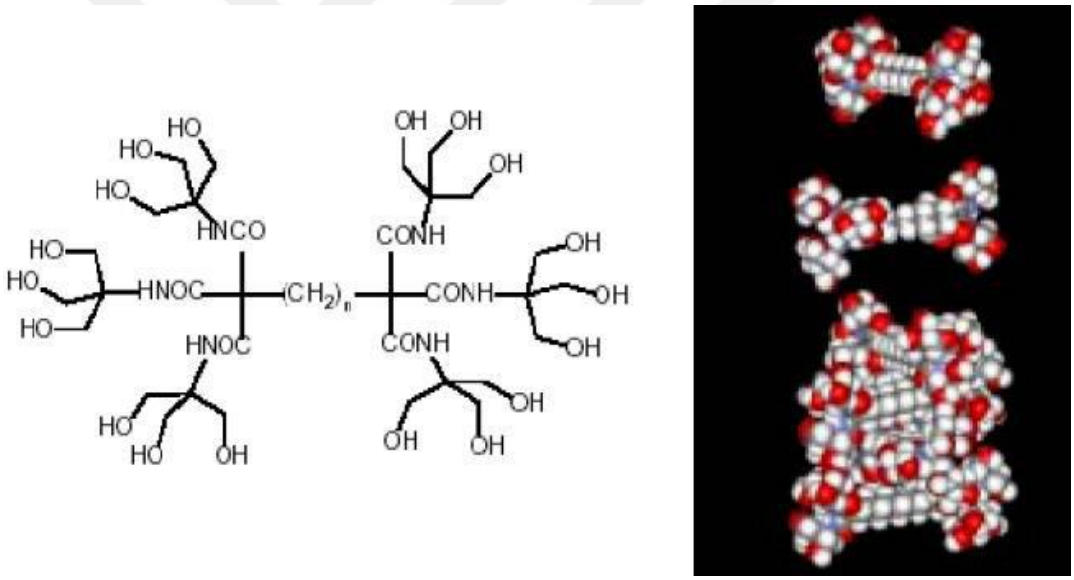
Şekil 2.4 Bisaminin akrilonitrile (Michael Tipi) Katılması

1985 yılında poliamidoamin (PAMAM) dendrimeri olarak adlandırılan yapıyı ilk olarak Tomalia ve arkadaşları sentezlemiştir (Şekil 2.5). Bu sentezde, amonyaktan (çekirdek) çıkılarak triester vermek üzere amonyağın metilakrilata Michael tipi katılmasını amidasyonun izlemesi ile üç dallı bileşiğe ulaşılmıştır [9]. PAMAM dendrimerleri starburst dendrimerleri olarak da isimlendirilir.



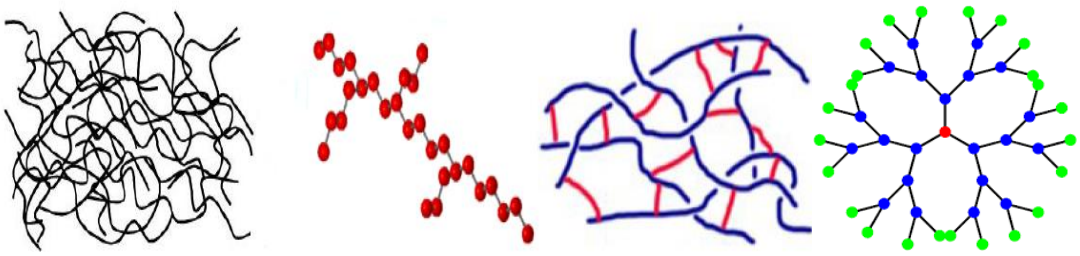
Şekil 2.5 Amonyağın metil akrilata katılması (Michael Tipi)

Aynı tarihlerde, Newkome ve arkadaşları; Yunanaca "dal" anlamına gelen arbor sözcüğünden türetilen ve arborol olarak adlandırılan, her bir jenerasyon büyümesinde üç dallanma noktasına sahip moleküllerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.6) [10].



Şekil 2.6 Newkome tarafından sentezlenen çok dallanmış arborol örneği

Polimerler dört grupta katagorize edebiliriz: Şekil 2.7' de gösterildiği gibi Lineer polimerler, çapraz bağlı polimerler, hiperdallanmış polimerler ve dendrimerler [11]. Dendrimerler dallanmış zincirli ve üç boyutlu makromoleküllerdir. [12].



(a) (b) (c) (d)

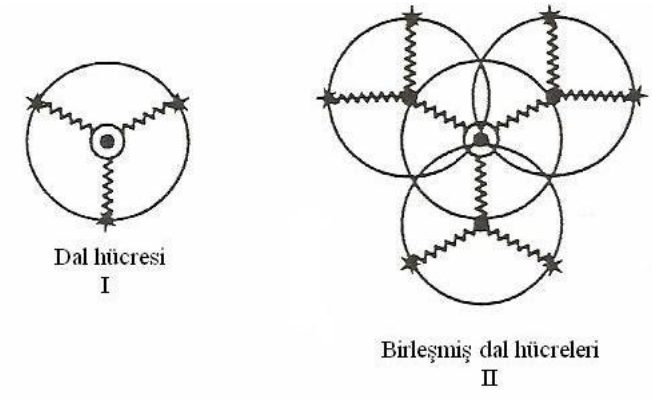
Şekil 2.7 Polimerlerin sınıflandırılması a) lineer polimerler b) çapraz bağlı polimerler c) hiper dallı polimerler ve d) dendrimerler

2.2 Dendimerlerin Tarihsel Gelişimi

Üç boyutlu moleküler seviyede dallanma kavramının temelini ilk atan kişiler sınırsız ağ teorisi kavramını tanıtan Flory ve Stockmayerdir [13-15]. Flory moleküler ağ yapısının en önemli birimi olarak tanımlanan ağ hücre terimini ortaya atmış ve orijinal tanımını, bir ağ sisteminin tekrarlı dal birleşmesi olarak (Şekil 2.8) yapmıştır [16].

İlk genel kabul edilmiş dendrimer sentezi 1978 de Vögtle tarafından gerçekleştirilmiştir [17]. Vögtle ürününü kademeli molekül (cascade molecules) olarak adlandırmıştır ve tekrarlamalı bir sentez yöntemi kullanmıştır. Her nasılsa; bu moleküller dallanmış yapıları yüzünden özel bir dikkat çekmemiştir. Sonra; devam eden yıllarda dallanmış üniteleri α ve ε amino grup olan yapılar kullanarak sentezlenmiş lizin dendrimer ile ilgili olarak 3 adet patent kayda geçmiştir [18].

1985 de Tomalia ve arkadaşları tarafından bu dallanmış yapılara dendrimer adı verilmiş [19] ve PAMAM şeklinde kısaltılan poli (amidoamine) dendrimerini sentezlemişlerdir. Aynı yıl Newkome ve arkadaşları [20] her jenerasyonda üç adet dallanma noktası olan ve arborol (dal) olarak adlandırılan molekül sentezini yayınlamış ve bu iki yayının ardından dendrimerler büyük bir ilgi uyandırmıştır. Bu ilgi daha önce yapılmış dendrimerlerle ilgili birçok çalışma ile sonuçlanmıştır [21,22].

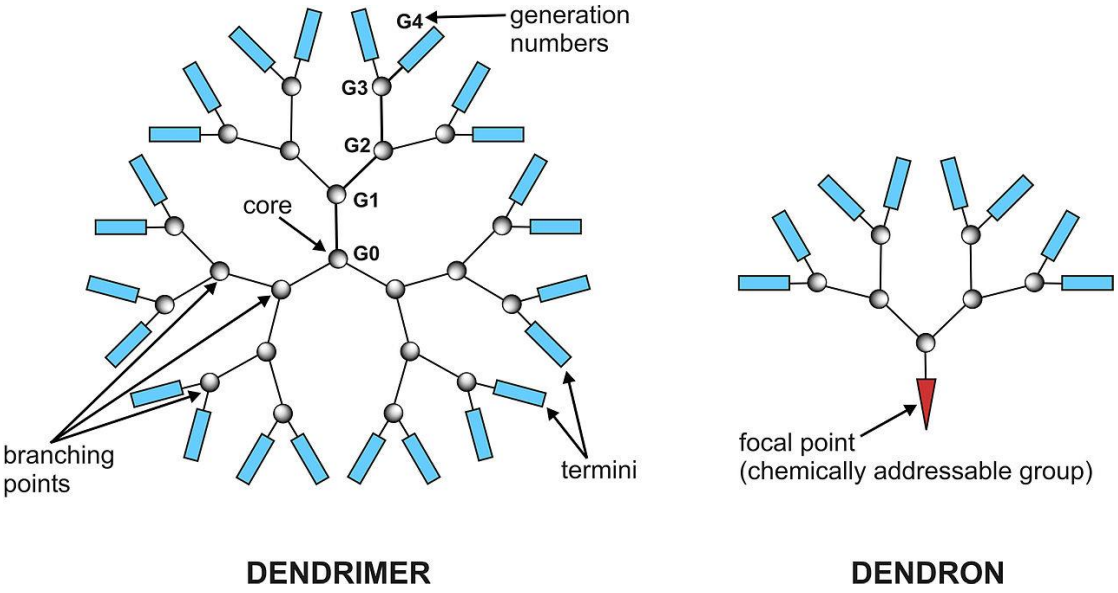


Şekil 2.8 Dal hücresi ve dal birleşiminin iki boyutlu gösterimi

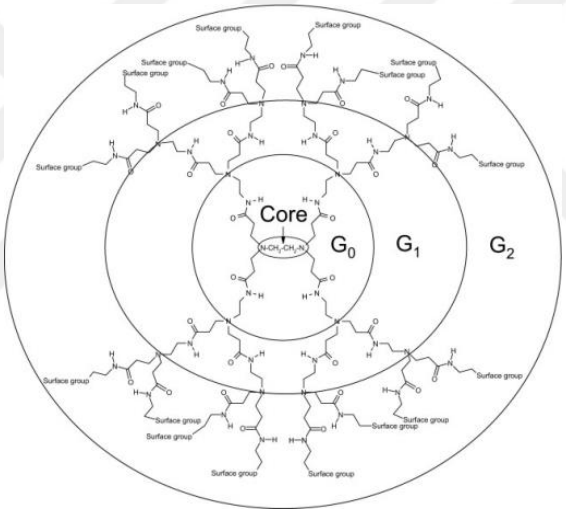
Newkome, misel benzeri davranış gösteren dendrimerik polialkoller gibi, birçok yeni dendrimerik yapıyı bu sınıfa dâhil etmiştir. Frechet bir tür poli(aril eter) dendrimer grubunu geliştirmiştir [23]. Meijer ve arkadaşları poli(propilen imin) dendrimerlerini bilim dünyasına kazandırmışlardır. Çevresinde 64 amino grubunu barındıran beşinci jenerasyona kadar poli(propilen imin) dendrimerleri sentezlemişlerdir. Meijer bu yapıları spesifik özellikler taşıyan dendrimerik sistemler için kullanmıştır [24,25]. Moore ise daha önce görülmemiş boyut ve molekül ağırlığındaki saf hidrokarbon dendrimerlerini hazırlamayı başarmıştır [26,27]. Majoral tarafından geliştirilen ve fosfor içeren dendrimerler 3 milyondan daha ağır moleküler ağırlıkta olup günümüzde en ağır dendrimerler olarak bilinmektedir [28,29].

2.3 Dendrimerlerin Yapısı

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi her dendrimer bir öz (çekirdek), iç boşluklar, dallanan birimler ve sıkı paketlenmiş yüzey gruplarından meydana gelmektedir. Öz molekül "0. jenerasyon" olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.10'da da belirtildiği gibi tüm dallar boyunca her tekrarlanan birim bir sonraki jenerasyon formudur: "jenerasyon 1", "jenerasyon 2" ve sonlandıran jenerasyona kadar böyle devam etmektedir [30].



Şekil 2.9 Dendritik Birim

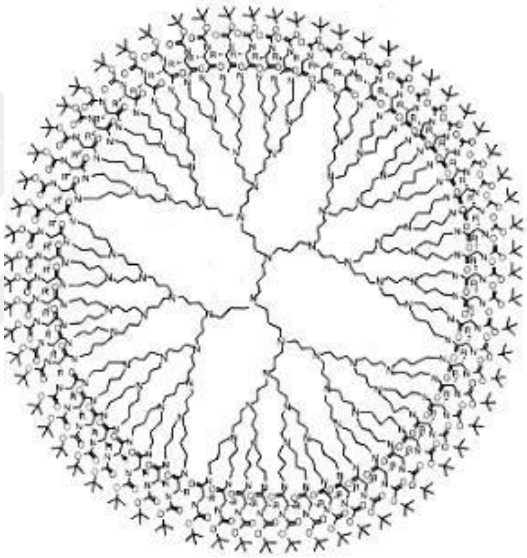


Şekil 2.10 Jenerasyon oluşumu

Dendrimerler tekrarlanan bir takım kimyasal sentez prosedürleri yolu ile üretilmektedirler. Dendrimerler hem adım adım kontrollü sentezleri nedeniyle moleküler kimya hem de monomerlerden elde edilen tekrarlı yapıları nedeniyle polimer dünyasına dahil olduklarından dendrimerlerde her iki dünyanın analitik tekniklerinden faydalanılmaktadır [31].

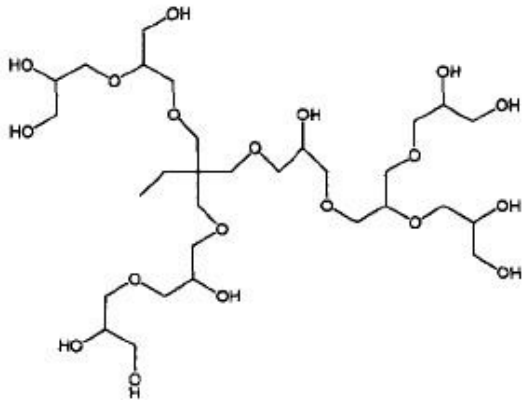
Dendrimer kimyası geleneksel polimer kimyasından ayrı bir birim olarak geliştirilmiş ve dendrimerler çok yönlülükleri nedeniyle önem kazanmışlardır. Lineer polimerlerin aksine dendrimerler yüksek dallanmış, iyi tanımlanmış fraktal benzeri makromoleküller olup üç boyutlu yapı, şekil ve topolojidedirler [32].

Yüksek jenerasyonlu dendrimerlerle karşılaştırıldığında düşük jenerasyonlu dendrimerler (0, 1 ve 2) bir hayli asimetrik şekle ve daha acık yapılara sahiptirler. Zincir çekirdek molekülden büyüyerek, küresel yapıda, daha uzun ve daha dallanmış (4 ve üzeri jenerasyonda) dendrimerler oluşturmaktadır. Şekil 2.11'deki gibi dendrimerler çevreden dışa doğru genişleyerek yoğun, sıkı paketlenmiş hal almakta ve kapalı membran yapı oluşturmaktadırlar [34]. Kritik dallanma durumuna ulaşan dendrimer boşluk olmadığından büyüyememektedir. Buna "starburst efekt" (yıldız efekti) denilmektedir. Bu etki, örneğin PAMAM dendrimerleri icin onuncu jenerasyondan sonra gözlemlenebilmektedir. Onuncu jenerasyondan sonra reaksiyonun hızı aniden düşmekte ve bu nedenle uç grupların daha ileri reaksiyonları meydana gelememektedir [1].

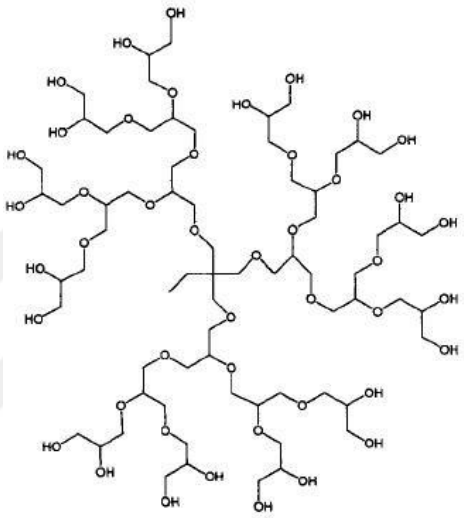


Şekil 2.11 Sıkıca paketlenmiş yapıya sahip dendrimerler

Bir dendrimer adım adım kontrollü prosesin verdiği monodispers moleküler ağırlık dağılımından kaynaklanan mükemmel küresel şekliyle karakterize edilmektedir. Şekil 2.12'de gösterilen hiperdallanmış polimerler Şekil 2.13' de gösterilen dendrimerlere [35] benzerler ancak polidispers ve az küresel biçimdedirler [33].



Şekil 2.12 Hiperdallı polimer



Şekil 2.13 Dendrimer

Hiperdallanmış yapılar dendrimerlere benzer yollarla elde edilir ve benzer yapıya sahiptirler ancak yapının şekli tamamen kontrol edilemez (bir bölümdeki tüm moleküller aynı görünmezler: dallar kaybolur, yapıda cok fazla boşluk vardır ve molekülün yüzeyinde daha az aktif kimyasal grup bulunur). Bu "kusurlu"molekülleri üretmek üretim sürecinin optimizasyonunda daha az dikkat gerektirmektedir. Bazı durumlarda hiperdallanmış yapıların üretiminde daha az adım gerekmesi üretim maliyetinin de azalmasını sağlamaktadır [36].

2.4 Dendrimerlerin Özelliklerini Etkileyen Faktörler

2.4.1 Dendrimerler ve Moleküler Büyümenin Etkisi

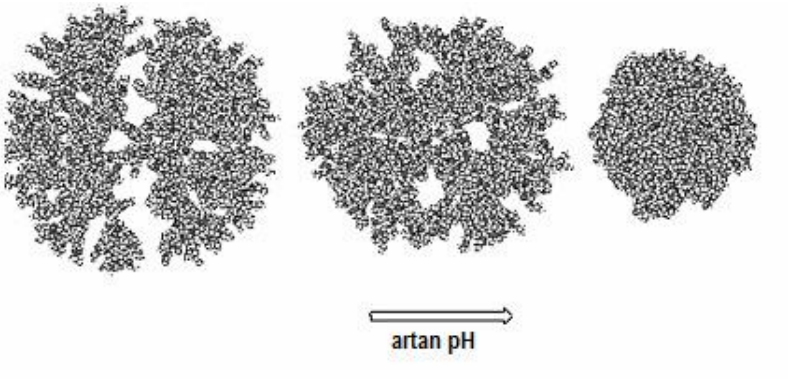
Bir dendrimerin yüksek jenerasyonlara ulaştıkça biçimsel davranışı, kısa monomerlerin küçük boşlukta hızlı çoğalmasına neden olur; dendronların esnekliği ve uç grupların birbiri ile etkileşime girme yeteneği (örneğin hidrojen bağları) yoğun dış kabuk oluşumunu sağlar. Büyüme ile dendrimerlerin dış yüzeyinin artarak kalabalıklaştığı buna nazaran çekirdek bölgesinin moleküler yoğunluğunun düşük kaldığı "Edward Tutarlı Bölge" teorisiyle tespit edilmiştir. Geriye doğru katlanma göz önünde bulundurulmazsa dış kabuktaki artan moleküler yoğunluk jenerasyon sayısına bir kısıtlama getirir.

Hesaplamalar moleküler dinamiklere dayansa da tüm jenerasyonların esnek dendrimerleri, yoğun iç bölge ve molekülün yüzeyine yakın daha az yoğun bölge özelliği gösterir. Düşük jenerasyon dendrimerler yüksek jenerasyonlulara kıyasla düşük seviyede geriye doğru katlanma özelliği gösterirler. Jenerasyon artısıyla geriye doğru katlanma artmasına rağmen moleküler yoğunluk dendrimerin bütünü boyunca neredeyse uniformdur.

2.4.2 Dendrimerler ve pH'nın Etkisi

Amino uç gruplu PPI [poli(propilenimin)] ve PAMAM [poli(amidoamin)] dendrimerleri temel yüzey grupları olduğu gibi basit bir iç yapıya da sahiptirler. Tersiyer amin içeren iç yapıya sahip bu tip dendrimerler için düşük pH bölgesi pozitif yüklü amonyum grupları arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak genişlemiş yerleşim düzenine yol açar.

Nötral pH'da iç kısımdaki yüklenmemiş tersiyer ve pozitif yüklenmiş yüzey amin grupları arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanan geriye doğru katlanma meydana gelir. Daha yüksek pH (pH=10) 'larda molekül değerliği nötral oldukça büzülür kompakt ağ sistemindeki kayba dayanan dendrimer kolları ve yüzey grupları arasındaki itme kuvvetlerinin minimuma ulaştığı daha küresel bir yapı halini alır. Bu pH'da yerleşim düzeni zayıf "dendronlar arası" itme kuvvetinin sonucu olarak daha yüksek derecede geriye doğru katlanmaya sahip olur. Sekil 2.14'de artan pH ile dendrimer yapısal değişimi gösterilmiştir [37].

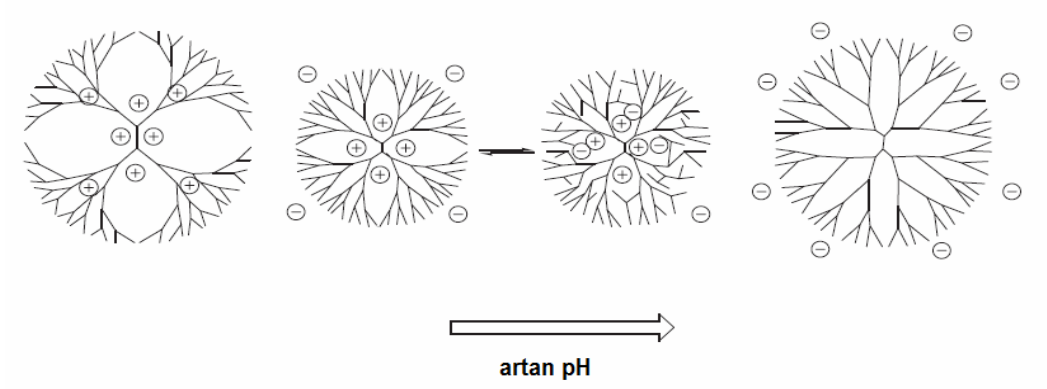


Şekil 2.14 Farklı pH'larda G6-PAMAM dendrimerlerinin üç boyutlu yapısı

2.4.3 Dendrimerler ve Çözücünün Etkisi

Çözücünün dendrimer yapıyı çözme yeteneği dendrimer yerleşim düzenini incelemede çok önemli bir parametredir. Dendrimer jenerasyonunun farklı çözücülerde fonksiyonu olarak dendrimer biçimsel değişimi üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda moleküler dinamikler uygulanmıştır.

Tüm jenerasyonlarda dendrimerler çözücü kalitesi yani çözünme azaldıkça daha geniş çapta geriye doğru katlanma gösterirler. Buna rağmen daha esnek olarak düşük jenerasyonlu dendrimerler zayıf çözünme sonucu olarak geriye doğru katlanmaya, yüksek jenerasyon dendrimerlere nazaran daha çok eğilim gösterirler. Sekil 2.15'de artan pH' la biçimsel değişim gösterilmiştir [38].

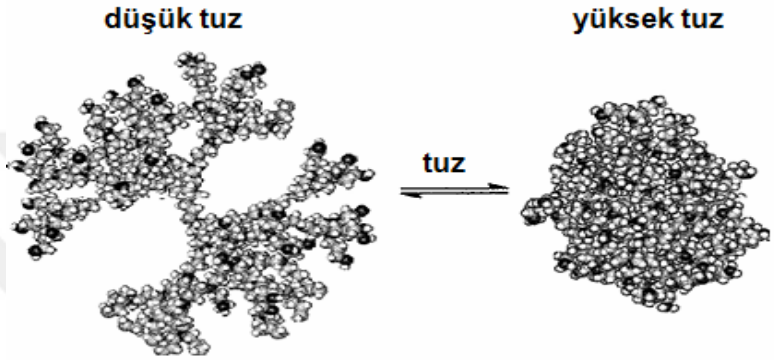


Şekil 2.15 Farklı pH'larda biçimsel değişimin iki boyutlu gösterimi

Düşük jenerasyonların yüksek jenerasyonlara nazaran artmış çözünürlüğü, düşük jenerasyon dendrimerlerin çözücü moleküllere dendrimer içine isleme olanağı veren daha açık yapısından ileri gelebilir.

2.4.4 Dendrimerler ve Tuzun Etkisi

Moleküler simülasyonlar (benzetimler) genellikle yüksek iyonik dayanımının (yüksek tuz konsantrasyonu) yüklenmiş PPI dendrimerleri üzerinde güçlü etkisi olduğunu ve artan pH veya zayıf çözünürlük ile de benzeri gözlenen yüksek geriye doğru katlanma seklinde büzülmüş bir yapıyı desteklediğini göstermiştir. Düşük tuz koşullarında yüklü dendrimer segmentleri arasındaki itme kuvvetleri, yapıdaki yük itimini en aza indirmek için geniş yerleşim düzeniyle sonuçlanır. Şekil 2.16'da artan iyonik dayanım ile dendrimerlerin yerleşim düzenindeki değişim gösterilmiştir [39].



Şekil 2.16 Dendrimerlerin iyonik dayanım artışı ile üç boyutlu biçimsel değişimi

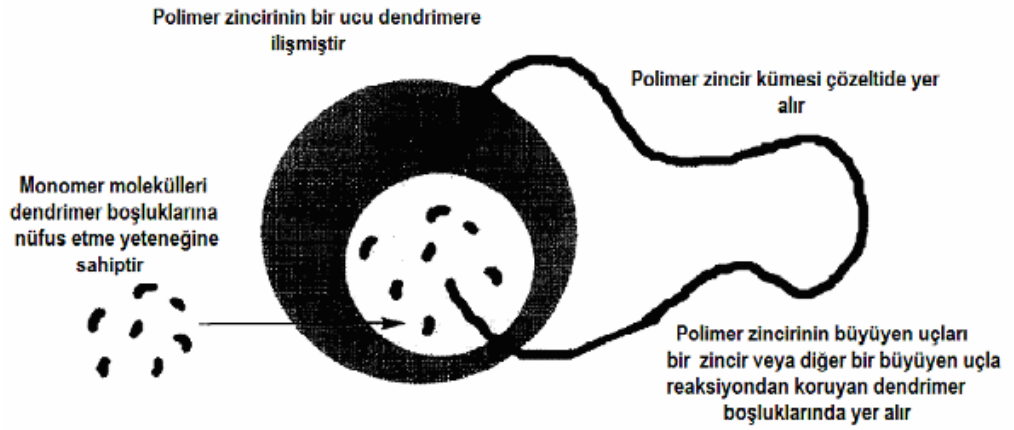
2.4.5 Dendrimerler ve Konsantrasyonun Etkisi

Esnek yapılı dendrimerlerde yerleşim düzeni çözücüler, tuzlar ve protonlar gibi küçük moleküller tarafından etkilenmekle kalmaz diğer dendrimerler veya moleküler yoğunluk ve dendrimer yerleşim düzenine büyük etkisi olan yüzeyler gibi daha büyük objelere karsı da hassasiyet gösterir. Küçük açı X ısınları saçılım (SAXS) deneyleri PPI dendrimerleri (G4, G5) üzerinde metanol tarzı polar çözücü içinde denenmiş ve dendrimerlerin moleküler seklinin konsantrasyon artısı ile giderek daha fazla küçülmüş hal aldığını göstermiştir. Bu moleküler küçülme dendrimer molekülleri arasındaki itme kuvvetlerini azaltabilir ve dendrimerlerin daha sıkı moleküller arası paketlenme özelliği gösterme yeteneğini arttırabilir [38].

Bir dendrimer konvergent endo- veya divergent ekso-reseptör olarak işlev görebilir. Hiç şüphesiz ilk durum umut verici olarak bilinir, ve boyut, işlevsellik ve esneklik gibi spesifik özelliklerin selektif yolla kontrol edildiği bir reseptörü görüntülemek daha kolaydır. Bu tür bir sistemin belirgin potansiyeli göz önünde bulundurulduğunda dendrimerlerin etkili endo-reseptör olarak hareket eden pek çok örneği bildirilmiştir.

Dendrimerlerin boyutunu arttırmak hidrofobik radikallerin kapsüllenmesini sağlayan hidrofobik boşlukların artısına yol açar. Dendrimer boyutu arttıkça pozitif yüklü radikallerle negatif yüklü dendrimer yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimin arttığı da belirtilmektedir.

Dendrimerlerin elde edilen polimerlerin polidispersliği ve polimerizasyon derecesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Polimer zincirlerinin büyüyen uçlarının bir dendrimerin boşlukları içinde barınabileceğine, böylece diğer bir zincir reaksiyonu tarafından sonlanmayı önleyebileceğine inanılmaktadır. Monomer molekülleri polimerizasyonun işlev görmesine izin verecek şekilde dendrimer içine nüfus ederler. Bu sistemlerde dikkate değer husus dendrimerin ne şekilde kullanıldığında yatar. Katalitik sitelere farklı sekliyle verdiği destekten ziyade kendine has özellikleriyle supramoleküler bir eleman olarak önem kazanır. Bu bizi terkipleri ve topolojileri arasındaki sinerjinin sonucu olarak dendrimerlerin seçici olduğu ve kolay katalizleri yürütebileceği sonucuna götürür [40]. Dendrimerlerin polimerizasyon kontrolü Şekil 2.17'da şematik olarak gösterilmiştir.



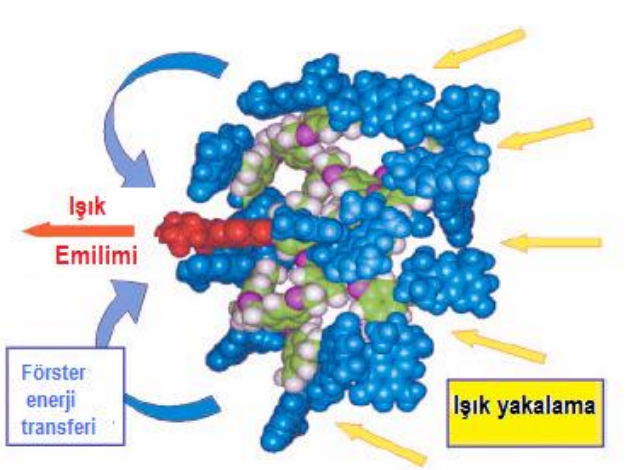
Şekil 2.17 Dendrimerlerin Polimerizasyon Kontrolü

Bir dendrimer molekülü tek bir çekirdek birimi etrafında çoklu yüzeysel fonksiyonel grupları düzenleme yeteneğine benzersiz uygunluktadır. Enerji transfer etkileşimi veya yüzey ile çekirdek arasındaki elektronik bağların tanıtımı doğrultusunda dendritik ışık yakalama anten tasarımı uygulanabilir hale gelmiştir.

Bir dendritik antende son verici kromofor çizgisi pek çok foton yakalar ve enerjilerini boşluktan (Forster Enerji Transferi) dendrimerin çekirdeğinde veya odak noktasında

bulunan bir alıcıya transfer eder. Alıcı da bütününde ışık yakalamaya katılımda bulunur [41].

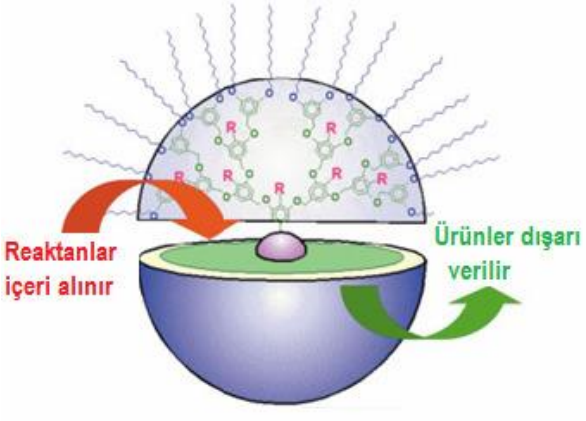
Tüm makro molekülün emilim spektrumu yüzey kromoforları geniş bir dalga boyu aralığını kapladığından genelde çok geniştir. Enerji transfer prosesi bu geniş emilimi merkezin dar emilimine dönüştürür. Işık yakalama yeteneği yüzey kromofor sayısı artısı nedeniyle jenerasyonla artar [1]. Şekil 2.18'de ışık yakalama anteni şematize edilmiştir [42].



Şekil 2.18 Işık Yakalama Anteni

Şekil 2.18'de tüm kromoforlar (mavi ve kırmızı) tarafından yakalanan ışık, odak noktasındaki (kırmızı) alıcı kromofora yoğunlaştırılmış ve monokromatik radyasyon olarak tekrar emilmiştir.

Bir yaklaşımda dendrimer sadece yüzeyindeki katalizatörün çoklu kopyalarını görüntüleyerek destekleyici olarak hareket eder. Bir başka yaklaşımda reaktif gruba deaktivasyonunu önlemede kapsülleme olanağı sunarak veya katalitik prosesi zenginleştirecek ve asiste edecek özel bir nano çevre yaratarak dendrimer içinde kataliz oluşur [43]. Şekil 2.19'da dendrimerin katalitik reaktör olarak işlevselliği gösterilmiştir.



Şekil 2.19 Reaksiyonda kütle transferini sağlayan katalitik reaktör olarak dendrimer

Katalitik sitenin çevresini ve etrafındaki ortamla (çözücü) ilişkisini bütünüyle değerlendirmek sadece katalizden sorumlu özellikleri birleştirmekle kalmamakta aynı zamanda uygun kütle transfer mekanizmasını da desteklemektedir. Bu yüzden dendrimerler sadece saklanmış bir reaksiyon merkezi sağlamamalı; ayrıca enzim, tek moleküler, nano-metrik boyutlu reaktör, reaksiyona en iyi hız kazandıracak substratı çevreye taşıyıp yoğunlaştırıcı ve ürünü katalitik siteden üretilir üretilmez uzaklaştırıcı olarak da işlev göstermelidir [44].

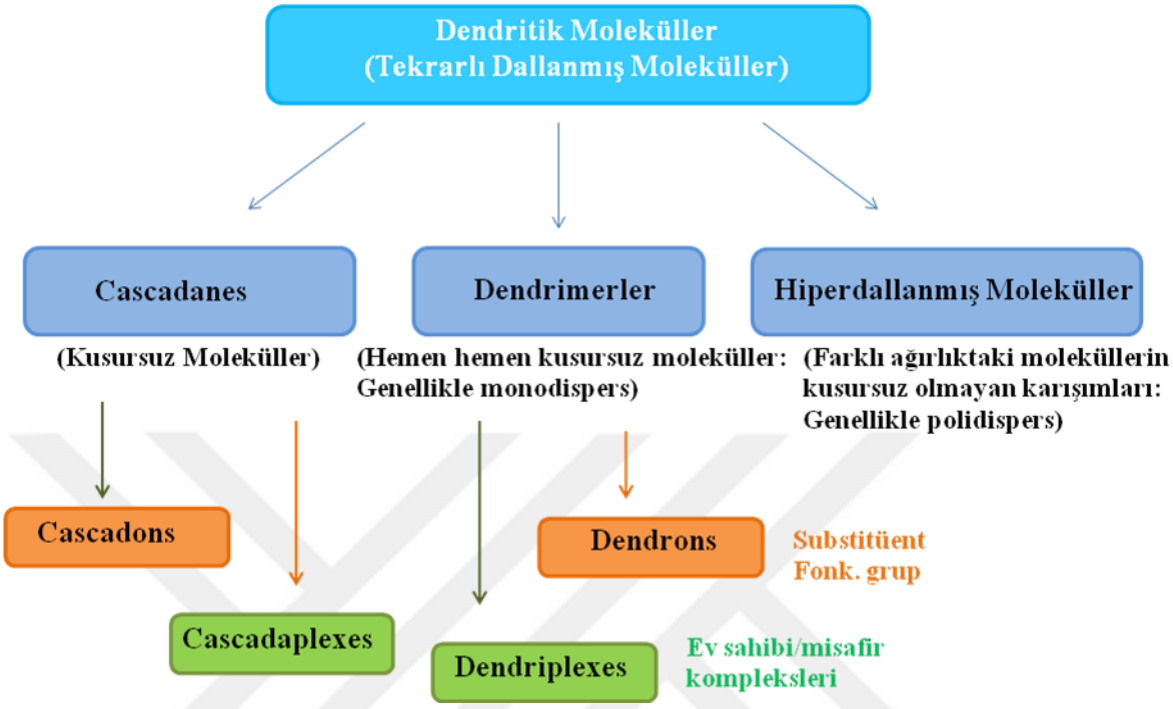
2.5 Dendritik Moleküllerin Sınıflandırılması

İlk tam anlamıyla dendritik olarak dallanmış moleküllere kademeli (cascade) moleküller denilmiştir (Şekil 2.20). Dendritik moleküller tekrarlı olarak dallanmış yapılardır. Bu genel terim çeşitli dendrimerleri kapsamaktadır. Dendrimerler genellikle "neredeyse mükemmel" yapılar göstermekte ve monodispers bileşiklerin karakteristik özelliklerini sergilemektedir.

"Cascadane" moleküller yalnızca aynı türde ve aynı molekül ağırlığına sahip moleküllerin hatasız ve düzgün bir şekilde dallanması ile meydana gelmektedir. Bunun aksine sentez yöntemleri nedeni ile mükemmel yapılara sahip olmayan hiperdallanmış bileşikler, farklı ağırlıklarda moleküller içerdiklerinden polidispers özellikler sergilemektedir.

Eğer dendrimer ya da "cascadane" moleküllerin parçaları sübstütient veya fonksiyonel grup görevi görmekteyse, bunlara "dendron" ya da bunlar kusursuz moleküller ise "cascadon" moleküller denilmektedir.

Eğer “cascadene” moleküller ev sahibi/misafirkompleksleri oluşturuyor ise bunlar “cascadaplex”; bunlara benzer dendrimer bazlı komplekslere de “dendriplex” denilmektedir [6].



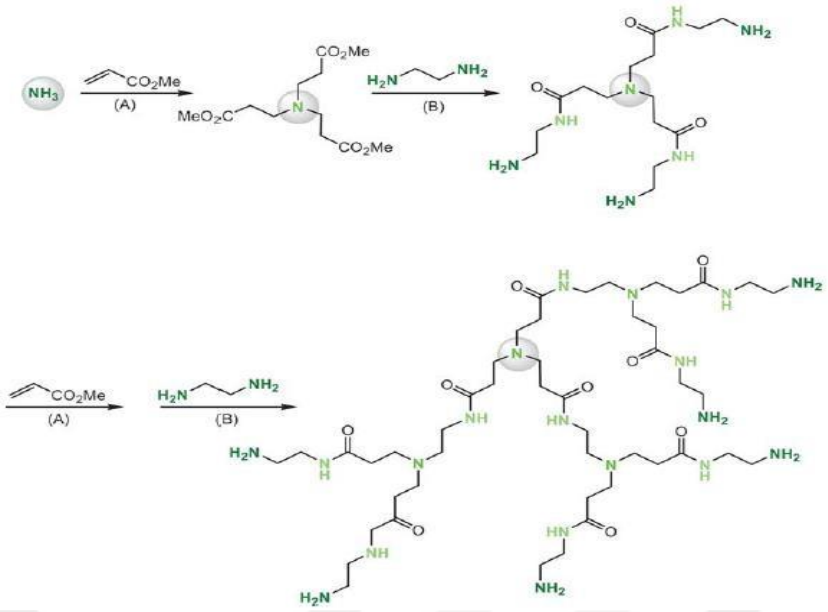
Şekil 2.20 Dendritik Moleküllerin Sınıflandırlması

2.6 Dendrimer Tipleri

2.6.1 Akiral Dendrimerler

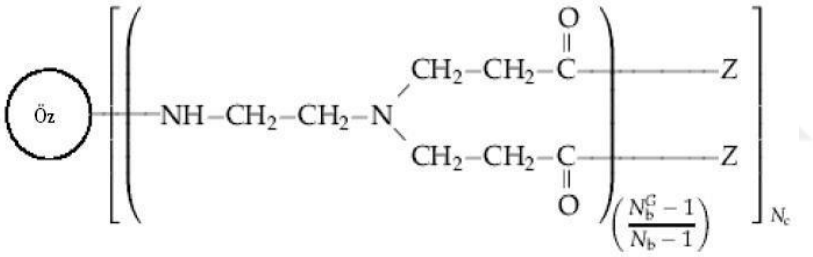
2.6.1.1 PAMAM (Poliamidoamin) Dendrimer

Uclarında amino gruplara sahip etilendiamin oz veya amonyak ozden birini esas almaktadırlar. Genelde metanol veya sudaki cozeltileri şeklinde satılmaktadırlar [1]. Ayrılma metoduyla sentezlenmektedirler. Şekil 2.21'deki gibi PAMAM dendrimerler once metilen akrilatın primer amino grubu ile Michael ekleme reaksiyonu sonra karbometoksi ara urunun buyuk miktarda etilendiamin ile amidasyonunun tekrarlayıcı sırayla uygulanması sonucu oluşmaktadır. 10. jenerasyona kadar uretilebilmektedir (molekuler ağırlığı 930000 g/mol’un uzerindedir). Gunumuzde dendrimerlere ticari olarak erişilebilmektedir. DendritechTM (A.B.D.) PAMAM dendrimerleri uretmektedir. [1]. Ticari urun olarak piyasada StarburstTM ismiyle satılmaktadır [36].



Şekil 2.21 Amonyak özden PAMAM dendrimerin sentezi

PAMAM dendrimerler Şekil 2.22'deki gibi dallandığı noktada tersiyer amin ve kendi yapısı içinde dallanan amid grubu içermektedir.



Şekil 2.22 PAMAM dendrimer

PAMAM dendrimerler (nitrilotripropionamid özlü) POPAM (Polipropilenamin) dendrimerlerden (1,4-butandiamin özlü) daha hacimli molekülleri toplamaktadırlar. Sıfırıncı jenerasyon bir PAMAM dendrimer bile (sadece 4 bitim gruplu) beşinci jenerasyon bir POPAM dendrimerden (64 cevre gruplu) daha fazla hacim kaplamaktadır. 1. jenerasyon PAMAM dendrimerin molar kütlesi yine 1. jenerasyon POPAM dendrimerden dört kez daha fazladır.

Tomalia ve Frechet'in 2002 yılında belirttiğine göre ilk dallanma ile tekrarlayan büyüme kavramı [45] 1978 yılında düşük molekül ağırlıklı aminlerin yapımında bunu uygulayan Buhleier ve ark. tarafından bildirilmiştir [46]. Bunu paralel ve bağımsız bir gelişme ile Tomalia grubunun ayrışma, "gerçek dendrimerlerin" makro moleküler sentezi yakından takip etmiştir. Dendrimer teriminin ilk kullanıldığı makale ve

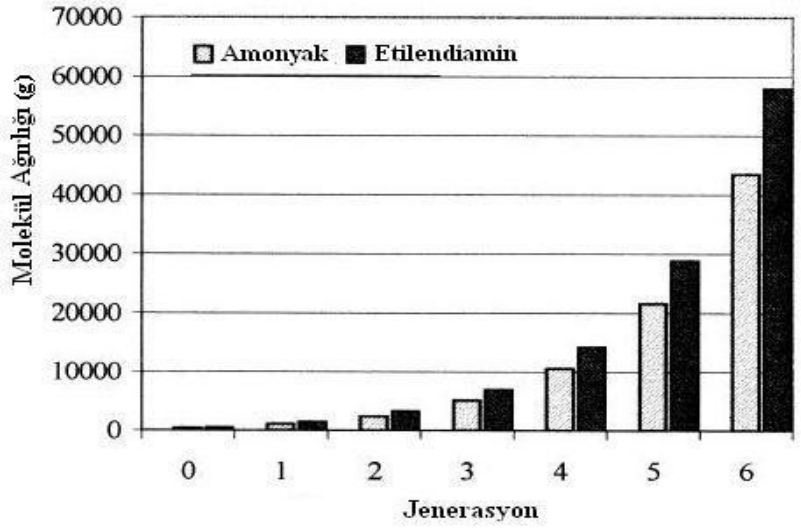
PAMAM dendrimerlerin hazırlanmasının detaylı bir şekilde açıklanması 1984'te 1. Uluslararası Polimer Konferansı'nda sunulmuştur.

İlk sentezlenen dendrimerler poliamidoaminlerdir (PAMAM). Starburst dendrimerler olarak bilinirler. İsim, bu tipin yüksek jenerasyonlu dendrimer yapısına iki boyutlu olarak bakıldığında gözlemlenen yıldız şeklindeki deseni ifade etmektedir. PAMAM dendrimerler için 'starburst effect' onuncu jenerasyondan sonra gözlenmektedir. Reaksiyon hızı aniden düşmekte ve son gruplarda reaksiyon meydana gelmemektedir. Onuncu jenerasyon PAMAM 6141 monomer birim içermektedir. 'Starburst' Dow Kimyasal Şirketi'nin ticari markasının ismidir. Çekirdek molekülünde amonyak kullanılmaktadır. Metanol varlığında metil akrilatla reaksiyona girmekte ve ardından etilendiamin eklenmektedir:

$NH_3 + 3CH_2CHCOOCH_3 \rightarrow N(CH_2CH_2COOCH_3)_3$

$N(CH_2CH_2COOCH_3)_3 + 3NH_2CH_2CH_2NH_2 \rightarrow N(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2NH_2)_3 + 3CH_3OH$

Her dalın sonunda iki metil akrilat monomeri ve iki etilendiamin molekülü ile reaksiyona girebilen serbest amino grubu bulunmaktadır. Her tamamlanan reaksiyon dizisi sonucu yeni bir dendrimer jenerasyonudur. Yarım-jenerasyon PAMAM dendrimerler (ör. 0.5, 1.5, 2.5) karboksilat grupların anyonik yüzeylerine, tam jenerasyon olanlar amino üç ve yüzey gruplara sahiptirler. Reaktif yüzey alanı miktarı her jenerasyonla ikiye katlanmaktadır. Şekil 2.23.'de belirtildiği gibi kütle iki kattan fazla artmaktadır.



Şekil 2.23 Amonyak ve etilendiamin özlü PAMAM dendrimerlerin molekül kütlesi

Denklen 2.1'de belirtildiği gibi dendrimerin molar kütlesi matematiksel olarak önceden tahmin edilebilir:

$$M = M_c + n_c \cdot \left[M_m \cdot \left(\frac{n_m^G - 1}{n_m - 1} \right) + M_t \cdot n_m^G \right] \quad (2.1)$$

M_c: Çekirdeğin molar kütlesi

M_m: Dallanmış monomerin molar kütlesi

M_t: Terminal grupların molar kütlesi

n_c: Çekirdek çarpanı

n_m: Dalların birleşme noktası çarpanı

G: Jenerasyon sayısı

Dendrimer terminal grupların sayısındaki artış denklem 2.2'deki gibi geometrik diziyle tutarlıdır:

$$Z = n_c \cdot n_m^G \quad (2.2)$$

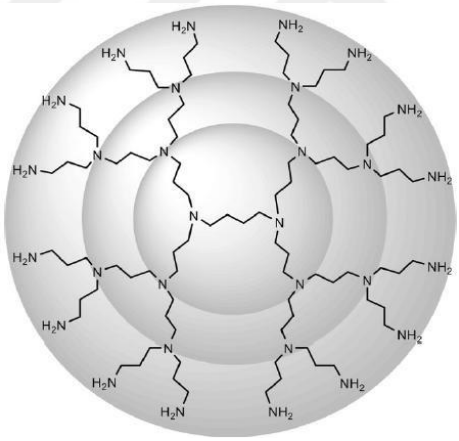
Jenerasyon ile artan dal yoğunluğunun dendrimerlerin yapısında çarpıcı bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Dendrimerler mevcut iç boşlukları ve çok sayıda reaktif bitim grupları tarafından karakterize edilirler. PAMAM dendrimerlerin teorik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [47].

Çizelge 2.1 PAMAM dendrimerlerin teorik özellikleri

	Amonyak Öz			Etilendiamin Öz		
Jenerasyon	Molekül Ağırlığı (g)	Uç Grup Sayısı	Çap (Å)	Molekül Ağırlığı (g)	Uç Grup Sayısı	Çap (Å)
0	359	3	14	516	4	15
1	1043	6	19	1428	8	22
2	2411	12	26	3252	16	29
3	5147	24	36	6900	32	36
4	10619	48	44	14196	64	45
5	21563	96		28788	128	54
6	43451	192		57972	256	67
7	87227	384		116340	512	81
8	174779	768		233076	1024	97
9	349883	1536		466548	2048	114
10	700091	3072		933492	4096	135

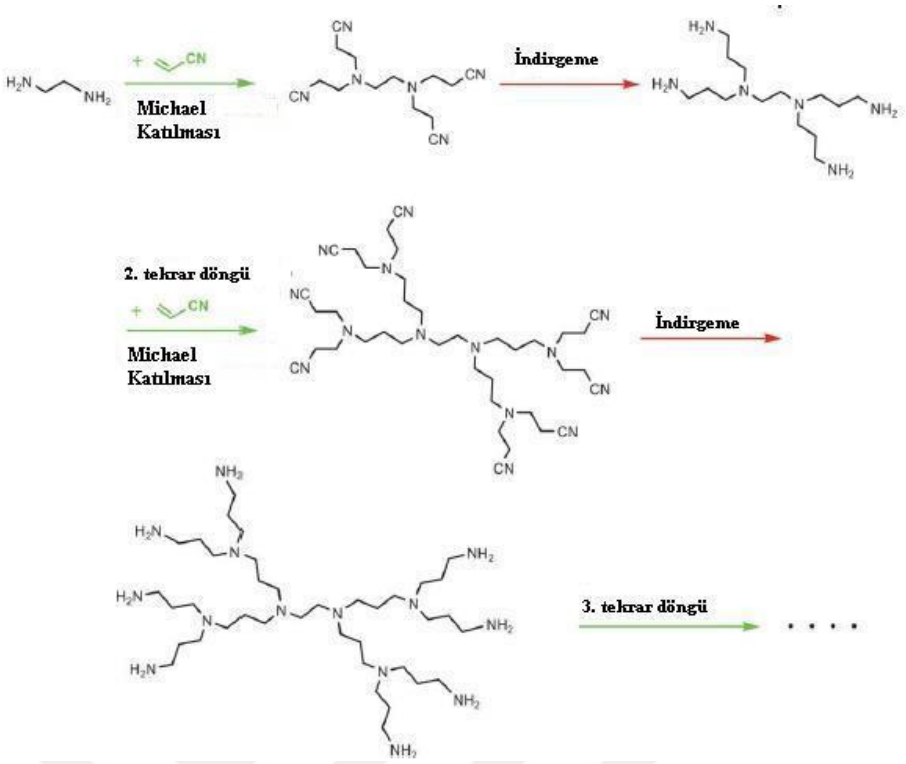
2.6.1.2 PPI (Polipropilenimin) /POPAM (Polipropilenamin) Dendrimer

1993'te Hollanda'nın DSM firmasından Meijer tarafından bulunan PPI dendrimerler 1,4-diaminobutan ozden ayrılma metoduyla uretilmiştir. Şekil 2.24'de gosterilen PPI dendrimerler gunumuzde DSM tarafından buyuk miktarlarda sentezlenmekte ve ticari olarak ulaşılabilmektedir. Ticari urun olarak piyasada AstramolTM ismiyle satılmaktadır. Ticari olarak ulaşılabildiği icin dendrimerlerin en yaygın kullanılan tiplerindendir. Biyoloji gibi materyal bilimlerinde geniş kullanım alanları bulur. PPI'e alternatif olarak POPAM da bu sınıftaki dendrimerleri tanımlamada kullanılmaktadır. Ek olarak bu dendrimerler genellikle "DAB-dendrimerleri" olarak da gosterilir. DAB cekirdek yapıdaki diaminobutana dayanmaktadır. PPI dendrimerler once akrilonitrilin primer amino grubu ile Michael katılma reaksiyonunun ardından Raney kobalt katalizorun varlığıyla basınc altında hidrojenasyonu sonucu oluşmakta ve tekrarlayan diziyle buyumektedir [36]. Michael reaksiyonunda primer mono- veya oligodiamine akrilonitril eklenmektedir. Uygun indirgeme ajanları Co(II)-borhidrur kompleksleri veya diisobutilaluminyum hibriddir [6].



Şekil 2.24 POPAM/PPI dendrimer

PPI dendrimerler dallandığı noktada tersiyer amin ve kendi yapısı icinde dallanan propilen grubu icermektedirler. Şekil 2.25' de gosterildiği gibi sentezlenmektedir. Cizelge 2.2'de belirtildiği gibi 5. jenerasyona kadar oluşturulabilir. Ayrılma metoduyla elde edildiğinden Michael katılması esnasında tamamlanmayan reaksiyonlardan dolayı yapısal bozukluklar meydana gelebilmektedir. Dallanmanın yuksek derecede olması sterik engellemenin sonucu olarak 5. jenerasyondan sonra jenerasyonun buyumesini durdurmaktadır [36].



Şekil 2.25 POPAM/PPI dendrimer sentezi

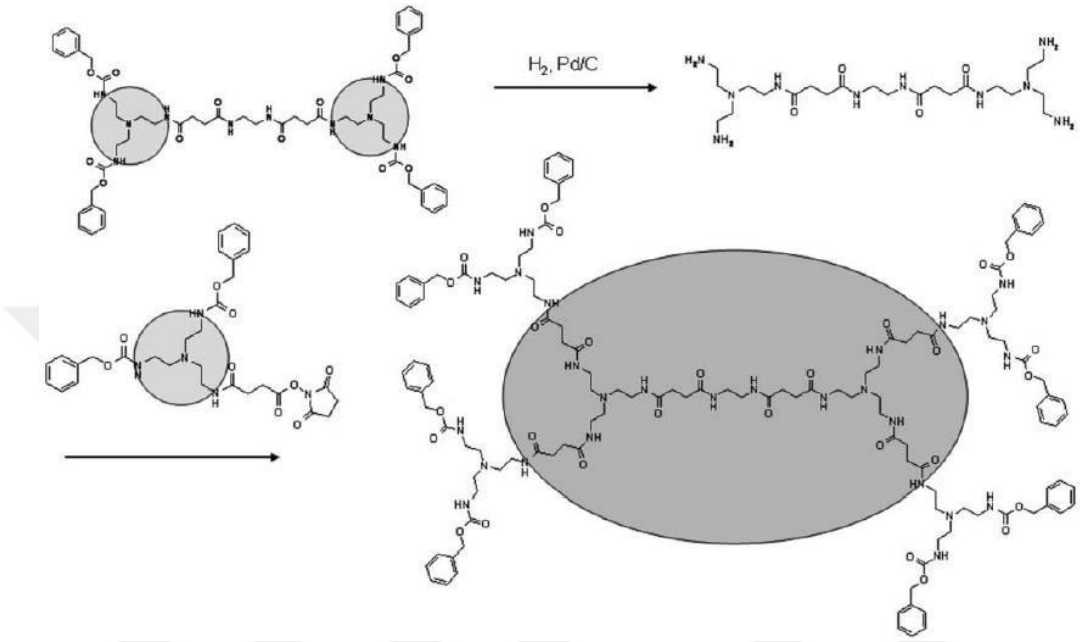
Çizelge 2.2 POPAM/PPI dendrimerde jenerasyon sayısı ile parametrelerin değişimi

Jenerasyon	Molekül Ağırlığı (g)	Uç Grup Sayısı	Çap(Å)
1	317	4	4.4
2	773	8	6.9
3	1687	16	9.3
4	3514	32	11.6
5	7168	64	13.9

2.6.1.3 POMAM Dendrimeri

Majoros ve ark. tarafından tasarlanan, POPAM ve PAMAM iki dendrimer tipinin dendritik hibrid yapılanmasıyla POMAM dendrimerleri gibi yapısal ceşitlilik sağlanmıştır. Bu dendrimer tipinde POPAM ozden başlayarak PAMAM dallanan birimler bir araya getirilmiştir. POPAM/PAMAM hibrid dendrimerlerin ucuncu jenerasyonunu geliştirmişlerdir.

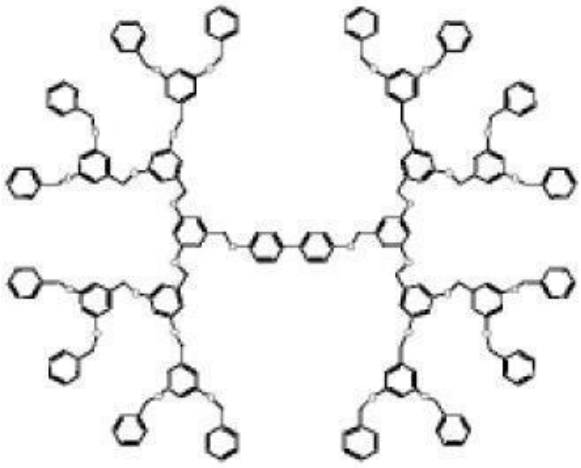
Sıfırıncı jenerasyon POPAM dendrimerden başlayarak koruyucu grup, amino grupları etkinleştirmek icin paladyum-katalizorlu hidrojenasyon tarafından kaldırılmıştır. AB2 bağlı birimin taşıyıcı olarak sukkinimid ester ile sonraki reaksiyonu Şekil 2.26'de gorulen birinci jenerasyon "hibrid dendrimer"in eldesini sağlamaktadır [6].



Şekil 2.26 Değişen PAMAM ve POPAM birimler ile 1. jenerasyon POMAM dendrimerin sentezi

2.6.1.4 Fréchet'in Aromatik Polieter Dendrimeri

1990'da Frechet birleşme yontemi uygulayarak oluşturduğu dendrimeri tanıtmıştır. Birleşme sentezinde işlem dış kenarda başlatılmış ve oz detaylandırılmıştır. Şekil 2.27'de gosterilen Frechet'in aromatik polieter dendrimerlerine kolayca ulaşılabilmekte olup, ceşitli araştırmacılar tarafından sıkca incelenmiştir. 90'ların başlarında Jeffrey Moore birleşen sentezni kullanarak fenilasetilen dendrimerleri geliştirmiştir [36]. Bu tip dendrimer simetrik olabilmekte veya asimetrik olarak farklı jenerasyon ya da yuzey motifli iki veya uc kısım segment elementi (dendronlar) icerebilmektedir. Bu dendrimerler genelde yuzey grupları olarak karboksilik asit grubuna sahiptirler. Bu yuzey bu hidrofobik dendrimer tipinin polar cozuculerde veya sulu ortamda çözünürlüğünü arttırmada polar yüzey grubu görevi görmektedirler [38].



Şekil 2.27 Frechetin aromatik polieter dendrimeri

2.6.1.5 Hiperözlü ve Dallı Moleküller

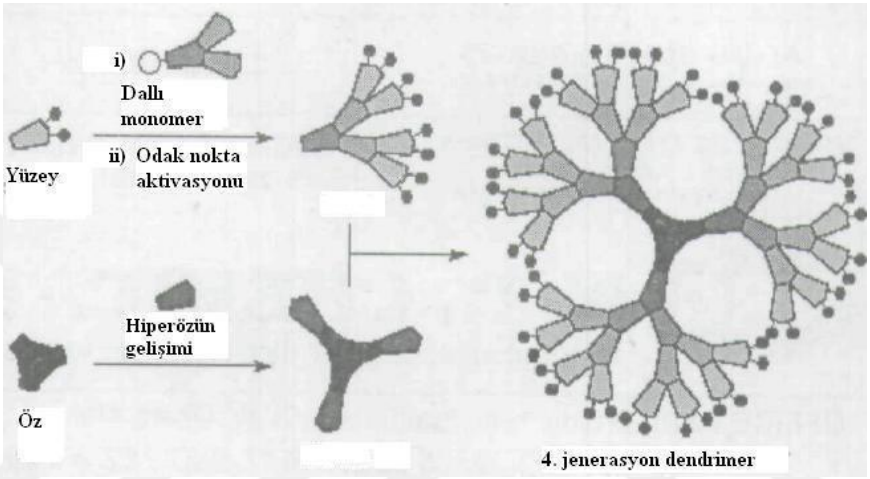
Dendrimer sentezinin pratikte yakın zamanlı en temel yeniliği “Cift Ustel” buyume kavramı ve uygulamaları ile oluşmuştur. Cift ustel buyume icin her ikisi de korunan A ve B fonksiyonel gruplu AB2 monomeri kullanılmaktadır. Bu butunuyle korunmuş monomer, secici olarak yuzeyde ve odak noktasında birleşen ve ayrışan tipli monomerini vermek icin birbirinden ayrı reaksiyonlarda serbest bırakılmaktadır. Bu iki urun daha sonra ortogonal korumalı trimeri vermede birlikte reaksiyona girerler. Bu trimer buyume prosesinin tekrarında kullanılabilir durumdadır.

Cift ustel buyumenin nitelikleri birkac adımda buyuk boyutlu dendrimer uretme yeteneğinden daha zordur. Aslında cift ustel buyume o kadar hızlıdır ki bir sonraki buyume imkansız hale gelmeden sadece iki veya belki uc kere tekrarlanabilir. Daha onemlisi cift ustel yontem bilimi dendritik parcaların istenildiğinde birleşme ya da ayrışma biciminde genişleyebildiğidir. Bu yolla her iki yaklaşımın olumlu yonlerine kusurlarını kabul etme gereği olmaksızın ulaşılabilmektedir. Dikkatli tasarlanmış dendrimerleri oluşturma yeteneği daha detaylı yapıların yolunu acmaktadır [40].

90’lı yılların başında Cornell Universitesinde Frechet’in grubu onculuğunde dendrimer alanında araştırmalar yapılmıştır. Birleşme yonteminin geliştirilmesinin ardından dendrimer sentezinin hızlandırılmasına odaklanmışlardır. Bu araştırmaların neticesinde “hiperoz” ve “dallanmış monomerler” bulunmuştur. Bu yontem birbirine bağlandıktan sonra daha yuksek verimli veya daha az adımla dendrimerler veren oligomerik turlerin on-birleşmesini kapsamaktadır [33]. Bu sayede birimler birleşme ve ayrışma

tekniklerinin en iyi yanlarını alarak birkac adımda veya daha yuksek oranda dendrimer verecek şekilde bağlanmaktadırlar [40].

Şekil 2.28'de gosterilen hiperozler ve dallanmış monomerler kimyacıların klasik sentetik algıdan daha fazla birleşen sentetik stratejiler geliştirmelerine olanak sağlamıştır [33]. "Hiperoz" ve "dallanmış monomerler", cekirdeklerin ve klasik dendrimer sentezlerinde kullanılan monomerlerin dallanma oncesi analoglarıdır. Standart yolla sentezlenebilmekte ve dendrimerlerin uretimi icin guclu birimler haline gelmektedirler [40].



Şekil 2.28 Hiperoz tekniği

2.6.2 Kiral Dendrimerler

Kiral dendrimerlerin sınıflandırılması kiralitenin molekulun icine hangi yolla katıldığı veya kiral modullerin hangi alana aşılandığı gibi farklı kriterlerle yapılır. Kiral dendrimerlerliteraturde tanımlanan aşağıdaki gruplardan birine atanabilir:

(A): Kiral oz ve akiral dallanan iskeleli dendrimerler,

(B): Kiral son gruplu dendrimerler,

(C): Kiral boşluklu veya kiral dallanan birimli dendrimerler,

(D): Akiral öz ve yapısal olarak en az uc farklı dendronlu dendrimerler,

(E): Kiral oz, kiral dallar ve kiral son gruplu dendrimerler.

Son iki dendrimer tipi daha az bilinir cunku D durumunda kiralite duşuktur, E durumunda kiral etkilerin acıklanması zor bir olasılıktır.

Coğu durumda kiralite stereogenic merkezlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle ışıketkin doğal urunler, amino asitler gibi, karbonhidratlar veya nukleik asitlerdendronlar veya dendrimerlere kiralite vermede, yapı bloklarında veya uc gruplarında sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca kiral dendrimerler sentetik kiral yapı bloklarıyla uretilmekte ve dendrimer konformasyonunda kiral yapı bloklarının etkisinin sistematik calışması icin kullanılmaktadırlar. Bu aynı zamanda duzlemsel kiral, eksenel kiral veya topolojik kiral birimlerden cıkan kiraliti dendritik yapıyı icermektedir. Kiral ozlu dendrimerler en sık rastlanılanlardır [6].

2.7 Dendrimerlerin Özellikleri

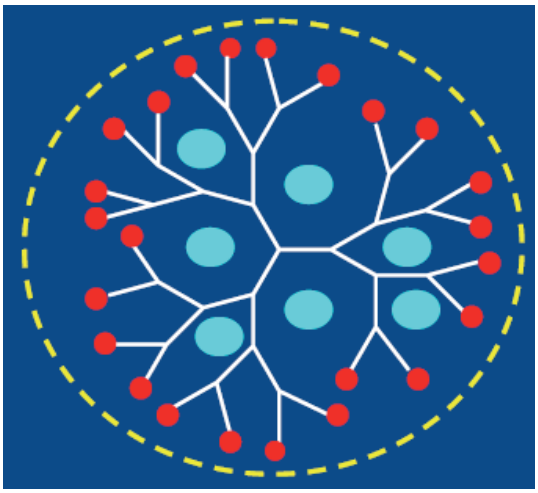
Özel yapıları nedeniyle dendrimerlerin ve hiperdallanmış (hyperbranched) polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri lineer polimerlerden biraz farklıdır [48]. Bu farklı özellikler, bu tip moleküllere gösterilen ilginin nedenini açıklamaktadır. Bu özellikleri anlayabilmek için çok farklı teorik modeller ve simülasyonlar kullanılmaktadır [49].

Dendrimerlerin karakteristik özellikleri; yoğun form, genellikle reaktif özellikteki çok sayıda uç gruplar ve dalların arasında misafir moleküllerini kapsülleyebilme yeteneği şeklinde sıralanabilir [48]. Dendrimerler her molekülün dışında bulunan çok sayıdaki uç guplar nedeniyle yüksek kimyasal reaktivite göstermektedir [5].

Dendrimerlerin agregasyon, reaktiflik, stabilite ve çözünürlük gibi pek çok fiziksel ve kimyasal özellikleri uç grupların yapısına bağlıdır. Bu nedenle, uç gruplarını kimyasal modifikasyona uğratarak dendrimerlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür [48].

2.7.1 Kapsülleme Yeteneği

Dendrimerlerin içyapısı, her çeşit fonksiyonelliği transfer etmeye uygun kılacak molekülleri veya nanopartikülleri taşımak için kullanılabilmektedir [50]. Çözgenler ve aynı zamanda daha büyük moleküller dendrimerlerin dalları arasında kapsüllenebilmektedir (Şekil 2.29). Ev sahibi-misafir ilişkisinde iyonik etkileşim, Van der Waals çekim kuvvetleri ve hidrojen köprüleri etkili olabilmektedir [48].

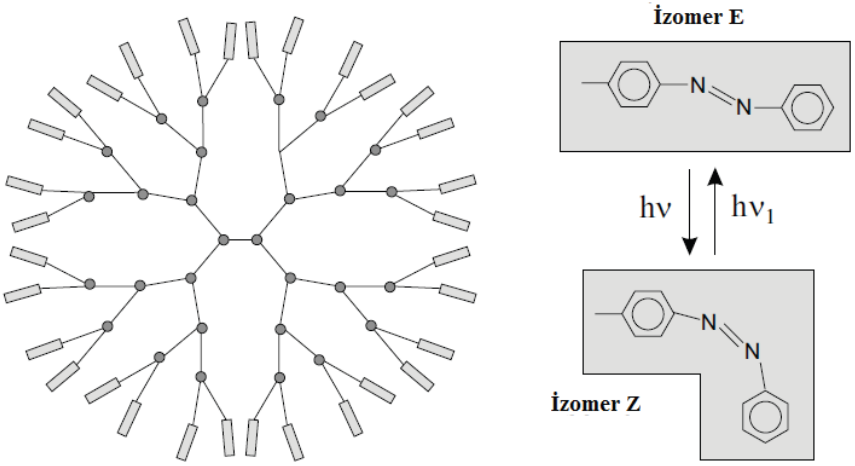


Şekil 2.29 Dendrimerlerin ve hiperdallanmış polimerlerin misafir molekülleri kapsülleme mekanizması

Misafir molekülün şekli, dendritik kutunun yapısı ve onun boşlukları kapsüllenebilecek misafir moleküllerin sayısını belirlemektedir. Meijer ve ark. en dışında 64 uç grubu olan polipropilenimin dendrimerinin içine dört rose Bengal molekülünü ve sekiz ile on arası p nitrobenzoik asit molekülünü kapsüllemişlerdir.

Daha sonra uçtaki aminleri bir amino asit olan (L-fenilalanin) ile reaksiyona sokarak yüzeyde bir kabuk oluşturmuşlar ve misafir molekülleri sabit bir şekilde hapsetmişlerdir. Dış tabaka hidrolize uğratıldığında misafir molekülleri serbest bırakılmaktadır [1].

Archut ve arkadaşlarının dendrimer kutularının fotokimyasal olarak açılabildiği bir yöntem geliştirmişlerdir. Dördüncü jenerasyonda ve 32 uç gruba sahip polipropilenimin dendrimerimazobenzen grupları ile sonlandırılmıştır (Şekil 2.30). Azobenzen grupları tamamen tersinir fotoizomerizasyon reaksiyonuna girebilmektedir. E izomeri 313 nm ışık ile Z formuna dönüşmekte ve 254 nm ışık ya da ısı etkisiyle tekrar E formuna dönüşebilmektedir. Dendritik yüzeylerin fotokimyasal modifikasyonları kapsüllemeye ya da kapsülenen maddenin salınmasına olanak sağlamaktadır. Arcut ve ark. deneyimleri sonucu Z formuna sahip 4. Jenerasyon bir dendrimerin E formuna göre daha iyi ev sahipliği yaptıklarını göstermişlerdir [1].



Şekil 2.30 Azobenzen grupları ilen sonlanmış dendrimer

2.7.2 Çözünürlük

Dendrimerlerin çok fazla zincir sonlarının bulunması yüksek çözünürlük, karışabilirlik ve yüksek reaktiviteye neden olmaktadır. Dendrimerlerin çözünürlükleri yüzey gruplarının doğasından etkilenmektedir. Hidrofobik uç gruplara sahip dendrimerler apolar solventlerde çözünebilirken hidrofilik gruplar ile sonlanmış dendrimerler polar solventlerde çözünebilmektedir. Tetrahidrofuran (THF) ile yapılan çözünürlük testinde, dendritik poliesterin çözünürlüğü, benzer lineer poliesterin çözünürlüğünden önemli ölçüde yüksek çıkmıştır. Bu belirlenen farklılık kimyasal reaktivitede de gözlemlenmiştir [1]. Bunun yanında dendrimerlerin hidrofobik içyapısı hem hidrofob moleküllerin kapsüllenmesini kolaylaştırmakta hem de bunların çözünürlüklerini arttırmaktadır [51].

2.7.3 Molekül Ağırlığı

Dendrimerler, lineer polimerlerden farklı olarak, monodispers makromoleküllerdir. Lineer polimerlerin oluşumu ile sonuçlanan klasik polimerizasyon prosesi rastgele meydana gelmekte ve çeşitli boyutlarda moleküller ortaya çıkarmaktadır. Buna karşın, dendrimerlerin boyutları ve molekül ağırlıkları, sentezlerisırasında kontrol edilebilmektedir. Birinci ve ikinci jenerasyonlar düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklerin bölgesine girerken, beşinci ve daha sonraki jenerasyonlara sahip olanlar yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere dâhildir. Denklem 2.3'de de gösterildiği üzere dendrimerlerin molekül ağırlıkları (M) matematiksel olarak tahmin edilebilmektedir [1]:

$$M = M_c + n_c \left[M_m . \left(\frac{n_M^G - 1}{n_m - 1} \right) + M_t . n_m^G \right] \quad (2.3)$$

Mc : Merkez molekülün molekül ağırlığı,

Mm : Dallanmayı sağlayan monomerin molekül ağırlığı,

Mt : Uç grupların molekül ağırlığı,

nc : Merkez molekülün bağ sayısı,

nm : Dallanmayı sağlayan bağ sayısı,

G : Jenerasyon sayısı.

2.7.4 Viskozite

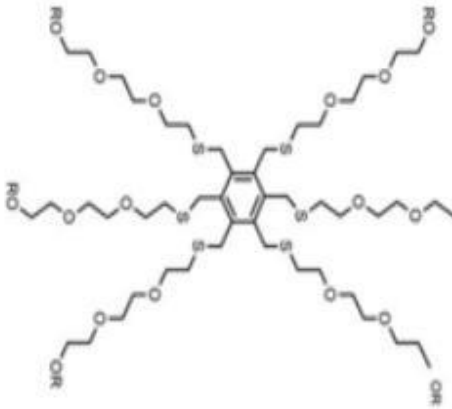
Lineer zincirler çözeltilerde esnek bukleler haklinde bulunurken, dendrimerler bunun tersine top şeklinde sıkıca paketlenmiş yapı oluşturmaktadır. Bu durumun onların reolojik özellikleri üzerinde büyük etkileri vardır. Dendrimer çözeltilerinin lineer polimer çözeltilerine göre çok düşük viskoziteleri vardır [1]. Dendrimer moleküllerinin instrinsik viskositelerinin düşük ve molekül ağırlıklarına çok az bağımlı olduğu belirtilmektedir [52]. Viskozite, deneysel açıdan basit olması ve molekül büyüklüğüyle doğrudan ilişkisi nedeniyle, genellikle geleneksel polimerlerin standart karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. Dendrimerlerde ise viskozitenin molekül ağırlığına ya da jenerasyon sayısına bağlı olarak değişimi bir maksimum nokta göstermektedir [50]. Bu maksimum nokta üçüncü ve yedinci jenerasyonlar arasında olmakta ve kesin nokta dendrimerin yapısına ve solventin kalitesine bağlıdır [53]. Lineer polimerlerde ise intrinsik viskozite, molekül ağırlıkları arttıkça sürekli artmaya devam etmektedir [1].

2.7.5 Biyolojik Özellikler

Biyomedikal uygulamalarda kullanılmalarına karşı artan ilgi nedeniyle dendrimerlerin biyolojik özellikleri çok önemlidir. Katyonik dendrimerler (amin uç gruplu PAMAM ve düşük pH değerlerinde katyonik grup oluşturan polipropilen imin dendrimerleri v.b.) genellikle hemolitik ve sitotoksiktir. Bunların toksisiteleri jenerasyonlarına bağlıdır ve artan uç grup sayısı ile birlikte artmaktadır. Karboksilat uç gruplu anyonik dendrimerler ise geniş bir konsantrasyon aralığında sitotoksik değildirler [1,54].

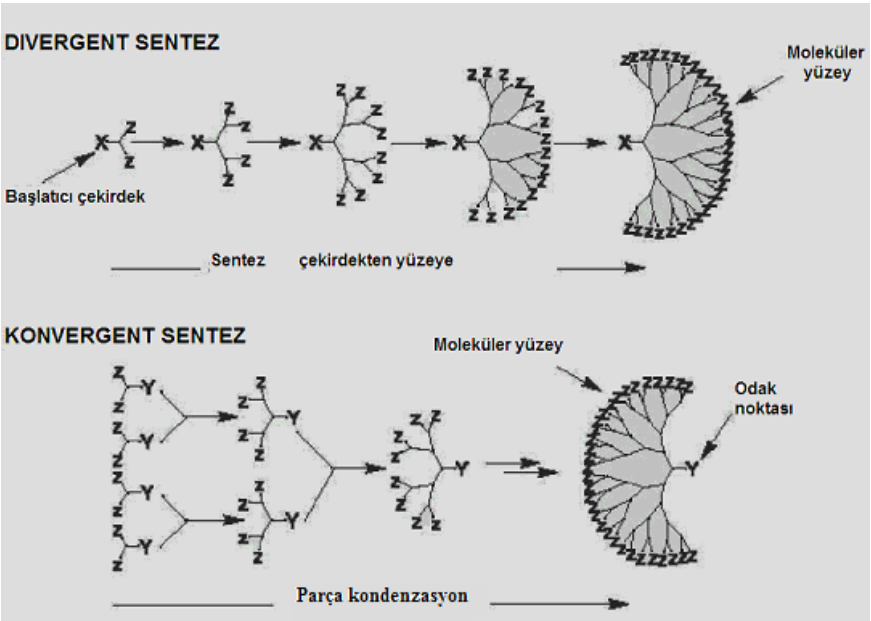
2.8 Dendrimerlerin Sentez Metotları

1974 yılında Vögtle ve arkadaşları çok kollu molekülleri, her ne kadar dallanmış yapıda olmasalar da, Şekil 2.31'de gösterildiği gibi "ahtapot moleküller" olarak tanımlamışlardır. Aynı grup 1978 yılında sürekli dallanma sergileyen bileşiklerin ilk somut temsilcisi olarak sentetik "kademeli (cascede) molekülerden bahsetmiştir. Başlangıçta aşılması gereken çeşitli engeller nedeniyle yüksek derecede dallanmış polimerlerin gelişmeleri yıllar boyu yavaş bir şekilde ilerlemiştir [47].



Şekil 2.31 Ahtapot molekül

Dendrimerler genellikle Şekil 2.32'de gösterilen diverjent ve konverjent metotlara göre hazırlanırlar. Bu iki yapısal kavram arasında temel bir farklılık vardır.

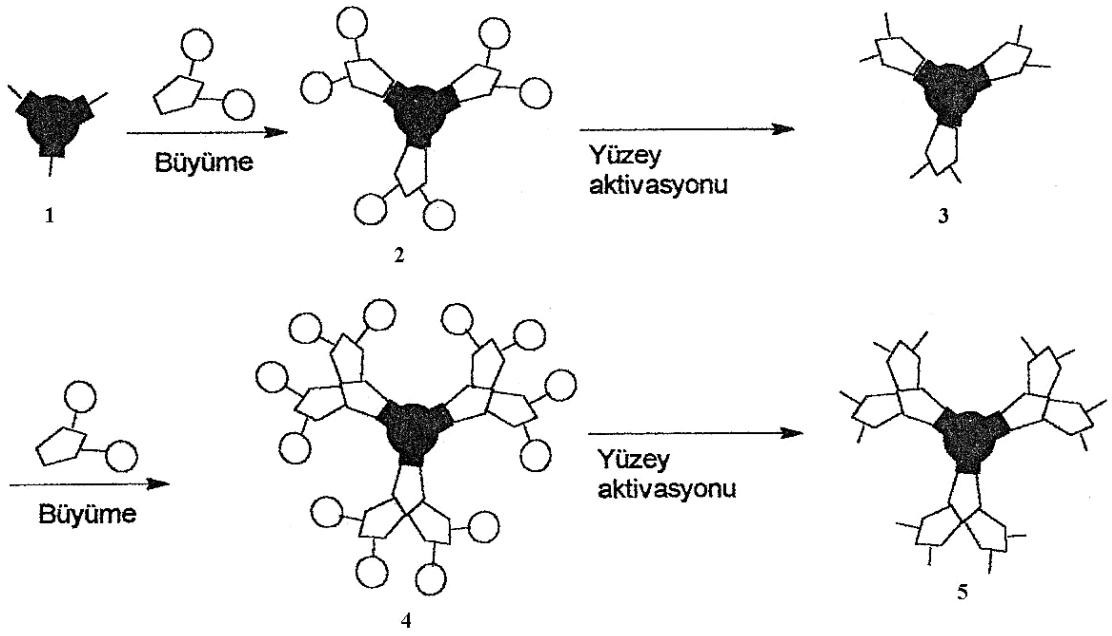


Şekil 2.32 Diverjent/konverjent sentez metotları

2.8.1 Diverjent Sentez Metodu

Dendrimer sentezinde bu metot Tomalia ve Newkome'ın öncülüğünde yeni bir metodoloji olarak oluşturulmuştur. Diverjent metotta dendrimer büyümesi çekirdekten dış yüzeye doğru gerçekleşir. Reaktif çekirdek (**1**)' den başlayarak, birinci jenerasyon ürününü (**3**) elde etmek için iki basamak gereklidir. Birinci basamakta, çekirdeğin fonksiyonlu grupları ve monomer birimleri arasındaki reaksiyonlar ile jenerasyon büyür. Bu yaklaşım metodu yüzeyinde reaktif olmayan gruplar (korunmuş reaktif uç gruplar) içeren (**2**)' yi verir. Bu gruplar; dendrimer (**3**)' ü vermek için ikinci basamakta aktive edilebilir. Bu iki basamağın tekrarlanması ile ikinci jenerasyon dendrimer (**4**) sentezlenir (Şekil 2.33). Aktivasyon ve birleşme basamaklarının sırayla (alternating) kullanılmasıyla daha yüksek jenerasyon sayısında dendrimerler elde edilir.

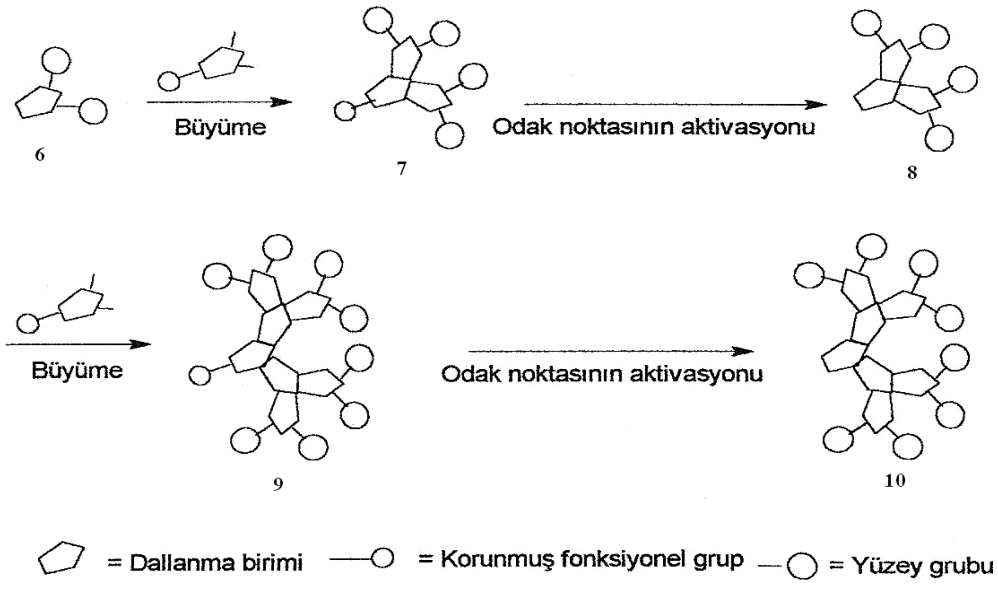
Pratik ve fiziksel büyüme göz önüne alınarak bu iki basamak daha ileri büyüme önleninceye kadar tekrarlanabilir. Diverjent yaklaşım büyük miktarlarda dendrimerlerin üretimi için uygun bir metottur. Fakat divergent yaklaşım metodunda yan reaksiyonlar ve tamamlanmamış reaksiyonlardan dolayı problem meydana gelebilir. Bu durum yapısal kusurlara yol açar. Yan reaksiyonları önlemek ve zor olan reaksiyonları tamamlamak için aşırı miktarda monomer gereklidir. Kullanılan monomerlerin molekül ağırlıkları dendrimerlerle karşılaştırıldığında küçük olduğundan dolayı damıtma ve çökeltme gibi basit metotlarla karışımdan ayrılabilirler. Fakat final ürününü saflaştırma aşamasında çok fazla monomer kullanılmasından dolayı bazı zorluklara sebep olabilir. Poliamidoamin dendrimerleri bu sentez yaklaşımı kullanılarak sentezlenen dendrimerlerdir.



Şekil 2.33 Diverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi

2.8.2 Koverjent Sentez Metodu

Konverjent metot, diverjent metodun kusurları nedeniyle geliştirilmiştir. Bu metotta, dendrimer sentezi uç kısımdan içe doğru ilerleyerek, derece derece oluşturulur. Her bir jenerasyon büyümesi için iki reaksiyon (aktivasyon ve büyüme) gereklidir. Büyümüş dendron adı verilen yeterince dallanmış polimerik kollar, multifonksiyonlu bir çekirdeğe bağlanır (Şekil 2.34).



Şekil 2.34 Konverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi

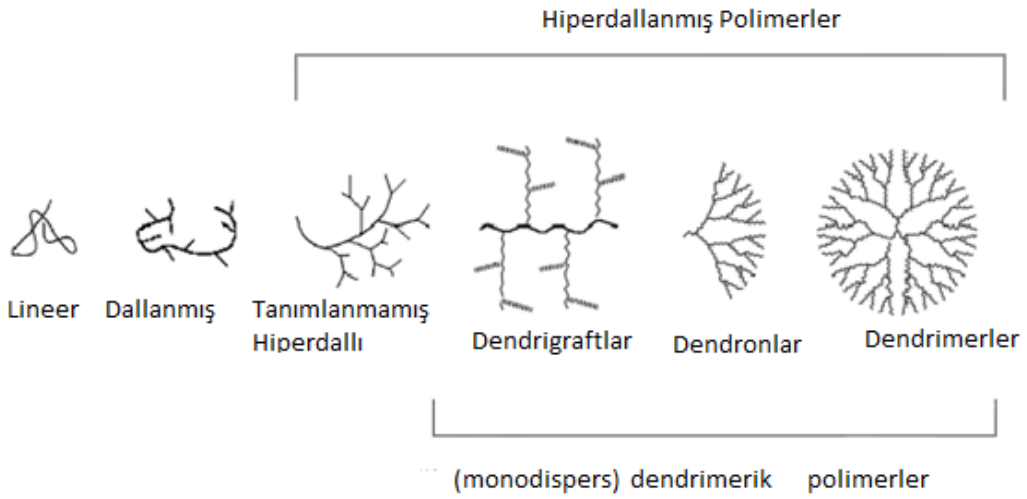
İlk basamakta, iki veya daha fazla yüzey birimi içeren dendron (**6, 8)** ile tek bir dendritik dallanma birimi olan monomerin reaksiyonu sonucu, reaktif olmayan (korunmuş) odak noktasına sahip ürün (**7**, **9**) elde edilir. İkinci basamak ise odak noktasının aktivasyonunu (**10**) oluşturmak için gereklidir. Jenerasyon sayısının artışıyla yeterince büyüyen dendronların birkaçı amaca bağlı olarak uygun bir çekirdeğe bağlanarak dendrimer elde edilebilir.

Konverjent yaklaşım metodu divergent metoda göre birkaç avantaja sahiptir. Arzu edilen ürünü saflaştırmak nispeten kolaydır. Final ürününde kusurların meydana gelme ihtimali minimuma indirilmiştir. Böylece olağanüstü işlevselleştirilmiş "monodispers" dendron elde edilebilmektedir. Makro molekülün yüzeyine fonksiyonel gruplar yerleştirilerek, çok sayıda farklı dendrimerlerin sentezlenmesine imkân sağlar. Konvergent yaklaşım metodu yüksek jenerasyonda dendrimerlerin sentezine uygun değildir. Çünkü dendronlar ve çekirdek molekülünün reaksiyonlarında sterik problemler meydana gelir [55].

2.9 Dendrimerleri Diğer Polimerlerden Ayıran Özellikler

XX. yüzyılda kimyacılar önemli endüstrilerin doğmasına neden olan yapısal olarak farklı polimerler geliştirmişlerdir. Bunlardan *ilki* termoplastikler olarak bilinen polietilen, polistiren ve naylon gibi doğrusal polimerlerdir. *İkincisi* ise termoset olarak bilinen ve epoksitleri, üretanları çözücülere karşı dirençli elastomer kauçukları vermek üzere çizgisel polimerlerin vulkanizasyonu veya çapraz bağlanmaları ile elde edilen polimerlerdir. *Üçüncü* büyük polimer sınıfı ticari olarak önemli, amorf, düşük yoğunluklu polietilenlerin yeni formlarını vermek üzere metallosen tipi katalizörlerle hazırlanan rastgele dallanmış lineer polimerlerden oluşmaktadır. *Dördüncü* grup makromoleküler bileşikler ise, ağaçların dendrimerik dallarını taklit ederek sentezlenen polimerler olup; bu grupta yer alan polimerler; dendrimerler, dendrigraftlar, hiperdallı polimerler olmak üzere üç alt gruba ayrılır (Şekil 2.35) [56]. Kontrol edilemesi zor büyüme reaksiyonları sonucunda dallı makromoleküller sentezlenmiştir.

Bu tür polimerler polidispersite göstermeleri nedeniyle dendrimerlere benzemezler. Hiperdallı polimerler hem doğrusal hem de dendrimerik birimleri yapısında bulundururlar [57-60].



Şekil 2.35 Dendrimerlere doğru polimerlerin gelişimi

Bir başka deyişle doğrusal polimerler ile dendrimerler arasında yer alırlar. Hiperdallanmış polimerler bazı durumlarda dendrimer taklitçileri olarak kullanılabilir bunda kolay sentezlenebilmelerinin etkisi büyüktür. Ayrıca bu şekilde denritik yapıların yararlılığı artırılabilir. Polidispers yapılarından dolayı bu tür polimerler kimyasal çalışmalar için uygun değildir. Çünkü kimyasal çalışmalar, kimyasal yapısı çok iyi belirlenmiş polimerler gerektirir. Tanımlanmamış hiperdallı polimerlerin fizikokimyasal özellikleri dendrimerler ve lineer polimerler arasındadır [8].

Oysa polidispers olmak, bu tipteki polimerlerde kimyasal fenomen için uygun değildir ki dendrigraft polimerlerin polidispersitelerinin kontrolü, dendrimerler ve hiperdallı polimerler arasında yer alır. Dendrimerler monodispers makromoleküller oldukları için lineer polimerlere benzemezler. Lineer polimerler, klasik polimerizasyon işlemi ile meydana geldiklerinden polimerizasyon sonunda farklı boyutlarda ve genellikle rastgele moleküller oluşur. Ancak dendrimerlerin *boyutu* ve *molekül kütlesi*, sentez boyunca spesifik olarak kontrol edilebilmektedir. Dendrimerler lineer polimerleri oluşturan AB monomerleri yerine ABn monomerlerinden (n; genellikle 2 veya 3) oluşturulurlar. Bu nedenle hiperdallanmış yapılar içerirler. İkinci olarak da tekrarlamalı metot ile sentezlenirler.

Bu iki özelliğin birleşimiyle de her bir tekrar eden basamakta monomer birimleri sayısının bir önceki basamağa göre kabaca iki AB2 veya üç AB3 kat arttığı lineer olmayan basamaklı sentetik büyümeye yol açar. Dendrimerler, molekül olarak farklı yapılanmaları lineer polimerlere göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler

göstermelerine sebep olur. Çözeltide, polimerler lineer zincirler halinde iken esnek sarmallar olarak yer alır ancak dendrimerler halinde, sıkıca paketlenmiş küresel şekilde bulunurlar [1].

Dendrimer çözeltilerinin lineer polimerlere göre viskoziteleri çok daha düşüktür [61]. Dendrimerlerin moleküler kütlesi arttıkça gerçek viskoziteleri dördüncü jenerasyona kadar artar ve artan jenerasyonlarda sapmalar meydana gelir [62]. Klasik polimerlerde ise gerçek viskozite molekül ağırlığı arttıkça artar. Bu özellik itibariyle de dendrimerler lineer polimerlere benzemezler. Polimerlerin yüzeyinde yer alacak fonksiyonel grupların *yeri, sayısı* ve *cinsini* kontrol etme yeteneği, bu yapıların özelliklerini değiştirme veya modifikasyonunda birçok değişikliğe izin verir [63,64]. Çok sayıda zincir uçları yüksek çözünürlük, karışabilirlik ve yüksek reaktiviteden sorumlu gruplardır [61]. Dendrimerlerin çözünürlüğü yüzey gruplarının doğasından çok fazla etkilenmektedir. Dendrimerlerin diğer polimerlere göre dendrimerik yapılarının farklı olması birçok özelliğinin de farklı olmasına sebep olur [65].

Tüm dendrimerler, Nc reaktif noktalarına sahip olan bir çekirdek içerir. Nc çekirdek çokluğudur. Örneğin; NH_3 için Nc=3, etilendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$ için Nc=4, SiH_4 için Nc=4 ve benzen için C_6H_6 Nc=3 potensiyal reaktif kısımlar olarak kullanılır [66]. Birçok jenerasyonlarda tekrar eden kimyasal grupların radyal dallanması yüzey grubu olarak bilinen son dışsal tabakaya ulaşarak sonlanır. Yüzey grubu çeşitli fonsiyonel gruplar ile moleküle istenilen özellikleri verebilmek için kimyasal yollarla modifiye edilebilir.

İlk kez Tomalia ve arkadaşları tarafından sentezlenen PAMAM dendrimerlerin çekirdeği diamindir. Hem karboksilik asitle (yarı jenerasyon) hem de aminle sonlanmış dendrimerler olabilirler (tam jenerasyon). PAMAM dendrimerlerin her jenerasyonu $(NC_2HCH_2CONHCH_2CH_2N)_2$'nin kovalent bağlı tekrarlanan üniteleri ile benzemektedir [67].

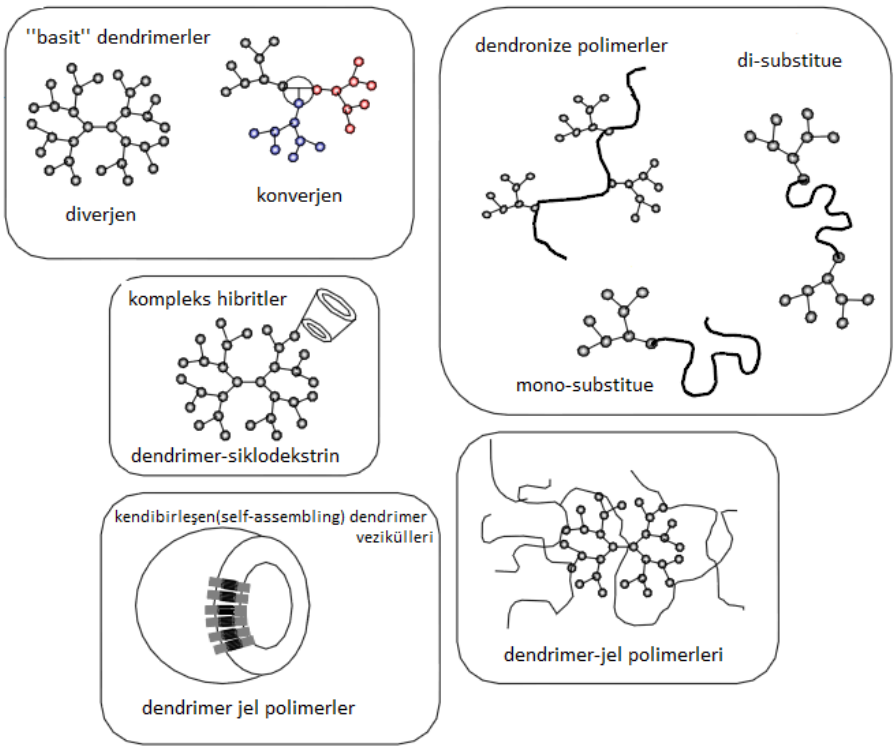
Merkez olarak amonyak seçildiğinde amonyağın üç hidrojeni üzerinden polimerizasyon ilerletilebilir. Örneğin; amonyağın metil akrilatla etkileşimi bir triester verir. Triester aşırı amonyakla yeniden etkileştirildiğinde triamidoamine dönüşür ve benzer adımların yinelenmesiyle dendrimer elde edilir. Amonyakta 3 tane fonksiyonel uç bulunurken, polimerizasyonun ikinci aşamasının ürünü olan triamidoaminde bu sayı altıya çıkar (Çizelge 2.3). Bu nedenle fonksiyonel uçların sayısı 3,6,12,24….. sırasıyla hızla artar.

Başlatıcı merkez olarak amonyak yerine etilen daimin kullanılırsa, bu artış 4,8,16,32 ..… şeklindedir [68].

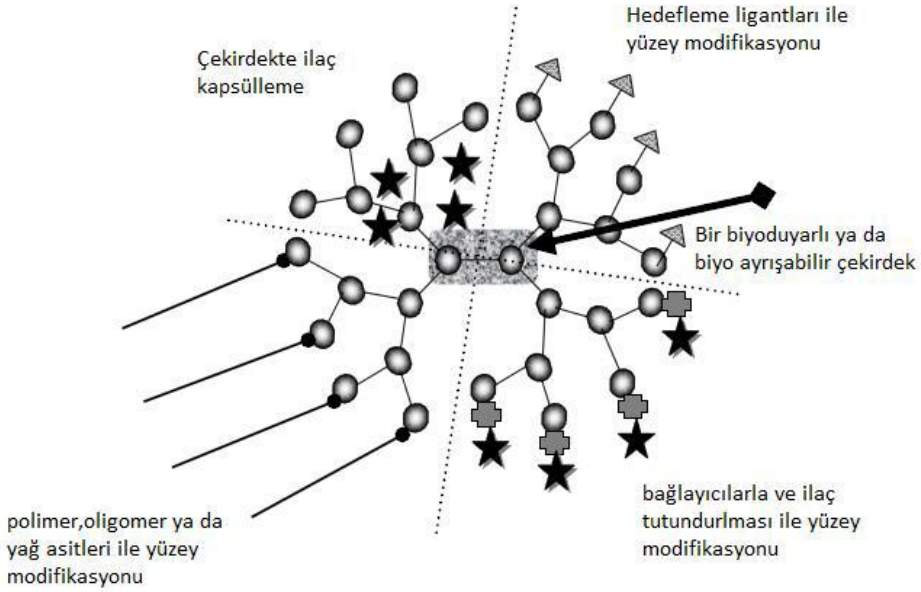
Çizelge 2.3 PAMAM Dendrimerlerin Fiziksel Özellikleri

Jenerasyon	Molekül Ağırlığı	Ölçülmüş Çap	Yüzey Grupları
0	517	15	4
1	1430	22	8
2	3256	29	16
3	6909	36	32
4	14215	45	64
5	28826	54	128
6	58048	67	256
7	116493	81	512
8	233383	97	1024
9	467162	114	2048
10	934720	135	4096

Son zamanlarda dendrimer kimyasının geniş bir dizilimi ve hibrit dendritik mimarilerle ilgili birçok çalışma vardır ve bazıları Şekil 2.36'de gösterilmiştir. Sentezler sentetik veya doğal elementlere temel yapının bir bloğu olarak (amino grup asitler, şekerler ve nükleotidler gibi) iletilmiştir. Aynı zamanda dendrimer yüzeyi çoğunlukla bioresponsif elementlere ek olarak tanınma parçaları, ilaçlar, radyoizotoplar, yağ asitleri, lipitleri ve bazen polimerle bile (PEG gibi) çeşitlendirilebilirler (Şekil 2.37).



Şekil 2.36 Dendrimerik yapıların biyomedikal gelişimleri



Şekil 2.37 Diyagram terapatik maddelere ve ilaç taşıma sistemlerine yaklaşımları

Dendrimerler ve miseller arasındaki benzerlikler de dikkat çekmektedir. [1]. Hem miseller de de dendrimerler benzer boyutlara sahiptirler 10-300 Å. Ayrıca ikisinin de yapıları küreseldir ve farklı moleküllerle bağ yapabilirler [62]. Buna rağmen; aralarında

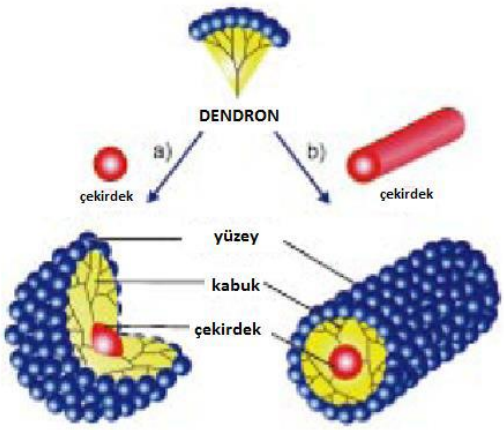
önemli bir fark var miseller dinamik moleküler agregasyon gösterir, ancak dendrimerler ayrık moleküllerdir [13,69].

2.10 Dendrimerlerin Kullanım Alanları

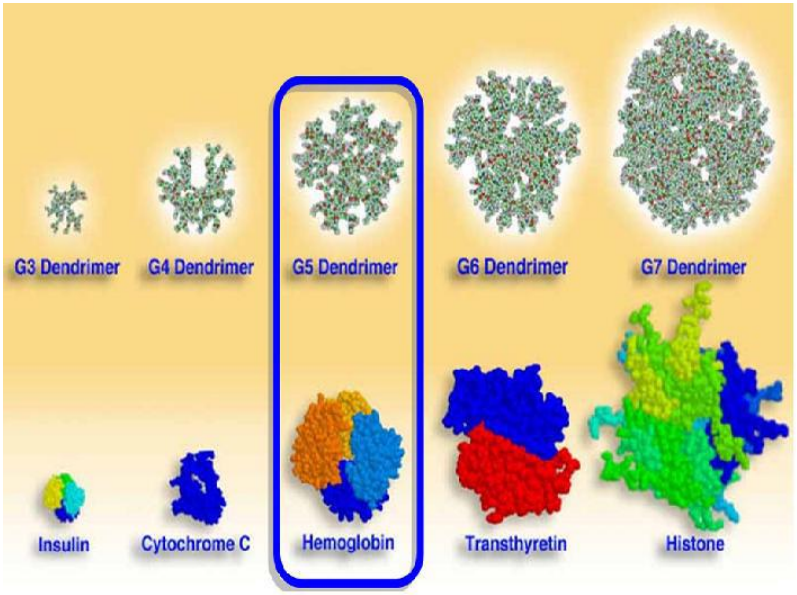
Dendrimerlerin birçok simetrik dallanmayla var olan sentetik polimerlerdir. Zaten dendrimerlerin birçok üstün özellikleri onların multivalent olmalarından doğar. Bundan dolayı dendrimer sentezi regüle edilerek, onların moleküler ağırlıkları ve kimyasal pozisyonları kesin bir şekilde değiştirilebilir. Dolayısıyla onların biyo-uyumlulukları ve farmakokinetikleriyle istenilen yapıya göre, oynanılabilir [70] .

2.10.1 İlaç Taşıma Sistemlerinde Kullanımı

Dendrimerlerin şüphesiz tüm özellikleri uygulamada çok önemlidir. Ancak ilaç taşıma sistemleri olarak konuya bakarsak birincil gelen ve dendrimerlerin bu alanda kullanılmasını mümkün kılan üç boyutlu yapılarıdır. Düşük jenerasyonlarda, bir dendrimer tipik olarak disk benzeri yapıdadır (Şekil 2.38). Ancak daha yüksek jenerasyonlarda (genellikle > G4) bir polimer daha küresel bir yapıyı benimser. Tipik dendrimerler G-10 civarında yaklaşık ~10 nm maksimum yarıçap gösterirler [70]. Daha yüksek jenerasyonlarda dendrimerin moleküler ağırlığı üssel bir biçimde artar. Yüksek jenerasyon dendrimerlerinin nanometrik boyutları ve küresel yapıları bazı proteinlerle benzerlik gösterir (Şekil 2.39). Bu da çekirdekte ve yüzeyde, farklı nanoçevrelerin uygulanabileceğini akla getirmiştir [70].



Şekil 2.38 Dendrimerin çekirdekten sentezi



Şekil 2.39 Nanometrik boyutlardaki dendrimerlerin benzerlik gösterdiği proteinler

Kendine has çekirdek-kabuk mimari yapının varlığı ilaç moleküllerinin kaplanmasında bir çığır açmıştır. Bu yapılara örnek olarak dendrimerler verilebilir ki; ilaç molekülleri dendrimerlerin reaktif uç kısımlarına bağlanarak ilacın hücreler tarafından alınmasını kolaylaştırırlar.

Dendrimerler arasında en popüler olan, PAMAM denderimerlerdir. PAMAM dendrimerler biyo-uyumlu, immunojenik olmayan, suda çözünen ve birçok terapatik proteinle sentetik ilaçlarla ve küçük molekül uygulamarındaki gibi moleküller ile eşleşebilen dendrimerlerdir [71].

Dendrimerleri; ilaçları veya diğer terapatik maddeleri hedeflerine ulaştırmada kullanmak için birçok girişim bulunmaktadır. İlaç molekülleri dendrimerin yüzeyindeki gruplara tutunabildiği gibi dendrimerin iç kısmına da konulabilir. Dendrimerler ilaçları korumak için kaplamada, vücudun spesifik kısımlarına göndermek için ya da biyolojik yönden aktif ajanlar için zamanlı salınımda kullanılabilir [72].

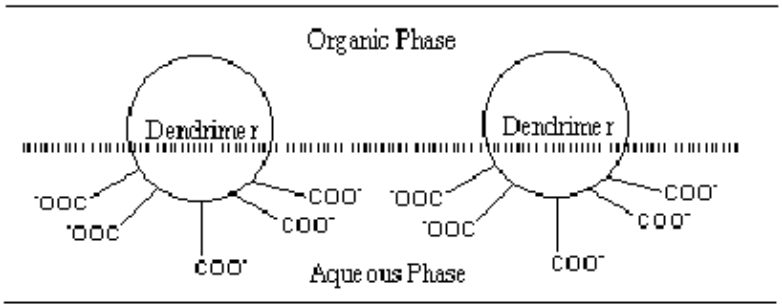
Küçük moleküllü ilaçların taşınması için verilecek diğer bir örnek tanınmış bir anti-kanser ilacı olan cis-Pt'in PAMAM dendrimerler ile konjuge olması yavaş salınım yapmasını, katı olan tümörlerde yüksek oranda birikmesini ve serbest platine göre daha düşük toksik etki göstermesini sağlar. 5-Florourasil (5FU) işaretlenebilir antitimör aktivitesine sahip olarak bilinir ancak yüksek toksik yan etkisine de sahiptir. PAMAM dendrimerler asetilasyondan sonra 5FU eşleniği şeklinde davranır [73].

Dendrimerler suda çözünebilir ve eşleniklerinin hidrolizi serbest 5FU salar. Yavaş salınım 5FU‟nun toksisitesinin azaldığını gösterir. Bu tarz dendrimerler anti-tümör ilaçlarında potensiyel kullanışlı taşıyıcılar olarak görülmektedir. Terapatik ajanlar ayrıca direk ulaşım için dendrimere bağlanabilir. Bu şekildeki bir uygulamaya bir örnek vermek gerekirse, boron nötron yakalama tedavisini söyleyebiliriz (BNCT). Boron nötron yakalama tedavisi; iki adımda yapılan kanser tedavisine deneysel bir yaklaşımdır. İlk olarak hastaya seçici olarak kanserli hücreye giden ve radyoaktif olmayan bir farmasötik enjekte edilir. Bu bileşik kararlı boron (10B) izotopu içerir. Daha sonra; hasta düşük enerjideki ışınlara, nötral ışınlara veya termal nötronların radyonuna maruz bırakılır. Nötronlar tümörde, bor ile alfa parçacıklarını oluşturmak için reaksiyona girerler ki bu olay doğal yollarla tümörün normal hücreden atılmasını sağlar [74]. Öldürücü bir reaksiyon sağlamak için, çok büyük miktarlarda (10B) atomunun her kanser hücresine ulaşması gerekmektedir. Kovalent bağlarla bor atomuna tuttutrulmuş dendrimerler hazırlanmış ve bu bileşiklerdeki ilk testler pozitif sonuçlar vermiştir [75-77].

Buna ek olarak; dendrimerlerden küçük tedavi edicilerin birçok çeşitini taşımada faydalanılmıştır. İyi tanınmış bir anti-kanser ilacı olan cis-platinin PAMAM dendrimere kapsüllenmesi, yavaş salınım yapılmasını, katı tümörde yüksek depolama olmasını ve serbest platine göre düşük toksisite veren bir konjugasyon ortaya koyar [72].

2.10.2 Fazlar Arası Uygulamalarda Kullanımı

Dendrimerlerin genel sentez metodlarından biri olan konverjent metod asimetrik dendrimer yapar. Bu ayarlama Dendrimerlerin, gaz-likit fazları arasında veya su-organik fazları arasında tek tabaka formunu almasını sağlar. Amfifilik dendrimerler fazlar arasında su –organik emülsiyonunun stabilize olması için likit membran formunu almasında kullanışlıdır. Diğer bir uygulama ise dendrimer filmlerin iki faz arasındaki kimyasal bileşiği çekmek için kullanılmasıdır (Şekil 2.40). Karboksilat uç gruplu zincirler suda misel formunu alabilir. Onların hidrofobik iç kısımları organik molekülleri çözer ki bunlar suda çözünür değillerdir. Sulu fazla organik taşıyıcılar gibi davranırlar. Bu düzenleme, sulu fazdaki organik kimyanın gelişimi konusunda umut vaat edicidir. Periferal kısımlarında hidrofobik fonksiyon içeren hidrofilik dendrimerler organik solventlerde misel oluşturabilirler. Bu tarz dendrimerler bir organik bileşiği sulu fazdan organik faza çekebilir [78].



Şekil 2.40 Fazlar arası uygulamalarda dendrimerler

2.10.3 *In-Vitro* Gen Transferinde Kullanımı

DNA ve PAMAM dendrimerler; temelinin nükleik asitin negatif yüklü fosfat grupları ve polimerlerin protonlanmış amin grupları arasındaki elektronik etkileşimlere dayandığı bir kompleks formu alırlar. [79,80]. Dendrimerlerin fizikokimyasal özellikleri; yüzeylerindeki protonlanmış birincil amin gruplarının oluşturduğu yüksek pozitif yük yoğunluğunun yanı sıra, şekillerinin de doğal bir sonucudur. Sudaki yüksek çözünürlükle birlikte; bu karakteristik özellikler; poliamidlerin verimli bir biçimde DNA'ların birçok hücre dizisine in vitro transferinde aracı olmalarına izin verirler [81]. Çalışmalarda gözlenmiştir ki; tam dendrimer kullanımı ve buna ek olarak; G5 ve daha yüksek jenerasyonlarda transfeksiyonun (*Bir genin plâzmit aracılığı ile başka bir hücrenin çekirdeğine taşınıp DNA'sına yerleştirilmesi olayı*) verimi G0-G4 den daha iyi bir seviyededir [82]. Araştırmacıların daha ileri seviyedeki çalışmalarının ortaya çıkardığı diğer bir gerçek de Şudur ki; bu deneylerde gözlenen transfeksiyonun tam G5 polimerleri ile kıyaslandığında daha çok düşük seviyedeki (degrade) dendrimerlerin aracı olduğudur [83].

Degrade polimerlerin artırılmış transfeksiyon aktivitesi; Superfect® and Polyfect® [84] (sırasıyla; ısı ile aktif olan düşük ve yüksek jenerasyon dendrimerleri) yapıdaki azalmış esnekliğe dayandırılmıştır. Baker ve arkadaşları tarafından yapılan bağımsız çalışmalar; sentetik vektörler gibi tam dendrimerlerin genetik materyallerin hücreye ulaşımında etkinliğini ispatlamıştır [79,85]. Bu çalışma, bozulmamış farklı jenerasyonlardaki dendrimerler, haberci genlerin etkinliğini arttırarak (lusiferaz ve β-galaktosidaz gibi genler), birçok hücreye plasmid DNA transfeksiyonu kolaylaştırmıştır.

Elde edilen sonuçları degrade PAMAM dendrimeri ile (sadece tam dendrimerler ile) karşılaştırırken; G5 dendrimerin transfeksiyonda önemli bir aracılık yapmış olduğu ve (dietilamino) etil (DEAE) dekstran gibi dağıtıcı maddenin eklenmesini sağladığı anlaşılmıştır. DNA-dendrimer kompleksine diğer maddelerin eklenmesi transfeksiyonu artırmıştır. Mesela; klorokinon ya da dextran dendrimer–DNA kompleksine eklendiğinde hücre dizilerinin sayısında transgene expression da artış görülür. DEAE dekstranın kompleks kürelerinin dağılmasında dendrimerlerin yapılarını artırdığına inanılır.

Her ne olursa olsun; dendrimerler sitotoksiktirler ve gen integrasyonunda kararlı davranırlar. Dendrimerler ile kompleks yapmak DNA nın moleküler yapısını değiştirir ve DNA partiküllerinin kondensasyon ve agregasyonu ile sonuçlanır ancak DNA nın hayatta kalması in vitro ve in vivo taşınımda artar. Kompleks düzenin analizleri ve karakterizasyonu çözünebilen çözünemeyen ya da düşük-yüksek yoğunluklu partiküllerde, radyasyonla işaretlenmiş DNA ve dendrimer kullanan UV ısık absopsiyonu, lazer ışın-salınımı (laser light scattering) ve ölçümleri gibi biçok metod ile gerçekleştirilmiştir [86]. DNA ve Dendrimerlerin gerçek bağ afinitesi sabiti kolay belirlenmez. Kısmen bunun nedeni; kompleksin çökelmesi ve agregasyonudur [86,87].

2.10.4 Kontrast Madde Olarak Kullanımı

Buna öncelikle kontrast maddelerin tanımı yaparak başlamalıyız. Kontrast maddeler, genellikle doğrudan damar ya da eklem içine uygulanan ya da ağızdan alınan ilaçlardır. Beyin, böbrekler, karaciğer, damarlar ve mide gibi organların daha iyi görüntü vermesini sağlayarak, bu organları etkileyen patolojilerin tespit edilmesine imkân tanır. Dört ana katogoriye ayrılır:

X-ray uygulamaları için;

- İyotlu kontrast maddeler (tetkiklerin çoğunda tercih edilir)
- Baryumlu kantrast maddeler (sindirim sistemi görüntülemesinde tercih edilir)

Manyetik rezonans görüntüleme için (MRI) ;

- Gadolinium kompleksleri (tüm tetkiklerde kullanılır)
- Demir nanopartikülleri (sindirim sisteminde kullanılır) [88].

Manyetik rezonans görüntüleme (MRI) organların ve kan damarlarının anatomik görüntüler üreten bir tanı metodudur. Hastayı üretilmiş tanımlanmış, homojen olmayan manyetik alana yerleştirirsek kaynağına göre hizalanan ve resimlere dönüştürülen suyun nükleer rezonans sinyalinde sonuçlanır. Kontrast maddeler (paramanyetik metal katyonlar) ayrıca; metodun duyarlılığını ve spesifikliğini artırır [89].

Gd (III) iyonlarının konsantrasyonlarının milimolar seviyesinden daha az olduğu durumlar uygun kontrast artırımını sağlar. Nano yapılı makro moleküllerin kullanımı ile önemli avantajlar elde edinilir. Polimer tabanlı paramanyetik moleküller sistemlerin üç temel çeşidi vardır: protein çekirdek, lineer ya da dallanmış polimer çekirdek ve küresel polimer ilk tipi içeren bir örnek vermek gerekirse; ilk olarak by Ogan et al. [90] tarafından tanımlanan; serum albuminlarin diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) ile konjuge olarak metal iyonları ile şelat halinde (Gd(III)) [albumin-(DTPA-Gd)30–34] yapısını oluşturmasını verebiliriz. şelatların iki temel sınıfı olan DTPA ve DOTA türevleri; genelde şelat yapmak için ya da metal atomları makromoleküllerin yüzeyinden uzak tutmak için kullanılır [91].

Bununla birlikte; bu düşük moleküler ağırlıklı kontrast maddelerin bazı eksik yönleri vardır. Vücut içerisindeki kısa devir zamanı; normal ve hastalıklı dokular arasındaki ayrımın yetersiz olması gibi. Bununla birlikte; Gd(III) şelatı ile biomedikal polimerler (poliaminoasitler, polisakkaritler ve proteinler. gibi) eşleştirilerek makromoleküler Gd (III) kompleksinde görüntünün kontrastını iyileştirmek konusunda gelişme sağlandı [92]. Bu makromoleküler maddelerin üstün kontrast artırılması kan havuzu görüntülemede ve hayvan modellerinde kanser görüntülemesi için araştırıldı [93]. Sonuç olarak; sentezlenmiş olan dendrimer bazlı Gd(III) şelatları; 2-(4-izotiosiyonato benzil)-6-metildietilentriaminpenta asetikasit gibi şelatlama ligantları ile konjuge olmuş ve sırasıyla 12 ve 192 terminal yüzey aminleri içeren 2. Jenerasyon ve 6. Jenerasyon PAMAM dendrimerleri içerirler ve tavşanlar da in vivo olarak kullanılırlar [94].

Bu kontrast ajanlar; damarların içine enjekte edildiğinde kan damarlarının MRI‟ında oldukça mükemmel görüntü elde edilmesini sağlarlar. Kan devir zamanı (100 dakikadan fazla), büyük dendrimer konjugeleri için (*G* = 6 PAMAM-TU-Gd(III)-DTPA gibi) [95] oldukça uzundur. Sonuçlar jenerasyon 7, 9, ve 10 PAMAM dendrimer -Gd(III) şelatlarının dendrimer başına 1860 Gd(III) iyonunun yer aldığı çalışmalarla doğrulanmıştır.

Dendrimer tabanlı MRI kontrast maddelerin farmasötik endüstrisi tarafından kullanılmış ve birçok ticari gelişim ile sonuçlanmıştır. Örneğin; 24-Gd(III)-DTPA kademeli polimeri ve Gadomer 17. Bu bileşikler trimesik asit çekirdeği içerir ve 24 DTPA ve 24 DOTA şelatlama grubu içeren, ikinci jenerasyon poly(lizin) dendronlarına bağlıdır. [96,97]. Gadomer 17 kan havuzu görüntülemesi için uygundur ve lineer Gd(III)-DTPA-poly(lizin) ile benzerdir. Ancak dendrimer türevlerinin globular doğasının sonucu olarak üstün bir eliminasyon değeri gösterir.

Özetlemek gerekirse; bu alanda dendrimerler ve dendronlar moleküler görüntüleme alanında uçsuz bucaksız bir potansiyele sahiptir denilebilir.

2.10.5 Işık Toplayıcı Olarak Kullanımı

Işık toplayıcı dendrimerler [98] periferal kısımlardan çekirdek kısmına yüksek verimle enerji transferi yaptığından oldukça dikkat çekmektedir [99,100].

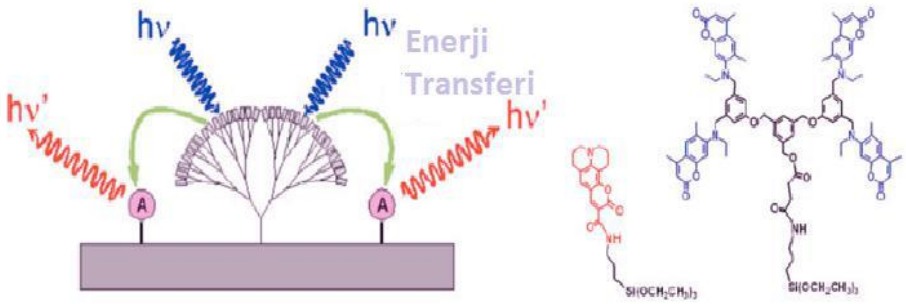
Kromoforik grup içeren içeren birçok dendrimer sentezlemek ve tasarımlamak mümkündür. Böylece etkili ışık toplama araçları elde edilebilir. Bunlar güneş enerjisini başka amaçlar dâhilinde kullanma konusunda elverişlidir.

Zaman, enerji ve boşluk ölçütlerinde düzenlenmiş, dendrimer içeren birçok kromofobik grupların sentezlenmesi ve tasarlanması mümkündür. Böylece güneş enerjisinin dönüşümünde etkili ışık toplayıcı olarak ve diğer amaçlarda kullanılabilir.

Işık toplama için "*anten*" organize edilmiş çoklu bileşenli bir sistemdir [101] ki; birçok kromoforofik moleküler birimler gelen ışığı absorblar ve uyarılan enerjiyi ortak bir akseptör bileşenine iletir [102,103]. Doğada birçok "anten" sistemleri mevcuttur bunlar çok büyük bir miktar güneş enerjisini toplar [104,105].

Dendrimerlerin emisyon sinyallerinin araştırılmasında ise kromofor uç grup taşıyan dendrimerik yapıya floresans özellik gösteren çekirdeğin bağlanması ile uçta bulunan kromofor grupların absopladıkları enerjiyi dendrimerik yapıdan bağımsız bir mekanizma ile çekirdeğe transfer ettikleri bulunmuştur (Şekil 2.41). Böylece odak noktasındaki kromofor grup, sınırlandırılmış bir uçta alınan enerjinin emisyon sinyallerini araştırmak için floresans rol oynamaktadır. Emisyon şiddeti sadece çekirdekte elde edildiğinden sistem uzaysal ve spektral enerji toplayıcı olarak çalışır. Bir başka deyişle moleküler lens olarak davranır [106]. Bu tür ışık toplama fotosentezdeki başlıca aşamalar ile benzer olmasından dolayı önemlidir [54].

Son on yılda; yapay sistemlerinde anten gibi fonksiyonlanabilen moleküler ya da supramoleküler türler güneş enerjisinin fotokimyasal enerjiye çevriminde yoğun bir ilgi çekmiştir. Dendrimerler de ağaç benzeri yapılarıyla yapay antenlere sahiptirler. Tamamıyla düzenli yapıya sahip olmaları ve seçilmiş kimyasal birimleri yapılarındaki önceden kararlaştırılmış kısımlarda içerme olasılığı da onların geliştirilmesini mümkün kılan özelliklerdir. Dendrimerik antenler tarafından ışığı toplamak sadece güneş enerjisini çevirmek de kullanışlı olmak değil birçok amaç dâhilinde kullanılabilir. Luminesans sensörlerde sinyal genişleştmesinde [107-109], fotovoltaik duyarlılıkta [110,111], spektral enerji konsantrasyonlarında (moleküler lens olarak) gibi [112]. Dendrimerik sistemlerde ışık toplama tamamen teorik bakış açısıyla da ele alınmıştır [113,114].



Şekil 2.41 Işık toplayan tekli tabaka (soldaki) hazırlamak için kullanılan donor (mavi) ve akseptör (kırmızı) kromoforlar

2.10.6 Katalizlemedeki Kullanımı

Dendrimerler özellikle metal nanopartiküllere ev sahibi molekül olmaya aşağıdaki nedenlerden dolayı çok uygundurlar:

1) Dendrimerler sahip oldukları, oldukça düzgün kompozisyon ve yapılarından dolayı, iyi tanımlanmış nanopartikül kopyalarının elde edilmesini sağlarlar [115-119].

2) Nanopartiküller dendrimerlerin için kapsülleme aracılığıyla stabilize olurlar ve bundan dolayı aglomerasyona uğramazlar [115-121].

3) Kapsüllenmiş nanopartiküller ilk olarak sterik etki tarafından kısıtlanmışdır ve bundan dolayı yüzeylerinin önemli bir kısmı aktiflenmiş ve katalitik reaksiyonlara katılıma hazır hale gelmiştir [116,117,119-122].

4) Dendrimer dalları küçük moleküllerin(sunstratların) erişimini kontrol etmede kapsüllenmiş(katalitik) nanopartiküller için seçici kapılar olarak kullanılabilir [116,123].

5) Dendrimer yüzeyindeki terminal (uç) gruplar hibrit nanokompozitlerin çözünürlüğünü kontrol etmeye adapte edilebilir ve yüzeyi diğer polimerlere bağlamayı kolaylaştırmanın üstesinden gelebilir [117,119-127].

Bu beş nitelik dendrimerlerin yapısal ve kimyasal özelliklerinden tam olarak yararlanabilmektedir. Gerçekten; dendrimer-nanopartikül kompozitleri fonksiyonlarını sergilemek için kalıpların nadir bir yapısını ve uyum içinde çalışan bir kopyasını sunar ki; bu da bireysel bileşenlerden fazladır. Dendrimerik kalıplar basit döküm kalıpların çok ötesinde bir rol oynar. Dendrimerlerle ilgi son yeni buluşlar; birçok metal nanopartikül hazırlamak için önceki kalıp bazlı stratejilerle inşa edilmiştir [128-131].

Örneğin; polimerler özellikle metal iyon afiniteli (diblok kopolimerler) metal iyonları sınırlandırılmış alanlara çekmek için kullanılabilir ki ardından metalnano yapılara dönüştürülebilirler [128]. Geniş bir yelpazedeki metal nanopartikülleri Cu, Ag, Au, Pt, Pd, ve Rh da dâhil kalıplar gibi polimer içinde oluşmuştur. Polimer kalıpları genellikle partikül boyutunu kontrol etmede hem de nanopartikül yüzeyini çökelmeye karşı pasifleştirmede hizmet verir.

2.10.7 Saflaştırmada Kullanımı

Bu mevcut buluş anti mikrobiyal madde olarak mikropların çoğalmasını engelleyici bir özelliği kapsar. Anti-mikrobiyal madde içeren dendrimer mikrop içeren sıvının yakınına getirilir ve dendrimer içeren anti-mikrobiyal madde sıvıda mikrobiyal çoğalmayı kontrol eder.

Diğer bir metod ise, dendrimer anti-mikrobiyal kompleksi direkt dendrimer anti-mikrobiyal kompleksine tutunmadan sıvıda taşıyıcı olarak yer alır. Dendrimer anti-mikrobiyal madde kompleksi, vücut sıvıları, dinlenme sıvıları ve içme sıvıları içeren tüm türdeki sıvıların direkt tedavisinde kullanışlıdır.

Dendrimerlerin bilinen herhangi bir toksisiteleri olmadığından, dendrimerlerin sıvı içerisinde bulunması ve birleşmesi yutularak kullanılması bile mümkündür. Buna ek olarak; sıvılarda mevcut olan ölçülebilir metal iyonları miktarı (ki bu mikroplarıkontrol etmede yeterlidir) aslında geleneksel dendrimerik olmayan ve metal iyon veren bileşiklerin ölçülebilir iyonlarının miktarından daha az olabilir.

Metal iyonu bulunduran dendrimerik yapılar, dendrimerik olmayan yapılara göre, mikropların öldürülmesi amacıyla anti-mikrobiyal amaçla kullanılırlar. Metal iyonlarının aksine anti-mikrobiyal amaçlarda kullanımı mikropları öldürmede etkili olabilir ancak kullanılamaz çünkü bu sıvılar yüksek mikrobiyal seviyeler gerektirir. Çünkü bu yüksek seviyeler insanlar için güvenli miktardan çok fazladır [78].

2.10.8 Yakıt Hürelerinde Kullanımı

Yakıt hücreleri hidrojen veya metanolün elektrokimyasal oksidasyonu ile çalışırlar. Yakıtın anotta olması ve katotta oksijenin indirgenmesi; cazip bir güç kaynağı oluşturur. Cazip bir güç kaynağı onların yüksek dönüşüm etkinliklerine, düşük kirliliklerine, hafif olmalarına ve yüksek güç yoğunluklarına bağlanabilir. Metanol hidrojen oksijenle karşılaştırıldığında daha kolay depolama ve nakliyat gerektirdiğinden daha avantajlıdır [132-134].

Ancak yakıt hücreleri yüksek maliyet nedeniyle ticarileşme olasılığını bulamamıştır. Yüksek maliyetin sebebini; soy metal yüklü elektrokları ve membranlar olarak açıklayabiliriz. Pt yüklü elektrotların miktarını azaltmak ve destekteki metal dağılımını artırmak için önemli çabalar olmuştur. Katalizör karbon desteğini dağıtmak için bulunmuştur ve destek maddeleri metal destek etkileşimi aracılığıyla katalitik aktiviteleri etkilemektedir[135-137].

Katalizörler sıklıkla karbon desteğini dağıtmak için bulunmuştur ve destekleyici maddeler, metal desteği etkileşimleri aracılığıyla katalitik aktiviteyi etkilerler [135-137].

Yeni karbon destek maddeleri grafit nano fiberler(GNFs) [138,139], karbon nanotüpler(CNT) [140-144], nano hornlar [145], ve karbon nano bobinler [146] yakıt hücreleri uygulamalarında karbon desteğinde alternatif sağlar. Heterojen katalizörlerde önemli görevlerden biri katalizörlerdeki aktif kısımların sayısıdır. Bir katalizör için; aktif kısımların sayısının varlığı gözlenen katalitik aktiviteden sorumludur. Her destekli

katalizörün en etkili kullanımı sergilenmiş yüzdeye ya da aktif bileşenlerin taşıyıcı maddenin yüzeyinde dağılma yüzdesine bağlıdır. Yüzey modifikasyonu olmadan birçok karbon materyali metal iyon ya metal nanopartikülleri bağlamak için yeterli bağlayıcı kısımlardan yoksundur. Bu da çoğu zaman zayıf dağılıma ve metal nanopartiküllerin özellikle de yüksek yüklenmiş durumlarda agregasyonuna neden olur. Genellikle metal nanopartiküller katalitik yüzey alanını artırılması amacıyla sentezlenirler ve bulk metallerden ayrı olarak çözücü polimer ortamında karalı olarak kalmayı sağlar ve dednrimerlerle kaplanarak agregasyondan korurlar Bu stratejilere polimer matriksi ya da kapsüllemeyi örnek verebiliriz.

Poliamidoamine (PAMAM) dendrimerler; özellikle etkili nanopartikül kararlılığı ile nanoreaktör olarak kullanılmıştır. Buna ek olarak; kapsüllenmiş nanaoparçacıkların yüzeyleri katalitik reaksiyonlar yapabilmeleri için substratlara ulaşabilir. [147-149]. PAMAM dendrimer kaplanmış Pt ve Pt-Pd bimetalik nanopartikülleri elektrokatalitik yönden oksijen indirgenmesi için aktiftirler. [150-152]. Bunun yanında; dendrimer kapsüllü platinyum nanopartikülleri oksijenin indirgenmesi için karbon fiber ve nitrogen katkılı CNT‟yi elektrot olarak desteklemiĢtir [153,154]. Bu yaklaşım elektrokatalizör üretimini azalmış bir miktar Pt ve onun iyi dağılımı ile üretebilir. Ayrıca elektrokatalizörler dendrimerin içine kapsülleme aracılığıyla kararlılaştırılabilirler. Bu nedenle; aktif yüzey alanı artan ve katalizör etkinliği gelişen elektrokatalizörler aglomerasyone uğramazlar [155]. Buna ek olarak; platinyum-rutenyum alaşımları metanol yakıt hücrelerinde metanol yükseltgenme için en iyi katalizörlerdir [29,156-158].

2.11 PAMAM Dendrimerler ile Yapılan Çalışmalar

Yordanova ve arkadaşları 2014 yılında; 1,8-naftalimid floresan birimleri ile modifiye edilmiş birinci jenerasyondan iki yeni poli (amidoamin) dendrimerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sensör potansiyellerini araştırmak için farklı polaritelere sahip çeşitli organik çözücüler içerisindeki fotofiziksel özelliklerini araştırmışlardır. Ardından; Fe(III), Ba(II), Mg(II), Cr(III), Co(II) ve Cu(II) gibi farklı metallerin N,N-dimetilformamid içerisinde hazırlanmış çözeltilerinin sentezlenen modifiye PAMAM ile oluşturdukları komplekslerinin floresans söndürme faktörü (QF) değerlerini incelenmişlerdir. Çalışmalar; floresans şideddetinin en fazla Cu(II) iyonunda olduğu ve sentezlenen yeni dendrimerin Cu(II) iyonlarına karşı seçici olduğu göstermiştir [159].

2014 yılında ise; Staneva ve arkadaşları tarafından birinci jenerasyon dendrimerin 8 periferal uç grubuna 4-N,N-dimetilaminoetiloksi-l,8-naftalimid birimlerini bağlanmış olan mavi floresan özelliğe sahip PAMAM dendrimerin ilk sentezi gerçekleştirilmiştir. Yeni sentezlenen ligandın fonksiyonel özellikleri farklı polariteli organik solventlerde incelenmiştir. Dendrimerin metal (Ag^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Fe^{3+}) iyonlarına karşı sensör özellikleri araştırılmıştır. Ortamın pH'sının dendrimerin floresans şiddeti üzerine etkisi incelenmiş ve sulu olmayan ortamda (DMF içerisinde) hidroksil anyonların dendrimer spektral özellikleri üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Buna göre en yüksek floresans şiddetinin pH≤4 gerçeklleştiği ve dendrimerin sırasıyla Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Pb(IV) iyonlarına karşı duyarlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [160].

Grabchev ve arkadaşları tarafından 2006 yılında; ikinci jenerasyon PAMAM dendrimere ait periferal uç gruplarında bulunan on altı 4-N, N-dimetilaminoetilamino-1,8-naftalimit üniteli floresan bir PAMAM dendrimerin fotofiziksel özellikleri farklı polaritedeki organik çözücüler içerisinde incelenmiştir. PAMAM dendrimerin bazı metal katyonların (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} ve Ag^{+}) varlığında asetonitril içerisindeki fonksiyonel özellikleri araştırılmıştır. Buna göre; farklı polaritedeki organik çözücüler içinde ikinci jenerasyona ait 4-N, N-dimetilaminoetilamino-1,8-naftalimid ile modifiye edilmiş PAMAM dendrimer polar olmayan ortamlarda yüksek miktarda floresans verimi ile pozitif bir solvato-kromizm göstermiştir. Asetonitril çözeltisinde, bazı metal katyonların (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}) varlığı, dendrimerin floresans şiddetini arttırmıştır. Dendrimerin değişen floresans şiddeti; metal katyonlarının yapısına bağlı olduğu gösterilmiştir. Metal katyonları 1,8-naftalimid kromoforik sistemin terminal N,N-dimetilamino gruplarıyla ve aynı zamanda da dendrimerin merkezi kısmı ile etkileşime girmişlerdir. Araştırmalardan elde edilen sonuçlar dendrimerin Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+} gibi metal katyonlarına karşı floresans sensörü potansiyeline sahip olduğunu önermektedir [161].

Cross ve arkadaşları 2004 yılında; uç gruplarında 2,3-naftalimid kromoforik gruplarla modifiye edilen 3. jenerasyon PAMAM dendrimerleri sentezlemiş ve Eu^{3+} ile polimetalik komplekslerin oluşumunu incelemiştir. Elde edilen komplekslerin bağlanması üzerine lüminesans özellikleri tamamen karakterize edildi. Dendrimer solüsyonuna Eu^{3+} ilavesi sonrasında, lantanid lüminesans gözlemlenmiştir. Dendrimer:Lantanid oranı 1:8 olduğunda maksimum lüminesansın oluşumu lüminesans batch titrasyonu ile ve maksimum Eu^{3+} emisyonuyla gösterilmiştir. Bu durum; her

lantanid metal katyonunun etrafındaki ortalama toplam koordinasyon sayısının 7,5 olduğunu göstermiştir. Luminesans ömrü, metal katyonun dendritik yapı tarafından iyi korunduğunu gösterir. Eu^{3+} 'nin duyarlılılığının sınırlı olmasına rağmen, mutlak kuantum verimi 0,0006 olarak hesaplanmış, dendrimer yapısında sekiz lantanid katyonunun iyi korunması ve yüksek absorptivitesi, çözelti ortamında 354 nm UV ışığı altında kolaylıkla gözlemlenen Eu^{3+}' da kırmızı emisyona yol açmıştır [162].

Zhang ve arkadaşları tarafından 2010 yılında; çekirdek olarak 8-hidroksikinolin dansilata ve kabuk olarak dendritik PAMAM'a dayanan bir dizi floresans sensörü sentezlenmiştir. Metal iyonlarına karşı floresans karakteristikleri ve floresans algılama davranışı su / metanol (1:1, v/v) içerisinde incelenmiştir. Sensörler Fe^{3+} iyonu ve bir dereceye kadar Cr^{3+} iyonu için iyi seçicilik ve duyarlılık sergilediği saptanmıştır. Bu çalışmaya göre; üçüncü nesil dendrimerlerin, birinci ve ikinci nesillerden daha iyi bir hassasiyete sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır [163].

PAMAM dendrimerlerin bir başka özelliği olan katalizleme konusunda Tauzani ve Alper tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada ise; 2-allilfenollerin, 2-alilanilin, 2-vinilfenol, 2-vinilfenol ve beş, altı veya yedi üyeli halka laktonlar ve laktamlar sağlayan vinilanilinin siklokarbonillenmesi için katalizörler olarak, 1,4-bis (difenilfosfino) bütanın mevcudiyetinde, silika üzerinde desteklenmiş 0 ila 3. jenerasyon PAMAM dendrimer üzerine tutturulmuş palladyum kompleksleri kullanılmıştır. Katalitik sistem kullanılarak iyi dönüşümler gerçekleştirilmiş ve katalizör 3-5 kez geri döndürülerek tekrar kullanılmıştır. Hetrojen sistem kullaılarak Pd-PPh_2-PAMAM-SiO_2 yapısının regioselektifliğin homojen sistemlerden farklılığı araştırılmış ve heterojen sistem ayrıca katalizörün kolayca ayrılması ve tekrar kullanılması avantajına da sahip (üç ila yedi kez geri dönüşüm) olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Siklokarbonilasyon reaksiyonlarının seçiciliği ve geri dönüştürülebilirliğinin; ara bağ zincirinin etkisi yanı sıra çözücü ve CO / H_2 oranına bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [164].

PAMAM dendrimerlerin metal iyonlarını tutmadaki etkisini incelemek amacıyla Zhu ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada; ağır metal giderimi için polietersülfon (PES) zarlarının ara yüzey polimerize tabakası üzerine poli (amidoamin) dendrimeri (PAMAM) aşılayarak ince film kompozit (TFC) içi boş elyaf nanofiltrasyon zarlarını modifiye için kolay ve etkili bir yöntem sağlamaktadır. PAMAM aşılaması, sadece kompozit membranın gözenek boyutunu düşürmekle kalmaz, aynı zamanda membran

yüzeyi üzerinde TFA membranının hidrofilikliğini ve su geçirgenliğini arttırmak için üçüncül amino grupları (RH_2N^+ ve R_3HN^+) gibi pozitif yüklü fonksiyonel gruplar sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen membran, 10 °C'de 3,6 L m^{-2} $saat^{-1}$ bar^{-1}'den üstün bir saf su geçirgenliği (PWP) ile Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} ve As^{5+} gibi test edilen ağır metallere karşı % 99'un üzerinde rejeksiyona sahip olduğu kanıtlanmıştır. Membranı As^{3+}'e rejekte etmek de mümkün olduğu, çözelti pH'ını değiştirerek bu değer % 97'ye kadar ulaşabileceği sonucun varılmıştır. Zarın sürekli test koşulları altında en az 72 saat sabit performans gösterdiği ve sonuç olarak bu PAMAM aşılanmış TFC zarının ağır metal arıtımı ve diğer su arıtma uygulamaları için büyük potansiyeli olabileceği sonucuna ulaşılmıştır [165].

Takada ve arkadaşları ise PAMAM dendrimerlerin ekeltrokimyasal ve absorpsiyon özelliklerini incelemek amacıyla 2001 yılında yaptıkları çalışmada; terpyridil kobalt kompleksleri ile yüzey modifiye edilmiş jenerasyon 1 ve 3 poli(amidoamin) dendrimerleri elektrokimyasal ve EQCM (elektrokimyasal kuvars kristal mikro dengesi) teknikleri ile hazırlanmış ve karakterize etmiştir. Dendrimer komplekslerinin EQCM çalışmaları, Co(II/I) indirgeme işleminin sonucunda bir platin elektrodu üzerinde toplandıklarını ve elde edilen filmlerin ardışık potansiyel taramada daha fazla çökelmeyi önlediği gösterilmiştir. Ayrıca, dendrimerlerin adsorpsiyonunun termodinamiği ve kinetiği elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bu metalodendrimerler, Co iyonlarının +2 yüke sahip olduğu ve adsorpsiyon termodinamiğinin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile iyi karakterize edildiği bir ortamda Ag / AgCl'ye karşı -0.20 V'da Pt elektrotlarına adsorbe olmuşlardır. Adsorpsiyonun kinetiği aktivasyon kontrollü olduğu ve hız sabiti daha yüksek jenerasyon (yani, jenerasyon 3) metalodendrimer için daha büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır [166].

Zwan ve arkadaşları ise 2013 yılında yaptıkları araştırmada; poli(amidoamin) tutturulmuş grafen oksiti, bir graftlama yöntemi kullanılarak hazırlamış ve Fourier transform infrared spektroskopi (FT-IR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) yöntemleri ile karakterize etmiştir. Ağır metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirilmesi sonucunda, poli(amidoamin) tutturulmuş grafen oksitin Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+} ve Cr^{3+} gibi ağır metal iyonlarına karşı üstün adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu ortaya koyulmuştur [167].

Bojinov ve arkadaşları 2007'de yaptıkları çalışmada; yeni ester ve amidoamin ile modifiye edilmiş 1,8-naftalimidleri koverjent yönteme dayalı olarak sentezlenmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin; farklı polaritelere sahip protik ve aprotik organik çözücülerdeki temel fotofiziksel özellikleri belirlenmiştir. Çözücü polaritesine bağlı olarak, floresans maksimumları 480-550 nm aralığında, floresans kuantum verimleri ise 0,23 ila 0,46 arasında değişmekle beraber, floresans ömrü 9 ns olarak belirlenmiştir. pH'nın bir fonksiyonu olarak boyar madddelerin absorbans ve floresans özellikleri, su / etanol (4: 1, v/v) çözeltisinde incelenmiştir. 1,8-naftalimid 4-amino parçasında birincil amino reseptörü içeren başlangıç 1,8-naftalimid, pH'ın bir fonksiyonu olarak emisyon özelliklerinde önemli değişiklikler göstermemiştir. Aksine, ester ve amidoamin ile modifiye edilmiş 1,8-naftalidlerin, tersiyer amin reseptöründen fluorofor 4-amino vericisine fotoindüklenmiş bir elektron transferine bağlı olarak geniş bir pH aralığında hassas floresans sinyal artışı sergilediği bulunmuştur. Floresans yoğunluğundaki değişikliklerden yola çıkarak ester ve amidoamin ile modifiye edilmiş 1,8-naftalimidler için pKa değerleri sırasıyla; 4,42 ve 4,86 belirlenmiştir [168].

Georgiev ve Bojinov'un 2011 yılında yapıkları çalışmada; 1,8-naftalimid floroforlarla çekirdek ve periferal olarak modifiye edilen yeni PAMAM dendronlarının farklı sentezi, fotofiziksel özellikleri ve fotodegradasyonu üzerine yeni veriler elde etmişlerdir. Yeni bileşikler, sistem yüzeyinin, ışığı absorbe edebilen ve 4- (4-alliloksi-l, 8-naftalimid "donör" floroforlar) alkilamino-1,8-naftalimid "akseptör" boyası ile sarı-yeşil ışık yayarak enerji transferi gerçekleştirebilen özellikte olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Anten kısımlarındaki merkez 1,8-naphthalimid floroforları fotostabilitesini arttırmak amacıyla HALS parçacıkları (2,2,6,6-tetramethylpiperidine or 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine) ile modifiye edilmişlerdir. Yeni ışık toplama sistemleri çekirdek sübstitüentin hacmine bağlı olarak yüksek verimli enerji transferi göstermişlerdir. HALS parçacıkları nedeniyle, yeni antenlerin kromoforik sistemi daha yüksek fotostabilite gösterirken, PAMAM iskeletinin fotostabilitesi daha düşük bulunmuştur [169].

Alarmy ve çalışma grubu 2015 yılında; yeni bir PAMAM dalga boyu kaydıran bikromoforik sistemi başarıyla geliştirmişlerdir. Yeni bileşikte, sistem yüzeyi sarı-yeşil ışık yayan 4-(N,N-dimetilamino) etilamino-1,8-naftalimid 'donör' üniteleri ile etiketlenerek hafif ışık toplama anteni olarak yapılandırılmasıyla ışığı absorbe eder ve enerjiyi bir fokal Rhodamine 6G "akseptöre" verimli bir şekilde aktarır. Sistemin çevresi, moleküler flüoresan fotoelektrik elektron transfer temelli prob olarak işlev

yapabilen "fluorofor-spacer-reseptör" formatında tasarlanmıştır. Her iki etkiden dolayı, sistemin çevresindeki foto indüklenmiş elektron transferi ve pH bağımlı rodamin çekirdek absorpsiyonu, yeni anten, sulu ortamda seçici bir radyometrik pH floresans probu olarak işlev görebileceğini göstermiştir. Böylece, floresans rezonans enerji transfer sistemlerinin ayırt edici özellikleri, kompleks numunelerde pH değişimlerini izlemek için yararlı olabilecek klasik halka açma yük transfer sisteminin özellikleri ile başarıyla birleştirilmiştir [170].

2016 yılında Dimitrova ve arkadaşları; ışığı absorbe edebilen 1,8-naftalimid enerjili "verici" ile enerjiyi bir fokal Rhodamine 6G "alıcıya" verimli bir şekilde aktarabilen bir dalga boyu değiştiren bikromofor olarak tasarlanan yeni bir PAMAM dendronu sentezlemiş ve araştırmışlardır. Dahası, sistem "florofor-spacer-reseptör" formatında yapılandırılmıştır. Böylece, FRET sistemlerinin ayırt edici özellikleri foto-kaynaklı elektron transferi ve klasik halka açma sensörü sistemleri ile başarıyla birleştirilmiştir. Sentezlenen bileşik, protonlar, Hg^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarına karşı mükemmel sinyal özellikleri göstermiştir [171].

2.12 Katı Faz Ekstraksiyonu

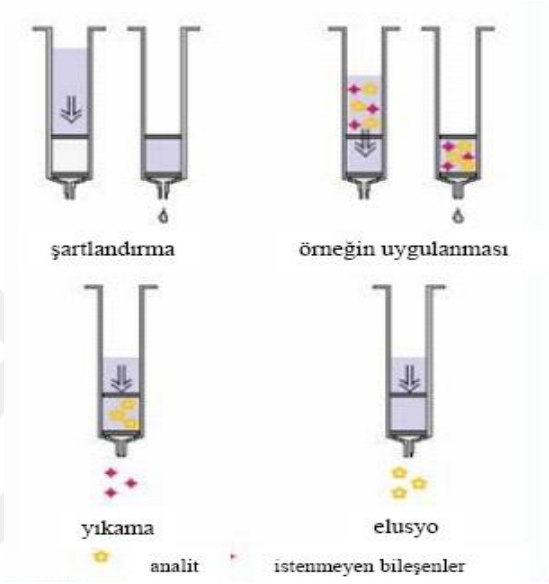
Atomik absorpsiyon spektroskopisi gibi hassas ve seçici tekniklere rağmen, numunelerde (özellikle su numuneleri) eser elementlerin düsük konsantrasyonlarda bulunmalarından dolayı tayin edilmeden önce zenginleştirilmesi gereklidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonlarını zenginleştirmek veya matriksleri ayırmak için kullanılan klasik bir metottur [172].

Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili ilk deneysel çalışmalar 50 yıl önce başlamıştır [173,174]. Fakat sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif uygulamalar 1970'lerin ortalarında başlamıştır. Katı faz ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyonuna çok benzemektedir. Her ikisinde de istenilen madde iki faz arasında ayrılmaktadır. Fakat sıvı-sıvı ekstraksiyonunda birbirine karısmayan iki sıvı faz vardır. Katı faz ekstraksiyonunda ise çözünen madde sıvı ve katı faz arasından ayrılmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu çözücü kullanımını, atık maliyetini ve numune hazırlamak için ekstraksiyon zamanını azaltır. Özellikle su numunelerinde bulunan metal iyonlarının ayrılması ve hassas bir şekilde tayin edilmesi için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [172].

2.11.1 Katı Faz Ekstraksiyon Basamakları

Katı faz ekstraksiyonu 3-4 basamak içerir (Şekil 2.42). İlk basamakta katı adsorplayıcı uygun bir çözücü ile kullanılabilir hale getirilir. Bu basamak önemlidir. Çünkü bu basamakta materyalin ıslanması ve fonksiyonel grupların çözücü ile sarılması sağlanır. Buna ilaveten baslangıçta adsorplayıcıda bulunabilecek safsızlıklar uzaklaştırılır. Aynı zamanda bu basamak kolon içinde bulunan havayı uzaklaştırır ve boş hacmi çözücü ile doldurur.



Şekil 2.42 Katı faz ekstraksiyon basamakları

İkinci basamak numune katı sorbent üzerinden geçirilir. Kullanılan sisteme bağlı olarak numune hacmi 1 mL ile 1 L arasında değişir. Numune kolondan yer çekimi, pompalama, vakum edilerek veya otomatik sistemlerle geçirilir. Adsorplayıcıdan geçen numune akış-hızı analitlerin alıkonmasını sağlayacak kadar düşük ve fazla zamandan kaçınmak için yeterince büyük olmalıdır. Bu basamak sırasında analitler adsorplayıcı üzerinde alıkonur. Matriks bilesiklerde katı adsorplayıcı üzerinde alıkonmasına rağmen, bazıları geçip gitmekte ve böylece numunenin saflaştırılması sağlanmaktadır.

Üçüncü basamak da katı adsorplayıcının düşük elusyon gücüne sahip uygun bir çözücü ile yıkanmasıdır. Bu işlem ile en son okuma basamağında bulunabilecek suyun uzaklaştırılmasını sağlar.

Dördüncü basamak, istenilen analitlerin, adsorplayıcı üzerinde alıkonulan matriks bileşenler uzaklaştırılmadan uygun bir çözücü ile geri alınmasıdır. Çözücü hacmi

analitlerin geri alınması kantitatif olacak sekilde ayarlanmalıdır. Buna ilaveten akış-hızı yeterli elüsyonu sağlayacak biçimde ayarlanmalıdır [172].

2.11.2 Elementlerin Absorplayıcı Üzerinde Alıkonması

Eser elementlerin katı adsorplayıcı üzerinde adsorpsiyonu, önzenginleştirme gerektirir. Alıkonma mekanizması adsorplayıcının doğasına bağlıdır ve alıkonma basit adsorpsiyon, şelatlama veya iyon değişimi içerebilir.

- **Adsorpsiyon**

Eser elementler katı faz üzerinde genellikle van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkilesimle adsorbe olurlar. Hidrofobik etkileşim katı adsorplayıcı çok fazla non-polar olduğu zaman olur. Bu tip etkilesmeler çok güçlü olmadığından ve çabucak bozulduğundan dolayı, on-line sistemler tarafından tercih edilmektedir. Fakat çoğu eser element türleri iyonik olduğundan dolayı, bunlar bu tür adsorplayıcılar üzerinde alıkonamazlar [158].

- **Şelatlandırma**

Bazı fonksiyonel gruplar eser elementlerin şelatlamasını sağlayabilir. Çok fazla kullanılan fonksiyonel grup atomları azot, oksijen ve sülfürdür. Şelatlayıcı reaktifler eser elementleri şelatlamak için doğrudan numuneye ilave edilebilir. Alternatif olarak fonksiyonel şelatlayıcı grup adsorplayıcıya bağlanır. Bu amaç için üç yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler;

1. Bu grupları içeren yeni bir adsorplayıcı sentezlemek,

2. Adsorplayıcıya bu grupların kimyasal bağla bağlanması,

3. Katı matriksin şelatlayıcı ligand içeren bir çözelti ile doyurularak fiziksel bağlanmasıdır.

Çesitli katı matrikslere farklı ligandlar bağlanarak eser elementlerin zenginleştirme ve ayırma işlemleri gerçekleştirilebilir. Hidrofobik grup içeren şelatlayıcı reaktifler hidrofobik adsorplayıcılar üzerinde alıkonulur (C18-silika gibi).

Benzer şekilde iyon değiştirici reçineler iyon değiştirici içeren şelatlayıcı reaktiflerle muamele edilir (tiosalisik asit, 5-sulfo-8-kinolin gibi) [175,176].

Metal iyonlarının fonksiyonel gruplara bağlanarak selat olusturması çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler;

1. Metal iyonunun doğası, yükü ve büyüklüğüne,

2. Ligantta bulunan donör atomların doğasına,

3. Bazı metal ekstraksiyon sistemlerine ve aktif dönor veya grupların bağlanmasını kolaylaştıran tamponlama sartları,

4. Katı adsorplayıcının doğasına bağlıdır.

- **İyon Değiştirme**

İyon değiştirici adsoplayıcılar katyonik veya anyonik fonksiyonel gruplar içerirler. Bu gruplar silika veya polimerlere (PS-DVB) kimyasal bağla bağlanmıştır. İyon değiştiricilerde alıkonma; reçine üzerindeki iyonların dağılım oranına, çözeltideki komplekslerin kararlılık sabitlerine, değişim kinetiklerine ve diğer iyonların varlığına bağlıdır. İyon değiştiricilerle hidratlaşan iyonlar, yüklü kompleksler ve ligantlarla komplekslesen iyonlar geri kazanılmasına rağmen pratikte seçimliliği düşük ve bazı diğer iyonların alıkonması gibi nedenlerden ötürü eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanım alanı sınırlıdır [177].

2.11.3 Absorplayıcı Üzerinden Eser Element Elüsyonu

Elüsyon basamağında elüsyon çözeltisi doğru seçilmelidir. Eğer şelatlama ile alıkonma olduysa, elüsyon çözeltisi şelatlayıcı reaktif içermelidir. Çünkü şelatlayıcı reaktif tayin edilen eser elementle hızlı bir şekilde kompleks oluşturur. Elüsyon çözeltisi adsoblayıcı üzerindeki şelatları parçalayabilen ve tayin edilen eser elementle yer değiştiren bir asitde olabilir. Eğer alıkonma pH'ya bağlı olarak iyon değiştirme yöntemi ile yapılırsa, eluent olarak farklı pH' da eluent çözeltileri kullanılabilir.

Sadece istenilen metallere göre seçimli elusyon olmalıdır. Eğer istenilen metaller adsoplayıcı üzerinde girişim yapan bileşiklere göre daha kuvvetle alıkonmuşsa, elusyondan önce önyıkama önerilebilir [172].

2.11.4 Katı Faz Ekstraksiyonunun Avantajları

Eser elementlerin önzenginleştirilmesi ve ayrılmasında kullanılan klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu, uzun zaman ve zahmetli işgücü gerektirir. Bunlara ilaveten sıcaklık, pH ve iyonik kuvvet gibi ekstraksiyon şartlarının çok sıkı kontrol edilmesi gerekir. Bu nedenlerden dolayı bu yöntemin yerini son zamanlarda katı faz ekstraksiyonu almıştır. Bu teknikte organik madde kullanımı, atık maliyeti ve

ekstraksiyon zamanı azaltılmıtır [178]. Aynı zamanda yüksek geri kazanımlar (recovery) tespit edilmiştir [179]. Son olarak katı faz ekstraksiyonu katı adsorplayıcıların geniş seçim şansından dolayı sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Katı faz ekstraksiyon metodunun diğer örnek hazırlama yöntemlerine, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyona kıyasla daha fazla tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajlı yönleri şu şekilde özetlenebilir:

1. Katı faz ekstraksiyon metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısalmasını sağlar.

2. Katı faz ekstraksiyon, çok pratik ve bütün laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur.

3. Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.

4. Geri kazanım oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.

5. Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulasma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.

5. Düşük miktarda örnek islendiğinden sıvı-sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.

6. Katı faz ekstraksiyon metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.

7. Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düsüktür.

8. Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir sekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir [180] .

2.13 XAD Reçineleri

2.12.1 XAD Reçinelerinin Özellikleri

XAD reçineleri şelatlayıcı ligandların immobilizasyonu için kopolimer olarak, gözeneklik, özdeş gözenek boyutu dağılımı, yüksek yüzey alanı, dayanıklılık, asitlere, bazlara ve oksidasyon ajanlarına karşı kimyasal stabilite gibi fiziksel üstünlüklere sahiptir. Pirokateşol, PAN, salisilik asit, kromotropik asit, pirokateşol viole ve tiron gibi kelatlayıcı ligand taşıyan Amberlit XAD-2 reçineleri sulu çözeltilerden metal tutmak için etkin olarak kullanılabilir. Literatürde, XAD-2, XAD-4 ve XAD-7 kopolimerlerinden sentezlenmiş pek çok kelatlayıcı iyon değiştiricinin sulu çözeltilerdeki metalleri tuttuğu bildirilmiştir. Ni, Co, Cu ve V, sırasıyla PAN, TAC, kalmagit ve 5-Br-PADAP ile fonksiyonalize edilmiş XAD reçineleri kullanılarak tutulan ve tayin edilen eser metallere yalnızca küçük birer örnektir.

Amberlit serisi reçineler kelatlayıcı polimerlerin sentezinde belki de en sık kullanılan polimerik matrikslerdir. Tanecik boyutları, gözenek yapıları ve stabiliteleri bu reçinelerin avantajlarını oluşturmaktadır.

Amberlit XAD reçinelerini iki grupta inceleyebiliriz:

1) Polistiren-divinil benzen (PS-DVB) temelli reçineler

XAD-1, XAD-2, XAD-3, XAD-4, XAD-5, XAD-16 ve XAD-1180 reçineleri bu grupta yer alan reçinelerdir. Hidrofobik nonpolar bir yüzeye sahiptirler. Polistiren-divinilbenzen kopolimeri kolayca ıslanmazlar ve az miktarda su adsorblayabilirler. XAD reçinelerinden en düşük yüzey polaritesine sahip olan gruptur. Artan yüzey alanıyla beraber reçine kapasitesi de artar.

PS-DVB kopolimerlerinin kimyasal yapıları Şekil 2.43'de, bazı özellikleri ise Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 Polistiren-divinil benzen temellli reçinelerin bazı özellikleri

Polistiren-divinil benzen temelli reçineler	**Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Por çapı (Å)**	**Por hacmi (mL/g %)**	**Dipol Momenti (D)**
Amberlit XAD-1	100	200	35,2	0,3
Amberlit XAD-2	330	90	42	
Amberlit XAD-3	526	44	38,7	
Amberlit XAD-4	750	50	51	0,3
Amberlit XAD-5	415	68	43,4	
Amberlit XAD-16	825	100	60	
Amberlit XAD-1180	650	140	65	

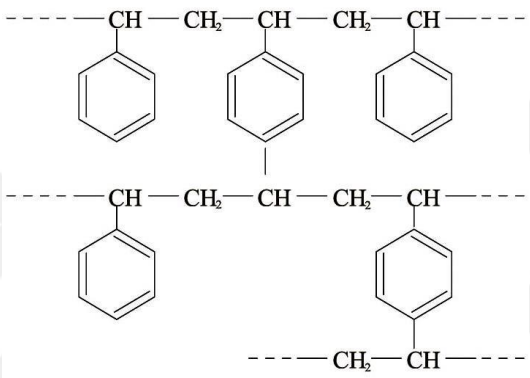
Çoğunlukla organik bir peroksit olan katalizör varlığında stirenin (vinil benzen) polimerizasyonu sonucu lineer polistiren elde edilir. Oluşan plastik yapı stiren veya toluen gibi belirli çözücülerde çözünürler. Eğer belirli bir oranda divinil benzen stirenle karıştırılırsa oluşan polimer çapraz bağlıdır ve çözünmez.

Reçine üretiminde polimerizasyon genellikle bir süspansiyon içinde gerçekleşir. Monomer damlacıkları su içinde biçimlenir ve polimerizasyon prosesinin tamamlanmasıyla sert küresel tanecikler oluşur.

Yüksek oranda divinil benzen yanında düşük miktarda stiren içeren ticari kopolimerler uzun yıllardır Rohm and Haas adlı üretici firmadan sağlanabilmektedir. Rohm and Haas 1962 yılında makro gözenekli reçinelerin üretimini duyurmuştur. Üretimde süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılmış ve reçineler anyon ve katyon değiştiriciler olarak modifiye edilmiştir. Bu firma tarafından üretilen amberlit XAD-2 ve XAD-4 stirenik reçineleri fonksiyonel polimerlerin üretiminde solid destek olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

1967’de ilk amberlit reçinesi ticari bir adsorban olarak kullanıma sunulmuştur. Yüksek yüzey alanlı nonpolar adsorbanlar olarak üretilen stirenik bazlı polimer ilaç sektöründe ve su iyileştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Bu grupta yer alan reçineler makro gözenekli yapıdadır. Amberlit serisi reçineler ABD patentiyle üretilmektedir. % 55-80 arasında değişen oranlarda divinil benzen (DVB) içermektedirler.

Amberlit serisi reçinelerin monomer kompozisyonu tam olarak incelenmemiştir. Bu konuya değinen az sayıda çalışma vardır. United States Food and Drug Administration (FDA) Amberlit XAD-4 kopolimerinin % 79 divinil benzen, % 15-20 etilvinil benzen ve % 4 oranında da polimerize olmayan safsızlık içerdiğini bildirmiştir.

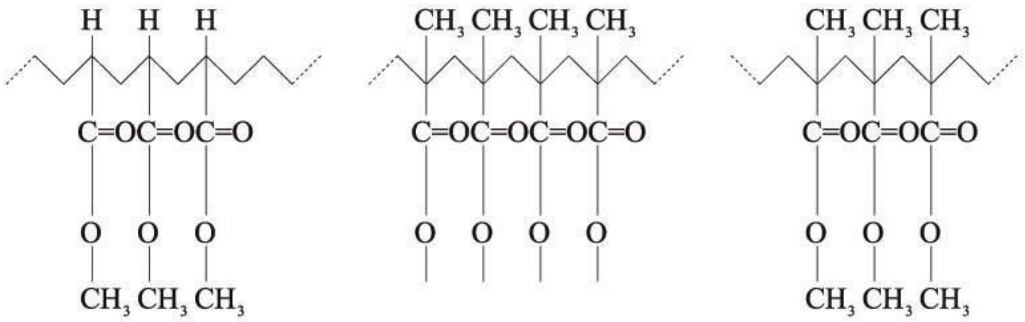


Şekil 2.43 Polistiren-divinil benzen temelli reçinelerin kimyasal yapıları

2) Poliakrilik asit esteri (PAA-E) temelli reçineler

Bu reçineler akrilat, metakrilat veya akrilonitrilden herhengi birisinin divinil benzene çapraz bağlanmasıyla elde edilir. (Şekil 2.44).

Amberlit XAD-6, XAD-7, XAD-8, XAD-9 ve XAD-11 reçineleri bu gruptadır ve hidrofilik bir yüzeye, orta derece polariteye sahiptirler. Kolaylıkla ıslanıp, daha fazla su sorbe ederler. Aromatik olmayıp, çok düşük iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. PAA-E temelli reçinelerin bazı özellikleri Çizelge 2.5’de gösterilmiştir [181].



Şekil 2.44 Poliakrilik asit esteri temelli reçinelerin kimyasal yapıları

Çizelge 2.5 PAA-E temelli reçinelerin bazı özellikleri

PAA-E temelli reçineler	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	Por çapı (Å)	Por hacmi (mL/g %)	Dipol Momenti (D)
Amberlit XAD-1	663	498	49,3	
Amberlit XAD-2	450	80	55	1,8
Amberlit XAD-3	140	250	52	1,8
Amberlit XAD-4	70	370		
Amberlit XAD-5	170	350		

2.12.2 XAD Reçinelerinin Analitik Uygulamaları

XAD reçineleri, hem organik maddelerin hem de metal katyonlarının zenginleştirilmesi amacı ile gerek doğrudan gerekse bazı ligandlar ile immobilize edilerek kullanılmaktadır.

Ahmad ve arkadaşlarının (2015) metal iyonlarının giderimi için yeni nesil XAD reçineleri üzerine hazırladıkları derleme makalede şunlardan bahsetmişlerdir; çevresel numunelerde zehirli metal iyonlarının doğrudan belirlenmesi, bu iyonların karmaşık matrikslerde ve eser konsantrasyonda bulunması ve kullanılan yöntemlerin yetersiz duyarlılığı ve seçiciliğine sahip olması nedeniyle oldukça zordur. Matriksin aynı anda çıkarılması ve katı faz ekstraksiyonu yoluyla metal iyonlarının önderiştirlmesi umut verici bir çözüm olarak işlev görür. Katı faz ekstraksiyonunda (SPE) yer alan mekanizma, sorbent ve analitin yapısına bağlıdır. Böylece; SPE, adsorpsiyon, iyon

değişimi, şelat oluşumu veya iyon çifti oluşumu yoluyla gerçekleştirilir. Polimerik destekler olarak, piyasada bulunan amberlit reçineleri gözeneklilik, yüksek yüzey alanı, dayanıklılık ve saflık gibi iyi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü kenetleme matrislerini tasarlamak için oldukça yararlı bulunmuştur. Bu araştırmada; amberlit XAD reçinelerinin modifiye edilmesiyle ilgili çeşitli çalışmalara genel bir bakış sunulmuştur. Genellikle basit emdirme, şelat olarak emme ve kimyasal bağ üzerinde yapılan değişiklikler gibi yöntemler tartışılmıştır. Önderiştirme limiti, tayin limiti, sorpsiyon kapasitesi, ön deriştirme faktörleri vb. dahil olmak üzere rapor edilen sonuçlar yeniden incelenmiştir [182].

Alothman ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada; su, toprak ve atık çamur numunelerindeki eser miktarda kurşun, kadmiyum ve nikel eşzamanlı ayrıştırma ve zenginleştirmesi için bir katı faz sorbenti olarak 1-(2-Piridilazo)-2-naftol emdirilmiş aktif karbon bezi (PAN-imp-ACC) hazırlanmış ve alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayin edilmiştir. Metodun verimliliğini düzenleyen parametreler olan; pH, eluent tipi ve hacmi, numune ve eluent akış hızları, çeşitli yabancı iyon etkileri ve numune hacmi de dahil olmak üzere optimize edilmiştir. Tüm metal iyonları için 100'lük bir zenginleştirme faktörü elde edilmiş, tayin sınırları 0,1-2,8 $\mu g\ L^{-1}$ ve bağıl standart sapmalar ise % 6,3'ün altında bulunmuştur. Pb (II), Cd (II) ve Ni (II) iyonları için PAN-imp-ACC'nin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 45,0 mg g-1; 45,0 $mg.g^{-1}$ ve 43,2 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem; Ontario gölü suyu ve BCR-146R kanalizasyon çamuru değiştirilmiş toprağı (endüstriyel kökenli) sertifikalı referans malzemeleri TMDA-64.2'nin analizi ile doğrulanmıştır. Gerçek numunelerde analit içeriğini belirlemek için prosedür uygulanmıştır [183].

Islam ve arkadaşları (2012); gerçekleştirdikleri çalışmada; metal iyonlarının kararlı bir ayrıştırıcısı olarak o-hidroksibenzamidin (HBAM) amberlit XAD-4 (AXAD-4) ile azo bağlanmasıyla sentezlenmiş ve elemental analizler, IR spektrumu ve termal çalışmalarla yeni sentezlenen bileşikler karakterize edilmiştir. Su geri kazanım değeri ve hidrojen iyon kapasitesi sırasıyla 12,93 ve 7,68 mmol g^{-1} olarak bulunmuştur. Cu (II), Cr (III), Ni (II), Co (II), Zn (II) ve Pb (II) için optimum pH aralığı (yarım yüklenme süresi [dak], ($t_{1/2}$) iyonlar için sırasıyla 2,0-4,0 (5,5); 2,0-4,0 (7,0); 2,0-4,0 (8,0); 4,0-6,0 (9,0); 4,0-6.,0 (12,0) ve 2,0-4,0 (15;0) olarak saptanmıştır. Metallerin atılım ve toplam kapasitelerinin karşılaştırılması, yüksek sütun kullanım oranını (> %70) tespit edilmiş ve Cu (II), Cr (III), Ni (II), Co (II), Zn (II) ve Pb (II) iyonlarının toplam emme

kapasiteleri sırasıyla 0,29; 0,22; 0,20; 0,16; 0,13 ve sırasıyla 400, 380, 380, 360, 320 ve 320'ye karşılık gelen zenginleştirme faktörü ise 0.11 mmol g^{-1}'dir. Zenginleştirme limiti 5.0-6.3 ng mL^{-1} aralığında bulunmuştur. Cu (II), Cr (III), Ni (II), Co (II), Zn (II) ve Pb (II) için tayin sınırları 0,39; 0,49; 0,42; 0,59; 0,71 ve 1,10 ng mL^{-1} bulunmuştur. AXAD-4-HBAM, doğal su, multivitamin formülasyonu, bebek sütü ikamesi, hidrojene yağ, idrar ve balık analizleri için başarılı bir şekilde uygulanmıştır [184].

Soylak ve Akkaya (2003); doğal sudaki ve bazı tuz numunelerindeki bakır, nikel, kobalt, kurşun, demir ve kadmiyumun AAS ile tayini için bir ayırma ve ön deriştirme yöntemi gerçekleştirmiştir. Numunelerdeki analit eser metal iyonları, amberlit XAD-16 kolonu üzerinde pH 7-9 aralığında ksilenol orange kompleksleri olarak alınmış ve daha sonra asetonda 1M HNO_3 ile yıkanmıştır. pH, reaktif miktarı, numune hacmi ve numunenin matrisinin metal iyonlarının sorpsiyonu üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Ayırma ve/veya ön deriştirme sonrasında tespit edilen analit iyonlarının konsantrasyonu ilave edilen iyon miktarı ile uyumlu olarak gözlemlenmiş, mevcut yöntemin, doğal sudaki ve bazı tuz numunelerindeki analit iyonlarının ön deriştirilmesi için % 3-10 (N = 10) bağıl standart sapma gibi iyi sonuçlar elde edilmiştir [185].

Rajesh ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, difenilkarbazid ile doyrulmuş amberlit XAD-4 kolonundan su örneklerindeki Cr(VI) iyonunu tayin etmek için örnek çözeltileri kolondan geçirilmis tutunan Cr(VI), aseton ve sülfürik asitkarısımı ile elüe edilmistir. Metodun gözlenebilme sınırı 6 µg L^{-1} olarak ve yöntemin hacime (400 mL için) bağlı zenginlestirme faktörü 27 olarak belirlenmistir. Metodun uygulanabilirliğini atık su ve deniz suyu örnekleri ile test edilmiştir [186].

Türker ve Tunçeli (2000) tarafından, amberlit XAD-16, mini dolgulu kolona doldurularak, asidik ortamda bulunan gümüsün pH, çözelti hacmi, akış hızı, elüasyon çözelti türü ve hacmi gibi zenginleştirme şartları incelenmiştir. Potasyum tiyosiyanat ve standart gümüş çözeltileri karıştırarak gümüşün stok çözeltisi hazırlanmış ve çözeltinin pH'ı HNO_3 ile 2'ye ayarlanmış ve dakikada 2,5 mL akacak şekilde mini kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutunan metal iyonlarını geri almak için 10 mL 1M potasyum siyanit çözeltisi kullanılmıştır. Ag için gözlenebilme sınırı 0,047mg/L olarak bulunmuştur. Amberlit XAD-16 üzerine Ag' in adsorpsiyonu Langmuir eşitliğinden yararlanarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi 4,46 $mg.g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Önerilen zenginleştirme yöntemi standart referans maddelere de uygulanmıştır [187].

Jain ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, o-vanilin semikarbazon ile modifiye edilen amberlit XAD-4 reçinesi kullanılarak La(III), Ce(III), Th(IV) ve U(VI) iyonlarının birbirlerinden ayrılmalarında ve önderiştirmelerinde kullanıldığı ve oldukça etkili sonuçlar alındığı belirtilmiştir [188].

Koshima (1986) tarafından eser elementlerin adsorpsiyonu ile zenginleştirilmesi için adsorban olarak amberlit (XAD-4, XAD-7, XAD-8) ve chelex-100'ü kullanmıştır. Çalışmada Fe(III), Au(III), Ga(III) , Tl(III) ve Sb(V) elementlerinin hidroklorik asit çözeltisinden adsorpsiyon ile zeginleştirilmesi incelenmiştir. Ayrıca mümkün adsorpsiyon mekanizmaları tartışılmıştır [189].

Tunçeli ve Türker'in 2002 yılında yaptıkları türlendirme çalışmasında; musluk suyunda Cr(VI) ve Cr(III) türlerinin ayrılması ve ön deriştirilmesi için basit ve hassas bir yöntem geliştirmişlerdir. Cr(VI) Cr(III) 'den ayrılmış ve 1,5-difenilkarbazon kompleksi olarak önceden yoğunlaştırılmış ve amberlit XAD-16 reçinesi içeren ve FAAS tarafından belirlenen bir kolon kullanılmıştır. Toplam krom miktarı da, $KMnO_4$ ile oksitlenerek Cr(III) 'ün Cr(VI)' ya dönüşmesinden sonra FAAS ile belirlenmiştir. Ardından Cr(III), toplam krom miktarından Cr(VI) çıkarılarak hesaplanmıştır. Asitlik, adsorban miktarı, eluent tipi ve numune solüsyonunun akış hızı ön konsantrasyon prosedürüne olan etkisi araştırılmıştır. Tutulan Cr(VI) kompleksi, metanolde 10 ml, 0,05 mol (1:1) H_2SO_4 çözeltisi ile elue edilmiştir. Cr(VI) 'nın geri kazanımı % 95 güven düzeyinde %99,7 ± 0,7 olarak hesaplanmıştır. 250 ml numune hacmi için en yüksek önderiştirme faktörü 25 olarak bulunmuştur. Cr (VI) 'nın tespit limiti 45 µg l-1 olarak bulunmuştur. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi, Cr (VI) için 0,4 mg g-1 olarak bulunmuştur. Etkilenen iyonların etkisi de incelenmiştir. Önerilen yöntem musluk suyu numunelerine uygulanmış ve göreli hata < % 3 olan krom türleri belirlenmiştir [190] .

Tokalıoğlu ve arkadaşları 2000 yılında; göl suyu numunelerinde Cr, Ni, Cu, Cd ve Pb gibi ağır metallerin önderiştirme ve tayini için amberlit XAD-16 reçinesiyle içeren bir kolon kullanılmışlardır. Hümik maddelerle tutunan ve serbest metal iyonlarının konsantrasyonları, reçine üzerindeki sorpsiyon-elüsyon sonrasında belirlenmiştir. Serbest metal iyonlarının saptanmasında sodyum tetraborat reaktifi ile optimize edilen yöntem kullanılmıştır. Göl suyu örneklerinde metalleri belirlemek için alev ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Geri kazanımlar, incelenen tüm elementler için ≥ % 95 düzeyinde, kantitatif aralıklarda tespit edilmekle

beraber, tayin limitleri (DL, µg mL-1) Cu için 0,007; Cd için 0,002; Pb için 0,022; Cr için 0,038; Co için 0,008; Mn için 0,015; Ve Ni için 0,054 (n = 20, 3s) olarak saptanmıştır [191].

2009 yılında Sharma ve arkadaşları ise; gallik asidi amberlit XAD-16 üzerinde -N çift bağı ile bağlayarak immobilizasyon işlemini gerçekleştirdi. Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II) ve Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi için kullanılacak olan amberlit XAD-16- gallik asitten oluşan şelatlandırıcı madde; termogravimetrik analiz (TGA), kızılötesi (IR) spektrumları ve BET analizi ile karakterize edilmiştir. Reçine, nehir suyunda ve sanayi bölgesi sulu örneklerinde bulunan metal iyonlarının önderişimi için kullanılmıştır. pH etkisi, zaman etkisi, numune hacminin etkisi ve numunenin akış hızı gibi çeşitli parametreler araştırılmıştır. Reçine için sorpsiyon kapasiteleri, Cr (III), Mn (II) için 216 µmol g^{-1}, 180 µmol g^{-1}, 403 µmol g^{-1}, 281 µmol g^{-1}, 250 µmol g^{-1} ve 344 µmol g^{-1} (II), Fe (III), Co (II), Ni (II) ve Cu (II) sırasıyla. Cr (III), Mn (II), Fe (III), Ni (II), Co (II) ve Cu (II) için prekonsantrasyon faktörlerinin sırasıyla 300, 200, 400, 285.7, 300 ve 400 olduğu bulunmuştur. Çeşitli müdahale eden iyonların etkisi de çalışılmıştır. Sonuçlar nehir su numunesi için standart ekleme yöntemi kullanılarak doğrulanmıştır [192].

2009 yılında Memon ve arkadaşları; asit aseton modifiye XAD-16 üzerinde katı faz ekstraksiyonuna (SPE) dayanan basit ve hassas bir yöntem ile endüstriyel su numunelerinden Cr (III) ve Cr (VI) ayrılması için bir sistem geliştirmişlerdir. İki krom şekli farklı pH değerlerinde farklı değişim kapasiteleri göstermiştir. Yani; Cr (III), pH 5-7'de seçici olarak tutulurken, Cr (VI) pH l' de kalmıştır. Dolayısıyla, iki krom formunun tamamen pH'ya bağlı olarak ayrılması mümkündür. Tutulan türler, 5 mL 2 mol L^{-1} HNO_3 ve 2 mol L^{-1} NaOH ile elue edilmiştir. 0.02 ve 0.014 µg ml^{-1} tespit limiti sırasıyla 100 ve 140 zenginleştirme faktörü ile Cr (III) ve Cr (VI) için elde edilmiştir. Çeşitli kinetik ve termodinamik parametreler de çalışılmış ve metal iyonu konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile ölçülmüştür. Yöntem endüstriyel su numunelerinde krom tayini için başarıyla uygulanmıştır [193].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Araştırma Araçları ve Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

1) Schott Gerate pH Metre- CG818

2) Velp Scientifica Arex Heating- Magnetic Strier : -10...+300ºC, 50-1300 rpm.

3) Gec Avery Dijital Terazi: d=0,1 mg

4) Milipore MiliQ Saf Su Cihazı

5) Gilson Pipetman Otomatik Pipet CH53509: 10-100 µL

6**)** Perkin Elmer C69739 Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi

7) Bruker Avance III 500 MHz NMR Spektrometresi

8) Perkin Elmer Lambda 25 UV Spektrofotometresi

9) Finnigan Trace DSQ Kütle Spektrometresi

10) Varian Eclipse Spektroflorimetresi

11) Zeis EVO-LS 10 Taramalı Elektron Mikroskobu

12) Agilent 7800 ICP-MS

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan bütün organik çözücüler spektroskopik saflıkta olup, başka saflaştırma işleminden geçirilmeden direkt olarak kullanılmıştır. Daima taze çözeltiler hazırlanılmış ve deney esnasında kullanılmıştır.

Kimyasalın Adı	Mol Kütlesi (g/mol)	Üretici Firma
1) PAMAM G2-NH_2 dendrimer	3348,36	Sigma-Aldrich
2) 4- nitro-1,8 naftalik anhidrit	243,17	Sigma-Aldrich
3) N,N-dimetilformamid	73,09	Sigma-Aldrich
4) N,N-dimetilaminoetanol	89,14	Sigma-Aldrich
4) NaOH	40,0	Merck
5) HCl (dumanlı, %37, 1.19 kg/L)	36,5	Merck
6) Etanol	46,07	Merck
7) Dimetilsulfoksit (≥ 99%, FG)	78,13	Sigma-Aldrich
6) $MgCl_2.6H_2O$	203,30	Sigma-Aldrich
7) $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (LR, ≥ 99%)	241,60	Sigma-Aldrich
8) $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ (LR, ≥ 99%)	400,15	Sigma-Aldrich
9) Cu(II) Standart	1000 ppm	Merck
10) Cr(III) Standart	1000 ppm	Merck

3.2 Yapılan Çalışmalar

3.2.1 4-nitro-1,8-naftalimit Tutturulmuş PAMAM (D1) Sentezi

Bir balon içerisinde PAMAM-G2-NH_2 dendrimerin %10'luk metanolde hazırlanmış çözeltisinden, son çözeltideki konsantrasyonu 0,001 M olacak miktarı ile 4-nitro-1,8-naftalik anhidritin son çözeltideki derişimi 0,0016 M olacak miktarı 50 ml etanol içerisinde karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti; geri soğutucu altında 50°C'de 6 saat süreyle 800 rpm'de karıştırılmış ve reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği ve elde edilen ürünün saflığı TLC ile kontrol edilerek gözlemlenmiştir. Reaksiyon bitirildikten

sonra çözelti soğutulmuş ve elde edilen çökelti süzülerek 50 ml etanol ile yıkanmıştır. Verim %61 olarak hesaplanmıştır.

3.2.2 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimit Tutturulmuş PAMAM (D2) Sentezi

Bir önceki aşamada sentezlenmiş olan 4-nitro-1,8- naftalimit tutturulmuş PAMAM G2 dendrimerin 10 ml N,N-dimetilformamitte çözülmüş olan 0,001 mol'ü (0,6858 g) ile N,N-dimetilaminoetanolün 0,09 ml'si, 0,001 mol (0,04 g) NaOH varlığında bir balon içerisinde; geri soğutucu altında 40°C' de 6 saat süresince 800 rpm'de karıştırılmıştır. Reaksiyon TLC ile sürekli gözlemlenerek sonlandırılmış, elde edilen çözelti 100 ml suyun içerisinde döküldüğünde kolloidal bir çözelti oluşmuş ve bu çözelti 10 dakika 2000 rpm'de santrifüj edilerek dekante edilmiş ve çökelti alınmıştır. Elde edilen ürün vakum altında 24 saat süreyle 40 °C'de kurutulmuş ve Verim %55 olarak hesaplanmıştır.

3.2.3 Cu(II) ve Cr(III)-Modifiye PAMAM Komplekslerinin Sentezi

$Cr(NO_3)_3.9H_2O$'nın (10^{-2} M), $Cu(NO_3)_2.3H_2O$'nın (10^{-2} M) ve 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM G2-NH_2 dendrimerin (10^{-4} M) stok çözeltileri N,N-dimetilformamid kullanılarak hazırlanmıştır. Her bir metal kompleksi için ayrı ayrı olmak üzere; bir balon içerisinde karıştırılan metal ve modifiye PAMAM çözeltileri son çözeltideki derişimleri metal için $2x10^{-3}$ M ve ligand için $2x10^{-6}$ M olacak şekilde ve son hacim 50 ml olmak üzere DMF ile seyreltilmiş ve geri soğutucu altında 2 saat 100°C' de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Koordinasyonların gerçekleşip gerçekleşmediği ise TLC kullanılarak kontrol edilmiştir.

3.2.4 Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

İki aşamada sentezlenen modifiye PAMAM dendrimerin ve bakır(II) komplekslerinin kararkterizasyonu ve sahip oldukları spektroskopik özelliklerin incelenmesi EK-A, B, C ve D' de verilen Uv-Vis, Floresans FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, kütle spektrumları ve SEM görüntülerinden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ligadlar ile Cr(III) ve Cu(II) komplekslerinin Uv-Vis spektrumları DMF'de, ^{1}H-NMR spektrumları DMSO' da, kütle spektrumları DMF ortamında alınmış olup, FT-IR spektrumları ise ATR tekniği ile alınmıştır.

3.2.5 PAMAM-Cu(II) ve PAMAM-Cr(III) Komplekslerinin Amberlit XAD-16'ya Tutturulması

Bütün çözeltiler analitik saflıkta kimyasallar kullanlılarak hazırlanmakla beraber, seyreltme çalışmalarında double destile edilmiş saf su kullanılmıştır. Cu(II) ve Cr(III)'ün sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışmalarında kullanılacak olan cam kolon (30 mm uzunluk ve 10 mm genişlikle) amberlit XAD-16 ile doldurulmuş olup kolonun uç kısmına cam yünü tıkanmış ve üst kısmına da reçinenin hareketini engellemek için yine cam yünü konulmuştur. Kolon akışı ise 0,5 ml. dak^{-1} olarak ayarlanmıştır. Reçine; kolon içerisinde H_2SO_4 (0,05 M)'ın deiyonize suda hazırlanmış çözeltisi ile 24 saat süre ile şartlanması amacıyla bekletilmiştir.

Optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi:

Amberlit XAD-16 Miktarının Etkisi

24 saat süre ile 10'ar ml H_2SO_4 (0,05 M)'ın deiyonize suda hazırlanmış çözeltisi ile şartlandırılmış olan 0,25; 0,5; 1,0 ve 2,0 g gibi farklı miktarlardaki amberlit XAD-16 reçineleri 3,5 ml 0,05 M'lik H_2SO_4 (suda) ile kolonlara alınmış olup; çalışmanın üçüncü aşamasında sentezlenen modifiye PAMAM-Cu(II) kompleksinin 2 ml'si (Cu(II) konsantrasyonu=$2x10^{-3}$M (127,1 ppm)) ve PAMAM-Cr(III) kompleksinin 2 ml'si (Cr(II) konsantrasyonu=$2x10^{-3}$M (104 ppm)) ayrı ayrı kolonlara ilave edilip akış hızı dakikada 0,5 ml olarak ayarlanmıştır. Kolonlarda kalan (PAMAM-Cu^{2+}) ve (PAMAM-Cr^{3+}) kompleksleri 10 ml 0,05 M H_2SO_4'ün metanolde hazırlanmış olan çözeltisi ile elue edilmiştir. Elüentlerin içerisindeki toplam bakır(II) ve krom(III) miktarları ICP-MS yöntemi ile tayin edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de özetlenmiştir. Buna göre; çalışmanın diğer kısımlarında kullanılacak Amberlite XAD-16 miktarı 0,5 g olarak optimize edilmiştir. Seyrelme faktörü 5 alınarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Elüsyon Çözeltisinin Türünün Etkisi

Farklı derişim ve türdeki elüsyon çözeltilerinin bakır iyonunun tutulmasına etkisini incelemek amacıyla; 24 saat süre ile 10'ar ml H_2SO_4 (0,05 M)'ın deiyonize suda hazırlanmış çözeltisi ile şartlandırılmış olan ve bir önceki basakmakta 0,5g olarak belirlenmiş amberlit XAD 16 reçineneleri 3,5 ml 0,05 M'lik H_2SO_4 ile kolonlara alınmış olup; çalışmanın üçüncü aşamasında sentezlenen modifiye PAMAM-Cu(II)

kompleksinin 2 ml'si (Cu(II) konsantrasyonu=$2x10^{-3}$M) ve ve PAMAM-Cr(III) kompleksinin 2 ml'si (Cr(II) konsantrasyonu=$2x10^{-3}$M (104 ppm)) ayrı ayrı kolonlara ilave edilip akış hızı dakikada 0,5 ml olarak ayarlanmıştır. Elüsyon çözeltisi olarak 10'ar ml'lik hacimlerde; farklı asitlerin metanol ve sudaki çözeltileri kolonlar içerisinden geçirilmiş ve elde edilen elüentlerin içerisindeki toplam bakır(II) ve krom(III) miktarları ICP-MS yöntemi ile tayin edilmiştir. Elde edilen geri kazanım sonuçları Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. Sonuç olarak; yıkama çözeltisi olarak 0,05 M H_2SO_4 (MeOH) belirlenmiştir. Seyrelme faktörü 5 olarak alınmıştır.

Metodun Gerçek Numuneye Uygulanması

Metodun gerçek numuneler üzerindeki etkinliğinin araştırılması amacıyla Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuarı çeşmesinden alınan su ile stok bakır(II) ve krom(III) çözeltileri hazırlanmıştır. Cu(II) ve Cr(III)'un son hacimdeki miktarları $2x10^{-3}$ M olacak şekilde modifiye PAMAM dendrimer (D2) ile 50 ml DMF ile hazırlanan çözeltisi 2 saat 100 °C'de geri soğutucu altında karıştırılarak kompleks reaksiyonuna konulmuştur. Farklı kolanlar içerisine doldurulan; 0,5 g 10'ar ml H_2SO_4 (0,05 M)'ın deiyonize suda hazırlanmış çözeltisi ile şartlandırılmış olan amberlit XAD-16 üzerinden 2 ml çeşme suyu ile hazırlanmış modifiye PAMAM-Cu(II) ve modifiye PAMAM-Cr(III) kompleksleri geçirilmiş ve 10 ml 0,05 M H_2SO_4 (MeOH) ile yıkanmıştır. Elde edilen elüsyon çözeltileri içerisindeki Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının miktarları ICP-MS yöntemi ile tayin edilmiş, elde edilen sonuçlardan geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

4-nitro-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM (D1)

Kahverengi çökelti. Verim % 61. Uv-Vis (DMF) λ_{maks}= 333nm

FT-IR (KBr) cm^{-1}: 3265, 3077, 2940, 2837, 1642, 1436, 1525, 1337, 1706, 1037, 1223, 785, 755.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 1.97 (br s. 28H), 2.11 (br s. 24H), 3.2 (m. 64H + 48H), 3.82 (br s. 64 H), 7.88 (s, 28H, NHCO), 8.34 (m. 32H, Ar-H) ,8.4 (m. 16H, Ar-H), 8.53 (m. 32H, Ar-H).

C^{13}-NMR (500 MHz, DMF) δ: 160.96, 159.45, 149.53, 133.17, 131.03, 130.57, 129.77, 124.36, 124.09, 122.76, 120.0, 55.09, 39.95, 39.09.

MS (MALDI TOF) $C_{334}H_{338}N_{74}O_{92}$ için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 6856,40 g mol^{-1}'dır. Ancak sentezlenen bileşiğin yüksek molekül ağırlığından dolayı $(M+H)^+$ pik gözlemlenememiş, molekülün parçalanma ürünleri saptanmıştır.

4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM (D2)

Kahverengi kristaller. Verim %55. Uv-Vis (DMF) λ_{maks}= 344 nm

FT-IR (KBr) cm^{-1}: 3282, 3077, 2946, 2833, 1658, 1525, 1703, 1060, 1232, 1341, 785, 760.

^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 2.08 (br s. 96H), 2.23 (br s. 64H), 2.36 (br s. 36H), 2.59 (br m. 64H), 2.7 (br s. 64H), 4.24 (s. 64H), 8.03 (s. 28H, NHCO), 8.46 (br. s 64H+16H).

^{13}C-NMR (500 MHz, DMF) δ: 170.52, 163.69, 163.22, 162.93, 149.58, 132.36, 130.81, 130.26, 129.35, 128.87, 125.01, 123.30, 52.74, 50.14, 40. 86, 40.70, 40.53, 40.36, 40.20, 40.03, 39.86, 37.05, 36.68, 33.88, 31.65.

MS (MALDI TOF) $C_{398}H_{498}N_{74}O_{76}$, için hesaplanan molekül ağırlığı değeri 7529,14 g mol^{-1}'dır. Ancak sentezlenen bileşiğin yüksek molekül ağırlığından dolayı $(M+H)^+$ pik gözlemlenememiş, molekülün parçalanma ürünleri saptanmıştır.

Modifiye edilmiş PAMAM dendrimerleri ile Cu(II) ve Cr(III) komplekslerinin IR spektrumu EK A'da yer almakla birlikte, IR titreşimleri değerleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

D1 ve D2 moleküllerinin yapılarında bulunan ve genellikle 3300-3500 cm^{-1}'de gözlemlenen, aminlere ait N-H gerilmesi; sentezlenen her iki molekülde görülmekle beraber modifiye PAMAM-Cu(II) kompleksinde ise kullanılan bakır tuzundaki sudan dolayı 3486 cm^{-1}'de amin grubuna ait broad bir pik saptanmıştır, bu sebepten dolayı =C-H gerimesi bu broad pikin içerisinde kalmıştır. Bu durum yine hidrat tuzu ile hazırlanan PAMAM-Cr(III) kompleksinin 3540 cm^{-1}'deki pikinde de gerçekleşmiştir. Aynı zamanda; alifatik -C-H gerilmeleri ve eğilmeleri 2950-2800 cm^{-1} and 1200-1300 cm^{-1} aralıklarında gözlemlenmiştir. D1 molekülüne ait $-NO_2$ gerilmeleri 1525&1337 cm^{-1}'de bulunmaktadır fakat D2 molekülünde ve modifiye PAMAM-Cu(II) ve PAMAM-Cr(III) komplekslerinde nitro grubunun yerine N,N dimetilformamit bağlanması nedeniyle bu titreşimler kaybolmuştur. Amidlere ait karbonil gruplarının asimetrik gerilmeleri (υ_{as}) 1630-1680 ve simetrik gerilmeleri (υ_s)~1700 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. PAMAM dendrimerlerin yapısında bulunan aromatik hidrojenlere ait titreşimler 3077 cm^{-1}'de saptanmıştır. Mono substutiye PAMAM dendrimerlere ait C-H eğilmeleri 770-730&715-685 cm^{-1}'de bulunmaktadır.

Çizelge 4.1 PAMAM bileşiklerinin ve Cu(II) kompleksine ait IR titreşim değerleri

Titreşimler	**Bileşikler**			
	4-nitro-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM ***(D1)***	*4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM* ***(D2)***	*Modifiye PAMAM-Cu(II) kompleksi*	*Modifiye PAMAM-Cr(III) kompleksi*
υ (N-H)	3265	3282	3486 Geniş	3540 Geniş
υ (C-H) aromatik	3077	3077	-	-
υ (C-H) alifatik	2940&2837	2946&2833	2930&2862	2928&2858
υ (C=O)	1642	1658	1653	1659
δ_b (N-H)	1436	1525	1493	-
-NO_2 aromatik	1525&1337	-	-	-
υ_{as} (C=O)	1706	1703	1727	-
υ_s (C-N)	1037	1060	1093	1089
δ_b (CH_2)	1223	1232	1295	1255
δ_b (CH_3)	-	1341	1387	1385
δ_b (C-H) mono	785&755	785&760	-	-
δ_b (C-H) para	-	-	-	865
δ_b (C-H) meta	-	-	776&659	-

D1 molekülüne ait ^{1}H-NMR spektrumu EK B1'de verilmiştir. Buna göre; 8.53, 8.4 ve 8.34 ppm'de bulunan ve integral değerleri sırasıyla; 32, 16 and 32 protona karşılık gelen çoklu pikler bileşiklerin yapısında bulunan aromatik halka protonlarına aittir. Bunun yanısıra; integral değeri 28 protona karşılık gelen 7.88 ppm'deki tekli pik amid grubu protonlarına aittir. Son olarak; 3.82, 3.2, 2.11 and 1.99 ppm'de bulunan ve integral değerleri sırasıyla 64, 64+48, 24 ve 28 proton olan tekli pikler ligandın yapısındaki alifatik protonlara aittir. D1 molekülünün yapısında bulunan 338 H'in tamamı, ^{1}H-NMR spektrumu kullanılarak tamamen saptanmıştır.

^{1}H-NMR D2 molekülüne ait ^{1}H-NMR spektrumu EK B2'de verilmiştir. Buna göre; 8.46 ppm'de bulunan ve 64+16 protona karşılık gelen tekli pik yapısında bulunan benzen halkası protonlarına aittir. Aynı zamanda; 8.03 ppm'de bulunan tekli pik de amid grubunun 28 protonuna aittir. 4.24, 2.7, 2.59, 2.36, 2.23 ve 2.08 ppm'deki Tekli pikler

ise modifiye PAMAM'ın yapısında bulunan ve integral değerleri sırasıyla; 64, 64, 64, 36, 64 ve 96'ı karşılayan alifatik protonlara aittir. Hem D2 molekülündeki 498 hidrojenin tamamı hem de D1 molekülündeki 338 protonun tamamı ^{1}H-NMR spektrumu kullanılarak Chem Draw Prime 15.1 yardımıyla tamamen saptanmıştır. D1 ve D2 moleküllerinin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2 D1 ve D2 moleküllerinin kimyasal kayma değerleri

Bileşik	**δ ppm**	**İntegral Değeri**
4-nitro-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM ***(D1)***	8.53 (Çoklu)	32 H (Aromatik)
	8.4 (Çoklu)	16 H (Aromatik)
	8.34 (Çoklu)	32 H (Aromatik)
	7.88 (Tekli)	28 H (Amit)
	3.82 (Geniş, tekli)	64 H (Alifatik)
	3.2 (Çoklu)	64 H+ 48 H (Alifatik)
	2.11 (Geniş,tekli)	24 H (Alifatik)
	1.97(Geniş,tekli).	28 H (Alifatik)
4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM ***(D2)***	8.46 (Geniş, tekli)	64 H+ 16 H (Aromatik)
	8.03 (Tekli)	28 H (Amit)
	4.24 (Tekli)	64 H (Alifatik)
	2.7 (Geniş, tekli)	64 H (Alifatik)
	2.59 (Geniş, çoklu)	64 H (Alifatik)
	2.36 (Geniş, tekli)	36 H (Alifatik)
	2.23 (Geniş, tekli)	64 H (Alifatik)
	2.08 (Geniş tekli)	96 H (Alifatik)

4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimid tuturulmuş PAMAM dendrimerin 10.00 kV voltaj değerinde ve farklı büyütme oranlarındaki kristal yapısı Ek E de gösterilmiştir. EK E (a) ve EK E (b)'de verildiği gibi; büyütme oranı 5 kat arttırıldığında ve ölçeklendirme oranı 2 μm'ye düşürüldüğünde, küçük granüller halinde kümeleşmeler gözlemlenmiştir. Büyütme oranı 20.00 KX ve 40.00 KX'e kadar çıkarıldığında ise, ölçeklendirme oranı daha da az (1 μm.) iken, oluşan kümeler oluşturan küçük granüllerin daha da belirginleştiği saptanmıştır.

Kompleksleşme çalışmalarında; ligand olarak kullandığımız yeni sentezlenen PAMAM dendrimer, Cu(II) ve Cr(III) kompleksleri ile Cr^{3+} ve Cu^{2+} metal tuzları DMF'de çok iyi çözünmektedir. Bu nedenle iki metal kompleksinin absorpsiyon ve PAMAM-Cu(II) kompleksinin floresans çalışmalarında çözücü olarak DMF kullanılmıştır. DMF ile hazırlanmış yeni sentezlenen PAMAM dendrimer (D2)' nin Cu^{2+} katyonu ile oluşturduğu kompleksin, absorpsiyon ve floresans spektumlarındaki değişimlerin farklı derişimlerdeki Cu^{2+} ile değişimi incelenmiştir. Modifiye PAMAM dendrimerin floresans şiddeti üzerine Cu(II) iyonun ve farklı konsantrasyonların etkisi spektrofotometrik olarak incelenmiştir.

Dendrimerin absorpsiyon özelliğininin üzerine pH'ın etkisini araştırmak amacıyla N,N-dimetilformamit gibi susuz bir ortamda hazırlanmış olan modifiye PAMAM dendrimer çözeltisi üzerine, belirli mikarlarda HCl ve NaOH ilave edilmek suretiyle çalışma gercekleştirilmiştir (EK F.1). Buna göre asidik ortamın ($pH \leq 3$) Cu(II)-modifiye PAMAM dendrimerin oluşumu için en uygun ortam olduğuna karar verilmiştir. Elde edilen bu bilgi ışığında yapılan tüm absorpsiyon ve floresans çalışmaları pH=3'de gerçekleştirilmiştir.

G2 jenerasyon PAMAM dendrimerden sentezlenen 4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM (D1) λ_{max}=333nm'de, 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM λ_{max}=344 nm'de ve DMF'de hazırlanmış modifiye PAMAM dendrimer-Cu(II) çözeltisi sarımsı yeşil rengi ile λ_{max}=435 nm'de ve modifiye PAMAM dendrimer-Cr(III) çözeltisi λ_{max}=336 nm'de absorpsiyon maksimumu vermektedir (Çizelge 4.3). EK F.2'de ise; değişen Cu^{2+} oranlarına karşılık absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Cu^{2+} oranının artışıyla ligandın kavitelerindeki boşluklar ile uygun donör atomları olan azot ve karbonil oksijenleri ile daha fazla sayıdaki bakır(II)'nin koordinasyona girmesiyle, Cu(II)-PAMAM dendrimer kompleksinin de absorbans şiddeti artmaktadır.

Çizelge 4.3 PAMAM ligandlar ile Cu(II) ve Cr(III) kompleksine ait maksimum absorpsiyon dalga boyları ve şiddetleri

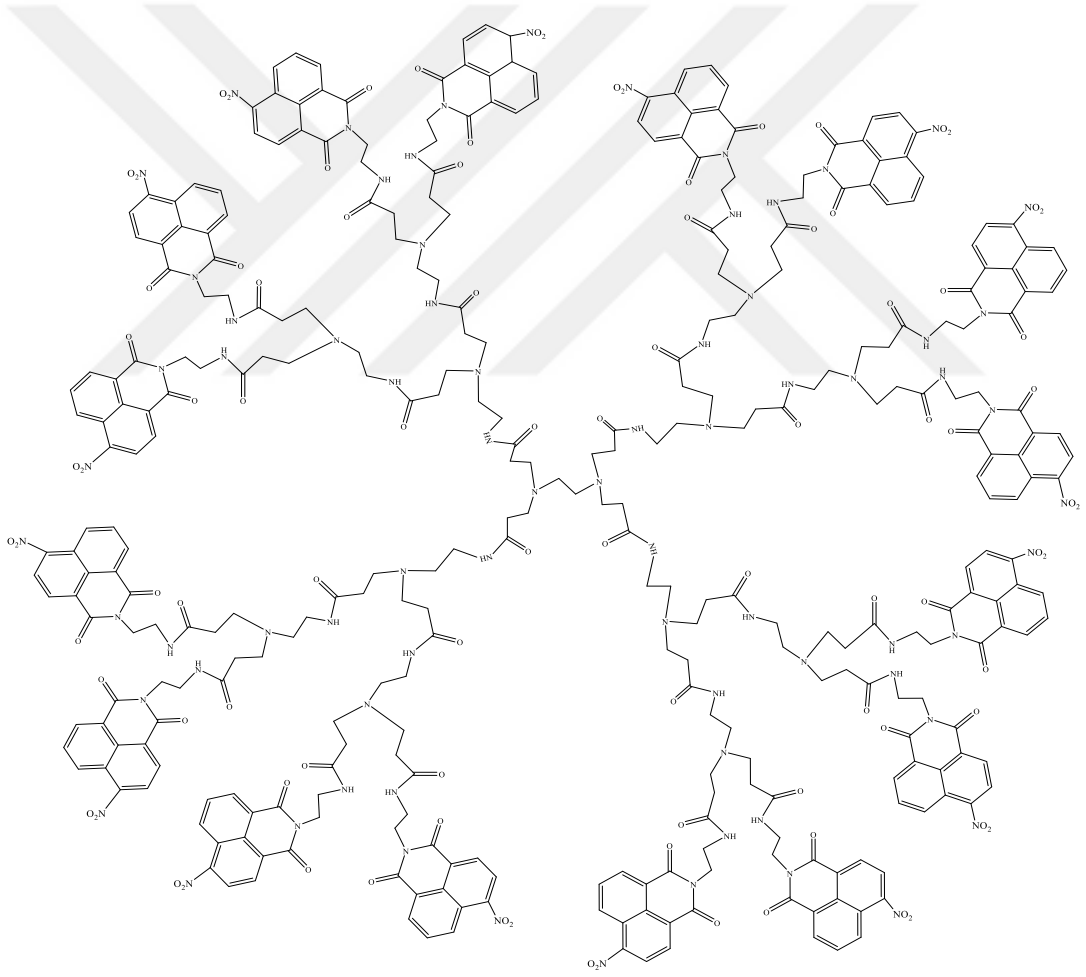
Bileşikler *(Konsantrasyon: $2x10^{-6}$ M)*	**λ_{max}** (nm)	**Absorbans Şiddedi**
4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM ***(D1)***	333	0,377
4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM ***(D2)***	344	0,360
D2-Cu(II) kompleksi	435	0,742
D2-Cr(III) kompleksi	336	0,795

Kompleksleşme çalışmaları sırasında çeşitli optimizasyon parametrelerinin kompleksleşme üzerine etkisi incelenmiştir. Buna göre; 0 ila 240 dakika arasında çalışılan karıştırma süresinden 30 dak. 10 ila 100°C derece ararsında değişen çalışma sıcaklıklarından 100°C seçilmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda bu süre ve sıcaklıklar kullanılmıştır.

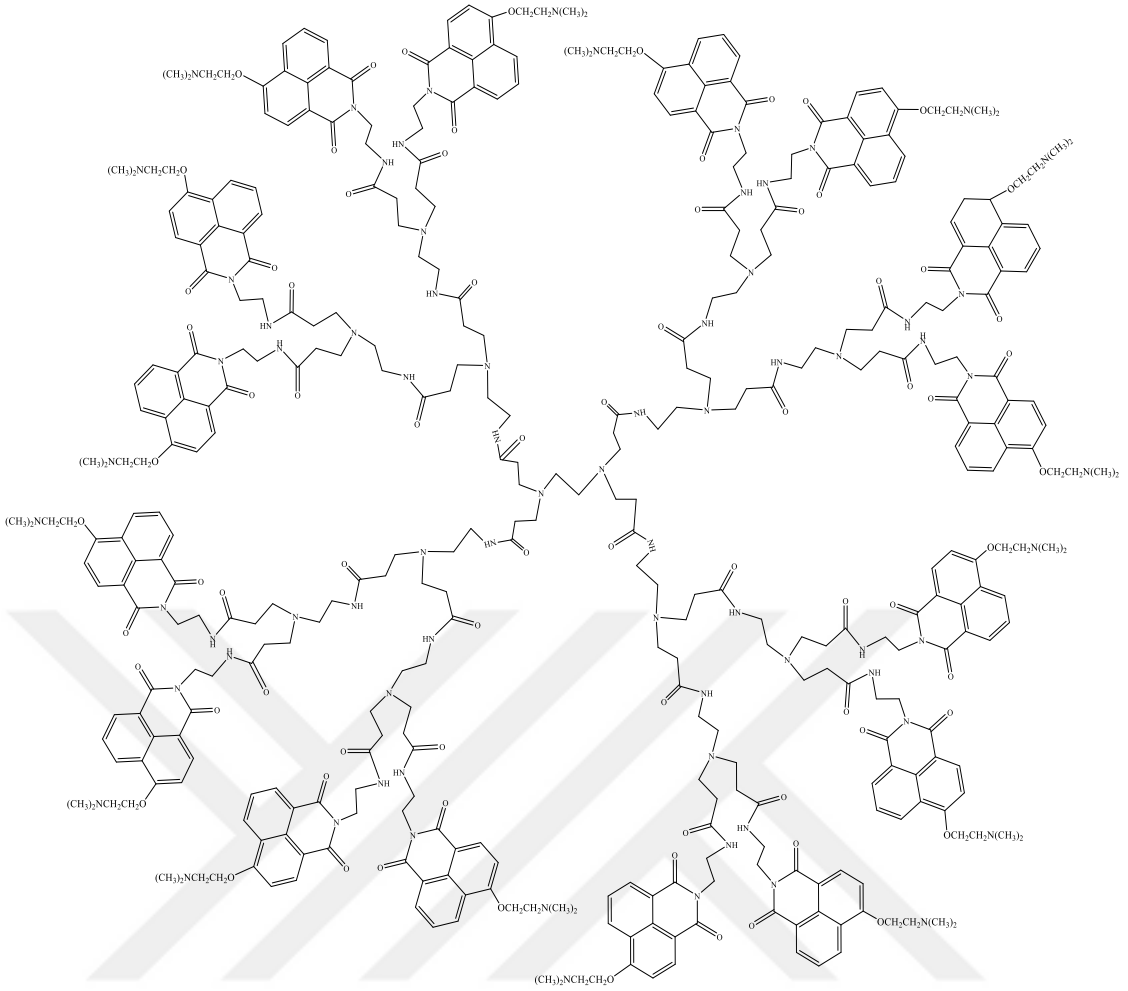
Öncelikli olarak eşit derişimlerde ve ligand:metal oranlarında incelendiğinde bakır(II) kompleksinin 435 nm'de göstermiş olduğu absorpsiyon maksimumunun, floresans spektrumunda 525 nm'ye kaydığı gözlemlenmiştir. Floresans özelliği olan kompleksin floresans şiddeti üzerine farklı konsantrasyonlardaki Cu^{2+} katyonlarının etkisi EK G'de verilmiştir. Buna göre; artan Cu(II) iyonu oranı ve oluşan koordinasyon sonucunda C-4 pozisyonundaki aromatik amin grubunun elektron-verici özelliği azalmakta ve floresans şiddeti ligand:metal oranının artışıyla düşmektedir. Muhtemelen bu durumda Cu^{2+} iyonlarının neden olduğu paramanyetik floresans söndürme etkisi foto-indüklenmiş elektron transferi gibi diğer potansiyel etkilere üstün gelir.

2. jenerasyon ($-NH_2$) uç gruplu PAMAM dendrimere periferal olarak 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimid grupları tutturularak yeni modifiye PAMAM iki aşamalı olarak sentezlenmiştir. Dendrimerin spektroskopik özellikleri (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, Maldi-Toff ve SEM analizleri) çalışılmıştır. Elde edilen spektrumların analizi ile birinci aşamada (D1) ve ikinci aşamada (D2) sentezlenen her iki molekülün

de açık yapıları belirlenmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Farklı konsantrasyondaki Cu^{2+}'nın modifiye PAMAM dendrimer ile N,N-dimetilformamit içerisinde oluşturduğu kompleksin farklı çalışma şartlarındaki (pH, sıcaklık, metal:ligand oranı, karıştırma süresi) UV-Vis absorpsiyonuna ve floresans özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalar; yeni sentezlenen PAMAM dendrimerin Cu(II) ile pH≤3'de C-4 pozisyonundan başarıyla koordinasyon gerçekleştirebildiğini göstermiştir. Aynı zamanda sentezlenen dendrimerin floresans özelliği olmakla beraber; farklı konsantrasyonlardaki dendrimer-Cu^{2+} komplekslerinin floresans özelliği incelenmiş ve Cu(II) iyonlarının yüksek miktardaki paramanyetik fluoresans söndürme etkisinin dendrimerin floresans özelliğinden üstün gelmiş olması sebebiyle; artan metal oranıyla dendrimerin floresans şiddetini düşürmüş olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1 4-nitro-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM G2-NH_2 dendrimerin molekül yapısı (D1)



Şekil 4.2 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimid tutturulmuş PAMAM G2-NH_2 dendrimerin molekül yapısı (D2)

Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Çalışmaları

Bakır(II) ve krom(III)'ın geri kazanımı amacıyla deneysel kısımda da bahsedildiği üzere öncelikli olarak 2 ml'lik modifiye PAMAM Cu(II) ve Cr(III)'ın farklı miktarlardaki Amberlit XAD-16 üzerinden geçirilmesi ile elde edilen çözelti 1. Elüsyon olarak ifade edilmiştir. Elde edilen 1. elüsyon çözeltisi içerisindeki metal iyonlarının derişiminin azlığı çalışmada % Yöntem Etkinliği olarak ifade edilmiştir. Ardından literatürde yer alan yöntem [190] ışığında 10 ml'lik 0,05 M H_2SO_4 (MeOH) elüsyon çözeltisi ile reçine üzerinde tutunmuş olan bakır ve krom(III) iyonları çözelti ortamına alınmış ve 2. Elüsyon olarak adlandırılmıştır. 2. Elüsyon çözeltisi içerisindeki metal iyonlarını derişimi % Geri Kazanım olarak ifade edilmiştir. Değişen reçine miktarına karşılık geliştirilen yöntemin etkinliği ve geri kazanım değerleri Çizelge 4.4, Çizelge 4.5'de ve Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.4 Bakır(II)'nin geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi

Amberlite XAD-16 Miktarı (g)	1. Elüsyon (ppm)	2. Elüsyon (ppm)	Yöntem Etkinliği (%)	Geri Kazanım (%)
0,25	4,73	20,1	96,31	81,97
0,5	0,12	21,1	99,91	82,33
1,0	0,13	20,0	99,90	78,06
2,0	<LOQ	16,5	100,00	64,27

Not: Seyrelme faktörü 5 olarak alınmıştır. Cihaz; 100 ppb'lik Cu^{2+} standardını 101 ppb olarak okumuştur.

Çizelge 4.5 Krom(III)'ün geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi

Amberlite XAD-16 Miktarı (g)	1. Elüsyon (ppm)	2. Elüsyon (ppm)	Yöntem Etkinliği (%)	Geri Kazanım (%)
0,25	0,44	13,19	99,56	66,50
0,5	2,66	17,10	97,34	88,30
1,0	0,50	16,50	99,50	83,13
2,0	1,77	14,44	98,23	74,09

Not: Seyrelme faktörü 5 olarak alınmıştır. Cihaz; 50 ppb'lik Cr^{3+} standardını 48 ppb olarak okumuştur.

Geri Kazanım hesabı:

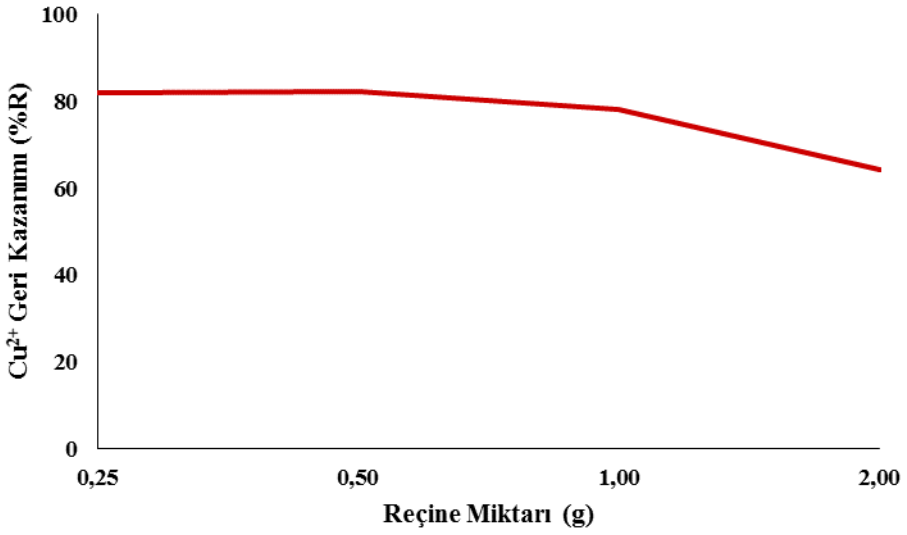
Gerekli düzeltme faktörleri de dikkate alınarak aşağıdaki hesaplamalar yapılmıştır.

Cihaz tarafından okunan toplam metal iyonu miktarı= (Seyr. Fak. x 2.Elu)+ 1.Elu.

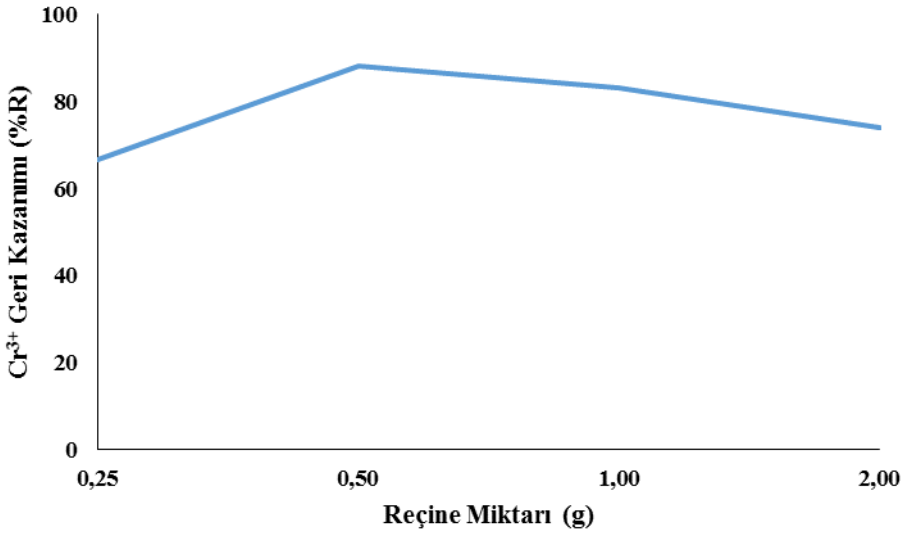
Cihaz Geri kazanımı = Okunan Metal mik./Cihaza verilen std metal miktarı

Numunedeki toplam metal miktarı= (Cihaz trf. okunan top. metal mik. x100)/cihaz R%

Yöntem Geri Kazanımı (%)= (Toplam metal mik. x 100)/Numunedeki metal miktarı



Şekil 4.3 Bakır(II)'nin geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi



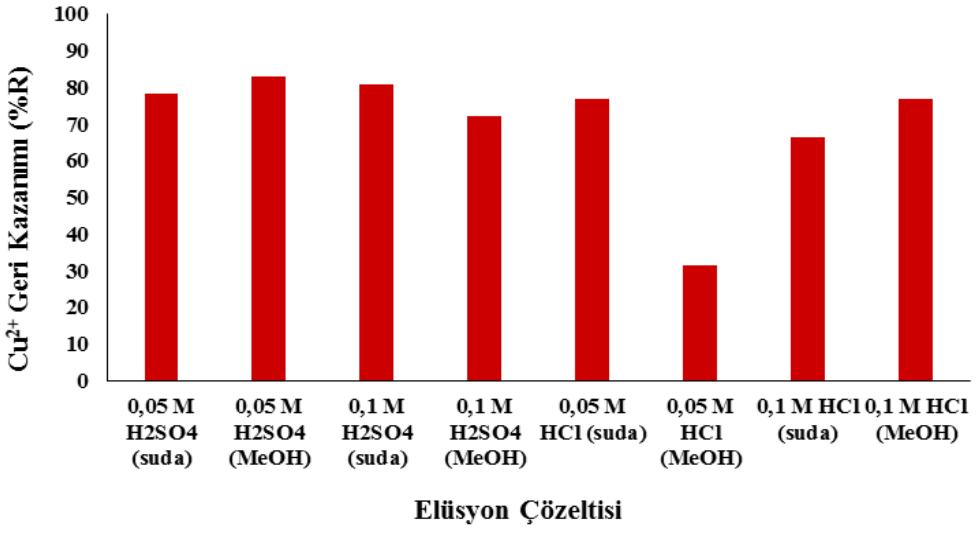
Şekil 4.4 Krom(III)'ün geri kazanımı üzerine amberlit XAD-16 miktarının etkisi

Değişen elüsyon çözeltilerinin; bakır(II) ve krom(III) geri kazanım değeri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde farklı asit çözeltilerinin 10'ar ml'leri kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.6 Bakır(II)'nin geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi

Elüsyon Çözeltisi Türü	2. Elüsyon (ppm)	Geri Kazanım (%)
0,05 M H_2SO_4 (suda)	20,1	78,29
0,05 M H_2SO_4 (MeOH)	21,3	82,96
0,1 M H_2SO_4 (suda)	20,8	81,01
0,1 M H_2SO_4 (MeOH)	18,52	72,13
0,05 M HCl (suda)	19,74	76,89
0,05 M HCl (MeOH)	8,08	31,47
0,1 M HCl (suda)	17,04	66,37
0,1 M HCl (MeOH)	19,78	77,04

Not: Seyrelme faktörü 5 olarak alınmıştır. Cihaz; 100 ppb'lik Cu^{2+} standardını 101 ppb olarak okumuştur.

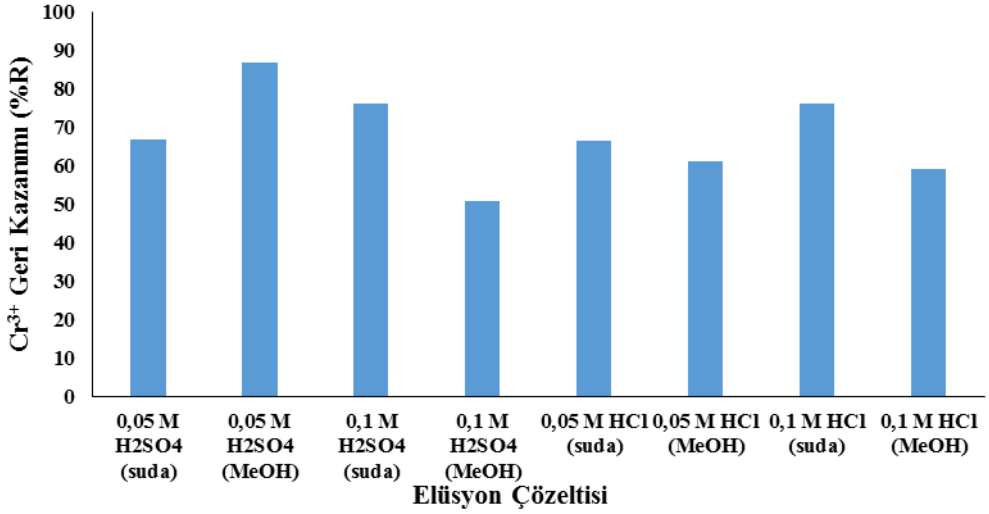


Şekil 4.5 Bakır (II)'nin geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi

Çizelge 4.7 Krom (III)'ün geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi

Elüsyon Çözeltisi Türü	2. Elüsyon (ppm)	Geri Kazanım (%)
0,05 M H_2SO_4 (suda)	13,35	66,86
0,05 M H_2SO_4 (MeOH)	17,35	86,89
0,05 M HCl (suda)	13,30	66,61
0,05 M HCl (MeOH)	12,25	61,35
0,1 M HCl (suda)	15,20	76,12
0,1 M H_2SO_4 (suda)	15,07	76,12
0,1 M H_2SO_4 (MeOH)	10,60	50,96
0,1 M HCl (MeOH)	12,31	59,18

Not: Seyrelme faktörü 5 olarak alınmıştır. Cihaz; 50 ppb'lik Cr^{3+} standardını 48 ppb olarak okumuştur.



Şekil 4.6 Krom (III)'ün geri kazanımı üzerine elüsyon çözeltisi türünün etkisi

Diğer çalışmalardan farklı bir günde yapılan gerçek numune analizinde 100 ppb'lik Cu^{2+} standardı 90,26 ppb; 50 ppb'lik Cr^{3+} standardı ise 48 ppb olarak okunmuştur.

Yıldız Teknik Üniversitesi Analitik Kimya Laboratuvarı çeşmesinden alınan suyun içerisindeki Cu(II) konsantrasyonu 0,093 ppm ve Cr(III) konsantrasyonu ise; 0,103 ppm olarak belirlenmiştir.

İçerisine Cu(II) spike ilave edilmiş çeşme suyu-modifiye PAMAM kompleksinin Amberlit XAD-16 üzerinden 2. Elüsyonu 127,75 ppm olarak ölçülmüş gerekli düzeltme faktörleri de dikkate alınarak; geri kazanım değeri ise % 111,36 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8'de özetlendiği üzere; içerisine Cr(III) spike ilave edilmiş çeşme suyu-modifiye PAMAM kompleksinin Amberlite XAD-16 üzerinden 2. Elüsyonu 31,5 ppm olarak ölçülmüş gerekli düzeltme faktörleri de dikkate alınarak; geri kazanım değeri ise % 29,08 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8 Çeşme suyu içerisindeki Bakır(II) ve Krom(III)'un geri kazanımı

Metal İyonu Çeşidi	**Eklenen Metal Miktarı (ppm)**	**Bulunan Metal Miktarı (ppm)**	**Geri Kazanım (%R)**
Cu(II)	127,1	127,75	111,36
Cr(III)	104	31,5	29,08

2. jenerasyon (G2-NH_2) PAMAM dendrimerden iki aşamalı sentez sonucunda bundan sonraki kompleksleşme çalışmalarında kullanılacak olan ligand elde edilmiş olup, Cu(II) ve Cr(III) ile de kompleksleşmesi için gerekli olan optimum şartlar belirlenmiştir.

Elde edilen ligand ve kompleksin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak analiz edilmiş, bunu yanında Amberlite XAD-16 reçinesi ile PAMAM-Cu(II) ve PAMAM-Cr(III) komplekslerinin bakır ve krom iyonlarını sulardan uzaklaştırmasındaki etkinliğini incelemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Buna göre en iyi geri kazanım değerleri; 0,5 g amberlit XAD-16 reçinesi ile, pH=3'de ve elüsyon çözeltisi olarak 0,05 M H_2SO_4'ın metanoldeki çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Bunun yanında yöntemin seçiciliğinin Cu(II) için Cr(III)'den daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Buna göre geliştirilen zenginleştirme yöntemi atık sulardan bakır(II) iyonlarının etkin bir şekilde tayinini sağlamaktadır.

Çalışmanın devamı niteliğinde; aynı zamanda farklı metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla da analizler yapılmakta ve geliştirilen yöntemin farklı yükseltgenme basamağındaki iyonların türlendirme çalışmalarında da etkili olabileceği üzerinde araştırmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Klajnert, B. ve Bryszewska, M., (2001). "Dendrimers: Properties and applications", ActaBiochimica Polonica, 48 (1): 199–208.

[2] Gao, C. ve Yan, D., (2004). "Hyperbranched polymers: from synthesis to applications", Progress in Polymer Science, 29: 183–275.

[3] Dastjerdi, R. ve Montazer, M., (2010). "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbialproperties", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 79: 5–18.

[4] Oktav Bulut, M. ve Akar, E., (2012). "Dendrimerlerin Önemi ve Kullanım Alanları", SDÜ Teknik Bilimler Dergisi, 5-11.

[5] Sarkar, A., Kaganove, S.N., Dvornic, P.R. ve Satoh, P.S., (2005). "Colorimetric biosensors based on polydiacetylene (PDA) and polyamidoamine (PAMAM) dendrimers", Polymer News, 30: 370-377.

[6] Vögtle F., Richardt G. ve Werner N., (2009). Dendrimer Chemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co., 342, Weinheim.

[7] Ganong, W.F., (1991). Review of Medical Physiology, 15th Edition, Prentice-Hall, New York.

[8] Wang, B., Navath, R.S., Romero, R., Kannan, S. Ve Kannan, R ., (2009). "Anti-inflammatory and anti-oxidant activity of anionic dendrimer-N-acetyl cysteine conjugates in activated microglial cells", Int. J. Pharm., 377: 159–168.

[9] http://www.combichem.co.uk/research/dendrimers.htm

[10] Dendrimer, https://en.wikipedia.org/wiki/ 20 Nisan 2017.

[11] Lim A.H., (2008). Interactions of Amphiphilic Molecules with Dendrimers, Yüksek Lisans Tezi, Nanyang Teknoloji Üniversitesi, Singapur.

[12] Khouri, S., (2010). Experimental Characterization and Theoretical Calculations of Responsive Polymeric Systems, Yüksek Lisans Tezi, Waterloo Üniversitesi, Ontario.

[13] San Biagio, P. L., Bulone, D., Emanuele, A. ve Palma M. U., (1996). "Self-assembly of biopolymeric structures below the threshold of random cross-link percolation", Biophys. J., 70(1): 494-499.

[14] Boyd, R.H. ve Philips, P.J., (1993). The Science and Polymer Molecules, Cambridge Üniversitesi Yayınları, İngiltere.

[15] Lyulin, S.V., Lyulin, A.V. ve Darinski, A. A., (2004). Brownian dynamics simulation of charged dendrimers: dynamic properties, Polym. Sci., 46,189.

[16] Mark, J.E., (2007). Physical Properties Of Polymers Handbook, 2. Baskı, Springer, Kanada.

[17] Dendrimers, http://www.combichem.co.uk/research/dendrimers.htm, 18 Ekim 2016.

[18] Denkenwalter, R.G., Kolc, J.F. ve Lukasavage, W.J., (1981). U.S. Pat.

[19] Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J.R., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck,J., Ryder J. ve Smith, P., (1985). "A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules", Polym. Journal, 17: 117-132.

[20] Newkome, G. R., Yao, Z., Baker, G. R. ve Gupta, V. K., (1985). "Cascade Molecules: A New Approach to Micelles. A [27]-Arborol", J. Org. Chem., 50: 2003-2004.

[21] Seber, G., (2004). "Efficient synthesıs of block-segmented dendrimers", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] Dendrimer, http://en.wikipedia.org/wiki, 20 Nisan 2017.

[23] Wooley, K.L., Hawker, C.J. ve Frechet, J.M.J., (1991). "Hyperbranched macromolecules via a novel double-stage convergent growth approach", J. Am. Chem. Soc., 113(1): 4252-4261.

[24] De Brabander-van den Berg, E.M.M. ve Meijer, E.W., (1993). "Poly(propylenimin)-Dendrimere: Synthese in größerem Maßstab durch heterogen katalysierte Hydrierungen", Angew. Chem. 105: 1370-1372.

[25] Berg, van den, E.M.M. ve Meijer, E.W., (1993). "Poly(propylenimine) dendrimers: large-scale synthesis via heterogeneously catalyzed hydrogenation", Angewandte Chemie, International Edition, 32(9): 1308-1311.

[26] Xu, Z. ve Moore, J.S., (1993a). "Rapid Construction of Large-Size Phenylacetylene Dendrimers up to 12.5 Nanometers in Molecular Diameter", Angewandte Chemie International Edition, 105: 1394.

[27] Xu, Z. ve Moore, J.S., (1993b). "Rapid Construction of Large-Size Phenylacetylene Dendrimers up to 12.5 Nanometers in Molecular Diameter", Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 32: 1354.

[28] Slany, M., Bardaji, M., Caminade, A.M., Chaudret, B. ve Majoral, J.P., (1997). "Versatile complexation ability of large phosphino-terminated dendrimers", Inorg. Chem. 36: 1939-1945.

[29] Tanrıverdi, E.E., (2011). Pamam Dendrimerle Kaplanmış Monometalik Nanoparçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[30] Namlıgöz, E.S., Bahtiyari, M.İ., Hoşaf, E. ve Coban, S., (2009). "Performance comparison of new (dendrimer, nanoproduct) and conventional water, oil and stain repellents", Fibres&Textiles in Eastern Europe, 17(5): 76-81.

[31] Rosace, G., Sancaktaroğlu, E. Ve Massafra, M.R., (2007). "Dendrimer finishing effect measurement on textile surfaces", Workshop Nanometrology 2007, 14-15 Haziran 2007, National Institue of Metrological Research (INRIM), Torino, Italy

[32] Burkinshaw, S.M., Bide, M.J., Froehling P.E. ve Mignanelli M. (2000). "The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton", Dyes and Pigments, 47(3): 259-267.

[33] Nair J.R. (2008). "Dendritic polymers: design tools for property control in coatings", Paintindia, 77-95.

[34] Meijer, E.W., Johan, F.G.A. Jansen ve Ellen M.M. de Brabander-van der Berg (1995). "The dendritic box: Shape-selective liberation of encapsulated guests" Journal of the American Chemical Society, 117: 4417-4418.

[35] Newkome, G.R., Moorefield, C.N. ve Vogtle, F. (2002). Dendrimers and Dendrons.WILEY VCH Verlag GmbH&Co. KgaA, 623, Weinheim.

[36] Holister, P., Vas, C.R. ve Harper, T. (2003). Dendrimers, Technology White Papers, Cientifica, 15, İngiltere.

[37] Lee, I., Athey, B.D., Wetzel, A.W., Meixner, W. ve Baker, Jr. J.R., (2002). "Structural Molecular Dynamics Studies on Polyamidoamine Dendrimers for a Therapeutic Application: Effects of pH and Generation", Macromolecules, 35:4510-4520.

[38] Boas, U., Christensen, J. B. ve Heegaard, P. M. H., (2006). "Dendrimers: design, synthesis and chemical properties", J. Mater. Chem.,16:3785-3798.

[39] Bosman, A. W., Janssen, H. M. ve Meijer, E. W., (1999). "About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications", Chem. Rev., 99 (7): 1665–1688.

[40] Matthews, O.A., Shıpway, A.N. ve Stoddart, J.F., (1998). "Dendrimers Branching out from Curiosities into New Technologies" Prog. Polym. Sci., 23 :1-56.

[41] Frechet, J.M.J. (2003). "Dendritic Macromolecules at Interfaces of Nanoscience and Nanotechnology", Macromol. Symp., 201:11-22.

[42] Fréchet, J.M.J.,(2003). "Dendrimers and other dendritic macromolecules: From building blocks to functional assemblies in nanoscience and nanotechnology", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2003, 41(23): 3713-3725.

[43] Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2003, 41:3720

[44] Sancaktaroğlu, E., (2008). Bitim İşlemlerinde Pamuk, Pamuk/Polyester Karışımlı Kumaşlarda Dendrimerlerin Renk Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

[45] Tomalia, D.A. ve Frchet, J.M.J., (2002). "Discovery of dendrimers and dendritic polymers: a brief historical perspective", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 40: 2719-2728.

[46] Buhleier, E., Wehner, W. ve Vögtle, F., (1978). "Cascade"- and "nonskid-chain-like" synthesis of molecular cavity topologies", Synthesis, 9(2): 155-158.

[47] Barış, B., (2012). Dendrimer Teknolojisi Kullanılarak Pamuklu Fonksiyonel Kumaşların Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

[48] Froehling, P. E., (2001). "Dendrimers and dyes", Dyes and Pigments, 48: 187-195.

[49] Rodriguez, E., Freire, J.J., Echenique, G.R., Hernandez, C.J.G. ve Torre, J.G., (2007). "Improved simulation methodfor the calculation of the intrinsic viscosity of some dendrimer molecules", Polymer. 48: 1155-1163.

[50] Reinhoudt, D.N., (2007). "Dendrimers as building blocks for nanofabrication", Second International Symposium on "Trends in Nanoscience", 24-28 Şubat 2007, Irsee, Germany.

[51] Neerman, M.F., (2007). "The efficiency of a PAMAM dendrimer toward the encapsulation of the antileukemic drug 6-mercaptopurine", Anti-Cancer Drugs, 18 (7): 839-842.

[52] Pavlov, G.M., Korneeva, E.V. ve Meijer, E.W., (2002). "Molecular characteristics of poly (propylene imine) dendrimers as studied with translational diffusion and viscometry", Colloid Polymer Science. 280: 416-423.

[53] Freire, J.J., Rodríguez, E. ve Rubio, A.M. (2005). "Monte Carlo calculations for the intrinsic viscosity of several dendrimer molecules", The Journal Of Chemical Physics, 123:1-14.

[54] Namırtı, O. ve Atav, R., (2011). "History Classification, Molecular Structure and Properties of Dendrimers which are a New Concept in Textile", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17(2): 109-115

[55] Özal, D., (2009). Cyclam Çekirdekli, Kromofor Uç Grup Taşıyan Poli(Aril Eter) Dendrimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

[56] Tomalia, D.A. ve Esfand, R., (1997). "Dendrons, dendrimers and dendrigrafts", Chem. Ind., 2: 416-420.

[57] Malmström, E. ve Hult, A., (1977). Review Macr. Chem. Phys. 37(3): 555, 79.

[58] Hult, A., Malmström, E. ve Johansson, M., (1999). "Hyperbranched Polymers", Adv. Polym. Sci, 143: 1-34.

[59] Seiler, M., (2002). "Dendritic Polymers-Interdisciplinary Research and Emerging Applications from Unique Structural Properties", Chem. Eng. Tech. 25(3): 237-253.

[60] Gao, C. ve Yan, D., (2004). "Hyperbranched polymers: from synthesis to applications", Progress in Polymer Science, 29: 183-275.

[61] Frechet, J.M.J., (1994). "Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture and interfacial energy", Science, 263(5154): 1710-5.

[62] Mourey, T.H., Turner, S.R., Rubenstein, M., Frechet, J.M.J., Hawker, C.J. ve Wooley, K.L., (1992). "Unique behavior of dendritic macromolecules: intrinsic viscosity of polyether dendrimers, Macromolecules", 25: 2401-2406.

[63] Hawker, C.J. ve Frechet, J.M.J., (1990a). "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules", J. Am. Chem. Soc., 112 (21): 7638-7642.

[64] Hawker, C.J. ve Frechet, J.M.J., (1990b). "Control of surface functionality in the synthesis of dendritic polyesters", J.Am. Chem. Soc., 23: 4726-4729.

[65] Slany, M., Bardaji, M., Caminade, A.M., Chaudret, B. ve Majoral, J.P., (1997). "Versatile Complexation Ability of Very Large Phosphino-Terminated Dendrimers", Inorg. Chem. 36: 1939-1945.

[66] Fedortchenko, A., (1997). Stabilization of transition of Organic Reactions by Cyclodextrin, Micelles and dendrimers, Yüksek Lisans Tezi, Concordia Üniversitesi, Kanada.

[67] Heiden, T.C.K., Dengler, E., Kao, W.J., Heideman, W. ve Peterson, R.E., (2007). "Developmental toxicity of low generation PAMAM dendrimers in zebrafish", Toxicology and Applied Pharmacology, 225(1):70-9.

[68] Saçak, M., (2006). Polimer Kimyası, 3. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.

[69] Lim A.H., (2008). Interactions of Amphiphilic Molecules with Dendrimers, Yüksek Lisans Tezi, Nanyang Teknoloji Üniversitesi, Singapur.

[70] Liu, M., Kono, K. ve Frechet, J.M.J., (2000). "Water-soluble dendritic unimolecular micelles: their potential as drug delivery agents", J. Control Release, 65(1-2): 121-31.

[71] Guru B.R., (2009). Development of Sustained and Targeted Ocular Drug Delıvery Systems Using Dendrımers, Doktora Tezi, Wayne State Üniversitesi, Detroit, ABD.

[72] Svenson,S. ve Tomalia, D. A., (2005). "Dendrimers in biomedical applications-reflections on the field", Adv. Drug Deliver. Rev., 57(15): 2106-29.

[73] Zhuo, R.X., Du, B. ve Lu, Z.R., (1999). "In vitro release of 5-fluorouracil with cyclic core dendritic polymer", J. Control Release, 57(3): 249-57.

[74] Hawthorne, M.F., (1993). "The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer", Angew. Chem. Int. Edn., 32(7): 950-986.

[75] Barth, R.F., Adams, D.M., Soloway, A.H., Alam, F. ve Darby, M.V., (1994). "Boronated starburst dendrimer-monoclonal antibody immunoconjugates: evaluation as a potential delivery system for neutron capture therapy", Bioconjug. Chem., 5: 58-66.

[76] Liu, L., Barth, R.F., Adams, D.M., Soloway, A.H. ve Reisefeld, R.A., (1995). "Bispecific antibodies as targeting agents for boron neutron capture therapy of brain tumors", J. Hematotherapy, 4: 477-483.

[77] Capala, J., Barth, R.F., Bendayam, M., Lauzon, M., Adams, D.M., Soloway, A.H., Fenstermaker,R.A. ve Carlsson, J., (1996). "Boronated Epidermal Growth Factor as a Potential Targeting Agent for Boron Neutron Capture Therapy of Brain Tumors", Bioconjug. Chem, 7(1): 7-15.

[78] Dendrimer Group, http://www.dendrimerweb.com, 20 Nisan 2017.

[79] Kukowska-Latallo, J. F., Bielinska, A. U., Johnson, J., Spindler, R., Tomalia, D.A. ve Baker, J. R. (1996). "Efficient transfer of genetic material into mammalian cells using Starburst polyamidoamine dendrimers", Proceedings of the National Academy of Science, 93(10): 4897-4902.

[80] Bielinska, A. U., Kukowska-Latallo, J. F. ve Baker Jr, J. R., (1997). "The interaction of plasmid DNA with polyamidoamine dendrimers: mechanism of complex formation and analysis of alterations induced in nuclease sensitivity and transcriptional activity of the complexed DNA", Biochimica et Biophysica Acta. 1353(2): 180-90.

[81] Bielinska, A. U., Chen, C., Johnson. J. ve Baker, J.R, (1999). "DNA Complexing with Polyamidoamine Dendrimers: Implications for Transfection", Bioconjugate Chem., 10(5): 843-850.

[82] Haensler, J. ve Szoka, F. C., (1993). "Polyamidoamine cascade polymers mediate efficient transfection of cells in culture", Bioconjugate Chem., 4(5): 372-379.

[83] Tang, M. X., Redemann, C. T. ve Szoka, F. C., (1996). "In vitro gene delivery by degraded polyamidoamine dendrimers", Bioconjugate Chem., 7(6): 703-14.

[84] Rudolph, C., Lausier, J., Naundorf, S., Muller, R. H. ve Rosenecker, J., (2000). "In vivo gene delivery to the lung using polyethylenimine and fractured polyamidoamine dendrimers", J. Gene Med. 2(4): 269-278.

[85] Bielinska, A. U., Kukowska-Latallo, J., Johnson, J., Tomalia, D. A. ve Baker, J. R., (1996). "Regulation of in vitro gene expression using antisense oligonucleotides or antisense expression plasmids transfected using starburst PAMAM dendrimers", Nucleic Acids Res., 24(11): 2176-82.

[86] Bloomfield, V. A., (1996). "DNA condensation", Curr. Opin. Struc. Biol., 6(3): 334-341.

[87] Rau, D. C. ve Parsegian, V. A., (1992). "Direct measurement of the intermolecular forces between counterion-condensed DNA double helices. Evidence for long range attractive hydration forces", Biophy. J., 61(1): 246-259

[88] Kontrast madde nedir?, http://www.guerbet.com.tr/index.php?id=4600&L=qfmqxvkgyckmyit, 20 Nisan 2017.

[89] Kobayashi, H., Kawamoto, S., Jo, S.K., Bryant, H.L. Jr., Brechbiel, M.W., Star, R.A., (2001). "Macromolecular MRI contrast agents with small dendrimers: pharmacokinetic differences between sizes and cores", Bioconjug. Chem., 2: 388-394.

[90] Ogan, M.D., Schmiedl, U., Moseley, M.E., Grodd, W., Paajanen, H. ve Brasch, R.C., (1985). "Albumin labeled with Gd-DTPA. An intravascular contrast-enhancing agent for magnetic resonance blood pool imaging: preparation and characterization", Invest. Radiol., 22(8): 665-71.

[91] Kobayashi, H. ve Brechbiel, M. W., (2005). "Nano-sized MRI contrast agents with dendrimer cores", Adv. Drug Deliver. Rev., 57(15): 2271-86.

[92] Longmire, M., Choyke, P.L. ve Kobayashi, H., (2008). "Dendrimer-based contrast agents for molecular imaging", Curr. Med. Chem., 8(14):1180-6.

[93] Tomalia, D. A., Reyna, L. A. ve Svenson, S., (2007). "Dendrimers as multi-purpose nanodevices for oncology drug delivery and diagnostic imaging", Biochem. Soc. Trans., 35(1): 61-7.

[94] Şenel, M., (2007). Synthesis and characterization of water soluble dendritic Macromolecules, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[95] Bryant. L.H., Brechbiel, M.W., Wu, C., Bulte, J.W.M., Herynek, V. ve Frank, J.A., (1999). "Synthesis and relaxometry of high-generation (G = 5, 7, 9, and 10) PAMAM dendrimer-DOTA-gadolinium chelates", J. Magn. Reson. Imaging, 9(2): 348-52.

[96] Roberts, H. C., Saeed, M., Roberts, T.P.L., Mühler, A. ve Brasch, R.C., (1999). "MRI of acute myocardial ischemia: comparing a new contrast agent, Gd-DTPA-24-cascade-polymer, with Gd-DTPA", J.Magn. Reson. Imaging, 9: 204-208.

[97] Stiriba, S.E., Frey, H. ve Haag, R., (2002). "Dendritic polymers in biomedical applications: from potential to clinical use in diagnostics and therapy", Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 41(8): 1329-34.

[98] Akaia, I., Nakaoa, H., Kanemotoa, K., Karasawaa,T., Hashimoto, H. Ve Kimurab, M., (2005). "Rapid energy transfer in light-harvesting small dendrimers", Journal of Luminescence, 112(1-4): 449-453.

[99] Devadoss, C., Bharathi, P., Moore, J.S., (1996). "Energy Transfer in Dendritic Macromolecules: Molecular Size Effects and the Role of an Energy Gradient", J. Am. Chem. Soc., 118(40): 9635-9644.

[100] M. Cotlet, R. Gronheid, S. Habuchi, A. Stefan, A. Barbafina, K. Mullen, J. Hofkens ve F.C. De Schryver,, (2003). "Intramolecular Directional Förster Resonance Energy Transfer at the Single-Molecule Level in a Dendritic System" ,J. Am. Chem. Soc. 125(44): 13609-13617.

[101] Balzani, V., Paola C., Mauro M. ve Veronica V., (2003). "Light-harvesting dendrimers", Curr. Opin. Chem. Biol. 7(6): 657-665.

[102] Balzani, V., Credi, A. ve Venturi, M., (1997). "Photoprocesses", Curr. Opin. Chem. Biol. 1(4): 506-513.

[103] Balzani, V., Credi, A. ve Venturi, M., (2003). Photoinduced charge separation and solar energy conversion. In Molecular Devices and Machines: a Journey into the Nanoworld, Wiley-VCH, 132,Weinheim, Germany.

[104] Pullerits, T. ve Sundström, V., (1996). "Photosynthetic Light-Harvesting Pigment−Protein Complexes: Toward Understanding How and Why", Acc Chem Res, 29(8): 381-389.

[105] Ritz, T., Damjanovic, A. ve Schulten, K., (2002). "The Quantum Physics of Photosynthesis", Chem. Phys. Chem., 3(3): 243-248.

[106] Frechet, J.M.J., (2003). J. Poly. Sci. Part A. Poly. Chem., 41:3714.

[107] Vögtle, F., Gestermann, S., Kauffmann, C., Ceroni, P., Vicinelli, V. ve Balzani, V., (2000). "Coordination of Co2+ Ions in the Interior of Poly(propylene amine) Dendrimers Containing Fluorescent Dansyl Units in the Periphery", J. Am. Chem. Soc. 122(42): 10398-10404.

[108] Xu, M.H., Lin. J., Hu, Q.S. ve Pu, L., (2002). "Fluorescent Sensors for the Enantioselective Recognition of Mandelic Acid: Signal Amplification by Dendritic Branching", J. Am. Chem. Soc. 124 (47): 14239-14246.

[109] Pu, L., (2003). "Synthesis and study of binaphthyl-based chiral dendrimers", J. Photochem. Photobiol. A, 155(1-3): 47-55.

[110] Bignozzi, C.A., Argazzi, R. ve Kleverlann, C.J., (2000). "Molecular and supramolecular sensitization of nanocrystalline wide band-gap semiconductors with mononuclear and polynuclear metal complexes", Chem. Soc. Rev. 29: 87.

[111] Serin, J.M., Brousmiche, D.W. ve Frechet, J.M.J, (2002). "A FRET-Based Ultraviolet to Near-Infrared Frequency Converter", J. Am. Chem. Soc. 124(40): 11848-11849.

[112] Hecht, S. ve Fre´chet, J.M.J., (2001), "Dendritic Encapsulation of Function: Applying Nature's Site Isolation Principle from Biomimetics to Materials Science", Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 40(1): 74-91.

[113] Bentz, J.L., Hosseini, F.N. ve Kozak, J., (2003). "Influence of geometry on light harvesting in dendrimeric systems", J. Chem. Phys. Lett. 370(3-4): 319-326.

[114] Jenkins, R.D. ve Andrews, D.L., (2003). "Multichromophore excitons and resonance energy transfer: Molecular quantum electrodynamicsm", J. Chem. Phys., 118(8): 3470.

[115] Zhao, M., Sun, L. ve Crooks, R. M., (1998). J. Am. Chem. Soc., 120, 4877.

[116] Zhao, M. ve Crooks, R. M., (1999). "Homogeneous Hydrogenation Catalysis with Monodisperse, Dendrimer-Encapsulated Pd and Pt Nanoparticles", Angew. Chem., Int. Ed. 38: 364-366.

[117] Zhao, M. ve Crooks, R.M., (1999). "Dendrimer-Encapsulated Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis", Adv. Mater., 11: 217-220.

[118] Zhao, M. ve Crooks, R. M., (1999). "Intradendrimer Exchange of Metal Nanoparticles", Chem. Mater., 11, 3379-3385.

[119] Yeung, L. K. ve Crooks, R. M., (2001). "Heck Heterocoupling within a Dendritic Nanoreactor", Nano Lett., 1(1): 14-17.

[120] Chechik, V., Zhao, M. ve Crooks, R. M., (1999). "Self-Assembled Inverted Micelles Prepared from a Dendrimer Template: Phase Transfer of Encapsulated Guests", J. Am. Chem. Soc., 121: 4910-4911.

[121] Chechik, V. ve Crooks, R. M., (2003). "Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Fluorous Phase-Soluble Catalysts", J. Am. Chem. Soc., 122: 1243-1244.

[122] Yeung, L. K., Lee, C. T., Jr., Johnston, K. P. ve Crooks, R. M., (2001). "Catalysis in supercritical CO2 using dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles", Chem.Commun, 21: 2290-1.

[123] Zhao, M., Tokuhisa, H. ve Crooks, R. M., (1997). "Molecule-Sized Gates Based on Surface-Confined Dendrimers" Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 36(23): 2596-2598.

[124] Wells, M. ve Crooks, R.M., (1996). "Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 10. Preparation and Properties of Chemically Sensitive Dendrimer Surfaces", J. Am. Chem. Soc., 118: 3988-3989.

[125] Tokuhisa, H., Zhao, M., Baker, L. A., Phan, V. T., Dermody, D. L., Garcia, M. E., Peez, R.F., Crooks, R.M. ve Mayer, T. M., (1998). "Preparation and Characterization of Dendrimer Monolayers and Dendrimer−Alkanethiol Mixed Monolayers Adsorbed to Gold", J. Am. Chem. Soc., 120(18): 4492-4501.

[126] Tokuhisa, H. ve Crooks, R.M., (1997). "Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules. 12. Two New Methods for Surface-Immobilization and Functionalization of Chemically Sensitive Dendrimer Surfaces", Langmuir, 13(21): 5608-5612.

[127] Hierlemann, A., Campbell, J. K., Baker, L. A., Crooks, R. M. ve Ricco,A.,(1998). "Structural Distortion of Dendrimers on Gold Surfaces: A Tapping-Mode AFM Investigation", J. Am. Chem. Soc., 120: 5323.

[128] Forster, S. ve Antonietti, M., (1998). "Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids", Adv. Mater., 10(3): 195-217.

[129] Schmid, G., (1994). Cluster and Colloids. From Theory to Applications, VCH, New York.

[130] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. ve Whyman, R., (1994). "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 7: 801.

[131] Hostetler, M. J., Wingate, J. E., Zhong, C.J., Harris, J. E., Vachet, R.W., Clark, M. R., Londono, J. D., Green, S. J., Stokes, J. J., Wignall, G.D., Glish, G. L., Porter, M. D., Evans, N. D. ve Murray, R.W., (1998). "Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size", Langmuir 14(1): 17-30.

[132] Martin, C. R. ve Mitchell, D.T., (1999). Template Synhesized Nanomaterials in Electrochemistry, In Electroanalytical Chemistry, Editors: Bard, A.J., Rubinstein, I., Dekker: New York.

[133] McNicol, B.D., Rand, D.A.J. ve Williams, K.R., (1999). "Direct methanol–air fuel cells for road transportation", J. Power Sources, 83(1-2): 15-31.

[134] Carrette, L., Friedrich, K.A. ve Stimming, U., (2001). "Fuel Cells-Fundamentals and Applications", Fuel Cells, 1(1): 139.

[135] Uchida, M., Aoyama, Y., Tanabe, N., Yanagihara, N., Eda, N. ve Ohta, A., (1995), "Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol", J. Electrochem. Soc., 142: 2572.

[136] Antolini, E., (2007). “Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells: Part II. Electrochemical properties”, Appl. Catal. B: Enviromental, 75(3-4): 337-350.

[137] Matsumoto, T., Komatsu, T., Arai, K., Yamazaki, T., Kijima, M., Shimizu, H., Takasawa, Y. ve Nakamura, J., (2004). “Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes”, Chem. Commun., 7: 840.

[138] Bessel, C.A., Laubernds, K., Rodriguez, N.M. ve Baker, R.T.K., (2001). “Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications”, J. Phys. Chem. B., 105(6): 1115-1118.

[139] Steigerwalt, E.S., Deluga, G.A. ve Lukehart, C.M., (2002). “Pt-Ru/Carbon Fiber Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Performance as Anode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. A Search for Exceptional Performance”, J.. Phys. Chem. B., 106(4): 760-766.

[140] Li, W.Z., Liang, C.H,, Zhou, W.J. ve Xin, Q., (2003). “Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells”, J. Phys. Chem. B., 107: 6292-6299.

[141] Kim, C., Kim, Y.J. Kim, Y.A., Yanagisawam, T., Park, K.C., Endo, M. ve Dresselhaus, M.S., (2004). “High performance of cup-stacked-type carbon nanotubes as a Pt–RuPt–Ru catalyst support for fuel cell applications”, J. Appl. Phys., 96: 5903.

[142] Wang, C., Waje, M., Wang, X., Tang, J.M., Haddon, R.C. ve Yan, Y.S., (2004). “Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes”, Nano Lett, 4(29): 345-348.

[143] Maiyalagan, T., (2008). “Synthesis and electro-catalytic activity of methanol oxidation on nitrogen containing carbon nanotubes supported Pt electrodes”, Appl. Catal. B.: Enviromental, 80(3-4): 286-295.

[144] Maiyalagan, T., Viswanathan, B. ve Varadaraju, U.V., (2005). “Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt-Alternate anodes for fuel cell applications”, Electrochem. Commun., 7(9): 905-912.

[145] Yoshitake, T., Shimakawa, Y., Kuroshima, S., Kimura, H., Ichihashi, T. ve Kubo, Y.,(2002). “Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application”, Physica B., 323(1-4): 124-126.

[146] Hyeon, T., Han, S., Sung, Y.E., Park, K.W. ve Kim, Y.W., Angew. Chem. Int. Ed., 42, (2003) 4352.

[147] Knecht, M.R. ve Wright, D.W., (2004). “Dendrimer-Mediated Formation of Multicomponent Nanospheres”, Chem. Mater. 16: 4890-4895.

[148] Zhao, M.Q. ve Crooks, R.M., (1999). Adv. Mater. 11: 217.

[149] Zhao, M.Q. ve Crooks, R.M., (1999). “Intradendrimer Exchange of Metal Nanoparticles”, Chem. Mater., 11: 3379-3385.

[150] Ye, H. ve Crooks, R.M., (2005). "Electrocatalytic O2 Reduction at Glassy Carbon Electrodes Modified with Dendrimer-Encapsulated Pt Nanoparticles", J. Am. Chem. Soc., 127(13): 4930-4934.

[151] Gu, Y., Wu G., Hu, X.F., Chen, D.A., Hansen, T., Loye, H. ve Ploehn, H.J., (2010). J. Power.Sources, 195:3.

[152] Ye, H. ve Crooks, R.M., (2007). J., Am. Chem. Soc. 129: 3627.

[153] Ledesma-Garci, J., Escalante Garci, I.L., Rodri, F.J., Chapman, T.W., ve Godinez, L.A., (2008). J. Appl. Electrochem. 38: 515.

[154] Vijayaraghavan, G. ve Stevenson, K.J., (2007). "Synergistic Assembly of Dendrimer-Templated Platinum Catalysts on Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes for Oxygen Reduction", Langmuir 23(10): 5279-5282.

[155] Zhu, H., (2009). Applications of Polyamidoamine dendrimers in polymer electrolyte membrane fuel cells, Doktora Tezi, Alabama Üniversitesi, ABD.

[156] Wasmus, S. ve Küver, A., (1999). "Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review", J. Electroanal. Chem., 461(1-2): 14-31.

[157] Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N. ve Cairns, E.J., (1994). J. Phys. Chem., 98: 617.

[158] Maiyalagan, T., (2009). "Pt-Ru nanoparticles supported PAMAM dendrimer functionalized carbon nanofiber composite catalysts and their application to methanol oxidation", Solid State Electrochem. 13(10): 1561-1566.

[159] Yordanova, S., Grabchev, I., Stoyanov, S., Milusheva, V. ve Petkov, I., (2014). "Synthesis and functional characteristics of two new yellow-green fluorescent PAMAM dendrimers periphery modified with 1,8-naphthalimides", Inorganica Chimica Acta, 409: 89-95.

[160] Staneva, D., Bosch, P., Asiri, A.M., Taib, L.A. ve Grabchev, I.,(2014). "Studying pH dependence of the photophysical properties of a blue emitting fluorescent PAMAM dendrimer and evaluation of its sensor potential", Dyes and Pigments, 105: 114-120.

[161] Grabchev, I. ve Guittonneau, S., (2006), "Sensors for detecting metal ions and protons based on new green fluorescent poly(amidoamine) dendrimers peripherally modified with 1,8-naphthalimides", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 179(1-2): 28-34.

[162] Cross, J. P, Lauz, M., Badger, P.D. ve Petoud, S., (2004). "Polymetallic Lanthanide Complexes with PAMAM-Naphthalimide Dendritic Ligands: Luminescent Lanthanide Complexes Formed in Solution", J. Am. Chem. Soc., 126 (50): 16278–16279.

[163] Zhang, Q., Sha, Y. ve Wang, J.H, (2010). "8-Hydroxyquinoline Dansylates Modified with PAMAM Dendrimer as Fluorescent Fe^{3+} Sensors, Molecules", 15(5): 2962-2971.

[164] Touzani, R. ve Alper, H., (2005). "PAMAM dendrimer-palladium complex catalyzed synthesis of five-, six- or seven membered ring lactones and lactams by cyclocarbonylation methodology", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 227(1–2): 197–207.

[165] Zhu, W.P., Gao, J., Sun, S.P., Zhang, S. ve Chung, T.S, (2015). "Poly(amidoamine) dendrimer (PAMAM) grafted on thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metal removal", Journal of Membrane Science, 487: 117-126.

[166] Takada, K., Storrier, G.D., Goldsmith, J.I. ve Abruña, H.D., (2001). "Electrochemical and Adsorption Properties of PAMAM Dendrimers Surface-Functionalized with Polypyridyl Cobalt Complexes", J. Phys. Chem. B,105(12): 2404–2411.

[167] Yuan, Y., Zhang, G., Li, Y., Zhang, G., Zhang, F. ve Fan, X., (2013). "Poly(amidoamine) modified graphene oxide as an efficient adsorbent for heavy metal ions", Polymer Chemistry, 4(6): 2164-2167.

[168] Bojinov, V.B., Georgiev, N.I ve Nikolov, P.S., (2008). "Synthesis and photophysical properties of fluorescence sensing ester-and amidoamine-functionalized 1,8-naphthalimides", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 193 (2): 129-13.

[169] Georgiev, N.I ve Bojinov, V.B., (2011). "Design, synthesis and photostability of novel 1,8-naphthalimide PAMAM light-harvesting dendrons", J. Fluoresc. 21 (1): 51-63.

[170] Alamry , K.A, Georgiev, N.I., El-Daly, S.A.,, Taib, L.A ve Bojinov, V.B., (2015). "A highly selective ratiometric fluorescent pH probe based on a PAMAM wavelength-shifting bichromophoric system", Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc., 135: 792-80.

[171] Dimitrova, M.D., Georgiev, N.I ve Bojinov, V.B., (2016). "Novel PAMAM dendron as a bichromophoric probe based on Rhodamine 6G and 1,8-naphthalimide", J. Fluoresc. 26 (3): 1091-1100.

[172] Camel, V. (2003). "Solid phase extraction of trace elements", Spectrochimica Acta, Part B 58: 1177-1233.

[173] Liska, I., (2000). "Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview", J. Chromatogr. A, 885(1-2): 3-16.

[174] Poole, C.F., (2000). Encyclopedia of Seperation Science 3, Academic Press, 1405.

[175] Chikuma, M., Nakayama,M. , Itoh,T. , Tanaka,H. ve Itoh, K., (1980). Talanta, 27, ,807.

[176] Kilian, K. ve Pyrzynska, K., (2001). "Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbents as pretreatment step in AAS determination", Fresenius J.Anal. Chem. 371(8): 1076-1078.

[177] Van Grieken R., (1982). "Preconcentration methods for the analysis of water by X-Ray spectrometric techniques", Anal. Chim. Acta, 143: 3-34.

[178] Majors, R.E., (1989). "Sample preparation for HPLC and gas chromatography using solid-phase extraction", LG-GC 4, 972.

[179] Sturgeon, R.E. Berman, S.S. Desaulniers, A. ve Russell, D.S., (1980),. "Pre-concentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry", Talanta 27(2): 85-94.

[180] Yavuz, O. ve Aksoy, A., (2006). "Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu", Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi, 20: 259-269.

[181] Tek, S. (2005). Bakır İyonlarının Karmosin Kaplanmış XAD-16 Reçinesi Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[182] Ahmad, A., Siddique, J.A., Laskar, M.A., Kumar, R., Mohd-Setapar, S.H., Khatoon, A. ve Shiekh, R.A., (2015). "New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review", Journal of Environmental Sciences, 31(1): 104-123.

[183] Alothman, Z.A.,Yilmaz, E., Habilaa, M. ve Soylak, M., (2015). "Solid phase extraction of metal ions in environmental samples on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol impregnated activated carbon cloth", Ecotoxicology and Environmental Safety, 112: 74-79.

[184] Islam, A., Ahmad, A. ve Laskar, M.A., (2012). "Preparation, Characterization of a Novel Chelating Resin Functionalized with o-Hydroxybenzamide and Its Application for Preconcentration of Trace Metal Ions", Clean-Soil,Air Water, 40(1): 54-65.

[185] Soylak, M. ve Akkaya, Y., (2003). "Back to journalSeparation/Preconcentration of Xylenol Orange Metal Complexes on Amberlite XAD-16 Column for Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", Journal of Trace and Microprobe Techniques, 21(3): 455-466

[186] Rajesh , N., Kumar Jalan, R. ve Hotwany, P., (2008). "Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an Amberlite XAD-4 resin column", Journal of Hazardous Materials, 150: 723–727.

[187] Türker, A.R. ve Tunceli, A., (2000). "Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Silver After Preconcentration on Amberlite XAD-16 Resin from Thiocyanate Solution", Talanta, 51: 895-902.

[188] Jain V.K., Handa A., Sait S.S., Shrivastav P. ve Agrawal Y.K., (2001). "Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone", Analytica Chimica Acta, 429(2): 237-246.

[189] Koshima, H., (1986). "Adsorption of Đron(III), Gold(III), Gallium(III), Tallium(III) and Antimony(V) Amberlite XAD and Chelex 100 Resins from Hydrochloric Acid Solution", Anal. Sci. 2: 255-260.

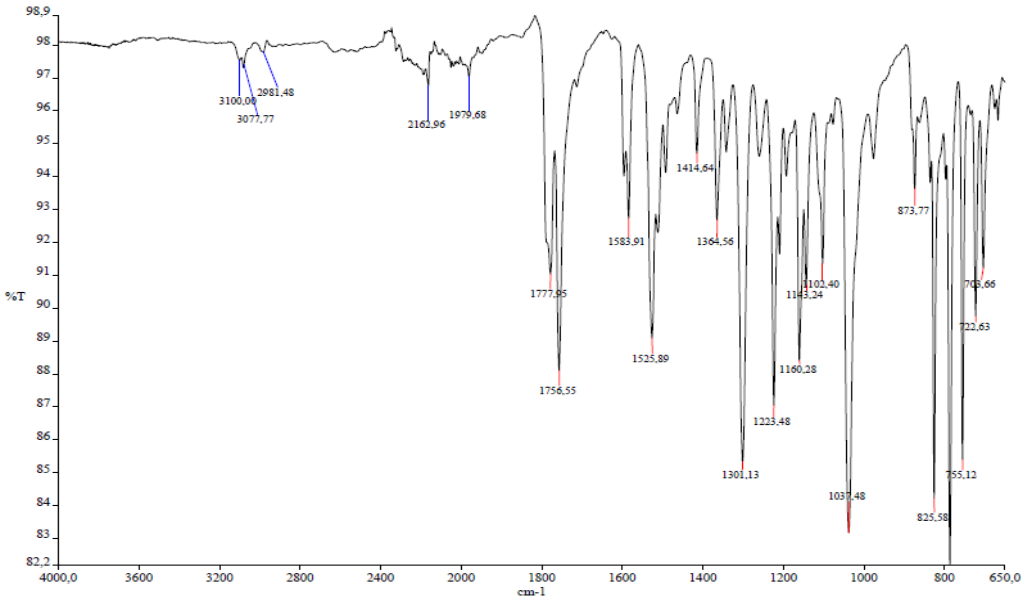
[190] Tunçeli, A. ve Türker, R., (2002). "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in water after preconcentration of its 1,5-diphenylcarbazone complex on amberlite XAD-16 resin and determination by FAAS", Talanta, 57(6): 1199-1204.

[191] Tokalıoğlu, Ş., Kartal, Ş ve Elçi, L., (2000). "Speciation and Determination of Heavy Metals in Lake Waters by Atomic Absorption Spectrometry after Sorption on Amberlite XAD-16 Resin, Analytical Sciences", 16(11): 1169-1174.

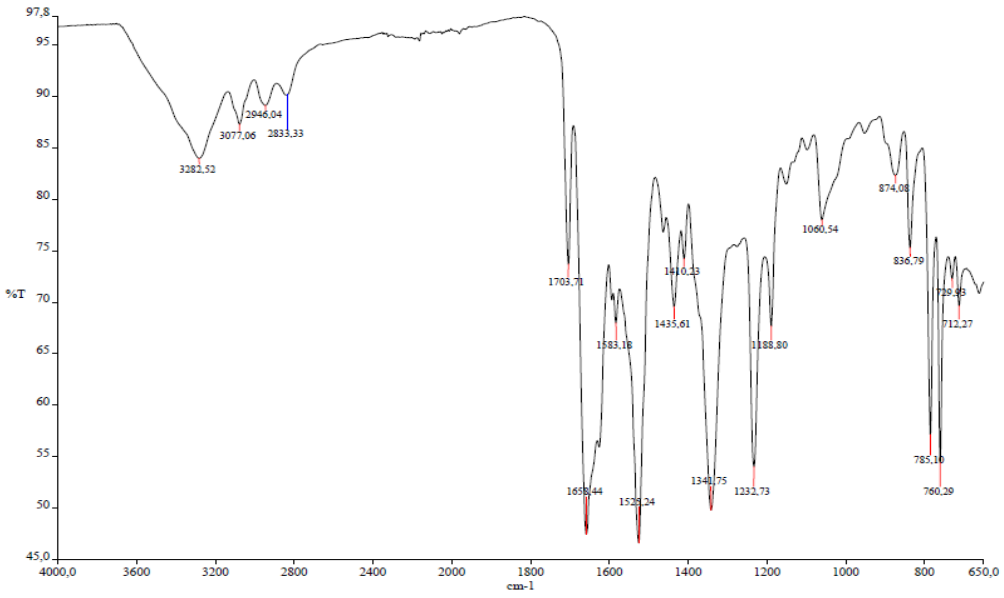
[192] Sharma, R.K. ve Pant, P., (2009). “Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin”, Journal of Hazardous Materials, 163(1): 295-301.

[193] Memon, J.R., Memon, S.Q., Bhanger, M.I. ve Khuhawar, M.Y., (2009). “Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water”, Journal of Hazardous Materials, 163(2-3): 511-516.

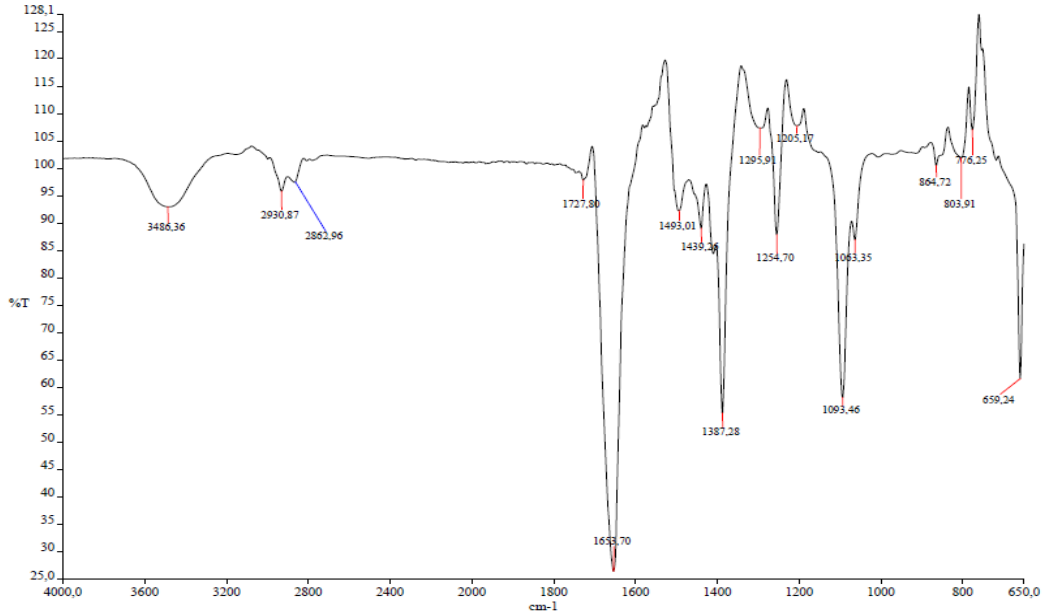
FT-IR SPEKTRUMLARI



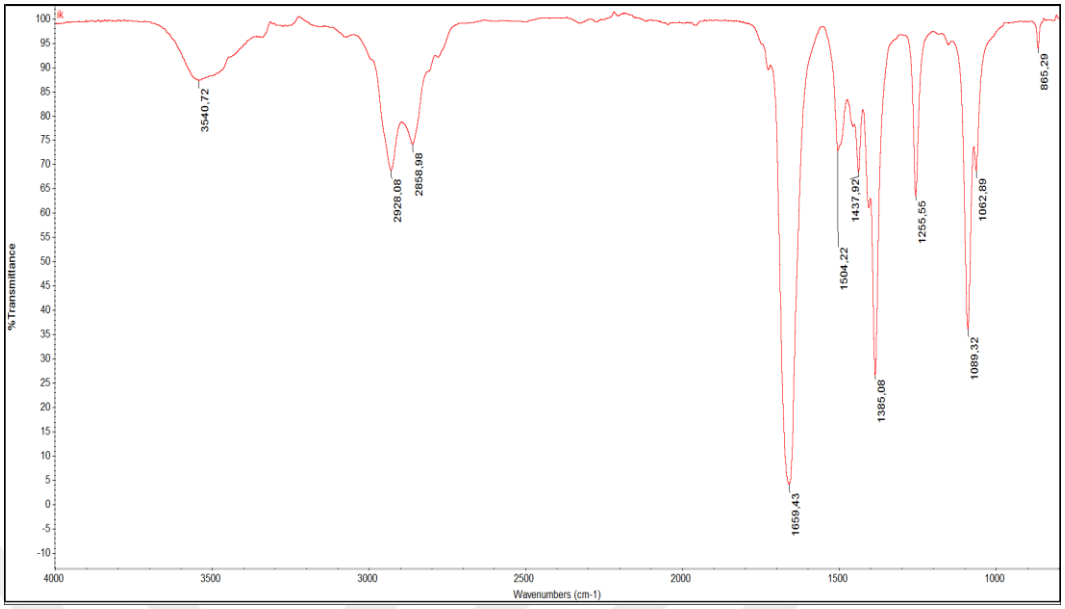
Şekil A.1 4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait FT-IR spektrumu



Şekil A.2 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait FT-IR spektrumu



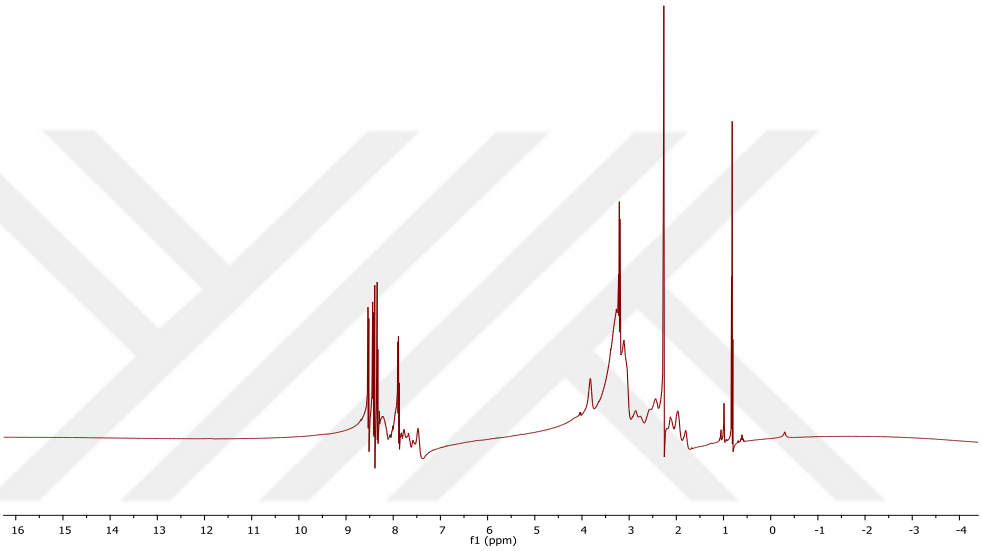
Şekil A.3 Cu(II)-Modifiye PAMAM kompleksine ait FT-IR pektrumu



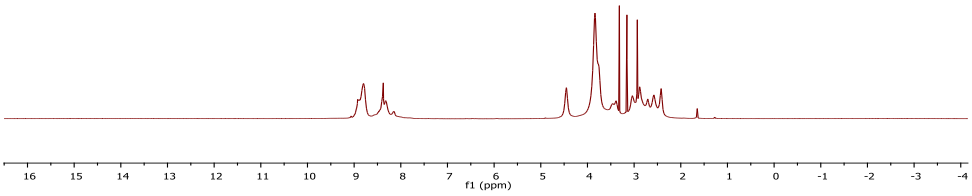
Şekil A.4 Cr(III)-modifiye PAMAM kompleksine ait FT-IR spektrumu

EK-B

^{1}H-NMR SPEKTRUMLARI



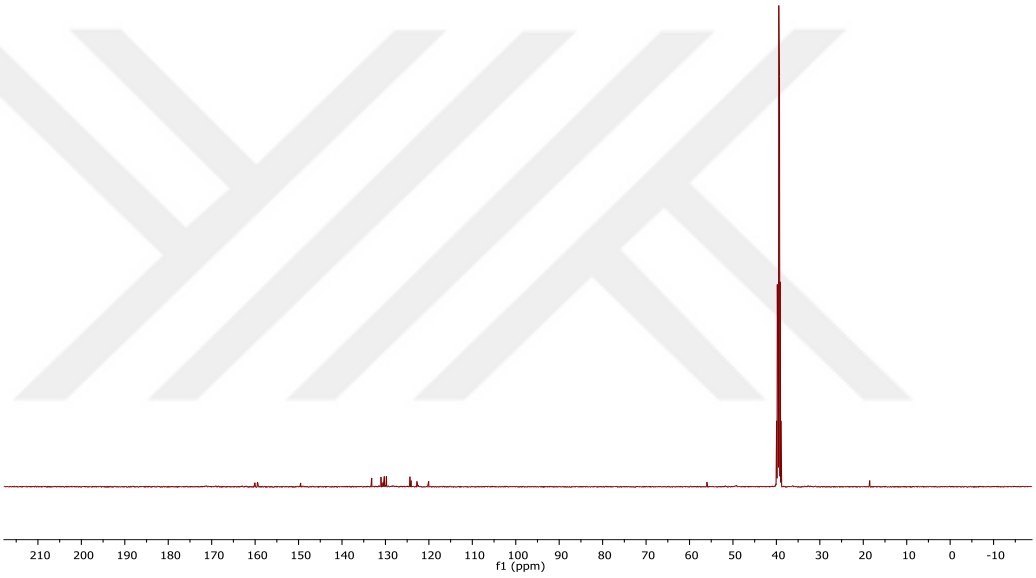
Şekil B.1 4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{1}H-NMR spektrumu



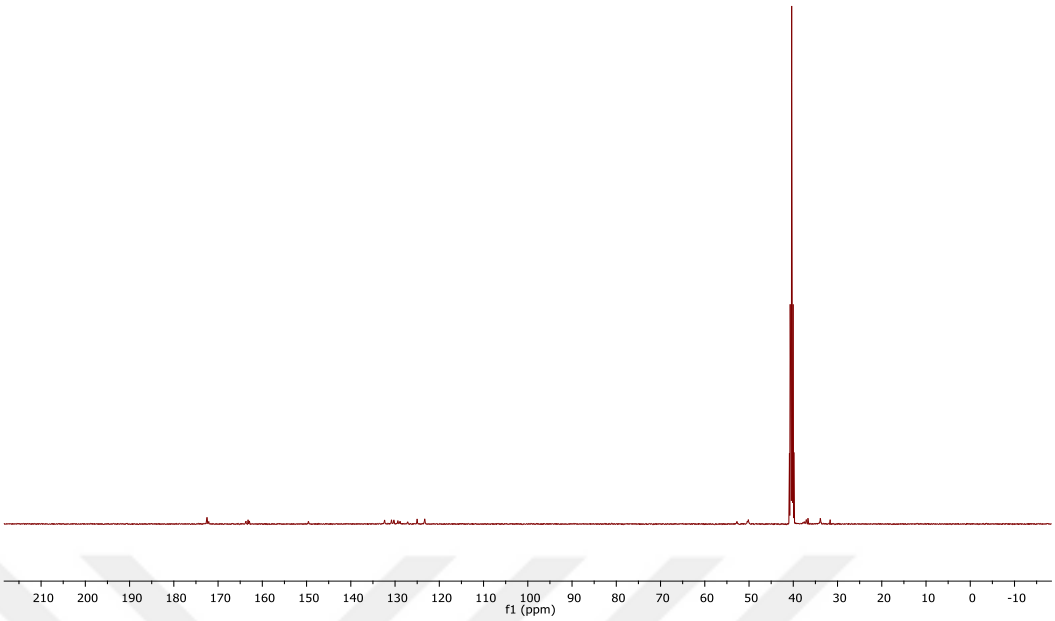
Şekil B.2 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{1}H-NMR spektrumu

EK-C

^{13}C-NMR SPEKTRUMLARI



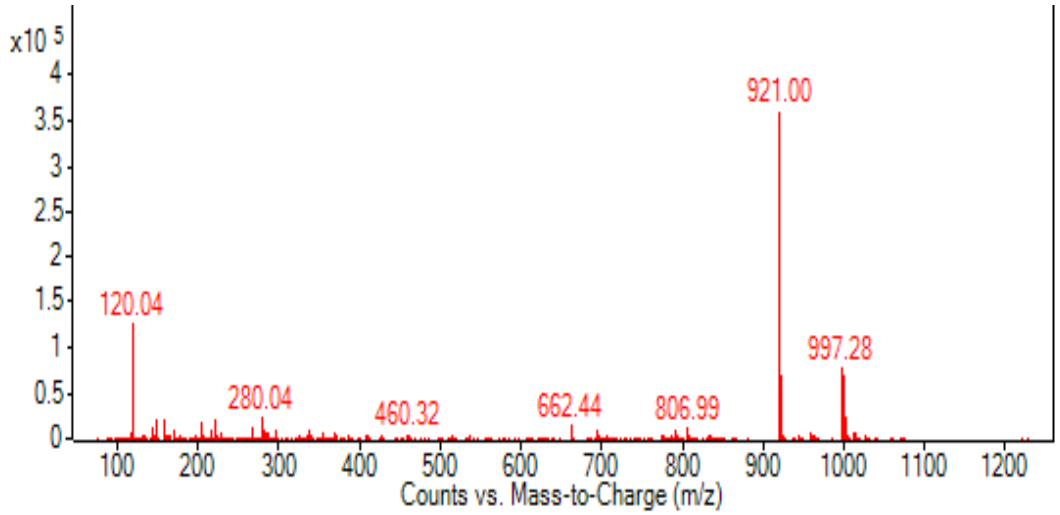
Şekil C.1 4-nitro-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil C.2 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait ^{13}C-NMR spektrumu

EK-D

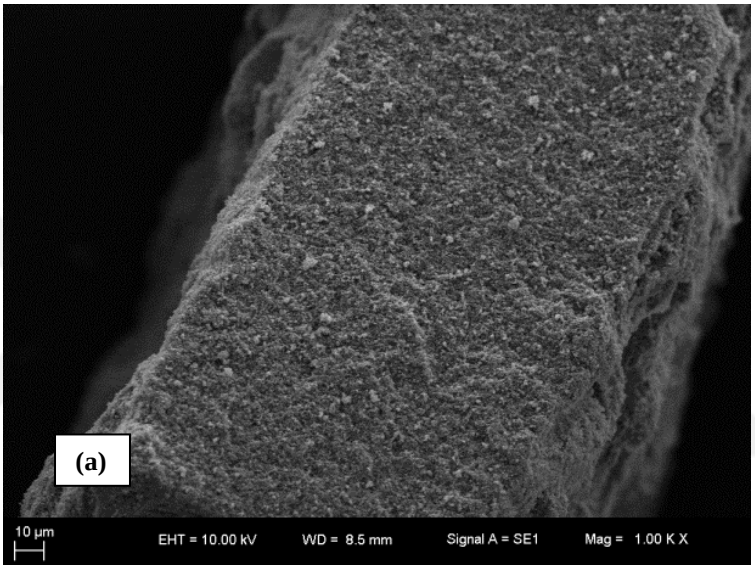
KÜTLE SPEKTRUMU

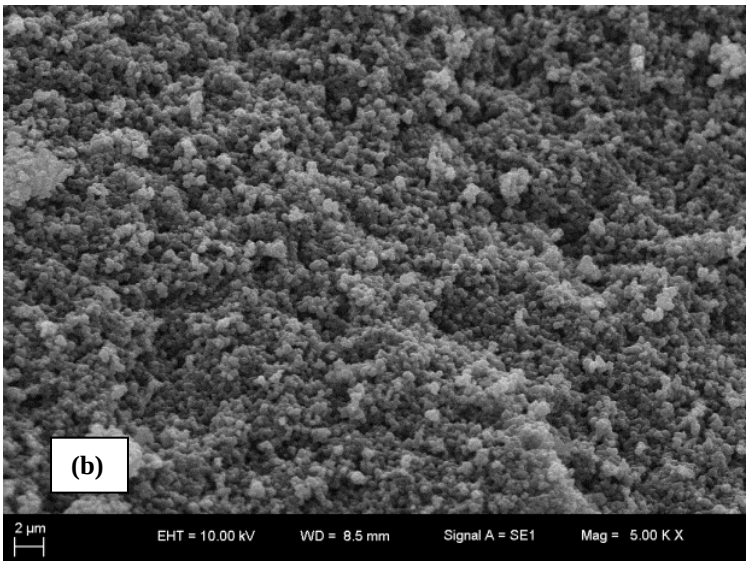


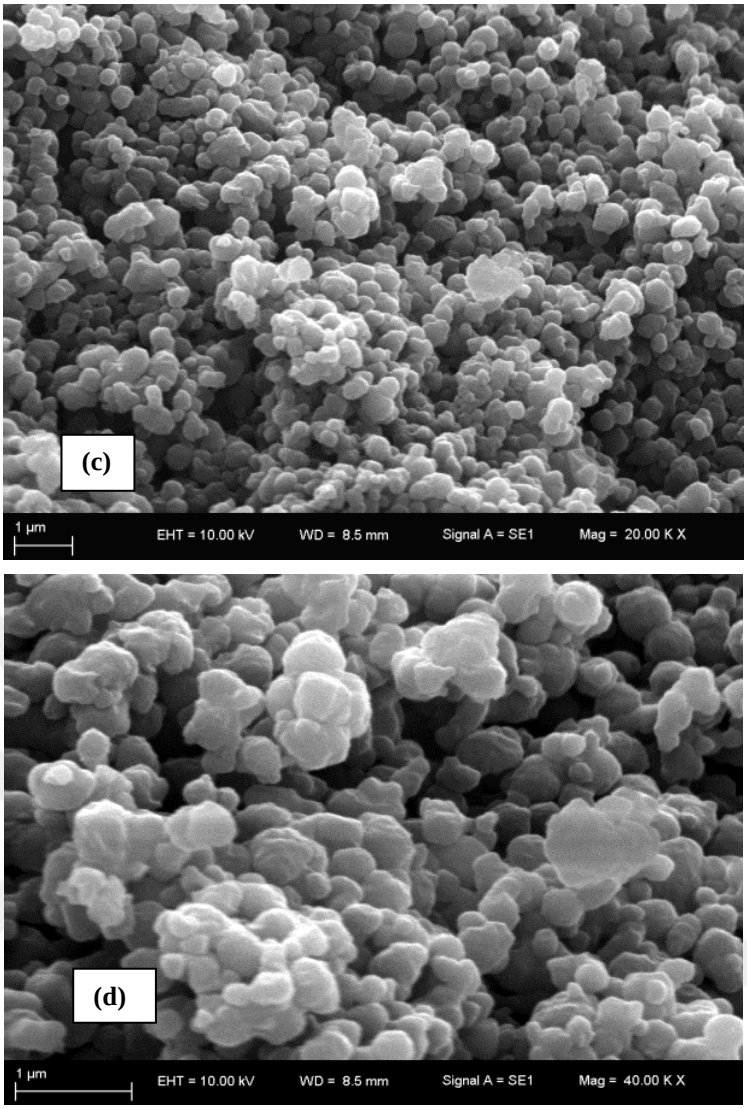
Şekil D.1 4,4-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalik anhidrit tutturulmuş PAMAM'a ait Kütle spektrumu

EK-E

TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU GÖRÜNTÜLERİ



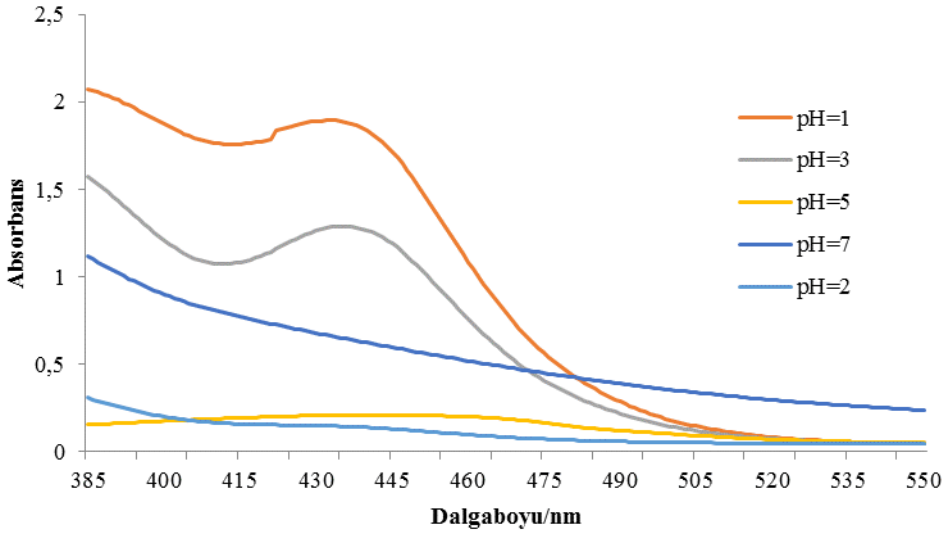




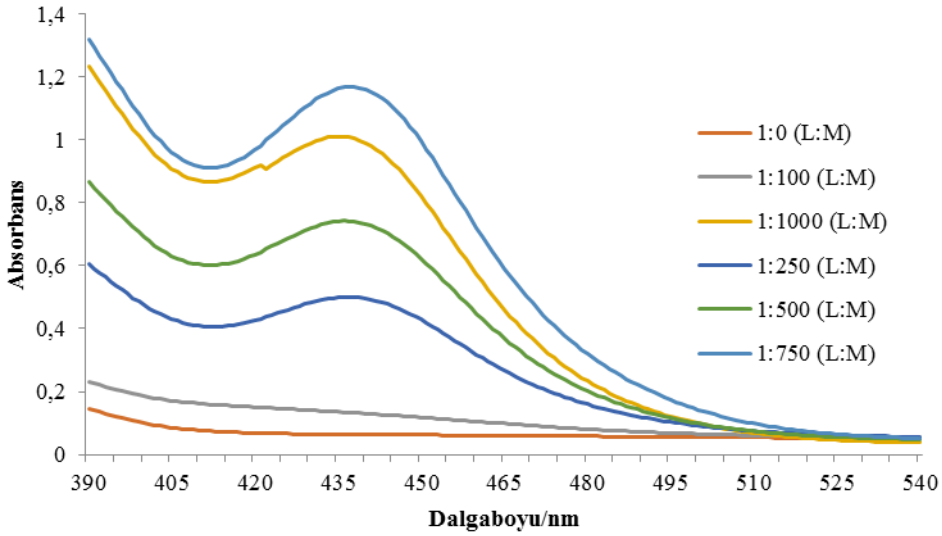
Şekil E.1 4-N,N-dimetilaminoetoksi-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM'a ait SEM mikrografikleri 1.00 K X (a), 5.00 K X (b), 20.00 K X (c) and 40.00 K X (d) büyütme

EK-F

UV SPEKTRUMLARI



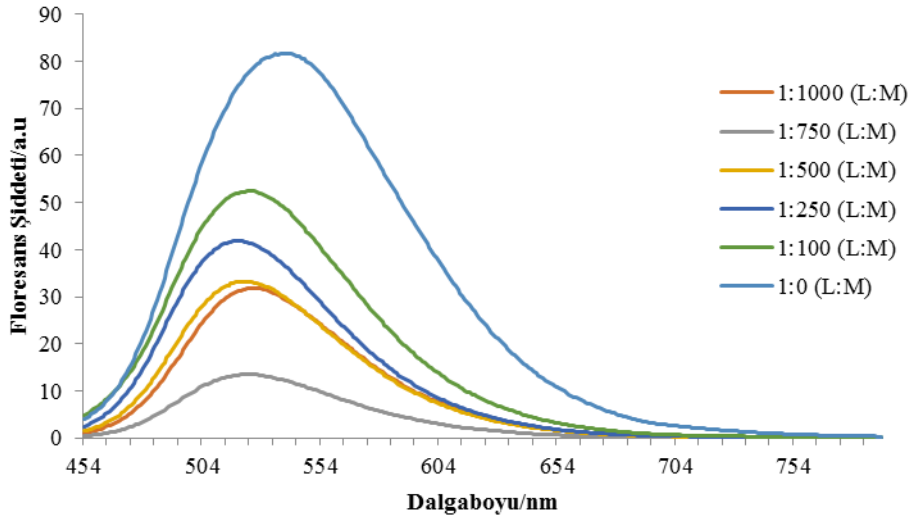
Şekil F.1 Modifiye PAMAM G2-NH_2 dendrimerin (c=2x10^{-6} mol l^{-1} Cu^{2+} c=2x10^{-3} mol l^{-1} ile kompleks oluşturmasına pH'nın etkisi



Şekil F.2 Modifiye PAMAM G2-NH_2 dendrimerin ($c=2x10^{-3}$ mol l^{-1}) Cu(II)'nin DMF'deki çözeltisi ile farklı oranlarda reaksiyonununa ait UV spektrumu (pH=3)

EK-G

FLORESANS SPEKTRUMU



Şekil G.1 4-N,N-dimethylaminoethyloxy-1,8-naftalimit tutturulmuş PAMAM dendrimerin in N,N-dimetillformamideki çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki Cu^{2+} katyonları ile oluşturduğu komplekslerin floresans spektrumları (Dendrimer konsantrasyonu $2x10^{-6}$ mol l^{-1} iken Cu^{2+} iyonlarının konsantrasyonu 0 ila $2x10^{-3}$ mol l^{-1}arasında değişmektedir).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Deniz ARSLAN BURAK

Doğum Tarihi ve Yeri : 05.09.1986

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : denizarslanburak@arel.edu.tr
chemist_dennis@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Analitk Kimya	Yıldız Teknik Üni.	2011
Lisans	Kimya	Karadeniz Teknik Üni.	2009
Lise	Fen	Süleyman Nazif YDA Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017-..	AREL Üniversitesi/İşçi Sağlığı ve İş Güvenligi Programı	Öğretim Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Deniz Arslan Burak, Ikbal Koyuncu, and Mevlude Canlica, "Potentiometric and Spectroscopic Studies of Zn(II) and Mg(II) Complexes with N-Benzoylglycine", *Journal of Chemistry*, ***In Press.***
2. V.N. Bulut**,** D. Arslan, D. Ozdes, M. Soylak, M. Tüfekçi, Preconcentration, "Separation and Spectrophotometric Determination of Aluminium(III) in Water Samples and Dialysis Concentrates at Trace Levels with 8-Hydroxyquinoline–cobalt(II) Coprecipitation System", *Journal of Hazardous Materials*, 182, 331-336 (2010).

Bildiri

1. Deniz Arslan Burak, İkbal Koyuncu, "Effect Of Cu(II) Ion On The Fluorescence Propertıes of The (G2-NH_2) PAMAM Dendrimer Periphery Modıfıed 4-N,N-Dimethylamınoethyloxy-1,8-Naphthalimide" *10th Aegean Analytical Chemistry Days*, S-186, Çanakkale (2016).
2. Deniz Arslan Burak, İkbal Koyuncu," New Nanocomposıte Development And Application of Membrane Technique for Removal of Heavy Metals from Waste Waters" *10th Aegean Analytical Chemistry Days*, S-144, Çanakkale (2016).
3. Deniz Arslan Burak, İkbal Koyuncu, "Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesi Amacıyla Yeni Modifiye PAMAM (G2-NH_2) Dendrimerin Sentez ve Karakterizasyonu", *8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, S-70, Isparta (2016).
4. Deniz Arslan Burak, İkbal Koyuncu, "4-N,N-Dimetilaminoetoksi-1,8-Naftalimid Tutturulmuş Poliamidoamin Dendrimerlerin Fotofiziksel Özelliklerine Cu(Iı) İyonunun Etkisi", *IV. Eser Analiz Kongresi*, S-56, Sakarya (2016).
5. Fatma Aytan Kılıçarslan, Deniz Arslan, Mevlüde Canlıca, Savaş Sönmezoğlu, İkbal Koyuncu" Bir Alüminyum Kompleksinin Spektroskopik Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özellikleri, Kararlılık Sabitinin Tayini ve Güneş Pili Özelliğinin İncelenmesi", *II. Eser Analiz Çalıştayı,* S-73, Trabzon (2012).
6. Mevlüde Canlıca, Deniz Arslan, Fatma Aytan Kılıçarslan , İkbal Koyuncu, " Hippürik asidin Silisyum Kompleksinin Sentezi, Fotofiziksel Özellikleri ve Kararlılık Sabitinin Tayini", *II. Eser Analiz Çalıştayı,* S-99, Trabzon (2012).
7. Burçe Yalçın, Deniz Arslan, Mevlüde Canlıca," YenilenebilirEnerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Bor Nonotüpler", *II. AR-GE Proje Pazarı- Enerji ve Çevre Teknolojileri- Y.T.Ü,* S-43, İstanbul (2012).
8. Cemre Bilal, Deniz Arslan, Mevlüde Canlıca, Hürmüs Gürsu, " Hidrojen Enerjisi Depolamada Karbon Naotüpler", *II. AR-GE Proje Pazarı- Enerji ve Çevre Teknolojileri- Y.T.Ü,* S-48, İstanbul (2012).
9. Mevlüde Canlıca, Deniz Arslan, İkbal Koyuncu, "The Synthesis and Characterization of Zn(II) İon with N-benzoylglycinate Complex: Its Photophysical Properties and Stability Constants by Potentiometric Method", *European Biotechnology Congress 2011*, S-121-122, İstanbul (2011).

10. İkbal Koyuncu, Mevlüde Canlıca, Deniz Arslan, "The Synthesis and Characterization of Ti(IV) with Glycine Complex: Its Photophysical Properties and stability Constants by Potentiometric Method", *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, S-76, İstanbul (2011).

11. Deniz Arslan, Mevlüde Canlıca, İkbal Koyuncu, Hüseyin Kerim Beker, "Magnezyum(II) Hippürat Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu, Floresans Özellikleri ile Kararlılık Sabiti, Koşullu Oluşum Sabiti ve pH Aralığının Potansiyometrik Tayini", *XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi*, S-185, Antalya (2011).

12. V.N. Bulut, D.Arslan, D. Özdeş, M. Soylak, M. Tüfekçi, "Alüminyumun 8-Hidroksikinolin-Co(II) İle Birlikte Çöktürülmesi, Zenginleştirilmesi ve UV-Vis Spektrofotometrik Tayini", *KIMYA 2009*, S-43, Sivas (2009).

Proje

1. *Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderimi İçin Yeni Kompozitlerin Geliştirilmesi Ve Ultrafiltrasyon Tekniğinin Uygulanması,* , Yıldız Teknik Üniversitesi DOP Projesi, 2014-01-02-DOP01, *Araştırmacı*, Devam Ediyor, 2014-2017.

2. *Metal-Hippürik Asit Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Floresans Özellikleri ile Kararlılık sabiti, Koşullu Oluşum Sabiti ve pH Aralığının Potansiyometrik Tayini*, Yıldız Teknik Üniversitesi Kapsamlı Araştırma Projesi, 2011-01-02-KAP09, *Araştırmacı*, Devam Ediyor, 2011- 2014.

ÖDÜLLERİ

1. Karadeniz Teknik Üniversitesi 42. Mezuniyet Dönemi
(2008 -2009 Eğitim ve Öğretim Yılı);

*Kimya Bölümü,

*Fen-Edebiyat Fakültesi,

*Üniversite Birinciliği ödülleri.

2. TÜBİTAK – 2210 Yurtiçi Yüksek Lisans Bursu (2009-2011)

3. TÜBİTAK – 2211 Doğrudan Yurt İçi Doktora Bursu (2011-2016)