T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL İYONU ADSORBSİYONU İÇİN DENDRİMERİK YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

Dılgeş BASKIN

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Eş Danışman

Prof. Dr. Tarık EREN

Haziran, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL İYONU ADSORBSİYONU İÇİN DENDRİMERİK YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

Dılgeş BASKIN tarafından hazırlanan tez çalışması 03.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Tarık EREN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İkbal KOYUNCU, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Abdurrezzak BOZDOĞAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Şule DİNÇ ZOR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. İkbal KOYUNCU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Metal İyonu Adsorbsiyonu için Dendrimerik Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulaması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Dılgeş BASKIN

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün 3648 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Sevgili eşim Şevket'e

ve

oğlum Zeyad'a

TEŞEKKÜR

Doktora programının her döneminde bilgisini, ilgisini ve desteğini benden asla esirgememiş olan Sayın hocam Prof. Dr. İkbal KOYUNCU'ya minnetlerimi ve şükranlarımı bildirmekle başlamalıyım. Motivasyonumu olumsuz yönde etkileyecek her türlü gelişmede yanımda durmuştur. Kendisinin destekleyici, ilkeli ve sağlam duruşunu hayatım boyunca örnek almaya çalışacağım.

Sayın eş danışmanım Prof. Dr. Tarık EREN'e çalışmaların aksamadan yürüyebilmesi için sunmuş olduğu imkanlar dolayısıyla ve daha da önemlisi akademik bakış açısı ve bilgisiyle şahsıma katmış olduğu değerlerden ötürü en derin şükranlarımı sunuyorum.

Sayın hocalarımın deneysel çalışmalar boyunca her zaman erişilebilir olmuşlardır. Disiplinli yaklaşımları sayesinde kendilerinin engin bilgilerinden en iyi şekilde faydalanmış bulunuyorum. Kendilerine teşekkürlerimi sunarım.

Tezin biçimsel düzenlemesinde bilgisini, tecrübesini ve yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Ömer Faruk KARAASLAN'a ve değerli çalışma arkadaşım Özge YILMAZ'a candan dostluğu ve yardımları için teşekkür ederim.

Doktora öğrenimi boyunca sevgili eşim Şevket ve can oğlum Zeyad'a ayırmam gereken zamanı ve özveriyi sınırlamak durumunda kaldım ve sabırları dolayısıyla katkıları yadsınamaz. Her zaman destekleyen, anlayan ve koşulsuz seven annem Makbule, babam Taner ve eşim Şevket'e minnetle.

Dılgeş BASKIN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 4
1.3 Hipotez 5
2 GENEL BİLGİLER 6
2.1 Dendrimerler 6
2.1.1 Dendrimerlerin Sentez Metodları 7
2.1.2 Dendrimer Türleri 9
2.1.3 Dendrimerik Nanoparçacıklar 11
2.1.4 Dendrimerlerin Uygulama Alanları 13
2.2 HSAB Teorisi 18
2.3 Jel Çapraz Bağ Örgüsü ve Por Büyüklüğü 19
2.4 Adsorpsiyon İzotermleri 21
2.5 Langmuir İzotermi 22
2.6 Freundlich İzotermi 24
2.7 Temkin İzotermi 24
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 26
3.1 Malzemeler ve Yöntemler 26
3.2 Enstrümantasyon 27
3.3 Multi-Fonksiyonel PAMAM Jellerin Metal Adsorpsiyon Özellikleri 27
3.3.1 Multi-Fonksiyonel PAMAM Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 27
3.3.2 Multi-Fonksiyonel Jellerin Sentez ve Karakterizasyonu 38
3.3.3 PAMAM modifiyeli çok fonksiyonlu jellerin adsorpsiyon deneyi 42
3.3.4 GEL G2-3 Adsorpsiyon Deneylerinin Lineer (Deneysel), Langmuir, Freundlich ve Temkin Adsorpsiyon İzotermleri 48

3.4 Dağıtıcı-SPE Sorbenti Olarak Demir PAMAM-OH-Kapsüllü Manyetik Nanoparçacık ile Eser Seviyelerde Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Co^{2+} Tayini için Zenginleştirme Metodu 56
3.4.1 Demir PAMAM-G4-OH Kapsüllenmiş Manyetik Nanoparçacığın (Fe-MNP-G4-OH) Hazırlanması ve Karakterizasyonu 56
3.4.2 Bare Fe-MNP'nin Hazırlanması 59
3.4.3 Dağıtıcı-SPE Prosedürü ve Parametrelerin Optimizasyonu 61
3.4.4 G4-OH-D-SPE-FAAS Analitik Yöntem Performansının Belirlenmesi ... 67
3.4.5 Çay Ekstraktı ile Geri Kazanım Çalışmaları 68
4 SONUÇ VE ÖNERİLER **70**
KAYNAKÇA **72**
A SPEKTRUMLAR **94**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **103**

SİMGE LİSTESİ

min	Dakika
rpm	Dakikadaki dönüş sayısı
L	Litre
µg	Mikrogram
mg	Miligram
mL	Mililitre
M	mol/Litre
ng	Nanogram
s	Saniye

KISALTMA LİSTESİ

Aam	Akrilamid
ATC	Akrilamid Tiyosemikarbazid
BAAm	N',N' Metilenbisakrilamid
DDTC-Na	Dietilditiokarbamat
D-SPE	Dağıtıcı-Katı Faz Ekstraksiyon
EDA	Etilendiamin
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
HPLC-VWD	Yüksek Performanslı Sıvı Faz Kromatografisi - Ultraviyole Değişken Boyu Dalga Detektörü
MGO	Manyetik Grafen Oksitin
MNP	Manyetik Nanopartiküller
MSPE	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyon
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PAMAM	Poliamidoamin
PEGDA	Poli (Etilen Glikol) Diakrilat
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dendrimer'in fonksiyonel kısımlarının şematik olarak gösterimi (**[9]**'dan esinlenerek ve tekrar çizilerek alınmıştır.) 7

Şekil 2.2 Iraksak (diverjen) ve yakınsak (konverjen) yaklaşımlar için sentetik yolu şematik gösterimi (**[76]**'ten tekrar çizilerek alınmıştır.) 8

Şekil 2.3 Fosfor uç gruplarına sahip dendrimer [116] 11

Şekil 3.1 PAMAM G2 sentezinin şematik gösterimi 31

Şekil 3.2 PAMAM G2-1, PAMAM G2-2 ve PAMAM G2-3 sentezinin şematik gösterimi (bileşik 1, yaklaşık 4:1 oranında iki izomerin bir karışımına sahiptir ve şemayı netleştirmek için küçük izomeri temsil etmeyi ihmal ettik) 33

Şekil 3.3 PAMAM G2 ve PAMAM G2-2'nin ^{1}H-NMR spektrumları 34

Şekil 3.4 PAMAM G2 ve PAMAM G2-3'ün FT-IR spektrumları 35

Şekil 3.5 ESI-HRMS ile **PAMAM G2-1'in** ESI-HRMS spektrumu 35

Şekil 3.6 ESI-HRMS ile **PAMAM G2-2**'nin ESI-HRMS spektrumu 36

Şekil 3.7 ESI-HRMS ile **PAMAM G2-3**'ün ESI-HRMS spektrumu 37

Şekil 3.8 Jel ağ yapısının şematik gösterimi 39

Şekil 3.9 Jellerin (Bare GEL, GEL2-1-1, GEL2-1-2, GEL2-2-1, GEL2-2-2, GEL2-3-1, GEL2-3-2) su tutma/şişme yüzdelerinin zaman fonksiyonuna bağlı grafiği 40

Şekil 3.10 GEL G2-2-2 jellerinin (1) ve (2) şişme testinden önceki fotoğrafı 41

Şekil 3.11 Jellerin metal iyonu uzaklaştırma veriminin yüzdesi 44

Şekil 3.12 (a) GEL G2 2-2'nin adsorpsiyon çalışmasından önce GEL G2-2-2'nin SEM görüntüleri ve SEM-EDX spektrumları (b) Fe^{3+} G2 2-2: GEL G2-2-2'nin Fe^{3+} metal iyonu ile adsorpsiyon çalışmasından sonra (c) G2 2-2: GEL G2-2-2'nin Cu^{2+} metal iyonu ile adsorpsiyon çalışmasından sonra ve (d) G2 2-2: GEL G2-2-2'nin Ag^{+} metal iyonu ile adsorpsiyon çalışmasından sonra 47

Şekil 3.13 Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Cr^{3+} için pH optimizasyon grafiği (n=3) 49

Şekil 3.14 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) izoterm modellerinden hesaplanan Cu^{2+} çözeltilerindeki iyonların adsorplama kapasitesinin (qe)'nin karşılaştırılması 52

Şekil 3.15 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) izoterm modellerinden hesaplanan Cr^{3+} çözeltilerindeki iyonların adsorplama kapasitesinin (qe)'nin karşılaştırılması 53

Şekil 3.16 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) izoterm modellerinden hesaplanan Ni^{2+} çözeltilerindeki iyonların adsorplama kapasitesinin (qe)'nin karşılaştırılması 54

Şekil 3.17 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) İzoterm Modellerinden Hesaplanan Fe^{3+} Çözeltilerindeki İyonların Adsorplama Kapasitesinin (Qe)'nin Karşılaştırılması. 55

Şekil 3.18 Fe-MNP-G4-OH ve PAMAM-G4-OH'nin ^{1}H NMR spektrumlarının karşılaştırması 58

Şekil 3.19 Fe-MNP-G4-OH ve PAMAM-G4-OH'nin ^{13}C NMR spektrumlarının karşılaştırması 59

Şekil 3.20 Bare Fe-MNP, Fe-MNP-G4-OH ve PAMAM-G4-OH'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırması 60

Şekil 3.21 Toplam tuz/dendrimer molar eşdeğer oran optimizasyon grafiği 61

Şekil 3.22 Absorbans değerlerine (n=3) karşı Cu^{2+} ekstraksiyon deneylerinde ayarlanmış tampon çözeltisinin pH'sı için grafik 62

Şekil 3.23 Absorbans değerlerine (n=3) karşı Co^{2+} ekstraksiyon deneylerinde ayarlanan tampon çözeltisinin pH'sı için grafik 63

Şekil 3.24 Absorbans değerlerine (n=3) karşı Ni^{2+} ekstraksiyon deneylerinde ayarlanan tampon çözeltisinin pH'sı için grafik 63

Şekil 3.25 Cu^{2+}'nın (n=3) ortalama absorbans değerlerine karşı farklı miktarlarda Fe-MNP-G4-OH (mg) ve Bare-MNP (mg) grafiği 64

Şekil 3.26 Ortalama Co^{2+} (n=3) absorbans değerlerine karşı farklı miktarlarda Fe-MNP-G4-OH (mg) ve Bare-MNP (mg) grafiği 65

Şekil 3.27 Ortalama Ni^{2+} (N=3) Absorbans Değerlerine Karşı Farklı Miktarlarda Fe-MNP-G4-OH (mg) ve Bare-MNP (mg) Grafiği 65

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 HSAB teorisine göre bazı sert, orta sertlikte ve yumuşak türler 19

Tablo 3.1 Jel formulasyonda kullanılan bileşenlerin miktarı* 38

Tablo 3.2 Teorik hesaplama ile çok fonksiyonlu dendrimerlerin fonksiyonel grup içerikleri 39

Tablo 3.3 Oda sıcaklığında nötr pH ortamında jellerin ağ parametreleri 41

Tablo 3.4 Çok işlevli jellere karşılık gelen metal iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesi 45

Tablo 3.5 Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin önerdiği adsorpsiyon mekanizmalarının karşılaştırması 49

Tablo 3.6 Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının multi fonksiyonel GEL G2-3-2 ile adsorpsiyonu deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri 51

Tablo 3.7 Yöntem belirleme çalışmaları için optimum değerlerin özeti 67

Tablo 3.8 Analitik yöntem performanslarının karşılaştırması 68

Tablo 3.9 Yeşil çay ve siyah çay ekstraktında eklenmiş Kobalt (II), Nikel (II) ve Bakır (II) için matris eşleştirme ile elde edilen yüzde geri kazanım sonuçları 69

ÖZET

Metal İyonu Adsorbsiyonu için Dendrimerik Yapıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulaması

Dılgeş BASKIN

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Eş Danışman: Prof. Dr. Tarık EREN

Metal adsorpsiyon çalışmaları hızla önem kazanmakta ve son zamanlarda geliştirilen birçok fonksiyonel adsorban çeşitleriyle karşılaşmak mümkündür. Bu doktora tezi kapsamında, oluşturulan serbest radikallerin kürlenmesiyle üretilen jel formülasyonlarında kullanılan metakril, amin, ve fosfonat gruplarına sahip çok işlevli PAMAM G2'nin (Poliamidoamin) sentezi yapıldı. UV ile kürlenen jel formülasyonu, akrilamid, bisakrilamid ve polietilen glikol diakrilat varlığında gerçekleştirilmiştir. Ortaya çıkan yeni sorbentlerin (jeller) adsorpsiyon çalışması bir dizi metal ile gerçekleştirilmiştir. Kapsamlı bir çalışma ile, bir seri jel üretilmiş olup bu jellerin yapı-özellik (fonksiyonel grup – adsorban özelliği) ilişkisi, PAMAM G2 üzerinde farklı miktarlarda amin ve / veya fosfonat ester grupları kullanılarak yürütülmüştür. Bir dizi sert, orta ve yumuşak iyonik tür içinde seçilen metaller Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} ve Cd^{2+} 'dır. Adsorpsiyon çalışması, pH optimizasyonu başta olmak üzere optimum parametrelerin belirlenmesi ve devamında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmasıyla ortaya kondu. Çok işlevli jel adsorbanların metal iyonları uzaklaştırma yüzdeleri ve

adsorpsiyon kapasiteleri, atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak ilgili konsantrasyonların belirlenmesi ile hesaplandı. Jel formülasyonundaki genel amino, fosfonat içeriği varlığı ile metal iyonlarını uzaklaştırmak için şişme yoğunlukları arasında bir ilişki olduğu gözlendi. Jel formülasyonuna dendrimer eklenmesi, dendrimer birimlerine sahip olmayan BARE GEL formülasyonuna göre adsorpsiyon kapasitesini arttırdı. Sonuç olarak adsorban özelliği ile metal iyon tutma arasındaki çalışmalar ortaya kondu.

Çalışmanın ikinci bölümünde, yüksek metal şelatlı etilendiamin çekirdekli poliamidoetanol 4 (PAMAM-G4-OH), manyetik nanopartiküller (Fe-MNP-G4-OH) oluşturmak üzere demir ile kapsüllendi ve katı faz olarak kullanıldı. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile ultra eser seviyelerde tayin için çay ekstraktından bakır, nikel ve kobaltın ön konsantre edilmesi için dağıtıcı-katı faz ekstraksiyon (D-SPE) adsorbanı sentezlendi. Fe-MNP-G4-OH nanoparçacığı literatürdeki benzer çalışmalara kıyasla farklı bir yöntemle sentezlendi ve ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR ve HRMS ile karakterize edildi. G4-OH-D-SPE-FAAS yönteminin optimal koşullar altında, tespit limitleri (LOD) doğrudan FAAS ölçümüne göre, Cu^{2+}, Co^{2+} ve Ni^{2+} için yaklaşık 126, 80 ve 63 kat daha düşüktü.

Anahtar Kelimeler: Dendrimerik adsorban, yapı-özellik ilişkisi, jelleşme, metal adsorpsiyonu, dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu.

ABSTRACT

Synthesis, Characterization and Application of Dendrimeric Structures for Metal Ion Adsorption

Dılgeş BASKIN

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Co-supervisor: Prof. Dr. Tarık EREN

Metal adsorption studies are getting important and there are many functional adsorbents developed recently. Here, we report synthesis of multifunctional PAMAM G2 (Polyamidoamine) possessing methacryl, amine and phosphonate groups used in free radical curing gel formulations. UV curable gel formulation is conducted in the presence of acrylamide, bisacrylamide and polyethylene glycol diacrylate. Adsorption study of the resulting novel sorbents (gels) are carried out with a series of metals. Through a comprehensive study, structure-property relationship of the series gels is conducted by using different amount of amine, and/or phosphonate ester groups on the PAMAM G2. Selected metals are Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} and Cd^{2+} within a series of hard, intermediate, and soft ionic species. Metal ions removal percentages and adsorption capacities of multi-functional gel adsorbents are calculated by using atomic absorption spectroscopy. It is observed that there is a relationship between the overall amino, phosphonate content presence in gel formulation and swelling densities for removing the metal ions.

Introducing dendrimer into the gel formulation enhanced the metal ions adsorption against to Bare GEL formulation which do not possess dendrimer units. Consequently, the maximum removal efficiencies have been obtained for a series of metals.

In the second part, the high metal-chelating ethylenediamine core polyamidoethanol generation-4 (PAMAM-G4-OH) was encapsulated with iron to form magnetic nanoparticles (Fe-MNP-G4-OH) and used as a solid-phase microextraction (D-SPE) adsorbent to preconcentrate nickel, copper, and cobalt from tea infusion samples for determination at ultra-trace levels by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Fe-MNP-G4-OH nanoparticle was synthesized by a different method compared to similar studies in the literature and characterized by ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, and HRMS. Under the optimal conditions, the limits of detection (LOD) of the G4-OH-D-SPE-FAAS technique for Cu^{2+}, Co^{2+}, and Ni^{2+} were approximately 126, 80, and 63 times lower than for direct FAAS measurement.

Keywords: Dendrimeric adsorbent, structure-property relationship, gelation, metal adsorption, dispersive solid phase extraction.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Su kaynaklarında düşük konsantrasyonlarda dahi ağır metal varlığı, çeşitli hastalıkları tetiklemekte, erken yaşlanmaya neden olmakta ve kronik hastalıkları ağırlaştırmaktadır. Örneğin kurşun, kadmiyum, nikel veya bakır gibi ağır metallerin kanserojen olduğu ve sinir ve böbrek hastalıklarına neden olabileceği bildirilmiştir [1, 2]. Ağır metaller Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve İçme Suyu Standartları, Sağlık Önerileri raporunda listelenmiştir. Buna göre, içme suyundaki ağır metal miktarları yüksek hassasiyetle kontrol edilmelidir [3]. Toksik metaller su arıtma işlemi ile sadece kısmen uzaklaştırılır. Bu kirleticileri sınırlamak ve su kalitesini korumak için birçok ülke yaygın ağır metaller için konsantrasyon limitleri tanımlamıştır[4]. Bu konudaki düzenlemeler, sulu ortamlardan toksik maddelerin uzaklaştırılması için yapılan araştırmaların sayısının artmasına yol açmıştır [5-7]. Ayrıca, kullanılmış malzemelerden veya atıklardan metallerin geri dönüşümü de geleneksel su arıtımı için çok önemli hale gelmiştir [5]. Çevresel kaygılar ve verimliliğin arttırılmak istenmesi ulusal ve uluslararası kuruluşlar tarafından yayınlanan birçok yönetmelikle metallerin geri dönüşümü teşvik edilmiştir. Sonuç olarak, örneğin lityum (özellikle lityum iyon pillerden), nadir topraklar veya altın gibi değerli metaller (elektronik atık, mücevher, dişçilik vb.) gibi çok sayıda metal de geri dönüştürülebilir hale getirilebilir [8-10]. Bu bağlamda, fizikokimyasal saflaştırma teknikleri, membran zenginleştirme filtrasyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal saflaştırma teknikleri ve mikrobiyal alım yöntemleri gibi çeşitli işlemler geliştirilmiştir. Bu işlemlerin çok yönlülüğü hakkında birçok inceleme [4, 9] vardır ve bunların avantajları özetlenmiştir.

Literatürde adsorban çeşitliliği oldukça fazladır ve bununla birlikte, dendrimer bazlı ultra filtrasyon teknikleri üzerine yapılan çalışmaların sayısında önemli bir artış vardır [11-15]. Dendrimerler, nanometre ölçekli boyutlara sahip benzersiz bir yüksek dallı makromolekül sınıfıdır [9, 16, 17]. Dendrimerler üç bileşenden oluşur: bir merkezi çekirdek, bir dendritik iç yapı ve fonksiyonel gruplara sahip bir dış

yüzey [18, 19]. Bu bileşenlerin çeşitli kombinasyonlarını elde etmek mümkündür, bu da farklı şekil, boyut ve iç boşluklara sahip dendrimerik yapılar üretmenin mümkün olduğu anlamına gelir. Dendrimerlerin fonksiyonel yüzey grupları, analit ile etkileşim ve bağlanma yeteneğini etkiler. Aynı zamanda dendrimerler, kontrol edilebilir gözenek boyutu, adsorban kapasitesi ve yakalama-salım eğilimleri açısından benzersiz özellikler sağlar [20]. Dendrimerlerin kapsül ilaçlar ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), ağır metaller ve boyalar gibi birçok kontaminant için yüksek bağlama kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir [9].

Dendrimerler gibi, poliakrilamid bazlı bileşikler de yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve literatürde yüksek verimli metal bağlama yapıları olarak görünmektedir [10, 21, 22]. Örneğin, akrilamid tiyosemikarbazid selüloz aerojelleri kullanılarak sulu ortamdan Cr (VI) uzaklaştırılması üzerine bir çalışma (ATC) Pei ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [23]. Öte yandan Wang ve ark. Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının akrilamid içeren jellerle sulu ortamdan uzaklaştırıldığını bildirmişlerdir [24]. Beaugeard vd. birçok metalin çeşitli fonksiyonel gruplara afinitesini bildirmişlerdir [25]. Alkol (Cr^{3+}, Cu^{2+} veya Cd^{2+} Co^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} için) veya amin (Ag^{+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} için) gibi fonksiyonel tipler içeren sorbentler hakkında birçok yayın bildirilmiştir. Fosfat fonksiyonel grubu içeren sorbentlerde (Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Pd^{2+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Cr^{6+} için) çeşitli katyonik türlerin adsorpsiyonu için kullanılabilir [25-42]. Ayrıca, bu metallerin sertlik veya yumuşaklıklarına göre sınıflandırılabileceği ve aynı sınıfa ait metallerin genel olarak aynı afinite özelliklerine sahip olduğu belirtilmektedir [25, 43, 44].

Çeşitli numune matrislerinden farklı analitleri yoğunlaştırmak için modifiye edilmiş dendrimerik nanoparçacık adsorbanlarının kullanımı günümüzde trend olan bir konudur. Manyetik nanopartiküller (MNP'ler), analit zenginleştirme süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve potansiyelini en üst düzeye çıkarmak için bu konuda araştırmalar devam etmektedir. MNP'lerin, adsorpsiyon yüzey alanları diğer malzemelerden önemli ölçüde daha yüksek olduğundan ve karmaşık çevresel matrislerden bile analitleri toplayabildiğinden, adsorpsiyon veya ön-deriştirme uygulamaları için son derece kullanışlı malzemelerdir [45].

MNP'ler, hedef analiti seçici veya klasik metodlara göre daha etkili bir şekilde bağlayan ve onu yığın numuneden ayıran fonksiyonel yapılarla işlevselleştirilebilir. Dendrimerler, güçlü bir ağır metal bağlama kapasitesine sahip, oldukça dallı, fonksiyonel makromoleküllerdir [16]. Dendrimerik moleküller, iç kafesleri ve nitrojen fonksiyonel grupları nedeniyle güçlü metalik şelatörler/adsorbanlar olarak değerlendirilmiştir.

Michael ekleme ve amidasyon reaksiyonları takip edilerek Fe_3O_4 üzerinden manyetik dendrimerlerin sentezi ve çeşitli analitlere analitik uygulamalar hakkında detaylar literatürde sunulmuştur [46, 47]. Ek olarak, dendrimer kapsülleme ile manyetik adsorbanların üretimi hakkında bazı çalışmalar mevcuttur [48-50]. Kapsüllenmiş ve çekirdek tarafından üretilen dendrimerik nanoparçacıklar yapı olarak tamamen farklı olduklarından, farklı davranma eğiliminde olacaklardır. Yuan vd süperparamanyetik mikrokürelerin yüzeyinde üçüncü nesil poli(amido)amin büyüterek hazırlanan bir manyetik adsorban sundu. Sentezlenen adsorbanın, U(VI) için bildirilen birçok çalışmaya göre daha iyi bir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (395.2 mg g-1) sağladığı gözlendi. Ayrıca, U(VI) uzaklaştırma verimliliğinde önemli bir değişiklik olmaksızın sorbentin 5 kez yeniden kullanılabileceği görülmüştür [51]. Yuan ve ekibi kadmiyum ve cıva iyonlarını ön-deriştirebilmek için bir manyetik katı faz ekstraksiyon (MSPE) olarak manyetik PAMAM nanoparçacıklarını sundular [46]. Dietilditiokarbamat (DDTC-Na), yüksek performanslı sıvı faz kromatografisi ve ultraviyole değişken dalga boyu detektörü (HPLC-VWD) kullanılarak şelatör olarak seçilerek analitik yöntemin optimal koşulları altında, Cd^{2+} ve Hg^{2+} için tespit limitleri sırasıyla 0.016 ve 0.040 μg L^{-1} olarak kaydedilmiştir [46]. Ma ve arkadaşlarının çalışmasında ise, benzer bir sentez yöntemiyle, grafen oksit destekli Fe_3O_4 nanoparçacıkları kullanılarak dördüncü nesle kadar PAMAM dendrimerleri (MGO-PAMAM) sentezlendi [48]. MGO-PAMAM yapıları, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), element analizi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi çeşitli tekniklerle karakterize edildi [48]. Ardından MGO-PAMAM, çeşitli analitlerin ekstraksiyonu için bir sorbent olarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, MGO-PAMAM 3. nesil adsorbanın, maksimum 113.71 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesi ile Hg(II) için etkili bir emici olduğunu göstermiştir [48].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışması kapsamında, birinci adımda multi fonksiyonel dendrimer sentezleri gerçekleştirildi ve metal adsorbsiyonu için jel haline getirildi. Fonksiyonel gruplar ile analit arasındaki ilişkiyi anlamak için metal iyonlarının farklı oranlarda farklı fonksiyonel gruplar içeren çeşitli jellerle ilişkisi (afinitesi) üzerine çalışıldı. Farklı oranlarda fosfonik ester, hidroksil ve amin grupları içeren çok fonksiyonlu PAMAM G2 yapıları sentezlenmesi ve literature özgün olarak kazandırılan bu yapıların karakterizasyonu ilk adım hedefiydi. Sentezlenen yapıların değişen oranlarda akrilamid monomeri ile jel ağına dahil edilmesi ile adsorpsiyon kapasitesine yapıların etkisinin araştırılması hedeflendi. PAMAM'a amin, hidroksil ve fosfonat fonksiyonel gruplarının bağlanması sonucunda metal iyonlarını kapsüle etmesi ve bağlanma kapasitesinin arttırılması sağlandı. Ayrıca, akrilamid gruplarının varlığının metal bağlanmasındaki etkisi literatürdeki diğer örnekleri [21, 52, 53] gibi ortaya konulmuş oldu.

Jel oluşumundan sonra Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} ve Cd^{2+} metal iyonlarının sulu çözeltileri ile sentezlenmiş jeller muamele edilmiştir ve metal iyon çözeltileri FAAS kullanılarak optimum cihaz şartlarında belirlendi. Adsorbanın optimum çalışma koşulları, yöntem analitik performansı ve adsorpsiyon izotermleri irdelenerek ortaya konulması hedeflendi.

Ayrıca jellerin yüzey özellikleri ve por büyüklükleri de şişme deneylerine dayandırılarak belirlendi. Bu sayede jele ait karakterizasyon ile metal iyon bağlama afinitesi arasındaki ilişki de hedeflendiği gibi incelenerek ortaya kondu.

Bu tez kapsamının ikincil çalışmaları olarak, PAMAM-OH manyetik D-SPE adsorbanının sentezi için alışılmadık bir prosedür önerilmesi ve kapsüllenmiş PAMAM-OH MNP, demir tuzları kullanılarak sentezini takiben, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve FAAS kullanılarak karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi hedeflendi. Kapsüllenmiş PAMAM-G4-OH manyetik partiküllerinin metal iyonların ekstraksiyonunda kullanımına yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesi ve sonuçların ortaya konulması amaçlandı. Zenginleştirme için numune çözeltisinin pH'sı, adsorpsiyon süresi, eluent tipi ve hacmi, adsorban miktarı gibi parametrelerin optimizasyonu ve optimum koşullar altında yöntemin analitik performansının değerlendirilmesi ile nihai sonuçların literatüre kazandırılması hedeflendi.

1.3 Hipotez

PAMAM G2 sıvı-balçık formda renksiz bir molekül yapısına sahipken katı fazda kullanılmasının etkileri ortaya konmak istendi. PAMAM G2'nin metal bağlama özellikleri literatürde [9, 14, 54] sıklıkla tekrarlandığından bu yapı tercih edildi. Dahası literatür çalışmalarında PAMAM G2 molekülünün silika formda kullanımına dair çalışmalar varsa da jel formda kullanımına dair çalışmalar oldukça sınırlıdır [15, 55]. PAMAM G2 molekülünün bir jel ağ örgüsüne dahil edilmek istenmesi ve katı formda elde edilmesi arzulanan ilk adımdı.

Jel üretimine dair denemeler gerçekleştirilmiş olup optimum jel ağ örgüsü elde edilerek, jel ağ örgüsünde akrilamit monomerin katkısının da metalik kontaminasyona bağlayıcılığının geliştirilmesi hedeflendi. Jel ağ örgüsünün tanınması ve karakterizasyonun çok yönlü bir biçimde ortaya konulması ve literature kazandırılması istendi.

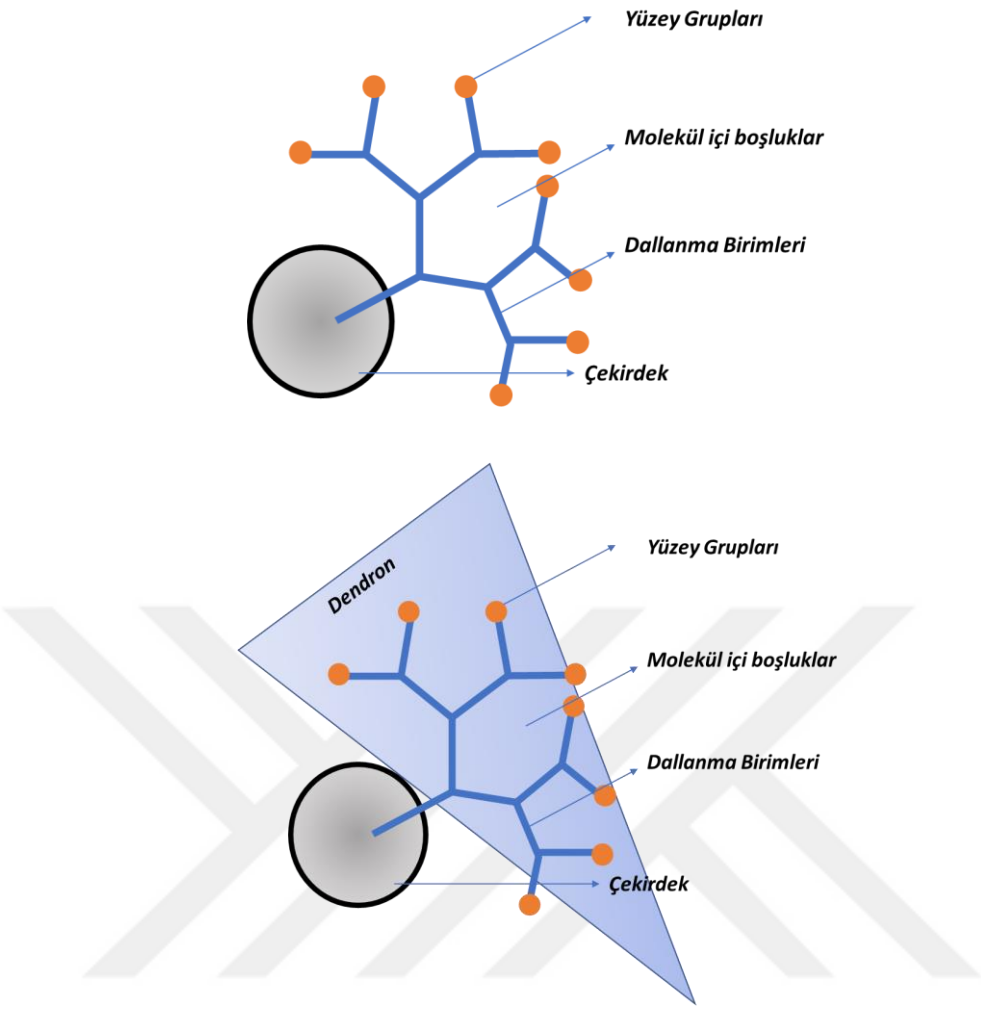
Jellerin fonksiyonel bakımından çeşitliliğinin sağlanması ile, "bir adsorbanda fonksiyonel grupların değiştirilmesi ile adsorban özellikleri değişir mi?" sorusuna yanıt arandı. PAMAM G2 molekülleri fonksiyonel gruplar bağlanarak türevlendirilmiş ve devamında jel üretimi adımına geçildi. Üretilen jeller sulu ortamda stabildir. Sonuç olarak fonksiyonel jellerin metalleri baglama özellikleri, analitik performansları, adsorpsiyon izotermlerinin ortaya konması istendi.

Bu kapsamda gerçekleştirilen ikincil çalışmalarda ise PAMAM-OH molekülünün nanopartikül hale getirildikten sonra metal iyonları için bir ön-deriştirme adsorbanı olup olmayacağı irdelendi ve sonuçlar paylaşıldı. PAMAM-OH'ın nanopartikül haline getirilmesi için özgün bir sentez metodu optimize edilerek literature sunuldu. Kapsüllenme metodunun benimsendiği nanopartikül sentez ürünleri ve reaktiflerinin ayrıntılı karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu sentezleme yolu dağıtıcı (dispersive)-SPE katı fazını elde edebilmek için araştırıldı. Dağılan bir katı-nanopartikül formu elde edildi ve metal iyonlar için ön-deriştirmede kullanılması istendi. Ön-deriştirme metodunun analitik performansı belirlenmeden önce optimizasyonlar gerçekleştirildi. Son olarak yöntem performansı gerçek örnek ortamlarında, girişim yapacak türlere karşı araştırıldı.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Dendrimerler

Küresel nano-makromoleküller olarak dendrimerler, ağaç benzeri kollar veya dallar dahil olmak üzere iyi belirlenmiş, tek tip ve entegre yapıya sahip radyal olarak simetrik moleküllerdir [56-59]. Moleküler düzenlemesinin bu tür yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilediği bildirilmiştir. Benzersiz davranışları nedeniyle, geniş biyomedikal ve endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar. Dendrimerler, tek tip boyut, mümkün olan maksimum dal oluşumu, suda çözünürlük ve iç boşlukların varlığını içeren istisnai özelliklerinden dolayı çok çeşitli bağlamlarda kullanım için arzu edilir [60, 61]. Ek olarak, birkaç dendrimer, virüslerin ve bakterilerin büyümesini engelleme yeteneği gibi özelliklere sahiptir. Dendrimerlerle ilgili araştırmalar 1970'lerde başlamış olsa da 1970'lerin sonunda başarılı bir yöntem bildirilmemiştir. 1978'de Buhleier vd [60] bir grup sentetik kademeli molekülü tanıttı. 1984–1985'te Tomalia vd [16] ilk gerçek dendrimerleri rapor ettiler ve 1990'da Hawker vd [62] küresel moleküllerin hazırlanmasına ilişkin bir rapor yayınladı. Bu küresel makromoleküller, lineer polimerlerin aksine karışmaz ve düşük çözelti viskozitesi gibi farklı viskozite davranışları sergiler. Bu, lineer polimerlerden farklı olma özelliklerinden biridir [63, 64]. Fonksiyonel gruplar korunabilir veya yenilikçi biçimde tasarlanabilir [65, 66]. Bu türünün tek örneği makromoleküller bazı temel bileşenlerden oluşur. Bunlardan ilki en az iki özdeş kimyasal işlevi yerine getiren merkezi bir çekirdek, ikincisi; çekirdekten çıkan ve terminal gruplar adı verilen birkaç katmana ayrılan dallar ve son olarak önemli bir rol oynayan nesiller (Şekil 2.1) [67, 68].



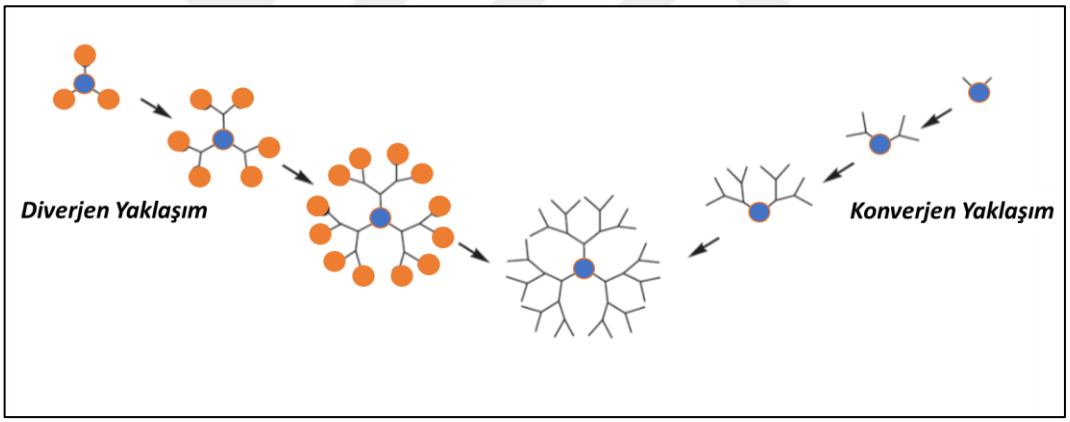
Şekil 2.1 Dendrimer'in fonksiyonel kısımlarının şematik olarak gösterimi (**[9]**'dan esinlenerek ve tekrar çizilerek alınmıştır.)

2.1.1 Dendrimerlerin Sentez Metodları

Dendrimer sentezi için ilk yaklaşım ıraksak (divergent) denilen metoddur. Bu yaklaşımda, dendrimer, monomerlerin adım adım yinelemeli eklenmesi yoluyla çok işlevli bir çekirdekten başlatılarak büyütülür [69, 70]. Bu yöntemin, hızlı bir polimerizasyon hızı, yüzey gruplarının modifikasyonu ve dönüşümü ve yüksek moleküler ağırlıklı dendrimerlerin üretimi dahil olmak üzere bir dizi faydası vardır [71, 72]. Ancak bu yöntemin en önemli sınırlaması, sentez işlemi sırasında istenmeyen yan reaksiyonlara neden olabilmesidir. Bu özellikle poli(amidoamin) dendrimerler için geçerlidir. Ek olarak, son grupların yapısal kusurların yanı sıra eksik reaksiyonlar ile sonuçlanması olasılığı da vardır [73]. Bu teknik aynı zamanda düşük moleküler ağırlıklı bazı moleküllerin üretilmesine de neden olur ki bu da dezavantajlarından biridir. Ayrıca grubun dış katmanlarında çeşitlilik eksikliği

gözlemlemek mümkündür. Reaksiyon için yeterince yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda istenmeyen tersinir Michael reaksiyonları üretme potansiyeline sahiptir [74].

Iraksak yaklaşımın dezavantajlarının üstesinden gelmek için yakınsak (convergent) yaklaşım geliştirilmiştir [74]. Bu yaklaşımda, son derece saf dendronlar ilk olarak üretilir ve daha sonra çok işlevli bir çekirdek merkez olacak şekilde dendronlar buluşturulur. Bu stratejinin en dikkat çekici özellikleri arasında basit bir ürün saflaştırma işlemi yer alır [75]. Yakınsak yaklaşım, çok sayıda adımdan muzdariptir, daha yüksek nesillere sahip dendrimerlerin sentezinde güçlük çekilir ve merkezi dendronların azalan reaktivitesine bağlı olarak azalan avantaj sağlar [15]. Yakınsak yaklaşımda, dendronlar ile moleküler çekirdek arasındaki reaksiyonda çekirdekten uzaklaştıkça inhibisyonun meydana gelmesi nedeniyle daha yüksek nesillerin oluşumu çok zordur [4]. Şekil 2.2, ıraksak (diverjen) ve yakınsak (konverjen) yaklaşımlar için sentetik yolu şematik olarak gösterir.



Şekil 2.2 Iraksak (diverjen) ve yakınsak (konverjen) yaklaşımlar için sentetik yolu şematik gösterimi (**[76]**'ten tekrar çizilerek alınmıştır.)

Click kimyası, dendrimerleri hızlı ve güvenilir bir şekilde sentezleme sürecinde kullanılan bir diğer yöntemdir. Reaksiyonun, kayda değer özelliklerinden biri olan yüksek kimyasal performans dikkate değerdir. Ayrıca, basit reaksiyon koşulları, kolayca bulunabilen reaktifler ve yöntemde kullanılan daha az zararlı çözücüler bu yöntemin diğer avantajlarındandır [77].

2.1.2 Dendrimer Türleri

Dendrimerler şekillerine, çevresel gruplarına ve iç boşluklarına göre PAMAM dendrimer [78], PPI dendrimer [79], sıvı kristal (LC) dendrimerler [80], kiral dendrimerler [81], peptid dendrimerler [82] çekirdek-kabuk (tekto) dendrimerler [83], glikodendrimerler [84], vb dahil olmak üzere birkaç türe ayrılabilir. Burada, en önemlileri olarak üç tip dendrimer geniş çapta gözden geçirilmiştir.

2.1.2.1 PAMAM Dendrimerler

Kimyasal sentez yoluyla ilk dendrimer yapı sentezi ve tasarımı Vogtle ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [60]. Daha sonra Tomalia ve arkadaşları 1980'lerin başında PAMAM dendrimer sentezini başardılar [16]. PAMAM dendrimerlerinden, hem yüzeylerinde aminler hem de içlerinde amid grupları içermeleri nedeniyle çok çeşitli biyolojik bağlamlarda faydalanılmaktadır [85]. PAMAM dendrimerlerin sentez maliyetleri oldukça düşük olmakla birlikte biyolojik olarak uyumludurlar. Ayrıca, çok yönlü sentezlenebilirler. Bu sebeplerden ötürü tıp ve nanoteknoloji alanında kullanım alanı bulmuşlardır [85-87]. Dendrimerler genellikle ıraksak yaklaşımla sentezlenir [60]. PAMAM dendrimerlerine yol açan çekirdek moleküller değişebilir, ancak en temel başlatıcılar amonyak [88] ve etilendiamindir [89]. PAMAM dendrimerleri büyütmek için aşağıdaki yinelemeli reaksiyonları kullanır:

(1) amino-sonlu bileşiğin metil (met) akrilat üzerine Michael eklenmesi;

(2) Yeni bir aminotermin bileşik elde etmek için amin içeren bileşikler ile aşama (1) ürünü arasındaki amidasyon reaksiyonu.

Yakınsak sentezlenmiş segmentin odak noktalarının simetrik olmayan dendrimerler [90] ve çeşitli çekirdek işlevselleştirmeleri olan dendrimerler oluşturmak için kullanıldığına dikkat edilmelidir. Reaktif yüzeylerinin kolaylıkla fonksiyonel hale getirilmesi, tekdüzelikleri ve boyutları, uygulamalarının işlevsel anahtarlarıdır [91].

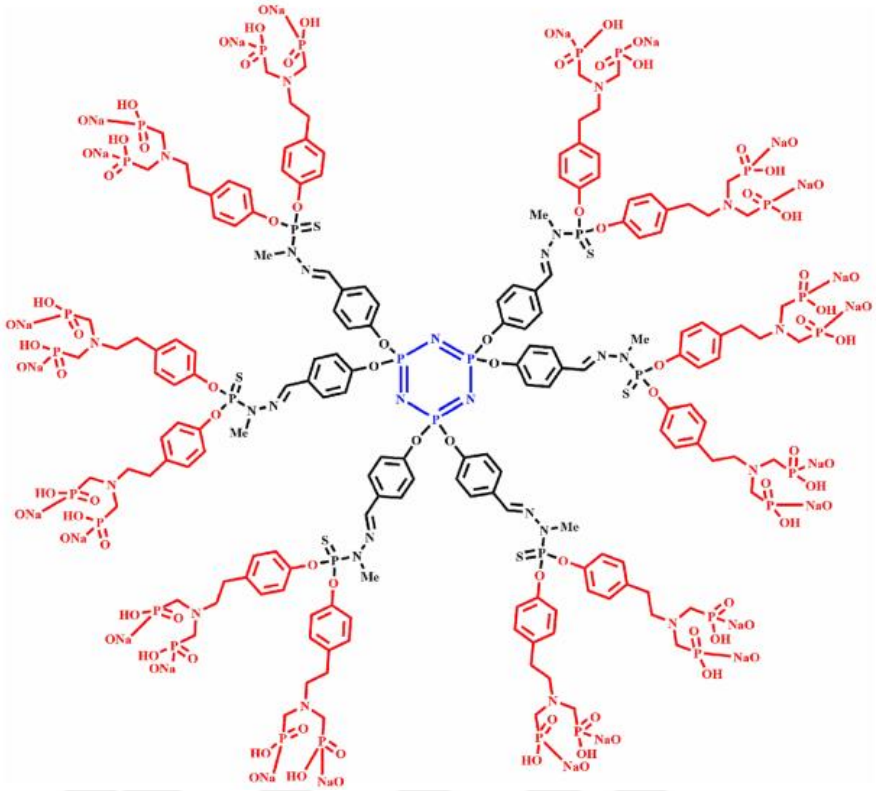
2.1.2.2 Poly(propylene imine) (PPI) dendrimerler

İlk poli (propilen imin) dendrimer, akrilonitrile Michael'ın eklenmesi ve ardından nitril gruplarının birincil aminlere indirgenmesinden oluşan tekrarlayan bir reaksiyona göre Vögtle ve arkadaşları tarafından sentezlendi [60]. Şimdiye kadar sentezlenen en büyük PPI dendrimer nesli beşinci nesildir ve etilendiamin (EDA)

[92] ve 1,4-diaminobütan (DAB) [93] gibi diğer çekirdekler, değişen nesillere sahip dendrimerlerin sentezinde kullanılmaktadır. Nitril gruplarının aminlere indirgenmesi için farklı yöntemler kullanılır. İlk yöntem, heterojen bir hidrojenasyonu ile Raney nikeli ve kobalt gibi katalizörler ile , 40 bar basınç ve 70 °C sıcaklık [94] gerçekleştirilebilecek bir sentez işlemidir. Bir diğer metod ise hidrazinyum monoformat ve Raney nikel katalizörünün kullanılması [95] iken son olarak, lityum alüminyum hidrit katalizörü [96] kullanılabilir.

2.1.2.3 Fosfor Bazlı Dendrimerler

Son yıllarda, katalizör, malzeme bilimi ve tıp gibi fosfor bazlı dendrimerlerin benzeri görülmemiş nitelikleri nedeniyle, bu tip dendrimerlere karşı önemli bir şekilde artış gözlendi [97, 98]. Fosfat bazlı dendrimerler bazı araştırma gruplarınca tanımlanmıştır [99, 100]. İlk yöntem Regan vd [101] tarafından sunulmuştur. Merkezi bir çekirdek ve dörtlü fosfonyum iyon bölgelerine sahip birçok dal noktasından oluşan yeni bir dendrimer ailesi sentezlenmiştir. 1994'te DuBois ve ark. [102] elektrokimyasal CO_2 azaltımı için her dallanma noktasında bir fosfin içeren ilk küçük dendrimerleri sentezledi. 1999'da Kakkar ve arkadaşları dallanma sürecinin herhangi bir noktasında fosfin grubu içeren daha büyük dendrimerler elde ettiler [103]. 1994 yılında, Majoral ve arkadaşları ilk nötr fosforlu dendrimerleri sundular [104]. Sentez yönteminde hidroksibenzaldehitin bir çekirdek olarak P-Cl veya aldehit grubu içeren bir yapı ile reaksiyonu kullanılmıştır [105, 106]. Her adımda aldehit uç gruplarının veya $P(S)Cl_2$'nin katılımı ile reaksiyonlar büyütülmüştür fakat reaksiyon prosedürlerinde zaman kaybı yaşanır [107-114]. Majoral ve arkadaşları, klasik yöntemi kullanarak sentez sürecini tek bir aşamaya dönüştürmeyi başardılar [114, 115]. Çekirdek olarak (S) $P(OC_6H_4CHO)_3$ kullanarak dört adımda dördüncü nesle kadar fosforlu dendrimer yapısını sentezlediler (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Fosfor uç gruplarına sahip dendrimer [116]

2.1.3 Dendrimerik Nanoparçacıklar

Nano yapılı malzemeler 1-100 nm'lik bir dış boyuta sahiptir ve sıfır , tek, iki ve üç boyutlu nanoyapılar mevcuttur [117]. Küresel, boru şeklinde ve düzensiz şekillerde tek, kaynaşmış, kümelenmiş veya aglomere edilmiş formlarda bulunabilirler. Yaygın nanomalzeme türleri arasında nanotüpler, dendrimerler, kuantum noktaları ve fullerenler bulunur. Nanomalzemeler, hem kimyasal hem de fiziksel olmak üzere çeşitli olağanüstü niteliklerle ayırt edilir. Küçük boyutlarından kaynaklı olarak, azalan parçacık boyutu ile nanomalzemeler üzerindeki yüzey diğer malzemlere kıyasla oldukça fazladır. Daha fazla adsorpsiyona uygun-aktif yüzey alanının varlığı geniş bağlanma bölgeleri oluşturarak, kirleticileri adsorbe etmelerini sağlar.

İyi dağılmış ve kararlı nanoparçacıkların sentezi için dendrimer, güvenilir şablonlardan birini temsil eder. Metal nanoparçacıkların dendrimer içinde şablonlanması, kapsülleme ve stabilizasyon olmak üzere iki şekilde olabilir [118, 119]. Kapsülleme, dendrimer sentezinde metal nanoparçacıklar için en yürütülen sentetik yol olarak öne çıkar. Dendrimer içindeki kapsüllenmiş metal nanoparçacıklar küresel bir formda ve nanoparçacıkların boyutu 1-5 nm aralığında

tahmin edilir [120]. Dendritik boşluklarda sıkışan metal nanoparçacıkların ömrü 2 aydan fazladır. Dendrimerik şablon olarak kullanarak, 1.5-4 nm boyutunda ve 2 aydan fazla ömre sahip gümüş, altın, paladyum ve paladyum-altın alaşımı gibi çeşitli metal nanoparçacıkları sentezi gerçekleştirilmiştir [121-123]. Dendrimer kapsüllü inorganik parçacıkların sentezindeki ilk başarılı girişimler Balogh ve Tomalia [124] ve Zhao ve Crooks [125] tarafından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Metal nanoparçacıkların dendritik boşluk içinde kapsüllenmesinde, kovalent bağ oluşumu, elektrostatik etkileşimler, kompleksleşme reaksiyonları, sterik sınırlama, zayıf kuvvetler (Van der Waals ve hidrojen bağı) ve bunların bir kombinasyonu gibi çeşitli etkileşim türleri söz konusudur [126]. Dendrimer üçüncül amin grupları, metal iyonlarının bağlandığı bağlanma bölgelerinden oluşur. Frost ve Margerum, inorganik iyonlar ve polimer arasındaki etkileşimi incelemek için bir bağlayıcı izoterm modeli geliştirdi [127]. Bu modelin daha fazla sorgulanması, dendrimer içinde bağlı metal iyonlarının sayısını nicel olarak belirleyebilen bir bağlayıcı izoterm denkleminin geliştirilmesine yol açtı [128]. Stevenson ve ark. dendrimer yükleme kapasitesini ve metal iyon bağlama bölgesi etkileşiminden kinetik ve denge sabitlerini belirlemek için bağlayıcı izoterm denklemini uyguladı [128] Dendrimer yükleme kapasitesi, dendrimer ile etkileşime giren metalin tipiyle ilgilidir. Au ve Pd iyonlarının, Au veya Pd iyonları ile dendrimer bağlanma bölgesi arasında bire bir etkileşimi gösteren dendrimer ile bir koordinasyon bağlantısı kurduğu rapor edilmiştir [129]. Cu(II) iyonunun dört dendrimer bağlanma bölgesine bağlandığı bir dendrimer bağlanma bölgesi ile kompleks olduğu rapor edilmiştir [126]. Metal iyonlarının ve dendrimer bağlanma bölgelerinin bağlı olduğu etkileşim türü, ilgili metal iyonunun doğası ile ilgilidir. Metal nanoparçacıkları kapsüllemesi için genellikle hidroksil veya birincil amin sonlu PAMAM dendrimerlere uygulanmıştır. Dendrimer çözünürlüğü ve partikül difüzyonu, dendritik terminal grupları tarafından düzenlenir [130, 131]. Çok sayıda periferik grup dendrimer çözünürlüğünü iyileştirirken diğer tarafta partiküllerin difüzyonu önemli ölçüde kısıtlanmıştır [132]. Dendrimer terminal grupları aracılığıyla partikül difüzyonu, kapsüllenmiş nanokatalizör üzerindeki arayüzey etkileşimi için çok önemlidir. Nitrofenol katalitik indirgeme yapmak ve Ru nanokatalizörünü şablonlamak için farklı dendrimer nesilleri kullanılmıştır [132]. Ru nanokatalizör yüzeyindeki aktivasyon enerjisinin dendrimer üretimi ile arttığı bulunmuştur.

Analitik kimyada ise, adsorpsiyon kapasitesi, diğer adsorban malzemelerden daha büyük bir yüzey alanına sahip nanopartiküllerle kullanılarak artırılabilir. Bu özellikleri nedeniyle dendrimerik nanopartiküllerin çok çeşitli uygulamaları vardır.

2.1.4 Dendrimerlerin Uygulama Alanları

Dendrimerler, dal yapılarını hareket ettirme kabiliyetleri nedeniyle misafir molekülleri boşluk içinde hapsedebilme yeteneğine de sahiptirler. İlaç dağıtımı alanında kullanılabilmesi için alternatif nanoyapılar yeterli yüzey alanına sahiptir ancak dendrimerlerin kontrolü ve esnekliğinden yoksundur [133, 134]. Nanoyapılar gibi malzemeler, bu makromoleküller kullanılarak çeşitli şekillerde modifiye edilebilir. Amaca hizmet edebileceği düşünülen fonksiyonel gruplar, yüzey uç grupları veya iç kısımlara bağlanabilir. Bu sebeplerden, dendrimerler ön konsantrasyon sorbentleri, katalizörler [135], ilaçlar [136], ilaç dağıtımı [137] alanlarında aktivitesi yüksek malzemelerin özellikleriyle (nanopartiküller) birleştirilerek [138] kullanılabilirler. Tez çalışmaları kapsamında da değerlendirildiği üzere, dendrimerik nanoyapıların SPE adsorbanlarına iyi bir alternatiftir olma ve eser elementlerin ve türlerinin ön-konsantrasyonunda uygulama potansiyelleri vardır. Analitler cihaz analizi öncesi konsantre edilebilir ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) kullanılarak sulu, çevresel, farmasötik ve biyolojik materyallerden ekstrakte edilebilir. SPE'nin birincil özellikleri, geri kazanımın ve zenginleştirme faktörlerinin tatmin edici olması, maliyetleri düşürebilmesi, hızlı faz ayrımı sağlaması ve başka analitik yöntemler ile birleştirmesidir. SPE'de analitik değerleri yönetmek söz konusu olduğunda, en kritik faktörlerden biri uygun bir seçicilik, afinite ve kapasiteyi olumlu yönde etkileyen bir sorbent malzeme seçmektir. Geleneksel SPE'de ilgili prosedürler sorbentin bir kolonu veya disk içinde paketlemesi ile başlar. Numuneyi SPE paket adsorbandan geçirerek tutulmasını sağlamak ve tutulmuş analitin uygun bir solvent ile sorbentten ayrıştırılması (desorbe edilmesi) ile devam eder. Ön-deriştirme performansı, sorbentin yüzey alanına olduğu kadar partikül boyutuna da bağlıdır [139]. Aksi durumda, daha az miktarda aktif yüzey alanı ile ekstraksiyon etkinliğini potansiyel olarak azaltabilir. Sorbentlerden analitlerin maksimum geri kazanımının sağlanabilmesi için uygun çözücünün veya çözücülerin bir kombinasyonunun kullanılması ve bunların akış hızlarının belirlenmesi esastır. Aktif karbon, silika, aktifleştirilmiş alümina, C-18,

moleküler olarak damgalanmış polimerler ve reçinelerin tümü, SPE'de sorbentler olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Nanopartiküller, sahip oldukları olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı SPE'de umut vaat eden kullanımlar göstermiştir. Fakat, bu malzemeler çok seçici olmadıklarından, aranan seçicilik düzeyine ulaşmak için ekstraksiyon işleminden önce işlevselleştirilmeleri gerekir [140].

Analitik ölçümlerindeki en büyük problem, hedef analitlerin aşırı yüksek konsantrasyonlarda enterferans yapan maddeler ile gerçek numunelerde çok düşük konsantrasyonlarda bulunması gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, enstrümantal analizden önce iyi bir özgüllük ve yüksek zenginleştirme sağlayabilen verimli bir numune ön işlemi arzu edilir. SPE tekniklerinin kendi avantajları ve dezavantajlarının olması araştırma ve geliştirme için daha çok çalışmaya ihtiyaç olduğunu gösterir. Biyoteknoloji ve biyotıp alanları, nano ölçekte boyutlara sahip yeni bir malzeme biçimi olan manyetik nanoparçacıklardan (MNP) geniş ölçüde yararlanır. MNP'ler süperparamanyetizma olarak bilinen bir özelliğe sahiptir. Dolayısıyla, manyetik alana çekilebilirler, ancak alan kaldırıldıktan sonra bir araya toplanmazlar. Bu özellik ile, ilgili analitlere bağlanan MNP'ler, bir manyetik alan (mıknatıs kullanılarak) numune matrisinden hızlı ve etkili bir şekilde ekstrakte edilebilir ve alan numuneden çekildikten sonra topaklaşmaz. Sonuç olarak, işlemde, numune çözeltisine küçük bir miktar sorbent eklenir ve sallama veya sonikasyon veya her ikisi ile de karıştırılarak sorbent-analit etkileşiminin arttırılması hedeflenir. Sorbent santrifüjleme ya da manyetizma ile ekstrakte edildikten sonra, analitler, uygun bir solvent kullanılarak sorbentten uzaklaştırılır. Prosedürün basitliği ve düşük miktarda sorbent gerektirmesi nedeniyle, bu ekstraksiyon yöntemi numune hazırlamada yaygın olarak benimsenmiştir.

Dendrimer ile modifiye edilmiş halloysit nanotüpler, ultrason destekli dispersif mikro-katı faz ekstraksiyonu ve su numunelerinde kadmiyum ve kurşunun sıralı tayini için kullanılmıştır [141]. Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MNP-SPE), kolon dolgusuna ihtiyaç duymaması ve manyetik destekli faz ayrımlarının bir sonucu olarak çalıştırılması çok daha kolay olması nedeniyle geleneksel SPE'e göre çeşitli faydalar sunar. Örnek olarak, üçüncü nesil dendrimerlerin manyetik grafen oksit nano tabakalarına (DMGO) bağlanarak sentezlenmiş ve sentezlenen grafen oksit

malzemeler (manyetik-GO ve GO) plazma numunelerinden seçimli olarak seratonin ekstraksiyonunda kullanılmıştır [142]. Manyetik malzeminin manyetik özellikte olmayana göre 0,5 kat daha verimli olduğu bildirilmiştir [142]. MGO, hedef analitleri tamamen toplayamadığından daha etkili ekstraksiyon için yüzey modifikasyonu yapılmalıydı. DMGO'nun ekstraksiyon verimi, 20 döngü adsorpsiyon ve desorpsiyondan sonra %15 oranında azalmıştır ve bu, dendrimer yapısındaki değişikliklere ve adsorban partiküllerinin manyetik özelliklerinin azalmasına bağlanmıştır [142].

Atık suyu arıtmak için diyaliz [143], ters ozmoz [144], iyon değişimi [145], elektrostatik etkileşimler [146, 147], vb hızlı adsorpsiyon yöntemleri endüstride kullanılmaktadır [148-150]. Dalları arasında çok sayıda boşluk olması nedeniyle, dendrimerler atık su arıtımı için yüksek adsorbans özelliklerine sahiptir [151] ve ayrıca amin uç grupları nedeniyle metal iyonlarını biriktirmek için iyi bir seçenektir [148]. Dendrimerler kullanılarak sudan ve topraktan ağır metallerin uzaklaştırılmasına ilişkin ilk rapor Diallo ve ark. [152] ve Peng vd. [153] tarafından sunulmuştur. 2013 yılında Barakat ve ark. [154], PAMAM ile modifiye edilmiş TiO_2 üretimi ve bu yapıların iyon giderimini nasıl etkilediği alıkonma süresi, pH ve metal iyon konsantrasyonu gibi faktörler ile birlikte araştırılmıştır. Yuan vd. [155], PAMAM ile değiştirilmiş grafen oksidin ağır iyon adsorpsiyon kapasitesini değerlendirdiler. Elde ettikleri sonuçlar, dendrimerlerin Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cr^{3+} dahil olmak üzere ağır iyonları adsorbe etme konusunda büyük bir kabiliyete sahip olduğunu gösterdi. 2014 yılında Hayati ve ark. [156], PPI dendrimer kullanarak renkli tekstil atık suyundan boyar madde adsorpsiyonu çalışması için termodinamik özellikleri inceledi. Sonuçlar, dendrimerin çevre dostu bir malzeme olduğunu ve boyayı çeşitli sıcaklıklarda renkli tekstil kanalizasyonundan toplamak için uygun olduğunu gösterdi. 2017'de Peer ve ark. [157], PAMAM modifiyeli GO kullanılarak sulu çözeltiden Cd (II), Pb (II) ve Cu (II) ekstraksiyonu incelediler. Ayrıca pH, adsorban dozu, temas süresi, ilgili metal iyonları konsantrasyonu, sulu çözeltinin sıcaklığı ve termodinamik özelliklerin (entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi) etkilerini de incelediler.

Dendrimerler kataliz çalışmalarında da yerlerini almışlardır [158]. Reymond vd [159] ester hidroliz işlemi için ilk katalitik peptit dendrimerleri sunmuşlardır.

Ayrıca, katalizörlerin ayrılmasını ve geri kazanılmasında dendrimerlerden faydalanılabilir [160, 161]. Peptit dendrimerlerin, protein gibi davranma, antiviral ve antikanser ilaçlarda ve aşılarda ve genler için dağıtım sistemleri olarak kullanılabilir oldukları bildirilmiştir [162, 163].

Douat-Casassus ve ark. [164] dallanma birimi için bir yapı taşı olarak Fmoc-korumalı 3,5-diami-nobenzoik aside dayanan ve dendrimer dalları üzerinde değişken pozisyonlarda katalitik üçlü amino asitler serin, histidin ve aspartatı taşıyan farklı peptit dendrimerleri sentezlemiş ve katalitik olarak aktif bölgelerin yapısını, boyutunu ve konumunu ayarlamak nispeten kolay olduğundan, dendrimerlerin en umut verici uygulamalarından biri olabileceğini bildirmişlerdir [165].

Dendrimerik MNP'ler, bir dizi farklı nedenden dolayı katalitik aktivite gösterebilirler [118]. Dendrimerlerin baştan sona oldukça tutarlı bir yapıya ve bileşime sahip olmaları ve nanopartiküllerin, dendrimerin iç boşluğunda stabilize edilebilir olması katalitik reaksiyonlar için uygun şartları oluştururken topaklanma da önlenmiş olur.

Diğer yandan, dendrimerlerin içindeki nanopartiküller, katalitik reaksiyonlara katılmak için aktif olmayan kısımlarının önemli bir kısmı olacak şekilde sterik etkilerle korunur. Ayrıca, küçük moleküllerin kapsüllenmiş (katalitik) nanoparçacıklara erişimini kontrol etmek için dendrimerin dalları seçici kapılar olarak kullanılabilir. Son olarak, hibrit nanokompozit çözünürlüğü, dendrimer çevresi ile kontrol edilebilir.

Katalitik performans, sürdürülebilirlik, aktivite, seçicilik ve geri dönüştürülebilirlik ile ölçülebilir. Bu özellikler, çevresel, çekirdek ve odak noktası işlevselleştirilmiş dendrimerleri ayırt etmeyi içeren dendritik mimariye bağlıdır [166]. 2000 yılında Chechik ve Crooks [167], Pd-kapsüllü dendrimer nanoparçacıklarını oldukça seçici ve aktif fuorlu bifazik kataliz olarak rapor ettiler. Bu katalizörlerin kolayca geri dönüştürülebileceğini ve çoklu reaksiyonlar için kullanılabileceğini gösterdiler. 2001 yılında, Crooks ve ark. [168] metal nanoparçacıklarla kapsüllenmiş dendrimerleri sentezledi ve katalitik uygulamalarını değerlendirdi. 2006 yılında Hoover ve ark. [169], partikül bileşiminin heterojen katalizörler üzerindeki etkisinin araştırıldığı Pt-Cu katalizörlerinin öncüleri olarak dendrimer

nanoparçacıklarını (DEN'ler) kullandı. Karahanov ve ark. [170], poli(etilen glikol) diglisidil eter ile çapraz bağlı PPI dendrimerlerine dayanan ısıya duyarlı rutenyum katalizörleri bildirdi. Sonuçlar, sentezlenen katalizörlerin metal yükleme, ortalama parçacık boyutu, yüzey yapısı vb. gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yeterli olduğunu gösterdi.

Dendrimerler, önceden belirlenmiş moleküler ağırlığın yanı sıra iyi tanımlanmış 3D yapısı, yüzey fonksiyonel grupları ve düşük boyutu nedeniyle birçok ilaçta ve farmasötikte kullanılmaktadır [171]. Dendrimerler, hidrofobik veya hidrofilik farmasötiklerle birleştirilebilir ve dahası amaca uygun olarak hazırlanmasına izin verecek şekilde iç boşlukları ayarlanabilir [171, 172]. Reaktivite ve çözünürlüğü de artırabilen modifiye yüzey uç grupları yardımıyla antikorları ve biyoaktifleri bağlamak da mümkündür [173, 174].

Farmasötikler ve dendrimerler arasındaki etkileşim süreçlerini sınıflandırmak için kullanılan üç ana kategori kapsülleme, elektrostatik etkileşimler ve kovalent konjugasyonlardır [175-179]. Bu, diğer polimerik yapılar için de kullanılan modelin aynısıdır.

Dendrimerler, çeşitli ilaç dağıtım sistemlerinde kullanıma uygundur. Dendrimerin merkezi çekirdek ve iç boşlukları ilacın yerleşmesini sağlar. Bu makromoleküllerin çözünürlüğü ve kimyasal davranışı, hedef fonksiyonel grupların yüzeylerine bağlanmasıyla kontrol edilebilir [173]. 1982'de Maciejewski, dendrimerlerin moleküler kaplar olarak kullanılmasını önerdi [180]. 2005 yılında Patri ve meslektaşları, beşinci nesil PAMAM dendrimer konjugatlarını folik asit ile sentezlediler ve ardından dendrimer konjugatlarının çözünürlüğünü incelediler ve kovalent olarak bağlı metotreksatın (MTX) etkinliğini beşinci nesil PAMAM dendrimer ile karşılaştırdılar [181]. 2012'de Wang ve meslektaşları, değişen derecelerde asetilasyon ve sodyum metotreksat ve doksorubisin dahil olmak üzere kapsüllenmiş ilaçlar ile PPI dendrimerini kullandılar [182]. 2014 yılında Kesharwani ve ark. [183] melfalan ilacı ile üçüncü, dördüncü ve beşinci nesil PPI dendrimerlerini yüklediler. Dendrimer oluşumundaki jenerasyon artışı iç boşluğuklarda ve dolayısıyla ilaç yüklemesinde bir artış ile orantılı olduğunu bulmuşlardır [183]. 2014 yılında Pourjavadi ve ark. DOX salınımını kontrol etmek için pH'a duyarlı manyetik nanopartikülleri araştırdı. Manyetik demir oksit

nanoparçacıklarının yüzeyinde üçüncü nesil bir PAMAM dendrimeri sentezlediler [184]. 2019 yılında Necef ve ark. beşinci nesil PPI dendrimer kullanarak altın/dendrimer hibrit nanoparçacıkları sentezlemiş ve DOX salım davranışını araştırmış ve dendrimer aşılama yoğunluğunun artmasıyla ilaç kümülatif salımının arttığını bulmuştur [79].

Fotodinamik terapi alanında dendrimerler incelenmiştir. Kojima ve ark. [185], PEG'e bağlı PPI ve PAMAM dendrimerleri arasındaki floresans ışığa duyarlılaştırıcıların etkileşimlerini araştırdı. Taratula ve ark. [186], PEG ile modifiye edilmiş ve LHRH parçasını hedefleyen ftalosiyanin-dendritik kompleksin, NIR flüoresan görüntü kılavuzluğunda ilaç dağıtımı ve fotodinamik terapi için önemli bir potansiyele sahip olduğunu bildirdi. Dendrimerler, MRI teşhis veya teranostik ajanlar olarak kullanım için önemli miktarda umut vaat eden bir kimyasallar ailesidir [187]. Wiener vd özellikle MRI kontrast maddesi olarak kullanılmak üzere tasarlanmış ilk yeni dendrimer bazlı metal şelat sınıfını sundu [188]. 2001 yılında [189], MRI kontrast maddesi olarak folik asit konjuge dördüncü nesil dendrimerleri kullandı.

Birçok klinik çalışma, X-ışınlarını organlar ve dokular için bir görüntüleme aracı olarak kullanır [190]. Guo vd tarafından yayınlanan bir araştırmaya göre, 5. nesil PAMAM dendrimeri ile bir seri altın nanoparçacıkların, X-ışını görüntüleme için iyot kontrast maddelerinden daha iyi sonuç verdiği gözlendi [191]. Liu ve ark. [192], X-ışını bilgisayarlı tomografi (CT) görüntüleme uygulamaları için beşinci nesil PAMAM ile stabilize edilmiş gümüş nanoparçacıkların sentezini önerdi.

2.2 HSAB Teorisi

Adsorban üretimi konusunda dikkate alınması gereken önemli bir husus, matriks (genellikle su) içinde tutulması gereken katyonların tipidir. Elektronegatiflikleri, değerlikleri, büyüklükleri, yükleri ve polariteleri, seçilen adsorbana ait fonksiyonel grupla etkileşimleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Pearson [43, 193] tarafından geliştirilen sert ve yumuşak asit ve baz (HSAB) teorisi [41, 42, 194, 195] bu parametrelerin bazılarını hesaba katmış ve iyonik türlerin sertlik ve yumuşaklığının bir ölçeğini sağlamıştır. Bu teoriye göre, sert iyonik türlerin yüksek elektronegatif donör atomları taşıyan fonksiyonel kısımlarla bağlantılı olması daha olasıydı ve sonuçta ortaya çıkan sert-sert etkileşimler, iyonik etkileşimlerin

oluşumuna karşılık geldi. Yumuşak iyonik türlerin, hafif elektronegatif donör atomları taşıyan fonksiyonel kısımlarla etkileşime girme olasılığı daha yüksekti [194]. Etkileşimler, koordinasyon bağlarının oluşumu ile uyumludur. Örneğin, sert bir tür olarak Cr^{3+}, poliakrilik asit (sert türler) tarafından yüksek oranda ve polietilenimin (yumuşak türler) ile daha az etkileşim halindedir. Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Pb^{2+} (yumuşak akseptörler), poliakrilik asit ile daha az oranda kompleksleştirilmiştir. Katyonik türlerin sertliklerine veya yumuşaklıklarına göre yeniden bölünmesi Pearson ve ark. ve Tablo 2.1'de [193, 196] rapor edilmiştir. Sert ve yumuşak elementlerdeki bu sınıflandırma, 80'lerde Nieboer ve diğerleri tarafından tüm periyodik tabloya genişletilmiştir [197].

Tablo 2.1 HSAB teorisine göre bazı sert, orta sertlikte ve yumuşak türler

Sert İyonik Türler	**Orta Sertlikte İyonik Türler**	**Yumuşak İyonik Türler**
Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Cs^{2+} Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}, Sn^{4+}, Hf^{4+}, Pu^{4+}	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}	Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Ti^{+}, Hg^{+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{4+}, Te^{4+}

2.3 Jel Çapraz Bağ Örgüsü ve Por Büyüklüğü

Yeni polimerik jellerin çapraz bağ yoğunluklarına bağlı olarak gözenek hacimlerinin belirlenmesi, yeni yapının karakterizasyonu açısından önem arz eder. Bu kapsamda, şişme deneylerine bağlı olarak hesaplama yapılabilir.

Bir jelin şişme çalışmaları yapılmadan önce, reaksiyona girmemiş bileşenlerin uzaklaştırılması için jeller 24 saat deiyonize suda bekletilir ve su düzenli olarak değiştirilir. Şişmiş jeller, sabit kuru ağırlığa kadar bir fırında tutulur. Üç tekrara göre, her bir kuru jel türü aynı hacimli deiyonize su içine alınır ve başlangıç ağırlıkları ile yaş ağırlıkları düzenli aralıklarla kaydedilir. Su alımı aşağıdaki Denklemlere [198, 199] göre hesaplanır:

$$\%\ şişme\ yüzdesi\ =\ [W_a - W_b/W_a]x\ 100 \qquad (2.1)$$

W_b ve W_a sırasıyla denge şişmesinden önce ve sonra jel kütlesini gösterir. Hesaplama için, her tip için ortalama değerler kullanılır. Çapraz bağlı polimerik jel, uygun bir çözücüye (genellikle su) yerleştirildiğinde, tamamen çözünmek yerine çözücüyü emerek şişer [200]. Düşük maliyetli bir teknik olan şişme testi, jelin fiziksel özelliklerini tanımlamak için kullanılır.[201] Şişme testi ile jellerin çapraz bağ yoğunluklarını (q) hesaplamak mümkündür. Flory-Rhener denklemi (2.2), çapraz bağlar arasındaki tekrar birimlerinin sayısı olan M_c değerini hesaplamak için kullanılabilir [202].

$$M_c = -d_p V_s \left(v_{2,s}^{\frac{1}{3}} - v_{2,s}/2 \right) \left[\ln\left(1 - v_{2,s}\right) + v_{2,s} + \chi v_{2,s}^2 \right]^{-1} \tag{2.2}$$

2.3 numaralı denklem $v_{2,s}$ (hacimsel oran) hesaplamak için kullanılır:

$$v_{2,s} = \left[1 + d_p \div d_s (W_a \div W_b - 1) \right]^{-1} \tag{2.3}$$

burada d_p, polimerin yoğunluğudur ve d_s, çözücü yoğunluğudur. V_s, çözücünün molar hacmini temsil eder ve χ, Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresini temsil eder. Poliakrilamid / su etkileşim sistemi için polimer-solvent etkileşim parametre değeri 0,48'dir. [22, 24]

2.2 ve 2.3 numaralı denklemler kullanılarak çapraz bağ yoğunluğu aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Denklem 2.4);

$$q = M_r / M_c \tag{2.4}$$

burada M_r, tekrar eden birimin molar kütlesidir ve şu şekilde bulunabilir (Denklem 2.5):

$$M_r = \frac{(m_{AAm} M_{AAm} + m_{BAAm} M_{BAAm} + m_{PEGDA} M_{PEGDA} + m_{PAMAM} M_{PAMAM})}{(m_{AAm} + m_{BAAm} + m_{PEGDA} + m_{PAMAM})} \tag{2.5}$$

burada m, monomerlerin kütleleridir ve M, onların molar kütlesidir. Çapraz bağ yoğunluğu değerleri birbiriyle bağlantılı denklemler aracılığıyla hesaplanır.

2.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorbanların adsorbanlara aktarıldığı bir yüzey olgusudur. Adsorpsiyon teknolojisi, düşük maliyetli, verimli, basit ve çevre dostu olduğu için son yıllarda su ve atık su arıtımı için yaygın olarak uygulanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmaları temel olarak kimyasal bağların oluşumuna karşılık gelen kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvveti ve iyon değişimi ile ilgilidir. Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetlerinin oluşturduğu adsorpsiyon çeşitidir. Genellikle düşük sıcaklıklarda çalışan bir mekanizma örgüsü vardır. Van Der Waals etkileşiminin zayıf olduğundan fiziksel adsorpsiyon zayıf ve tersinirdir. Bu sebepten çözelti ortamında analit derişimiyle orantılı olarak desorpsiyon gerçekleşir. Rejenerasyonu kolay ve çok tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal bir etkileşim ile tersinmez olarak adsorplama gerçekleşir. Seçiciliği fiziksel adsorplamaya kıyasla daha yüksektir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine mekanizma genellikle yüksek sıcaklıklarda çalışır. Kimyasal reaksiyonaa bağlı arsorplama gerçekleştiğinden tek tabalı ve bir molekül kalınlığında adsorplama gerçekleşir. Buna bağlı olarak analitin hareket ettiği düşünülmez. İyonik adsorpsiyon adsorbent yüzeyindeki elektrostatik etkileşim ile gerçekleşir. Yüzeyde bulunanan iyonlar analit iyonları ile yer değiştirir. Yüzey genellikle daha küçük iyonları adsorplama eğilimindedir. Adsorpsiyon türleri arasında farklılıklar olsa da deneysel bir adsorplama mekanizmasında ayrıma gitmek çoğu zaman mümkün değildir [203].

Adsorpsiyon mekanizmalarının bilgisi, adsorbanları ve adsorpsiyon sistemlerini tasarlamak için büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon mekanizmaları, adsorpsiyon denge verilerinin modellenmesi, adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbanın karakterizasyonu, moleküler dinamik çalışması ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplaması ile araştırılmıştır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon verilerinin izoterm modelleri ile modellenmesi en uygunu ve yaygın olarak kullanılanıdır. Ek olarak, adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorbanların performansının değerlendirilmesinde önemli olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi sağlayabilir.

Adsorpsiyon fenomeninde de tıpkı denge reaksiyonlarında olduğu gibi denge durumu vardır. Denge durumuda matrikste adsorplanan tür derişimi sabittir. Sabit sıcaklık altında, denge durumunda ve birim adsorbent miktarı ile gerçekleştirilen

deneyde, matriksteki analit derişimine karşı adsorplanan analit miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermleri elde edilir. Birçok adsorpsiyon izotermi geliştirilmişse de Freundlich, Langmuir ve Temkin olarak izotermler başlıca 3 tanedir. Adsorplanan analit derişimi ile birim adsorban miktarı arasındaki ilişkiyi matematiksel ifadelerle denge durumunda açıklayan izoterm yaklaşımları sabit sıcaklık için tanımlanmışlardır [204].

2.5 Langmuir İzotermi

Irwing Langmuir tarafından 20. Yüzyılın başlarında geliştirilen Langmuir izoterm modeli yaygın olarak kullanılmaktadır. Langmuir modelinde adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiği ve sorbentin mikro gözeneklerinin çok tabakalı adsorpsiyon oluşumuna izin vermediğini savunur. Langmuir izoterm modeli bazı kabuller neticesinde oluşturulmuştur [205, 206]. Bunlardan ilki, adsoplanan gaz moleküllerinin ideal davrandığıdır. İkinci olarak adsorpşanmış haldeki gaz tanecikleri ile adsorplanmamış tanecikler arasında denge durumunda bir dinamik mevcuttur. Langmuir, adsorbanın tüm yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Yani tüm yüzeylerde adsorplamaya karşı olan ilgi aynıdır. Adsorplanan moleküller birbirleriyle etkileşim halinde değillerdir. Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşmektedir. Adsorban yüzeyindeki adsorbentler hareketsizdirler ve ikincil bir tabakada adsorpsiyon oluşmaz.

Bu kabullere dayanarak tersinir bir adsorpsiyon-desorpsiyon reaksiyonu ile sabit sıcaklıkta denge denkleminden Langmuir doğrusal denkleminin çıkarımı şu şekildedir:

K_a adsorpsiyon yönünde ve K_d ise desorpsiyon yönünde denge sabitini gösterir. $A_{(g)}$ gaz fazındaki adsorbat bileşenlerini ve $B_{(s)}$ adsorbanın sorpsiyona hazır aktif yüzeylerini gösterir. Kinetik teoriye göre denge anında ileri yönde reaksiyon hızı geri yönde reaksiyon hızına eşittir;

$$A_{(g)} + B_{(s)} \underset{K_d}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} AB \tag{2.6}$$

$$K_a \cdot [A] \cdot [B] = K_d \cdot [AB]$$

Adsorban yüzeyinde sorplanmış yapıların kapladığı yüzeyin adsorbanın tüm yüzeyine oranı Q ise, $1-Q$ adsorpsiyon oluşturmamış alanların tüm adsorban alanına oranını temsil eder. O halde;

$$K_a \cdot \rho \cdot (1-Q) = K_d \cdot Q \tag{2.7}$$

Adsorbatın kısmi basıncı ρ ile ifade edilir. Eşitlikte Q yalnız bırakılırsa

$$Q = \frac{K_a \cdot \rho}{K_d + K_a \cdot \rho} \tag{2.8}$$

ve pay ve payda K_d'ye bölünürse:

$$Q = \frac{K \cdot \rho}{1 + K \cdot \rho} \tag{2.9}$$

Langmuir sabiti K ile ifade edilir. Katı-sıvı ortamlar için Q değerine karşılık gelen ${}^{q_e}/_{Q_0}$değeri yerine konulurak q_e yalnız bırakılırsa:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \tag{2.10}$$

q_e adsorban yüzeyindeki adsorbatın derişimini ve Q_0 monomoleküler adsorpsiyon için gereken adsorban alanını temsil eder. Eşitliğin her iki tarafı q_e'ye bölünerek ${}^{C_e}/_{q_e}$ yalnız bırakılırsa:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \tag{2.11}$$

Denklemi elde edilir. Eşitliğin her iki tarafı C_e değerine bölünürse:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \tag{2.12}$$

Deneysel veriler kullanılarak, ${}^{C_e}/_{q_e}$- C_e veya ${}^{1}/_{q_e} - {}^{1}/_{C_e}$grafiğinden Langmuir izotermine uyum belirlenebilir [207].

2.6 Freundlich İzotermi

Adsorbata karşı adsorban yüzeyinde tek tabakalı homojen ilgiyi savunan Langmuir teorisinin aksine, Freundlich tarafından deneysel verilere dayanarak oluşturulan Freundlich teorisi heterojen yüzeyli ve değişken ilgi merkezlerine sahip adsorban kabulune dayanır [203]. Langmuir izotermi adsorbanın tüm merkezlerinin adsorbsiyon fenomenine karşı özdeş ilgi gösterdiklerini savunurken Freundlich'te adsorban yüzeyi heterojen kabul edilir. Dolayısıyla adsorbandaki farklı merkezler adsorpsiyona karşı farklı afiniteye sahiptir. Bu açıdan her iki teorem farklılık göstersede Langmuir izotermindeki diğer kabuller Freundlich için de geçerlidir. Freundlich denklemi daha gerçekçidir çünkü, deneysel veriler ile oluşturulmuştur [208]. Langmuir izotermine uygunluk kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını desteklerken Freundlich izotermine uygunluk heterojen yüzeyli adsorbanın fiziksel mekanizmayla adsorpsiyonu gerçekleştirdiğinin düşünülmesine yol açar. Ayrıca Freundlich izoterminde adsorban yüzeyindeki adsorbatların herhangi bir mekanizma ile ayrışmadıkları veya birleşmedikleri kabulu vardır. 2.13 numaralı denklem sıvı fazdan adsorpsiyon için Freundlich denklemini ifade eder [209, 210].

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \tag{2.13}$$

Denklemde, q_e denge halinde adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_e analit derişimini (mg/L), K_f ve n ise Freundlich sabitlerini ifade eder. Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit K_f iken adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili sabit n'dir. 2.14 numaralı denklem ile Freundlich denklemi lineer hale getirilmiş olur. İzoterm grafiği $logq_e$'ye karşı $logC_e$ çizilerek K_f ve n bulunabilir [207].

$$logq_e = logK_f + \frac{1}{n} logC_e \tag{2.14}$$

2.7 Temkin İzotermi

Temkin ve Pyzhev tarafından geliştirilen bu izoterm modelinde Langmuir'e dair bazı kabuller vardır. Temkin modeli adsorbanın farklı adsorpsiyon merkezleri oldugunu ve bu merkezlerin kendi içlerinde homojen olduğunu varsayar. Aktif adsorpsiyon merkezleri analitler ile doldukça adsorbe edebilme enerjisinin doğrusal biçimde

azaldığı kabul edilir. Aktif adsorbsiyon merkezlerinin etkileşiminin de kabul edildiği bu model bu merkezlerin farklı afiniteye/adsorpsiyon enerjisine sahip olduklarını savunur ve bu yönüyle Langmuir izoterminden ayrılır. Tam da bu sebepten ötürü Temkin izotermi daha çok katı elektrolitik yüzey adsorbanlarda uyumludur. Yüzey adsorbanın kenar ve köşelerinin diğer alanlardan daha farklı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu atfedilir [211, 212]. Temkin izotermi için türetilen denklem aşağıdaki gibidir (2.15):

$$qe = \frac{R * T}{b} * \ln(K_t * C_e) \tag{2.15}$$

Denklemde, b ve K_t Temkin sabitleri olup birimleri sırasıyla, J/mol ve L/g dir. R ($8.314\, J/(mol * K)$)ideal gaz sabiti, T (K) ortam sıcaklığı ve qe (mg/g)denge anında adsorbanın birim ağırlığındaki adsorplanan adsorbat miktarıdır. 2.15 numaralı denklem doğrusallaştırıldığında 2.16 numaralı denklem elde edilir ve qe'ye karşı lnC_e grafiği çizilerek Temkin sabitleri bulunabilir [207].

$$qe = b * logK_t + B * lnC_e, \qquad B = \frac{R * T}{b} \tag{2.16}$$

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzemeler ve Yöntemler

1,2-Etandiamin, metil akrilat, 3-(akriloiloksi)-2-hidroksipropil metakrilat (AHM), dietil hidroksi metil fosfonat, diyaliz tüpü selüloz membranı (2000 MWCO), silika jel, akrilamid, N',N' metilenbisakrilamid, Poli (etilen glikol) diakrilat (Mn=700 g/mol), kadmiyum klorür monohidrat, nikel (II)-klorür heksahidrat, bakır (II) nitrat trihidrat, demir (III) klorür heksahidrat, nitrik asit gümüş(I) tuzu, krom (III) nitrat nonahidrat, 2-Hidroksi-4'-(2-hidroksietoksi)-2-metilpropiofenon (IRGACURE-595), metanol (MeOH) Sigma Aldrich'ten satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı. pH 3.0 ile 11 aralığındaki tampon çözeltiler, pH ayarlayıcılar olarak seyreltik sodyum hidroksit ve hidroklorik asit kullanılarak potasyum dihidrojen fosfat, sodyum bikarbonat ve di-sodyum tetraborat dekahidratın sulu çözeltileri ile hazırlandı. Etil asetat, tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM) ve hekzan geleneksel tekniklerle damıtıldı. Standart çalışma solüsyonlarını hazırlamak için seyreltme yoluyla 1000 mg/L konsantrasyona sahip stok metal solüsyonları (Sigma Chemical Co., St. Louis, MO) kullanıldı. İnce tabaka kromatografisi (TLC), ayrıca $KMnO_4$ boyama solüsyonu kullanılarak Merck TLC Silika jel 60 F_{254} üzerinde gerçekleştirildi.

Nanopartiküllerin sentezinde ve yöntem geliştirmede kullanılan analitik dereceli kimyasallar ve reaktifler (metanolde %10 PAMAM-OH G4, $FeSO_4.7H_2O$, $FeCl_3$, aseton, NaOH, pH 3 – 10 tampon çözeltileri, nitrik asit ve hidroklorik asit) saflık analitik düzeydeydi ve tümü Sigma Aldrich'ten (Darmstadt-Almanya) satın alındı. Yaklaşık konsantrasyonları 1000 mg/L olan standart bakır ve kobalt stok çözeltileri, Yüksek Saflıkta Standartlardan (Charleston, SC – ABD) satın alınmış ve yöntem geliştirme için çalışan standart çözeltiler ve yöntem doğrulaması için kalibrasyon standart çözeltileri hazırlamak üzere seyreltilmiştir.

3.2 Enstrümantasyon

^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve ^{31}P NMR spektrumları, bir Bruker Avance III 500 MHz spektrometre kullanılarak kaydedildi. Metal iyonlarının konsantrasyonları Shimadzu AA-7000 Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (FAAS) cihazı ile belirlendi. Deneyler için gerekli olan saf su Merck Millipore Direct-Q 3 UV saf su cihazı kullanılarak sağlandı. Deneylerde sıvı buharlaştırma gerektiğinde Heidolph marka Hei-VAP seti kullanıldı. Jel üretiminin çapraz bağlama aşaması, 18 adet 8W polikromatik lamba içeren Kerman UV marka foto reaktörde gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet IS10 FT-IR spektrofotometre ile alınmıştır. SEM ve SEM-EDX görüntüleme/analizini almak için FEI/Quanta 450 FEG kullanıldı. Jellerin yoğunluğunu belirlemek için Precisa XB 220 Yoğunluk kiti (yalnızca katı, 0,01 mg ve 0,1 mg teraziler için, kap boyutu: Ø = 75 mm, h = 100 mm) kullanıldı. Fonksiyonel dendrimerlerin boyut dağılımlarını ölçmek için bir partikül boyutlandırıcı (Dynamic Light Scattering:DLS, Malvern) kullanıldı.

FAAS ışık kaynağı olarak çok oyuk bir katot lambası (Cr-Cu-Co-Fe-Ni-Mn) kullanıldı ve kobalt ve bakırın 240,7 nm ve 324.8 nm analitik dalga boylarında belirlenmesi için 10 mA ve 20 mA'da çalıştırıldı. MNP'leri matristen ayırmak için bir neodimyum mıknatıs kullanıldı.

3.3 Multi-Fonksiyonel PAMAM Jellerin Metal Adsorpsiyon Özellikleri

3.3.1 Multi-Fonksiyonel PAMAM Moleküllerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.3.1.1 PAMAM G2.0 Dendrimer'in Sentezi

2.0 nesil PAMAM dendrimerinin sentezi, ardışık Michael ilavesi ve amidasyon reaksiyonu yoluyla gerçekleştirildi [213]. Metil akrilatın (MA) homojen bir metanol solüsyonu (7.78 g, 90.37 mmol), etilendiamin (EDA) metanol solüsyonuna (1.21 g, 20.09 mmol) ilave edildi. Nihai karışım, 48 saat boyunca ortam sıcaklığında sürekli karıştırıldı ve reaksiyona girmemiş MA'nın fazlası ve solvent, döner bir buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Sentezlenen G-0.5 nesil dendrimer ürünü yağlı sıvı olarak elde edildi. Bu aşamada, metanol çözeltisi içinde G-0.5 nesil dendrimer (7.64 g, 18.91 mmol), EDA'nın metanol çözeltisine (45.58 g, 0.75 mol) ilave edilerek

amidasyon reaksiyonu ile G0 dendrimer elde edildi. Reaksiyon, oda sıcaklığında 72 saat sürdürüldü ve reaksiyona girmeyen reaktifler ve çözücü, 65 °C banyo sıcaklığında vakum altında uzaklaştırıldı. Geri kalan EDA'ya 50 mL n-butanol ilave edildi ve çözücülerin azeotropik karışımı döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış oldu. Ürünün kalan EDA'sı, bir MWCO 100-500 Da membran kullanılarak sıvı faz polimer tutma (LPR) teknikleri ile giderildi. Daha yüksek nesil G0.5 ve G1.0 PAMAM dendrimerleri, sırasıyla 3 gün boyunca Michael ekleme reaksiyonu yoluyla MA eklenerek ve 4 gün boyunca amidasyon reaksiyonu yoluyla EDA eklenerek sentezlendi. Michael ekleme reaksiyonu sırasında, her bir terminal NH_2 için MA'nın 2.25 eşdeğer ağırlığı ve amidasyon reaksiyonu için her bir terminal ester için 10 eşdeğer ağırlıktaki EDA kullanıldı. Vakumla buharlaştırmadan sonra, her tam nesil dendrimer sentezinde eksik küçük dendronları ve kalan eser miktarda EDA'yı çıkarmak için uygun MWCO membranlı LPR teknikleri kullanıldı. Son olarak, dendrimer benzer şekilde G1.5 ve G2.0'a genişletildi. Her adımda istenen ürünün dönüştürülmesi, FT-IR ve ^1H NMR spektroskopisi ile doğrulandı.

3.3.1.2 Bileşik 1'in (3-(akriloiloksi)-2-((dietoksifosforil)oksi)propil metakrilat) Sentezi [214]

3-(akriloiloksi)-2-((dietoksifosforil)oksi)propil metakrilat (Bileşik-1) literatüre göre sentezlendi [214]. Bir buz banyosu içinde 18 ml benzen içindeki bir AHM (1.0182 g, 4.75 mmol) ve trietilamin (3.7074 g, 36.6 mmol) karışımına, nitrojen altında damla damla dietilklorofosfat (4.9176 g, 28.5 mmol) ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzüldü ve benzen, berrak sarı viskoz bir sıvı verecek şekilde yüksek basınç altında buharlaştırıldı. Sıvı, %70 verimle ham ürün verecek şekilde reaksiyona girmemiş dietilklorofosfatı uzaklaştırmak için hekzan ile ekstrakte edildi. Ürün, silika yoluyla kromatografiyle daha da saflaştırıldı ve 2:1 etil asetat-hekzan ile yıkanarak, %20 verimle renksiz bir sıvı halinde elde edildi.

'H-NMR ($CDCI_3$): 1.29 (CH_3, 6H, t), 1.89 (CH_3, 3H, m), 4.04-4.38 (CH_2-0, CH=O, 9H, m), 5.56-6.4 (CH_2=, CH=, 5H, m) ppm.

^{13}C NMR ($CDCI_3$): 15.96 (CH_3), 18.04 (CH_3), 61.7 (CH_2-O), 63.95 (OCH_2CH_3), 64.85 (CH_2-O), 69.68 (CH=O), 126.22 (CH_2=C), 127.55 (CH_2=CH), 131.83 (CH_2=CH), 135.46 (CH_2=C), 165.30 (C=O), 166.52 (C=O) ppm.

3.3.1.3 Metakril fonksiyonel PAMAM monomerinin sentezi (PAMAM G2-1)

Metanol (10 mL) içinde karıştırılan PAMAM G2 (0.5 g, 0.015 mmol) solüsyonuna, metanol içindeki 3-(akriloiloksi)-2-hidroksipropil metakrilat (AHM) (0.13 g, 0.062 mmol) solüsyonu ilave edildi. Reaksiyon TLC (Hekzan:EtOAc 1:2, h:h) ile izlendi ve 2 saat sonra sonlandırıldı. Daha sonra solvent yüksek vakum altında buharlaştırıldı. Renksiz slime formunda izole edilmiş PAMAM G2-1 ürünü (0.63 g, verim = %100) elde edilmiş oldu [215].

^{1}H NMR (500 MHz, *d* CD_3OD, δ): 8.13- 8.04 (-NH_2), 6.12 (s, CH_2=C), 5.70 (s, CH_2=C), 3.65 -3.27 (CH_2-NH-C=O), 2.93 - 2.69 (CH_2-N), 2.56 -2.50 (CH_2-, CH_2-NH), 2.35 (CH_2-N), 1.93 (CH_2-C=O-NH).

^{13}C NMR (100 MHz, *d* DMF, δ): δ 165.7 - 164.0 (C=O), 134.6 and 125.5 (C=C), 72.5 - 60.8 (CH_2), 17.7 (CH_3).

IR (ATR, cm^{-1}): 3280 (w), 2933 (w), 2828 (w), 1728 (s), 1635 (m), 1548 (m), 1435 (m), 1358 (w), 1196 (w), 1115 (m), 1030 (m).

3.3.1.4 Fosfonat fonksiyonel PAMAM monomerinin sentezi (PAMAM G2-2)

Metanol (10 mL) içinde karıştırılan PAMAM G2-1 (0.63 g, 0.18 mmol) solüsyonuna metanol içinde bileşik-1 (0.25 g, 0.72 mmol) solüsyonu ilave edildi. 2 saat sonra, döner buharlaştırıcı ile metanolün uzaklaştırılmasıyla PAMAM G2-2 renksiz yağ olarak izole edildi.

^{1}H NMR (500 MHz, *d* CD_3OD, δ): 7.98 - 7.88 (-NH_2), 6.07 (s, CH_2=C), 5.70 (s, CH_2=C), 4.08 - 3.90 ((-CH_2O, -CH, -CH_2O, -CH_2CH_3), 3.45 - 3.08 (CH_2-N), 2.73 - 2.19 (CH_2-, CH_2-NH, CH_2-N, CH_2-C=O-NH, CH_2-CH_3), 1.89 (CH_3-C=C), 1.24 (CH_3-CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, *d* CD_3OD, δ): 173.0 - 166.8 (C=O), 136.2 (C=C), 126.4 (C=C), 72.9 (CH_2-), 68.1 (CH-), 67.4 (CH-), 65.2 (CH-), 63.5 (CH_3-O), 51.6 (CH_2-), 50.3 (CH-), 48.8 (CH-), 45.0 (CH_2-), 40.4 (CH-), 39.9 (CH-), 39.0 (CH-), 34.8 (CH-), 33.7 (CH-), 18.4 (CH_3), 16.4 (CH_3).

IR (ATR, cm^{-1}): 3268 (w), 2937 (w), 1726 (s), 1644 (m), 1548 (m), 1440 (w), 1203 (w), 1103 (s), 1024 (m), 967 (m), 796 (m).

3.3.1.5 PAMAM G2-3'ün Sentezi

PAMAM G2-2'nin aynı sentez yolunun uygulanmasıyla, metanol (10 mL) içinde karıştırılan PAMAM G2-1 (0.63 g, 0.018 mmol) çözeltisine yine metanol içindeki bileşik - 1 (1.01 g, 2.9 mmol) çözeltisi ilave edildi. PAMAM G2-3 ürünü, yüksek basınç altında metanolün uzaklaştırılmasıyla renksiz yağ olarak izole edildi.

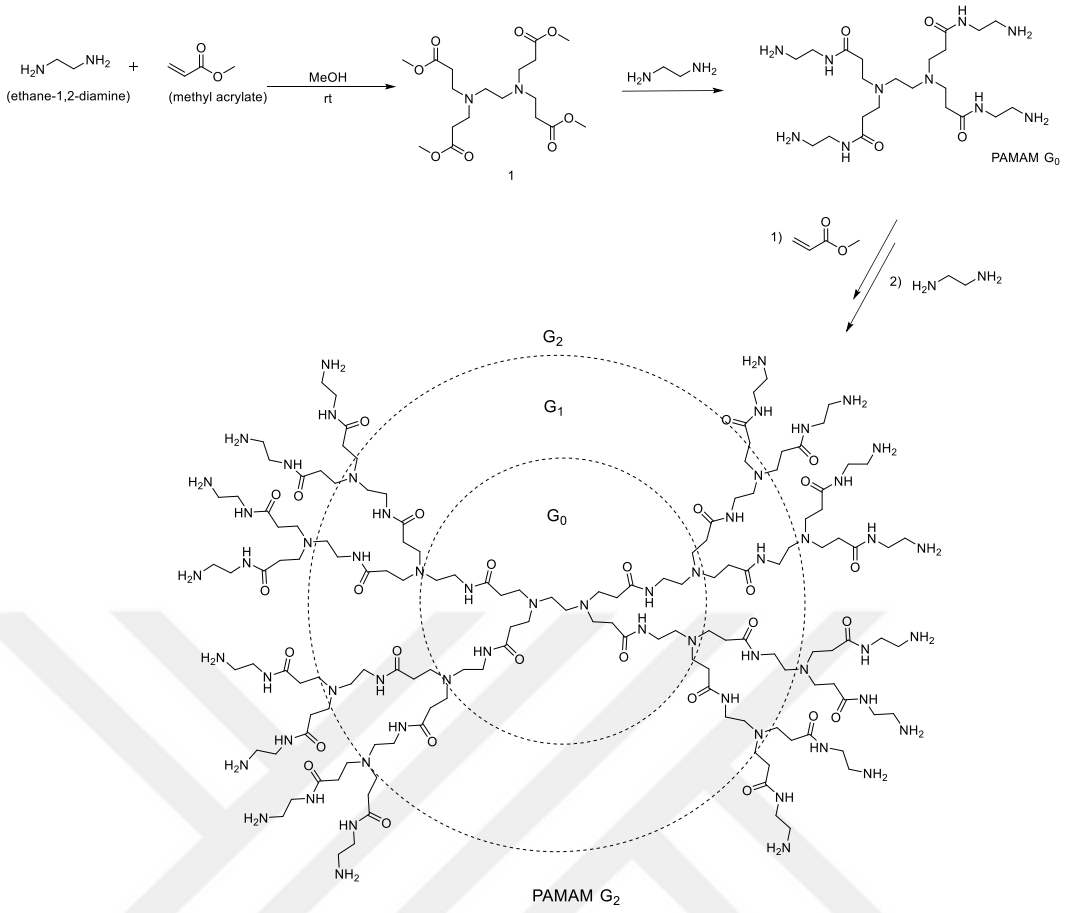
^{1}H NMR (500 MHz, *d* $CDCl_3$, δ): 6.14 (s, CH_2=C), 5.61 (s, CH_2=C), 4.16 – 3.69 (-CH_2O, -CH, -CH_2O, -CH_2CH_3) 3.46 - 2.36 (CH_2-NH-C=O), 1.96 (CH_3-C=C), 1.35 (CH_3-CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, *d* $CDCl_3$, δ): 167.2 - 166.9 (C=O), 135.8 (C=C), 126.2 (C=C), 68.7 (CH_2-), 68.5 (CH-), 64.3 (CH-), 64.3 (CH-), 63.8 (CH_3-O), 60.2 (CH_2-), 59.5 (CH-), 58.3 (CH-), 38.1 (CH_2-), 18.3 (-CH_3), 16.1 (-CH_3).

IR (ATR, cm^{-1}): 3262 (w), 3069 (w), 2982 (s), 2937 (s), 2910 (s), 1723 (m), 1659 (m), 1556 (m), 1443 (m), 1407 (s), 1393 (s), 1370 (s), 1293 (w), 1262 (w), 1194 (w), 1164 (w), 1100 (s), 1023 (m), 967 (w), 942 (w), 807 (m), 751 (s), 660 (s).

3.3.1.6 Çok fonksiyonel PAMAM moleküllerinin karakterizasyonu

Dendrimerlerin sentezinde iki ana yöntem kullanılır: ıraksak veya yakınsak yaklaşımlar. Dendrimerin çekirdeğinden başlayarak adım adım yapı taşları eklenerek gerçekleştirilen senteze "ıraksak" sentez denir. Öte yandan, dendrimerin en dış dalı olan moleküler yapı sentezlenir ve daha sonra onu çekirdeğe doğru birleştirme yöntemi "yakınsak" yöntemi olarak bilinir. Bu çalışmada, diverjan sentez yöntemi ile PAMAM G2 dendrimer sentezi gerçekleştirildi.[16, 25, 216] PAMAM G2 küresel bir yapıdır ve dış yüzeyinde 16 amin grubu içerir. Küresel yapıdaki bu dendrimer ayrıca iç boşluklar içerir. Literatürde, amin gruplarının katyonlarla N-verici fonksiyonel gruplar olarak etkileşiminin, kompleksleşme veya iyon değişimi yoluyla gerçekleştiği bildirilmiştir [9]. Amin fonksiyonel gruplarına ek olarak, dendrimerin iç boşluklarının adsorpsiyona katkıda bulunduğu bilinmektedir. Çok sayıda makale, amin gruplarının ve PAMAM G2'nin sudaki metalik kontaminasyonu gidermedeki etkisini incelemiştir [9, 54, 217-219]. Şekil 3.1, PAMAM G2 için sentetik yolu göstermektedir.



Şekil 3.1 PAMAM G2 sentezinin şematik gösterimi

PAMAM G2 literatüre göre karakterize edilmiştir [220]. Kısaca, FT-IR spektrumları (veriler gösterilmemiştir), EDA'nın 3368 ve 3284 cm-1'deki NH_2 pikinin, metil akrilat Michael ilavesinden sonra 1731 cm^{-1}'de yeni bir esterik karbonil pikinin ortaya çıkmasıyla tamamen ortadan kalktığını gösterdi. PAMAM G 0.00, 1635 ve 1548 cm^{-1}'de amid piki ile teyit edilen amidasyon reaksiyonu yoluyla EDA ilavesiyle sentezlendi. Benzer şekilde, 0.5 ve 1.0 nesil PAMAM, sırasıyla Michael ilavesi ve amidasyon reaksiyonu ile, 1635 ve 1548 cm^{-1}'de 1731 amid piki ve esterik karbonil piki izlenerek sentezlendi. Benzer şekilde, daha yüksek nesil PAMAM'da, daha fazla sayıda yüzey fonksiyonel grubuna sahip olması nedeniyle aynı bölgede daha yüksek pik yoğunluğu ile karakteristik fonksiyonel grup pikleri gözlendi.

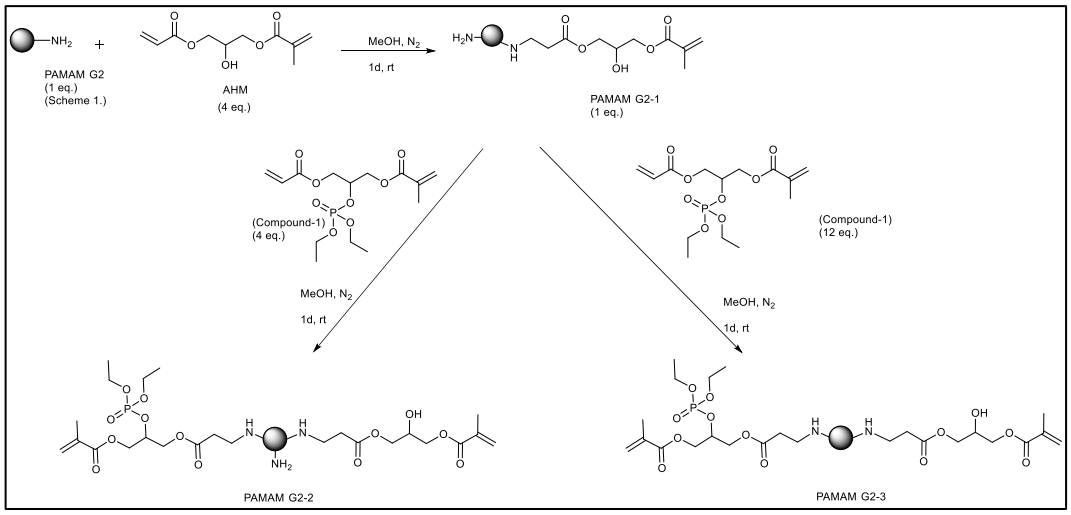
UV ile kürlenebilen fonksiyonel PAMAM G2-1, AHM ve PAMAM G2'nin Michael ekleme yolu ile oda sıcaklığında reaksiyonu ile elde edildi (Şekli 3.2). Ürün %100 dönüşüm ile elde edilir ve bu NMR teknikleri ile ispatlanmıştır. AHM'nin ^1H NMR spektrumunda alken bölgesinde rezonansa sahip olması gereken akrilat ve metakril protonları 6,43, 6,19 ve 5,9 ppm (CH2=CH) ve 6,13 ve 5,62 ppm (CH2=C)'de

görülmektedir [214]. Ancak AHM'nin iki izomerin farklı oranlarda birleşmesinden oluştuğuna dikkat edilmelidir.[214] Gliserol üzerindeki 1,3 ekleme reaksiyonu simetrik izomeri verirken, 1,2 ekleme reaksiyonu 1,2-gliserol diester asimetrik bileşiği verir [214].

AHM'nin ^{13}C-NMR spektrumunda, 61.0, 62.4 ve 72.2 ppm'deki pikler, az miktarda 1,2-gliserol diestere aittir [214]. Ayrıca, PAMAM G2-3'ün ^{31}P-NMR spektrumu Bileşik-1'i destekler, yaklaşık 4:1 oranında (simetrik:asimetrik) iki izomerin bir karışımı olarak elde edilir. (Bkz. EK A). Bileşik 1'in stabil olmadığı ve ayrıca sentezi ve saflaştırılmasından sonra jel formülasyonunda hemen kullanıldığına dikkat edilmelidir.

PAMAM G2-1'in ^{1}H-NMR spektrumu 6.43, 6.19 ve 5.91 ppm'deki akrilat çift bağlarının kaybolduğunu, ancak metakrilat çift bağlarının aynı yoğunlukta kaldığını gösterdi. AHM ve PAMAM G2'nin reaksiyonundan sonra, AHM'nin metakril çift bağ karbonları 125.2 ve 136.7 ppm'de kaldı ve ilgili akrilat grubu karbonları (131.7 ve 137.7 ppm), PAMAM G2'nin ^{13}C-NMR spektrumunda görülmedi. Ek olarak, karakteristik -CH_3 piki 17.7 ppm'de gözlendi.

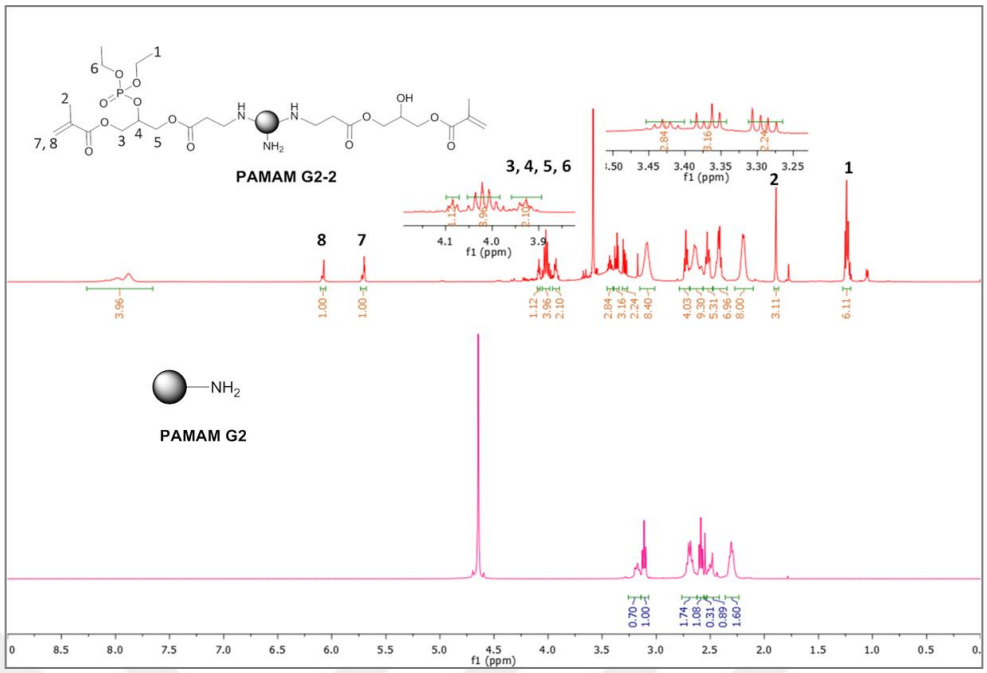
Ayrıca PAMAM G2-1'in ^{1}H-NMR spektrumunda Michael reaksiyonundan sonra 1.93 ppm civarında metil piki gözlemlenebilmekte ve bu pikin entegrasyonu diğer piklerle uyumlu iken, ilgili bölgede pik yokken PAMAM G2'nin spektrumunda görülebilir. PAMAM G2-1'e fosfonat işlevselliğinin eklenmesi, bileşik 1 ve metakril işlevsel PAMAM G2-1'in Michael ekleme reaksiyonuyla gerçekleştirilir. Michael ekleme reaksiyonundan sonra, fosfonat ester içeren bileşik 1, PAMAM G2-1'e bağlanır ve böylece dendrimerik yapılara çeşitli fonksiyonel gruplar eklenir. (PAMAM G2-2 ve PAMAM G2-3 için Şekil 3.2'ye bakınız).



Şekil 3.2 PAMAM G2-1, PAMAM G2-2 ve PAMAM G2-3 sentezinin şematik gösterimi (bileşik 1, yaklaşık 4:1 oranında iki izomerin bir karışımına sahiptir ve şemayı netleştirmek için küçük izomeri temsil etmeyi ihmal ettik)

Şekil 3.3'de PAMAM G2 ve PAMAM G2-2 yapılarının ^{1}H-NMR spektrumu karşılaştırılmıştır. Öncelikle, Bileşik 1'in ^{1}H-NMR spektrumunda, fosfonat esterin akrilat protonlarının (-CH_2=CH), (-CH_2=CH) ve alkil (–CH_3) protonlarının pikleri sırasıyla, 6.10, 5.50 ve 1.29 ppm'de rezonansa girer [214]. PAMAM G2-2 spektrumunda 7 ve 8 numaralı hidrojenlerin pikleri beklenen bölge olan ve net olarak görülebilen metakril gruplarının protonlarına aittir. Ek olarak, Bileşik-1'in akrilat gruplarının (-CH_2=CH) protonları, PAMAM G2-3 ve PAMAM G2-2'nin ^{1}H-NMR spektrumlarında kaybolur. Ayrıca metakril (-C=CH_2) tepe noktalarının, metil tepe noktalarının (-O(P=O)-(OCH_2CH_3)$_2$ ve (–C=(C=O)-CH_3) entegrasyonu da birbiriyle tutarlıdır. Michael ilavesinden sonra protonlar (-CH_2-CH_2-) 2.0 ppm'de gözlenmiştir. Ek olarak, PAMAM G2 spektrumunda mevcut olmayan -CH_2CH_3 grupları, PAMAM-fonksiyonel moleküllerine karşılık gelen spektrumlarda açıkça görülebilir.

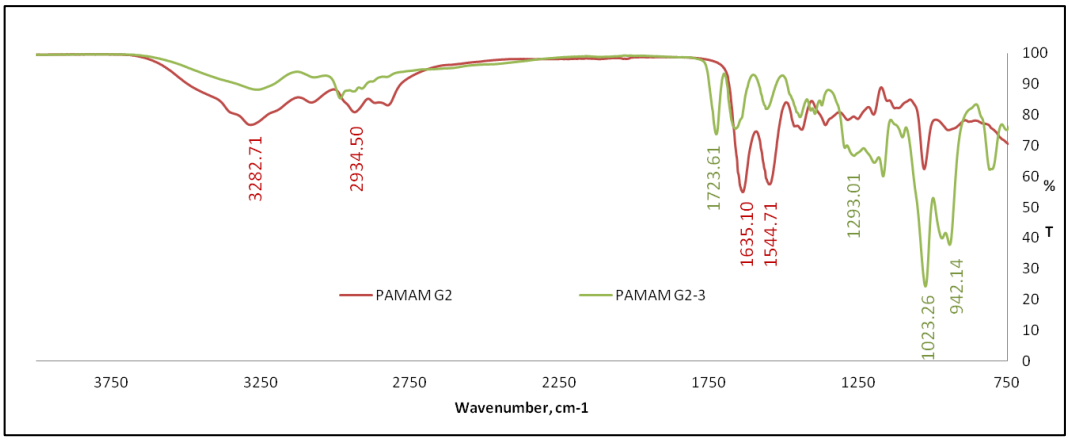
Fosfonat ester (-O(P=O)-(OCH_2CH_3)$_2$'nin metil protonlarının AHM'nin metakril protonlarına entegrasyonu 6:1'lik bir oran verdi. Bu değerler, PAMAM G2-3'te bulunan protonların teorik değerleri ile tutarlıdır. ^{31}P NMR analizi ayrıca 16.9 ve 17.5 ppm'de fosfor sinyalinin varlığını doğruladı İki ayrı tepenin gözlemlenmesinin nedeni, yukarıda tarif edildiği gibi Bileşik-1'in iki farklı izomerinin mevcudiyetidir.



Şekil 3.3 PAMAM G2 ve PAMAM G2-2'nin ^{1}H-NMR spektrumları

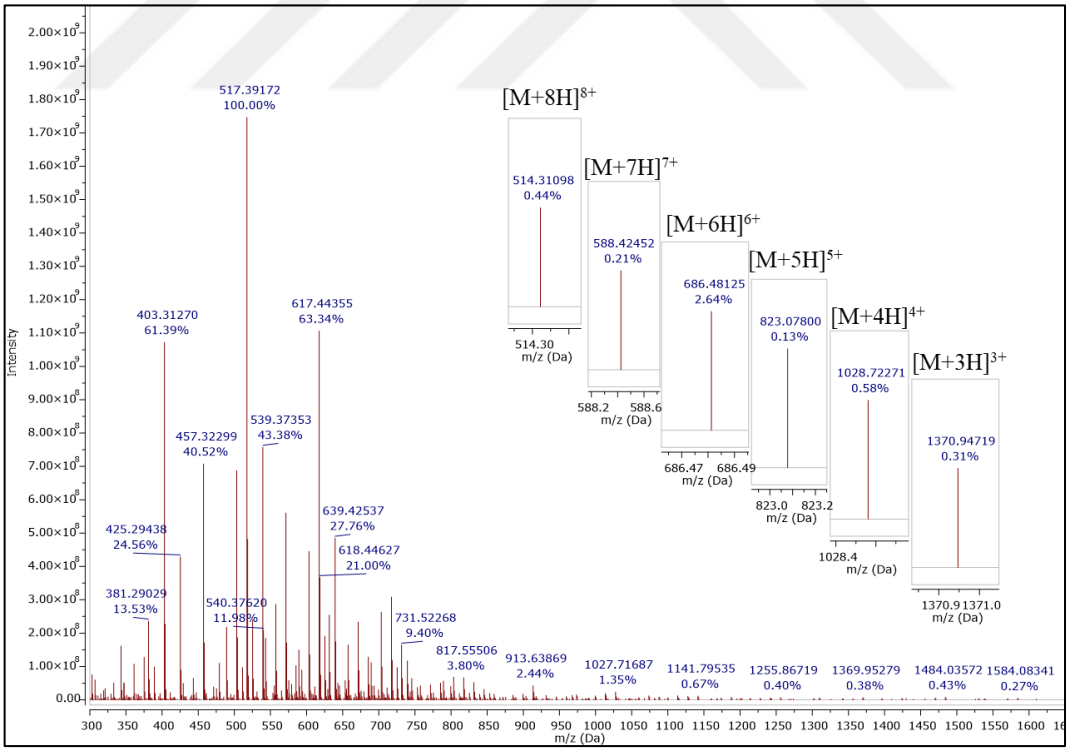
Fonksiyonel dendrimerlerin ^{13}C-NMR spektrumları da fonksiyonellikleri doğrulamak için analiz edildi. Örneğin, fosfonat esterin -CH_3 ve -CH_2 karbonlarının, PAMAM G2 spektrumunda gözlenmeyen ancak PAMAM G2-3 spektrumunda görülebilen pikleri, 18.4 ve 16.4 ppm civarında rezonans olmuştur. Ayrıca, 136.2 (-$C(CH_3)=CH_2$) ve 126.4 (-$C(CH_3)=CH_2$) ppm'de metakril gruplarına ait karbonlar gözlendi.

PAMAM G2-3'ün FT-IR spektrumunda (Şekil 3.4), 1023 cm^{-1} ve 1293 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla P=O ve P-O-Et'nin gerilme titreşimlerine karşılık gelir [214]. Ayrıca, 1723 cm^{-1}'deki karakteristik ester gerilme titreşim piki, PAMAM G2 spektrumundan farklı görünmektedir. PAMAM G2'nin amid grubundaki C=O gerilme ve N-H eğilme titreşimleri 1635 cm^{-1} ve 1544 cm^{-1}'de görülmektedir. Ayrıca amin ve amid gruplarının N-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3282 cm^{-1} ve 3079 cm^{-1}'de görülmektedir.



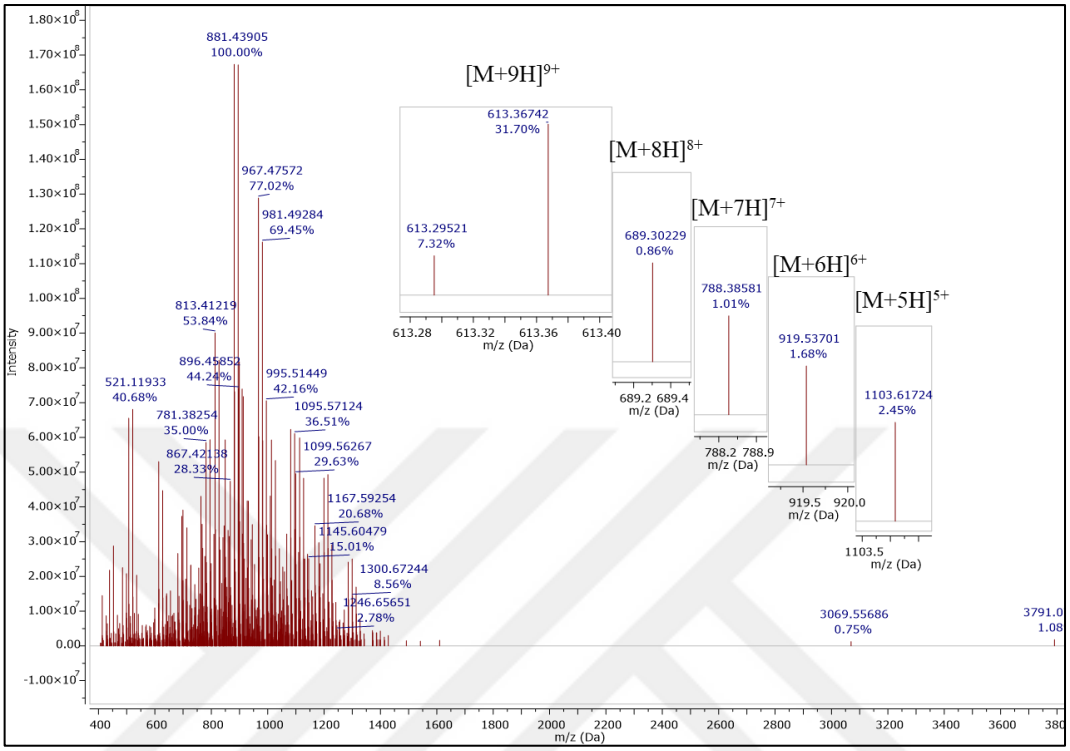
Şekil 3.4 PAMAM G2 ve PAMAM G2-3'ün FT-IR spektrumları

PAMAM türevlerinin yapısal karakterizasyonları yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisi (HRMS) ile kütle ölçümleri kullanılarak da gerçekleştirilmiştir [221]. Bileşiklerin tam kütlesi teorik olarak şu şekildeydi: PAMAM G2 = 3254.29 g/mol, PAMAM G2-1 = 4110.61 g/mol, PAMAM G2-2 = 5511.05 g/mol, PAMAM G2-3 = 8311.93 g/mol. Tamamen ve kısmen değiştirilmiş PAMAM dendrimer birimlerinin pozitif iyon ESI-HR MS kütle spektrumları Şekil 3.5-3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.5 ESI-HRMS ile **PAMAM G2-1'in** ESI-HRMS spektrumu

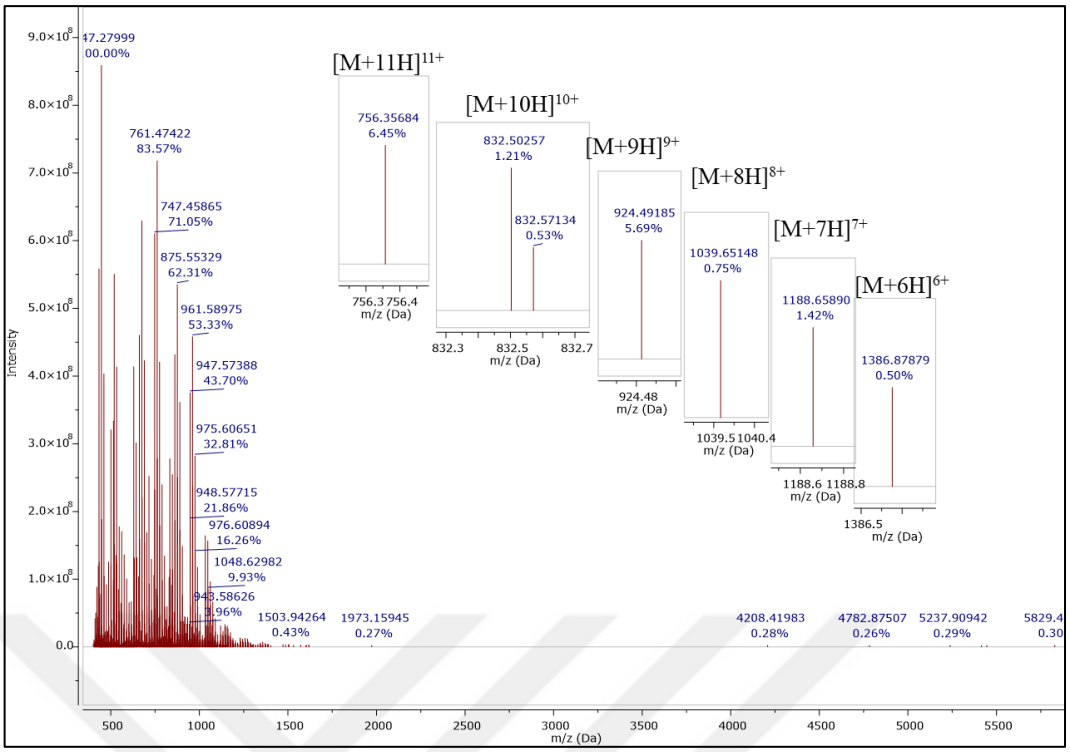
MS Spektrumu deneysel koşulları altında, farklı iyonik türler tespit edildi ve ESI-HRMS spektrumu, farklı karakteristik modifiye türleri gösterdi. Yüzey işlevselleşmesinin sağlandığı çoklu yüklü türlerin gözlenmesiyle ispat edildi.



Şekil 3.6 ESI-HRMS ile **PAMAM G2-2**'nin ESI-HRMS spektrumu

Örneğin, değiştirilmemiş olan PAMAM-G2'nin ESI kütle spektrumu, bir $[M+2H]^{2+}$, $[M+3H]^{3+}$, $[M+4H]^{4+}$, $[M+5H]^{5+}$, $[M+6H]^{6+}$ ve $[M+7H]^{7+}$ yüklü iyonlar sırasıyla 1628.514, 1086.097, 814.577, 650.365, 543.372 ve 465.267'de tespit edildi. Değiştirilmiş PAMAM-G2-1'in ESI spektrumunda $[M+3H]^{3+}$, $[M+4H]^{4+}$, $[M+5H]^{5+}$, $[M+6H]^{6+}$, $[M+7H]^{7+}$, $[M+8H]^{8+}$ iyonları için m/z 1370.947, 1028.722, 823.078, 686.481, 588.424, 514.311'de pikler gözlendi. PAMAM G2-2'nin ESI kütle spektrumu $[M+5H]^{5+}$, $[M+6H]^{6+}$, $[M+7H]^{7+}$, $[M+8H]^{8+}$, $[M+9H]^{9+}$ iyonları için sırasıyla m/z 1103.617, 919.537, 788.386, 689.302, 613.367 piklerini vermiştir. Son olarak, PAMAM G2-3'e ait $[M+6H]^{6+}$, $[M+7H]^{7+}$, $[M+8H]^{8+}$, $[M+9H]^{9+}$, $[M+10H]^{10+}$, $[M+11H]^{11+}$ iyon parçacıkları için 1386.879, 1188.659, 1039.651, 924.492, 832.503, 765.357'de pikler gözlenmiştir.

PAMAM G2-1 'e ait spektrumda (Şekil 3.5) 100 Da'lık (m/z 817.555 ila 517.392) ayrışmanın, retro-Michael yeniden düzenlemesi yoluyla AHM bileşiğine ait olabileceğini göstermiştir.



Şekil 3.7 ESI-HRMS ile **PAMAM G2-3**'ün ESI-HRMS spektrumu

Modifiye edilmiş PAMAM türevlerinde fonksiyonel grupların mevcudiyeti, sadece N-verici ve P-donör atomlarının yapıya dahil edilmesine izin vermede değil, aynı zamanda metakril grupları, dendrimerik birimlerin jel ağına kovalent bağlanmasına da katkıda bulunabilir olarak düşünülmüştür. Ağ yapısında N- ve P-verici atomlara sahip çok işlevli dendrimer birimlerinin, jelin Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Eu^{3+}gibi metal iyonlarına karşı adsorban olarak bağlanma kabiliyetini arttırdığını düşünmekteyiz [25].

PAMAM G2 ve AHM'de bulunan birincil amin ile Michael ekleme reaksiyonu %100 dönüşümle sonuçlandı ve bu nedenle teorik olarak PAMAM G2-1'i elde etmek için dendrimer birimleri başına 4 AHM molekülü eklendi. Bu adımda PAMAM G2-1 yüzeyinde teorik olarak 12 -NH_2 grubu kalmıştır. Metakril fonksiyonel PAMAM G2-1 daha sonra Michael ekleme yolu vasıtasıyla iki farklı eşdeğer oranda bileşik 1 ile reaksiyona sokuldu. PAMAM G2-2 ve PAMAM G2-3, reaksiyon sırasında sırasıyla bileşik 1'in 4 eşdeğeri ve 12 eşdeğeri kullanılarak elde edildi. Reaksiyonu kontrol etmek için reaktifler (bileşik-1 veya AHM) ortama damla damla eklenmiş olsa da, tam kontrollü deney elde etmek mümkün değildir. Çok işlevli dendrimerik yapılarda bulunan teorik işlevsel grup dağılımları Tablo 3.2'de rapor edilmiştir. Jel formülasyonlarında bulunan genel işlevselliklere odaklandık.

3.3.2 Multi-Fonksiyonel Jellerin Sentez ve Karakterizasyonu

PAMAM jelleri, akrilamid (AAm), N',N' metilenbisakril amid (BAAm), poli(etilen glikol) diakrilat (Mn=700 g/mol) (PEGDA) ve içindeki ilgili PAMAM G2 bileşiklerinin UV ışıması çapraz bağlama kopolimerizasyonu yoluyla metanol çözeltisi içerisinde hazırlandı.

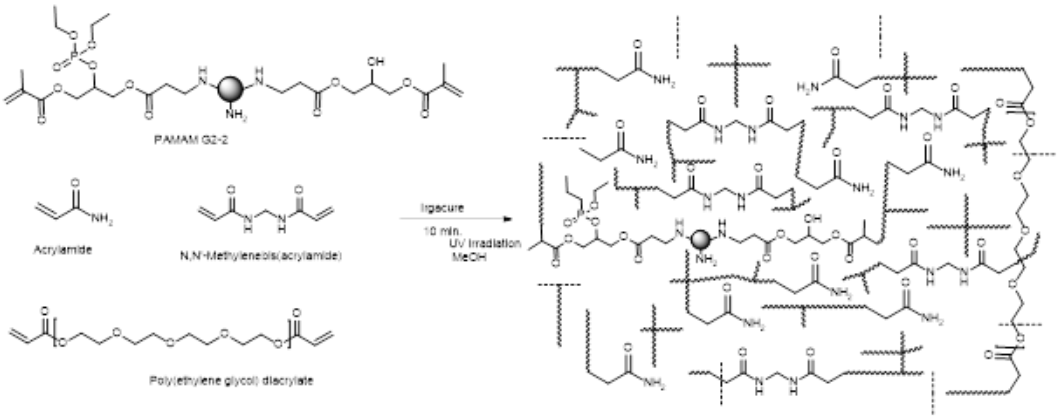
Çapraz bağlama kopolimerizasyonu, Irgacure 595 ile başlatıldı. Formülasyonlar ve ilgili kodlar için gerekli bileşenlerin miktarları Tablo 3.1'de listelenmiştir. Bir dakika nitrojen temizlemesinden sonra, elde edilen her karışım, 200 rpm'de 15 saniye karıştırıldı. Nihai karışımların çapraz bağ reaksiyonu için, UV lambalarıyla çevrili silindirik iç yüzeye sahip bir cihaz kullanıldı. 10 dakikalık polikromatik UV ışımasından sonra karışımlar jellere dönüşür.

Tablo 3.1 Jel formulasyonda kullanılan bileşenlerin miktarı*

JEL KODU	DENDRIMER	AAm	BAAm	PEGDA (*Mn*=700 g/mol)	IRGACURE 595
Bare GEL	-	50	1.25	5.0	1.0
GEL G2-1-1	2.5	50	1.25	5.0	1.0
GEL G2-1-2	5.0	50	1.25	5.0	1.0
GEL G2-2-1	2.5	50	1.25	5.0	1.0
GEL G2-2-2	5.0	50	1.25	5.0	1.0
GEL G2-3-1	2.5	50	1.25	5.0	1.0
GEL G2-3-2	5.0	50	1.25	5.0	1.0

*a wt.%, jellerin metanol içinde hazırlanması için kullanılan jel formülasyonu: Dendrimer (×g/100 mL), AAm (×g/100 mL), BAAm (× g/100 mL), PEGDA 700 (×g/100 mL), Irgacure 595 (×g/100 mL).

Çok işlevli PAMAM jelleri, AAm, BAAm, PEGDA, Irgacure-595 ve karşılık gelen dendrimerin (Tablo 3.1) metanol içinde çözülmesi ve ardından UV ışığı çapraz bağlanmasıyla oda sıcaklığında hazırlandı. Formülasyondaki Irgacure-595, UV ışınlaması sırasında radikal oluşturarak çapraz bağlanmayı başlatır. Jel ağ yapısının şematik bir gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 Jel ağ yapısının şematik gösterimi

Metakril fonksiyonel dendrimerik yapının, serbest radikal çapraz bağlama yolu ile jel içinde tutulabileceğine düşünüldü. Dendrimer molekülleri üzerinde bulunan fonksiyonel grupların metal bağlanması üzerindeki etkisini araştırmak için (koordinasyon veya etkileşim veya metal iyon değişimi ile), Tablo 3.1'de gösterilen değişken oranlı bir deney tasarlayarak çok fonksiyonlu dendrimerlerin bağlanma üzerindeki etkisini inceledik. Çok fonksiyonlu dendrimerlerin fonksiyonel grup içerikleri Tablo 3.2'de rapor edilmiştir. Bu amaçla, PAMAM G2-2'yi elde etmek için PAMAM G2-1'in sentezinden sonra, fosfonat ester fonksiyonel bileşik 1'i dendrimerik yapıya PAMAM G2-1 1: 4 mol oranında dahil ettik.

Tablo 3.2 Teorik hesaplama ile çok fonksiyonlu dendrimerlerin fonksiyonel grup içerikleri

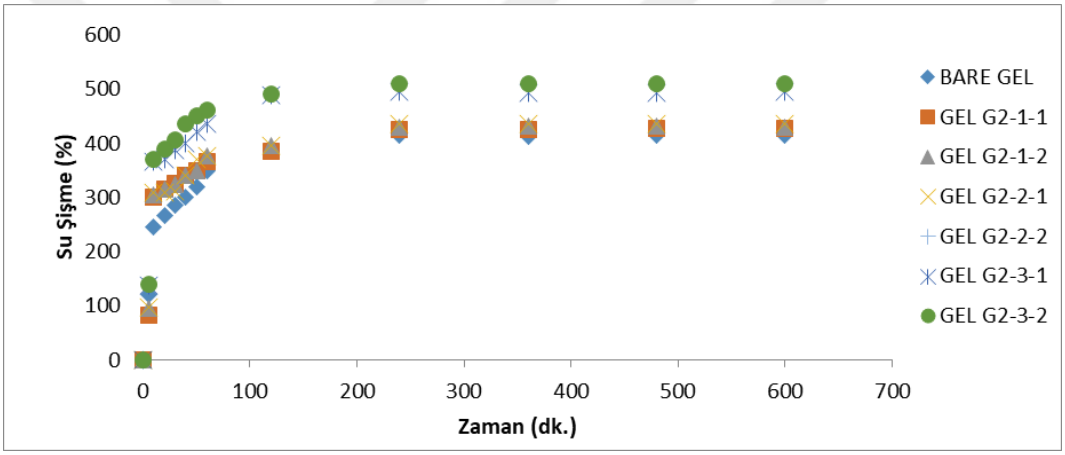
MOLEKÜL	-NH_2	-$CH(CH_3)=CH_2$	-OH	(-O(P=O)-$(OCH_2CH_3)_2$
PAMAM G2	16	-	-	-
PAMAM G2-1	12	4	4	-
PAMAM G2-2	8	4	4	4
PAMAM G2-3	-	4	4	12

PAMAM G2-2, dendritik molekül için 8 eşdeğer kat amin grubu, 4 eşdeğer kat metakril grubu ve 4 eşdeğer kat fosfonat grubu ilavesi yapıldı. Amin gruplarının yokluğunda adsorban özelliklerini karşılaştırmak için, PAMAM G2-3 ve ilgili jel formülasyonlarının yapısında artan miktarda fosfonat kullanıldı. Bare GEL formülasyonu, jel formülasyonundaki dendrimerler hariç tutularak gerçekleştirildi.

3.3.2.1 Jel adsorbanın şişme çalışması ve çapraz bağ yoğunluğu

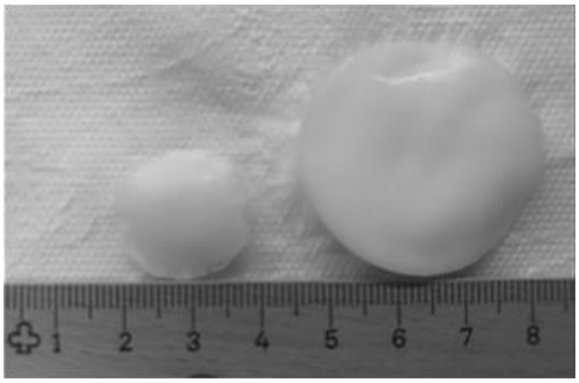
Çapraz bağlı bir jelin uygun bir çözücüye yerleştirildiğinde çözücünün bir kısmını emdiği ve tamamen çözünmek yerine şiştiği bilinmektedir [196]. Jellerin su alımının zamana bağlı değişimi, diğer bir deyişle şişme testi sonuçları Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Jellerin su tutma kapasitesinin dendrimer yoğunluğu ve dendrimerin hacimli fonksiyonel grupları ile değiştiği görülmektedir. Yani jel formülasyonuna dendrimer ilavesi ile şişme yüzdesi artar.

Ayrıca fosfonat ester içeren jellerin şişmesi diğerlerine göre daha fazladır. Bu, çapraz bağlı yoğunlukla ilgili olabilir, çünkü her bir fosfonat birimi ayrıca dendritik yapıdaki metakril birimlerine de katkıda bulunur. Dendrimer içermeyen Bare GEL'in su alma yüzdesi %415 idi.



Şekil 3.9 Jellerin (Bare GEL, GEL2-1-1, GEL2-1-2, GEL2-2-1, GEL2-2-2, GEL2-3-1, GEL2-3-2) su tutma/şişme yüzdelerinin zaman fonksiyonuna bağlı grafiği

Akrilamid tekrarlayan birimlerin varlığı Bare GEL'in şişmesine neden olabilir. Amin fonksiyonel grup dendrimerinin (GEL G2-1-1) dahil edilmesi su adsorpsiyonunu %427'ye yükseltti. Bununla birlikte, fosfonat ve metakril birimleri içeren GEL G2-2-1, GEL G2-2-2, GEL G2-3-1 ve GEL G2-3-2 jelleri, şişme değerleri sırasıyla %435, %440, %495, %510 olup tüm jel serilerinde daha yüksek şişme davranışı ile sonuçlanmıştır. Şekil 3.10, jellerin tipik şişme davranışını göstermektedir (burada, tipik bir örnek için GEL G2-2-2 gösterilmiştir).



Şekil 3.10 GEL G2-2-2 jellerinin (1) ve (2) şişme testinden önceki fotoğrafı

Şişme ve çapraz bağlı yoğunluk arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için ve jelin karakteristik özelliklerinin ortaya çıkarılmasında şişme testi son derece önemlidir. Bu bağlamda, M_c çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlığı temsil eder ve M_c 'yi hesaplamak için Flory-Rhener denklemi kullanılır [202]. M_c değeri için sonuç Tablo 3.3'te verilmiştir. Şişmiş jelin çapraz bağlanma hızı ve hacim oranı ile ters orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Çapraz bağlanmış jelin ağ yapısı, çapraz bağ yoğunluğu (q) ile de tanımlanabilir. Deney bölümünde M_c hesaplaması için denklem rapor edilmiştir.

Tablo 3.3 Oda sıcaklığında nötr pH ortamında jellerin ağ parametreleri

Jel Kodu	Bare GEL	GEL G2-1-1	GEL G2-1-2	GEL G2-2-1	GEL G2-2-2	GEL G2-3-1	GEL G2-3-2
$v_{2,s}$	0,30	0,24	0,20	0,20	0,18	0,14	0,13
M_c	646,0	1305,6	2031,7	2275,7	3069,8	5274,8	7226,1
q	0,20	0,23	0,22	0,16	0,18	0,09	0,11

$v_{2,s}$ hacim oranıyla ifade edilir, q çapraz bağlantı yoğunluklarıdır (q) ve M_c çapraz bağlantı birimleri arasındaki moleküler ağırlıktır. Jellerin yoğunlukları Precisa XB 220A Yoğunluk Bulucu kiti ile belirlendi ve d_p değerleri 0.976 g/cm3 - 0.989 g/cm3 arasındaydı.

Şişme testi ile gözenek boyutu arasında öngörülebilir bir ilişki vardır. Gözenek boyutu ayrıca çapraz bağlı yoğunlukla da ilgilidir. Düşük çapraz bağlama oranı, su moleküllerinin jel ağı boyunca kolay difüzyonuna izin verir. Daha düşük q değerleri, çapraz bağlantı birimleri arasında daha fazla boşluk olduğunu gösterir. Genel olarak konuşursak, bir jeldeki çapraz bağlanma yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, jel şişme deneyinde su alımı o kadar düşük olur.[199, 201] Şişme oranı ve metal iyon adsorpsiyonu arasındaki ilişki ileriki başlıkta tartışılmıştır. Adsorbanların çok işlevli

özelliklerine ek olarak, analit bağlanmasında etkili olması için gözenek boyutları da önemliydi.

3.3.3 PAMAM modifiyeli çok fonksiyonlu jellerin adsorpsiyon deneyi

Literatürdeki adsorban araştırmaları ön yoğunlaştırma işlemlerinde veya su arıtma işlemlerinde kullanılmak üzere iki eksene odaklanmaktadır. Adsorbanın analitik süreci daha pratik hale getirmesi, öncelikle analit çözeltisindeki (genellikle su) çözünürlükle ilgilidir. Çok fonksiyonlu PAMAM G2 bazlı jel formülasyonu katı faz tipi bir adsorban malzeme oluşturduğundan, diğer ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla daha az organik solvent kullanılması nedeniyle elüsyon işlemlerinin kolaylaştırılmasını sağlar ve yeşil kimya için daha kabul edilebilirdir [9].

Literatürde sulu ortamlardan metal iyonlarının adsorpsiyonunu sağlayan birçok dendrimerik veya polimerik yapı bildirilmiştir [9, 14, 54, 216, 219]. Dendrimerik yapılar kolayca işlevselleştirilebildiğinden anahtar-kilit olarak analit ve adsorban arasındaki ilişkinin anlaşılması mümkün olabilir. Literatürde adsorpsiyon için en sık kullanılan kısımlar, fonksiyonel grupların amin, amid, taç eter, alkol, karboksil, sülfonil ve fosfonat veya fosfonik asit türleridir. Bu kısımlar, kompleksler oluşturarak veya iyon değiştirme mekanizmalarıyla çalışır. Fonksiyonel grupların kimyasal yapısı absorpsiyon kapasitesini ve seçiciliğini etkileyen faktörler arasındadır. Fonksiyonel kısımlar yüklü ise iyon değişim mekanizmasına duyarlı oldukları söylenebilir. Tersine, yüksüz parçaların analit ile daha karmaşık elektronik etkileşimler veya metal kompleksleri oluşturması daha olasıdır [41, 222].

Bir adsorban için fonksiyonel bir grup seçerken, diğer bir husus da şüphesiz analit tipidir. Seçilen fonksiyonel grup ile analitin elektronegatifliği, iyon değeri, boyutu ve polaritesi gibi elektrostatik etkiye katkıda bulunacak parametreler arasında bir ilişki kurulabilmelidir. Bu konularla ilgili olarak, Pearson tarafından sert ve yumuşak asit ve baz (HSAB) teorisi geliştirilmiştir [43]. Teori, belirli bazı parametreleri dikkate alarak iyonik türlerin sertlik ve yumuşaklığının bir sınıflandırmasını sağlar. Teoriye göre, daha yüksek elektronegatifliğe sahip fonksiyonel gruplar genellikle sert iyonik türlerle etkileşime girer [43, 223-226]. Bazı yaygın sert iyonik türler (Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}), ara iyonik türler (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{2+}) ve yumuşak iyonik türler (Cu^{+}, Ag^{+},

Au^{+}, Ti^{+}, Hg^{+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}) Nieboer ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [25, 194, 195].

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli tip deney (batch type) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorbana 20 mL 0.01 M karşılık gelen metal iyonu çözeltisi ilave edildi ve 25 ^{o}C'de 48 saat çalkalandı. Sürenin sonunda, kalan eluentin metal iyon konsantrasyonu AAS kullanılarak belirlendi. Yöntemin güvenilirliğini artırmak ve sonuçların değişkenliğini gözlemlemek için deney üç tekrarlı olarak yürütülmüştür. Başlangıç eluent konsantrasyonu (Ci) ve dengedeki metal iyon konsantrasyonu (Ce) adsorpsiyon kapasitesini (β) ve uzaklaştırma veriminin yüzdesini (Eq. 6 ve Eq. 7) hesaplamak için kullanıldı. Metal iyon stok çözeltisinin hazırlanmasına yönelik tipik bir örnek vermek gerekirse, 557,2 mg $FeCl_3.6\ H2O$ tuzu 1 L ultra saf su içinde çözündürüldü, böylece 0.01 M Fe^{3+} iyonik çözeltisi için başlangıç çözeltisi (Ci) hazırlandı. Adsorpsiyon çalışmaları için tipik bir örnekte, bu Fe^{3+} çözeltisinden 20 mL GEL G2-3-2'ye eklenmiştir. 2 gün mekanik çalkalayıcı ile karıştırıldıktan sonra GEL G2-3-2 solüsyondan ayrıldı ve nihai solüsyon (Ce) elde edildi. Çözeltilerin konsantrasyonu FAAS kullanılarak belirlendi. Ci ve Ce arasındaki farka dayalı olarak, adsorpsiyon kapasitesi (β) ve uzaklaştırma verimliliği yüzdesi ($\%_{RE}$) şu şekilde hesaplanmıştır (Denklem 3.1 ve 3.2):

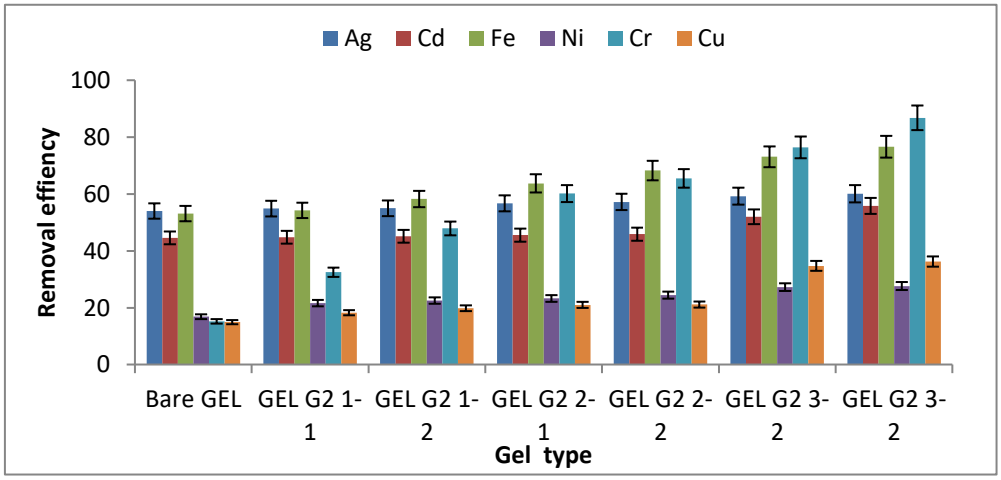
$$\beta = \left[(C_i - C_e)/\left(\frac{V_a}{1000}\right)\right]/W_b \tag{3.1}$$

burada Va eklenen solvent hacmi (mL), Ci metal iyon solventinin ilk ppm değeridir, Ce metal iyon solventinin denge (adsorpsiyon sonrası eluenti) ppm değeridir ve W_b adsorbanın (g) ağırlığını temsil eder;

$$\%_{RE} = [(C_i - C_e)/C_i] \times 100 \tag{3.2}$$

Burada jellerin metal iyonları adsorpsiyonu, oda sıcaklığında 0.01 M konsantrasyonda Cr^{3+}, Fe^{3+} (sert iyonik türler), Ni^{2+}, Cu^{2+}(ara iyonik türler) ve Ag^{+}, Cd^{2+} (yumuşak iyonik türler) metalleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlgili jel formülasyonlarının uzaklaştırma verimliliği ve uzaklaştırma verimliliği yüzdelerine paralel olarak adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 3.11 ve Tablo 3.4'te gözlemlenebilir. Dendrimerin jel formülasyonuna eklenmesinin, Bare JEL formülasyonuna karşı metal iyonlarının adsorpsiyonunu arttırdığı gözlendi. İlgili

jellerden en yüksek metal deiyonizasyon yüzdesini Cr^{3+} için %86 olarak bulundu.



Şekil 3.11 Jellerin metal iyonu uzaklaştırma veriminin yüzdesi

Adsorpsiyon kapasitesi ile çapraz bağlı yoğunluk veya fonksiyonel gruplar arasındaki ilişkiyi araştırdık. Jellerin şişme deneyleri ve hesaplanan çapraz bağlı yoğunlukları göz önüne alındığında, gözenek boyutu ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. GEL G2-3-2'den GEL G2-1-1'e adsorpsiyon kapasitesinde genel bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Metal iyonları, en az çapraz bağlı yoğunluk değerine sahip GEL G2-3-2'ye daha yüksek bağlanma göstermiştir.

Sıvı fazlardaki ağır metal iyonları hidratlı iyon yarıçapı oluşturur. Hidratlı metal iyonlarının hidratlı yarıçap boyutunun daha düşük olması, gözeneklere daha fazla hareket etme ve nüfuz etme kabiliyetine sahiptir ve jel matrisinde bulunan fonksiyonel gruplarla etkileşime girme şansı daha yüksektir. Aktif bölgelere adsorpsiyondan sonra metal iyonlarına bağlı hidratlı moleküller çevreye salınır ve böylece adsorpsiyon entropisini arttırır. Bu nedenle metal iyonunun dehidrasyonu için gerekli olan enerji, adsorpsiyon afinite düzeninde ve adsorpsiyon miktarında da önemli bir rol oynar. Ancak iyonik türlerin yarıçap değerleri adsorpsiyonda tutarlı bir eğilim göstermez. Ag^{+} (r = 115 pm) ve Cd^{2+} (r = 95 pm) boyutlarının daha yüksek olması, diğer Cr^{3+}(r= 62 pm), Fe^{3+} (r= 60 pm), Ni^{2+} (r= 70 pm), Cu^{2+} (r= 77 pm) türlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri vermiştir.

Büyük iyon yarıçapının fonksiyonel gruplarla kompleksleşme ve doygunluğu indüklediği, ancak küçük atom çaplarının matrise kolayca nüfuz ettiği ve içinden geçtiği görülmektedir. Literatürde geniş iyon yarıçapına sahip metallerin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği rapor edilmektedir [227].

Tablo 3.4 Çok işlevli jellere karşılık gelen metal iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesi

Jel Kodu	Cu^{2+} (mg / g)	Cr^{3+} (mg / g)	Ni^{2+} (mg / g)	Fe^{3+} (mg / g)	Ag^{+} (mg / g)	Cd^{2+} (mg / g)
BARE GEL	3.8 ± 0.12	3.2 ± 0.13	4.0 ± 0.12	11.8 ± 0.13	23.4 ± 0.14	20.1 ± 0.13
GEL G2-1-1	4.6 ± 0.13	6.8 ± 0.12	5.1 ± 0.10	12.1 ± 0.12	23.7 ± 0.17	20.2 ± 0.14
GEL G2-1-2	5.1 ± 0.11	10.0 ± 0.12	5.3 ± 0.11	13.0 ± 0.14	23.8 ± 0.14	20.4 ± 0.13
GEL G2-2-1	5.3 ± 0.12	12.5 ± 0.13	5.5 ± 0.12	14.2 ± 0.17	24.5 ± 0.15	20.6 ± 0.15
GEL G2-2-2	5.4 ± 0.10	13.7 ± 0.12	5.7 ± 0.12	15.2 ± 0.12	24.7 ± 0.18	20.7 ± 0.15
GEL G2-3-1	8.8 ± 0.11	15.9 ± 0.11	6.4 ± 0.10	16.3 ± 0.13	25.6 ± 0.16	23.5 ± 0.17
GEL G2-3-2	9.2 ± 0.11	18.1 ± 0.12	6.5 ± 0.11	17.1 ± 0.12	26.0 ± 0.14	25.2 ± 0.14

Metal iyonlarının adsorpsiyon davranışı jel matrisinde bulunan fonksiyonel gruplarla da ilişkilidir. Jel formülasyonunda çok işlevli dendrimerlerin mevcudiyeti, adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa ve dolayısıyla metal iyonlarının uzaklaştırılmasına neden olmuştur. Kuşkusuz, jel formülasyonu değiştikçe, genel fonksiyonel grup yoğunluğu değişecek ve adsorpsiyon davranışının seçiciliğinin araştırılmasına neden olacaktır. Böylece tasarlanan jel ile kontrol edilebilir adsorpsiyon özelliği veya istenilen yapı-analit ilişkisi sağlanabilmektedir. Dendritik mimaride bulunan $-NH_2$, -OH ve $-P(=O)-(OCH_2CH_3)_2$ gibi fonksiyonel grupların sayısı ile ilgili metal adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki ilişki irdelenmiştir. Örneğin, Cr^{3+} ve Fe^{3+} metal iyonları için fosfonat ester miktarı arttıkça giderme verimliliği keskin bir şekilde artar. Kısaca, Bare GEL'de Cr^{3+} için uzaklaştırma verimliliği %15 iken GEL G2-3-2 jel ile elde edilen değer %86 idi. Bare GEL'de %53 ve GEL G2-3-2 bazlı jelde %76 olarak Fe^{3+} için adsorpsiyon veriminde artış vardır. Fosfonat esterin, HSAB teorisi açısından değerlendirildiğinde, sert iyonik türleri (Cr^{3+}, Fe^{3+}) daha yüksek oranda uzaklaştırabildiği söylenebilir [14].

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi Bare GEL, GEL G2-1-1 ve GEL G2-1-2 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Fe^{3+}, Ag^{+} ve Cd^{2+} için uzaklaştırma yüzdesi oldukça yüksektir. Amin gruplarının Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Fe^{2+} gibi metallere yüksek oranda bağlanma gösterdiği bilinmektedir [43]. Fosfonat içeriğinin miktarının arttırılması, çözeltiden Cd^{2+} iyonunun uzaklıştırılmasını göreceli daha az artmıştır. Bu arada,

Bare JEL'deki adsorpsiyonun, jel ağındaki akrilamid birimlerinin varlığından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.

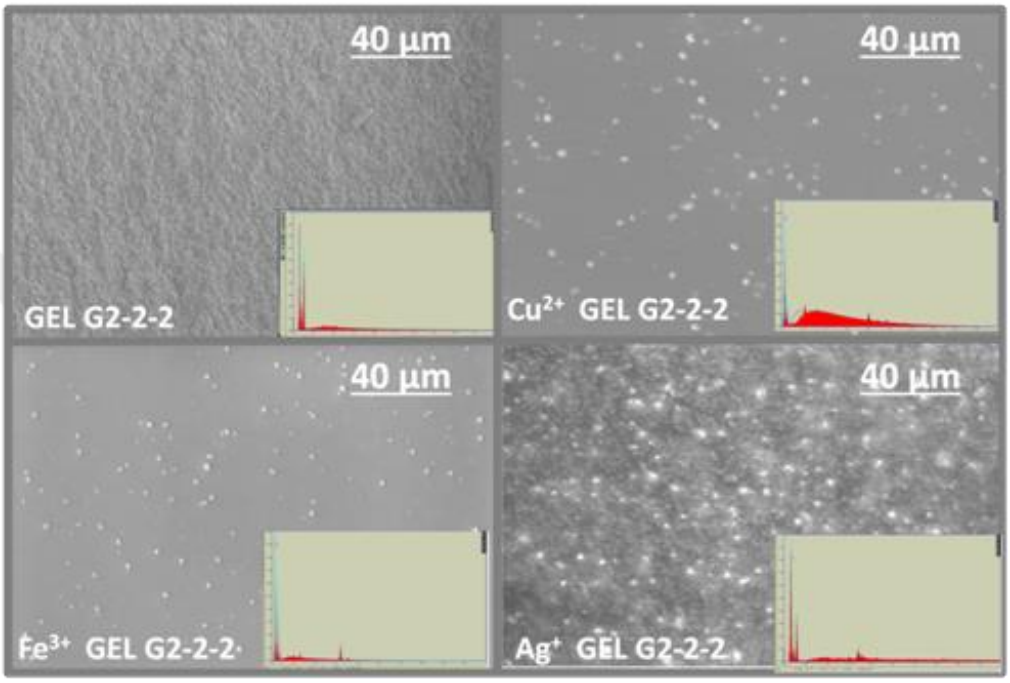
Aynı gruptaki metal iyonları için adsorpsiyon çalışmasının sonucu, adsorbandaki fonksiyonel gruplarla benzer kompleksleşme veya benzer etkileşim eğilimleri gösterdikleri için birbirleriyle tutarlıdır. Cr^{3+} iyonunun Fe^{3+} gibi davranması beklense de farklı bir eğilim gözlenmiştir. Bunun nedeni Cr^{3+}'nın elektronik konfigürasyonu olabilir. Yarı tam d_3 konfigürasyonunda (t_{2g} seviyesinde, dxy, dyz & dxz alt d-orbitallerinde) kromun daha kararlı ve daha az adsorbe olduğu bildirilmiştir [228]. Fosfonat ester içeren jellerde Cr^{3+} iyonik türlerinin uzaklaştırma yüzdesindeki keskin artışın, Cr^{3+}'nın fosfor içeren gruplarla şelatlanma eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir [44].

Bununla birlikte, jel formülasyonuna (GEL G2-1-1 ve GEL G2-1-2) amin fonksiyonel dendrimer birimlerinin (PAMAM G2-1) eklenmesi, Cr^{3+} metal iyonları dışında Bare JEL'e karşı yüksek giderme etkinlikleri göstermedi. Bare GEL ve GEL G2-1-1'deki metal iyonu uzaklaştırma yüzdeleri, Cd^{2+} için hemen hemen aynıydı. PAMAM G2-2 (8 x $-NH_2$, 4 x -OH ve 4 x $(-O(P=O)-(OCH_2CH_3)_2$ içerir) içeren GEL G2-2-1 ve GEL G2-2-2 Cr^{3+} ve Fe^{3+} metal iyonlarına karşı daha yüksek bağlanma kapasitesi sergiledi. Ancak GEL G2-2-1 ve GEL G2-2-2 için tüm metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlemlenebilir. Genel olarak dikkat çekici bir artış trendi olduğu söylenmelidir. PAMAM G2-3 (4 x -OH ve 12 x $(-O(P=O)-(OCH_2CH_3)_2$ birim içeren GEL G2-3-1 ve GEL G2-3-2 için) değerlendirildiğinde, bu çalışmadaki tüm metallerin, P = O bağının güçlü kompleksleşme yeteneğinden dolayı fosfonat ester birimlerine afinitesi olduğu sonucuna varılabilir.

Özetlemek gerekirse, jellerin absorpsiyon kapasitesindeki fark, sulu fazdaki iyonların boyutuna, hidratlı yarıçapa, metal iyonları arasında meydana gelen koordinasyona, kompleksleşmenin gücüne ve toplam enerjiyi düşüren Jahn-Taller bozulmalarına bağlanabilir. Ayrıca jel matrisindeki morfoloji, fonksiyonel grup sayısı, gözenek boyutu ve dağılımının metal iyonlarının düzenini ve adsorpsiyon miktarını etkilediği görülmektedir. Ayrıca metal elektronegatifliği, elektrostatik kuvvetler ve iyon hareketliliği de adsorpsiyon profilini etkileyebilir. Her jelin metal iyonlarına göre adsorpsiyon kapasitesi farklıdır ve belirli bir eğilim izlemez.

Bununla birlikte, veriler metallerin uzaklaştırma etkinliğinin jele özgü olduğunu doğrulamıştır.

Farklı metal iyonlarının (sert, yumuşak türler) sudan uzaklaştırılması için uygulanabilen çok fonksiyonlu PAMAM bazlı jelde bulunan çok işlevli dendrimer ünitelerindeki UV ile kürlenebilen işlevsellik, aynı zamanda çevre dostu bir süreçle benzersiz membran üretimini çok hızlı bir şekilde geliştirebilir.



Şekil 3.12 (a) GEL G2 2-2'nin adsorpsiyon çalışmasından önce GEL G2-2-2'nin SEM görüntüleri ve SEM-EDX spektrumları (b) Fe^{3+} G2 2-2: GEL G2-2-2'nin Fe^{3+} metal iyonu ile adsorpsiyon çalışmasından sonra (c) G2 2-2: GEL G2-2-2'nin Cu^{2+} metal iyonu ile adsorpsiyon çalışmasından sonra ve (d) G2 2-2: GEL G2-2-2'nin Ag^{+} metal iyonu ile adsorpsiyon çalışmasından sonra

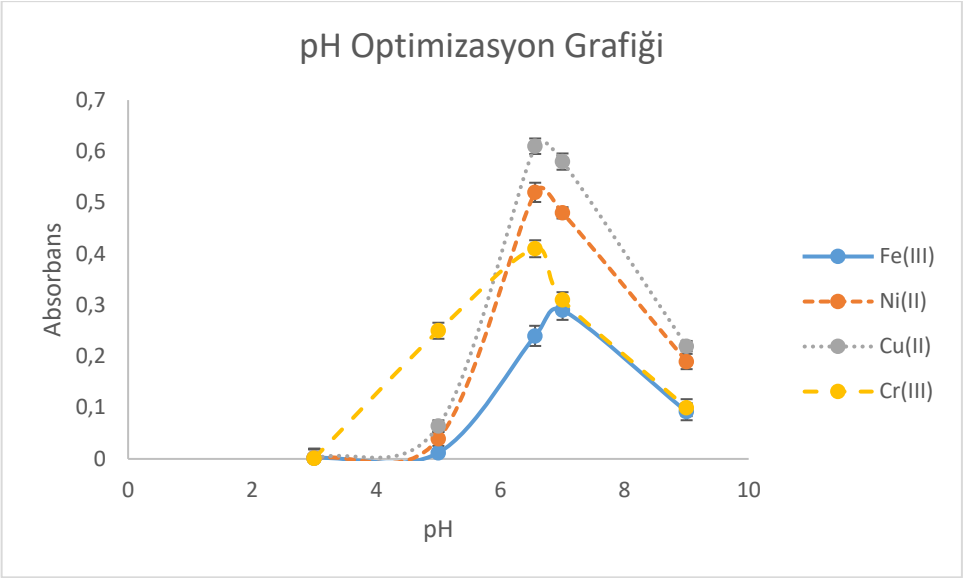
Şekil 3.12'de, Bare jel (adsorpsiyondan önce) ve GEL G2 2-2'nin (Fe, Ag ve Ni metal iyonları için adsorpsiyondan sonra) kesitlerinin SEM görüntüleri paylaşılmaktadır. Bare jelden farklı olarak diğer jellerin bölümlerinde parlak formda metal tuzları olduğu gözlendi. SEM-EDX analizi sırasında parlak formda görünen yapıların metal tuzlarına ait olduğu doğrulandı. Ayrıca GEL G2-2'nin SEM-EDX spektrumları (adsorpsiyondan önce, Fe^{3+} için adsorpsiyondan sonra, Ag^{+} için adsorpsiyondan sonra ve Cu^{2+} iyonu için adsorpsiyondan sonra) ilgili SEM görüntüleri ile sunulmaktadır.

3.3.4 GEL G2-3 Adsorpsiyon Deneylerinin Lineer (Deneysel), Langmuir, Freundlich ve Temkin Adsorpsiyon İzotermleri

Langmuir izotermi homojen, tek yüzeyde adsorpsiyon gerçekleştiğini varsayar ve adsorplanacak analitlere karşı adsorban yüzeyinin aktif kısımlarında aynı afinite ve enerjinin bulunduğunu ortaya atar. Buna karşın, Freundlich modeli çok tabakalı adsorpsiyonu savunmakla birlikte adsorban yüzeyinin afinite ve enerji bakımından heterojen davranışlar sergilediğini varsayar. Temkin model yaklaşımında ise, tek tabakalı adsorbsiyonuna karşı heterojen bağlanma davranışının adsorban- adsorbat ilişkisini oluşturduğunu savunur. İlgili izotermler birer yaklaşım olup, ilgili izotermlere ait eğrilerden adsorpsiyon davranışı yorumlanabilir.

Adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulması, optimum koşullar altında, 0.01 M analit başlangıç çözeltisinin seyreltilmesi ile 5 noktalı (0.01 M, 0.005 M, 0.0025 M, 0001.25 10^{-3} M ve 6,25 x10^{-4} M) olarak çalışılmıştır. Optimum uzaklaştırma koşullarını elde etmek için temel parametreler araştırılmış ve belirlenmiştir. Bu parametreler, çözeltilerin pH'ını, uzaklaştırma sıcaklığını ve uzaklaştırma süresini içerir. Tüm bu denemeler üç kez yapıldı ve sonunda optimizasyon için ortalaması alındı.

Her analitin iyonik yapılarından kaynaklanan elektrostatik etkileşimi, analitin uzaklaştırılması için önemli bir faktördür. Sadece pH değişikliği nedeniyle analitlerin uzaklaştırılması, dendrimerlerdeki yapısal değişikliklerden kaynaklanabilir. Metal analitlerin uzaklaştırılmasında pH'ın etkisi, bir pH metre kullanılarak 3-9 aralığında farklı pH değerlerine ayarlanarak incelenmiştir (Şekil 3. 13). Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için bir seri çalışma yapılmıştır. Optiumum parametre değerlerinde çalışmayı yürütmek, maksimum verimde adsorpsiyon için gereklidir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmak için, 0, 3, 6, 12, 18 ve 24 saat periyotlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, vorteks, mekanik ve sonikasyon karıştırma türleri denenmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda optimum değerler, tüm iyon adsorpsiyonu için; adsorpsiyon süresi 18 saat, pH değerleri Cu^{2+} için pH 7.0, Cr^{3+} için pH 6.56, Ni^{2+} için pH 6.56, Fe^{3+} için pH 7.0 ve çalkalayıcı türü mekanik karıştırma olarak seçilmiştir.



Şekil 3.13 Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Cr^{3+} için pH optimizasyon grafiği (n=3)

Adsorpsiyon deneyinde jellerin sulu çözeltide pH değişikliğine neden olabileceği ve adsorpsiyon mekanizmasına ışık tutabileceği düşünüldüğünden, adsorpsiyon başlangıç ve final çözeltilerinin pH'sı ölçüldü. Bu kapsamda, her iki çözelti arasında anlamlı bir farkın olmadığı değerlendirildi. Adsorpsiyon mekanizmasında iyonik farklılıkların olmadığı sonucuna varıldı.

Deneysel verilere dayanarak türetilen eğrilerin, doğru grafiklerinin ve izoterm sabitlerinin yorumu için 3 farklı izoterm yaklaşımını özetlemek gerekirse (Tablo 3.5);

Tablo 3.5 Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinin önerdiği adsorpsiyon mekanizmalarının karşılaştırması

Langmuir	**Freundlich**	**Temkin**
Tek tabakada, Tüm yüzeyler eşit afiniteye sahip homojen adsorpsiyon	Heterojen adsorpsiyon yüzeyinde farklı afiniteye sahip adsorban merkezleri ile adsorpsiyon	Farklı fakat kendi içlerinde homojen ilgi merkezleriyle adsorpsiyon
Adsorbatların birbiryle etkileşimi yok ve hareketsizler.	Adsorbatlarda birleşme veya ayrışma olmadığı kabulune dayanır	Adsorbatlar yüzeyi doldurdukça adsorpsiyon doğrusal olarak azalır.
Adsorpsiyon her seferinde aynı mekanizma ile yürür.	-	-
Denklem teorik denge dinamiğinden türetilir.	İzoterm denklemleri deneysel verilere ve ilgili yaklaşımlara dayalı olarak türetilmiştir.	

Tablo 3.5 Langmuir, Freundlich ve Temkin İzotermlerinin önerdiği adsorpsiyon mekanizmalarının karşılaştırması (devamı)

Fiziksel adsorpsiyon destekli yaklaşım	Kimyasal adsorpsiyon destekli yaklaşım.	-

Deneysel veriler, $^1/_{q_e} - ^1/_{C_e}$ grafiğinden Langmuir izotermine grafiğini verirken doğrusal grafiğin n; kayma değerinden (2.14 numaralı denklem) Q_0 (mg/g) mono-layer adsorpsiyon kapasitesi, eğim değerinden ise enerjiyi veya net entalpiyi temsil eden Langmuir sabiti $K_L(\mathrm{L/mg})$ hesaplandı.

Freundlich izoterm doğrusu log_{qe} 'ye karşı log_{Ce} çizilerek elde edilebilir ve ilgili doğru denkleminin kayma değerinden *Kf* ve eğim değerinden n bulunabilir. *Kf* değeri adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi veren değer olmak üzere, n ise adsorpsiyon enerjisidir. Freundlich parametreleri, K_F ve n_F, sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve yoğunluğunu gösterir. n_F=1 ise, adsorpsiyon lineerdir, n_F>1 için adsorpsiyon kemisorpsiyondur ve n_F<1 için adsorpsiyon uygun bir fiziksel prosestir [229-233].

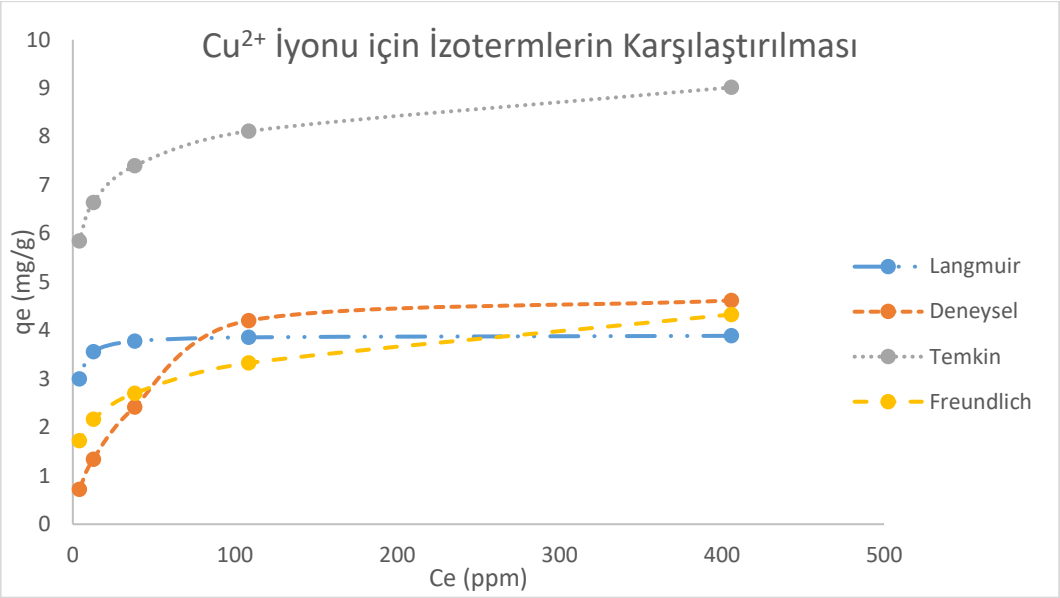
2.15 numaralı denklemden Temkin izoterm (qe'ye karşı lnC_e) doğru denkleminden eğim değerinden ilk olarak Bt sabiti ve kayma değerinden ise Kt sabiti bulunur. Bt sabiti adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi verir.

Üç farklı izoterm eşitliği için elde edilen grafiklerden (Ek A) Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının multi fonksiyonel GEL G2-3-2 ile adsorpsiyonu deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 3.6'da bildirilmiştir.

Tablo 3.6 Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının multi fonksiyonel GEL G2-3-2 ile adsorpsiyonu deneyleri sonucunda hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ve korelasyon katsayıları (R^2) değerleri

Adsorbat (Analit) Türü	İzotermlere göre Katsayılar ve R^2 Değerleri									
	Langmuir			*Freundlich*			*Temkin*			
	Q_0 ***(mg/g)***	**K_L** ***(L/mg)***	**R^2**	**K_f** $(\frac{mg}{g}(\frac{L}{mg})^{\frac{1}{n}})$	**n_F**	**R^2**	**B**	**K_t** ***(L/g)***	**b_t** ***(J/mol)***	**R^2**
Cu^{2+}	3,900	0,832	0,9765	2,190	2,361	0,9427	1,026	7,897	2415,02	0,9532
Cr^{3+}	4,496	3,826	0,9517	1,911	0,620	0,9955	0,467	6,521	5305,29	0,8748
Ni^{2+}	2,082	0,158	0,8164	6,364	1,924	0,9653	0,930	532,626	2664,34	0,7528
Fe^{3+}	8,117	3,257	0,9537	2,893	0,672	0,8326	0,519	12,005	4771,90	0,9125

Tablodaki parametreler adsorpsiyon prosesinin yorumlanmasına katkı sunar. Buna göre, tablo 3.6'da verilen değerlerin her bir izoterm için qe değerleri farklı Ce değerlerinde hesaplanırsa izotermlerin deneysel (lineer) sisteme ve birbirlerine olan yakınlıkları ilgili grafiklerden karşılaştırmalı olarak gözlenebilir.



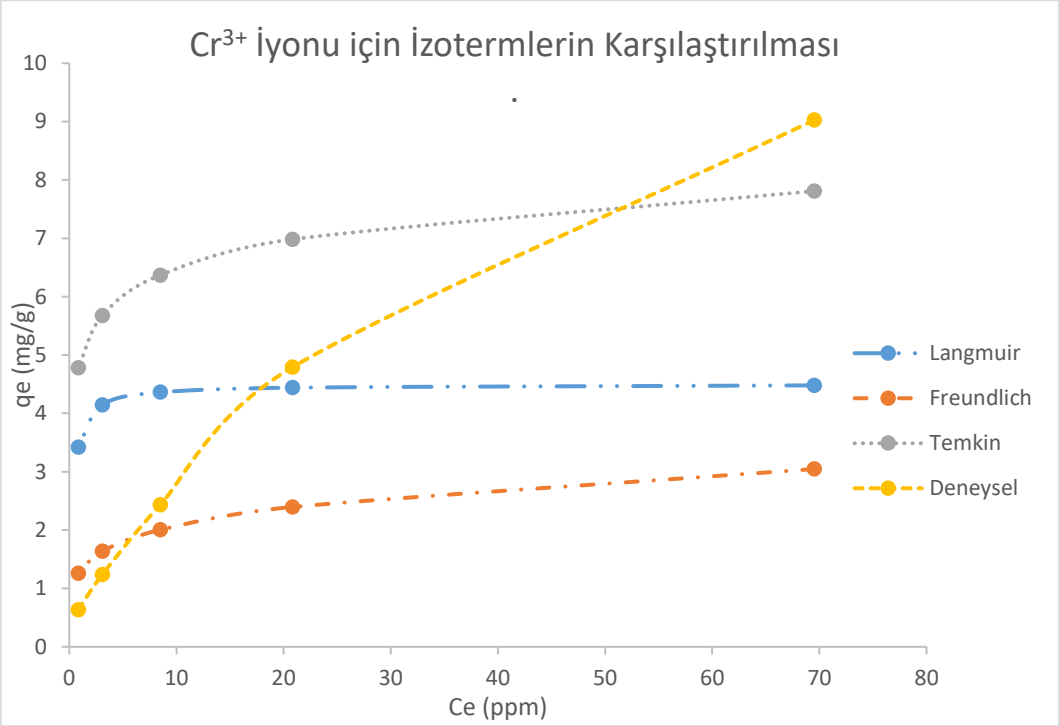
Şekil 3.14 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) izoterm modellerinden hesaplanan Cu^{2+} çözeltilerindeki iyonların adsorplama kapasitesinin (qe)'nin karşılaştırılması

Cu^{2+} iyonlarının değişen konsantrasyonlarına karşı çizilen ilgili qe izoterm karşılaştırma grafiğine (Şekil 3.14) bakıldığında, deneysel, Langmuir ve Freundlich izotermlerinin birbirlerine oldukça yakın seyredildiği gözlenmektedir. Buna ragmen, Langmuir ve Freundlich izotermlerinin deneysel eğriye olan yakınlıklarına ve doğrusal izotermlerin korelasyon katsayısına bakıldığında , adsorpsiyonun bu iki izotermin karmaşık bir mekanizmasına göre yürüdüğü yorumunda bulunulabilir. Ayrıca, Freundlich yaklaşımına göre, n_F değerinin 1'den büyük olması yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyonun daha uygun olduğunu ve kemisorpsiyon denilen kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının etkin olduğunu gösterir.

Yin ve diğerlerinin 2022 yılında yaptıkları çalışmada, Cu (II)'nin uzaklaştırılması için PAMAM dendrimer tarafından yeni bir modifiye edilmiş manyetik biyokömür (MBC@APTES-PAMAM) hazırlanmıştır [234]. Yapısal özelliklerin analizi aynı şekilde amin gruplarının manyetik biyokömür yüzeylerine başarıyla yüklendiğini göstermekle beraber Langmuir izoterm modeli, Cu (II) sorpsiyon işlemi için daha uygun olarak bildirilmiştir. Adsorpsiyon deneyi, MBC@APTES-PAMAM'ın 2 ila 8 pH aralığında daha yüksek Cu(II) uzaklaştırma verimine sahip olduğunu göstermiştir [234].

Sun ve diğerleri ise 2022 yılında yaptıkları çalışmada, ağır metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip membran elde etmek için PVDF membran üzerine

farklı jenerasyon hiperdallı poliamid-amin (PAMAM) aşılamışlardır [235]. Membranların yapısı ve fizikokimyasal özellikleri, fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), element analizörü ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (EDX) vasıtasıyla değerlendirilmiştir. Aynı zamanda, adsorpsiyon sürecini etkileyen çeşitli faktörler incelenmiş ve bakır (II) iyonunun membran üzerindeki adsorpsiyon davranışının Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur [235].

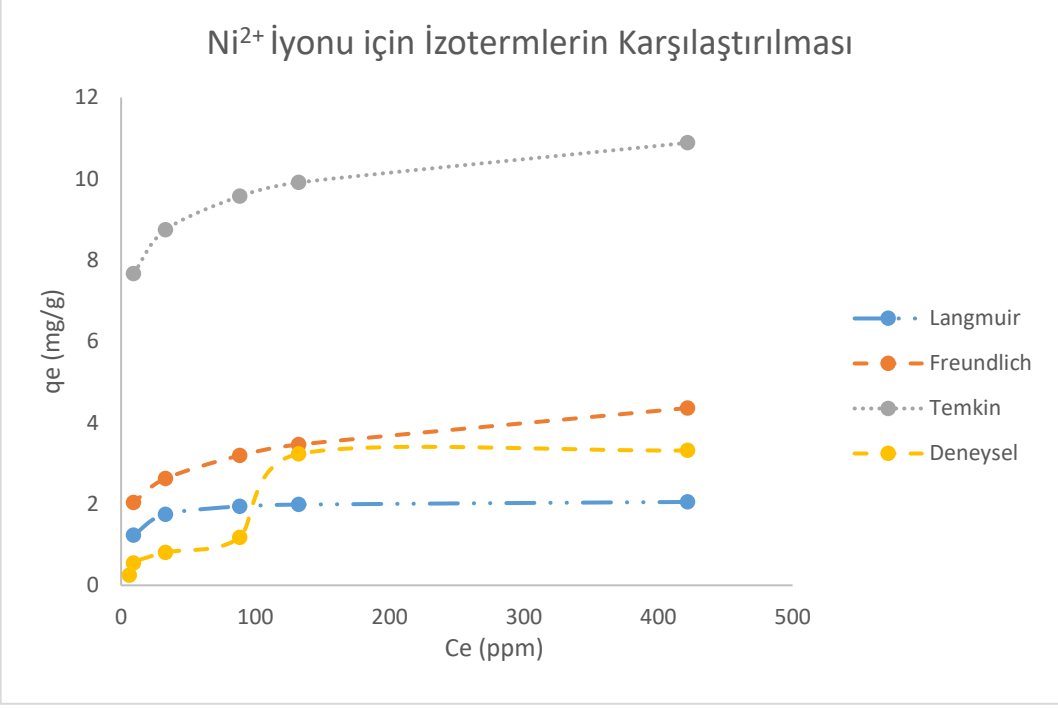


Şekil 3.15 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) izoterm modellerinden hesaplanan Cr^{3+} çözeltilerindeki iyonların adsorplama kapasitesinin (qe)'nin karşılaştırılması

Cr^{3+} iyonlarının izoterm karşılaştırma eğri grafiği irdelendiğinde (Şekil 3.15) deneysel izoterm adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu ve bunu Temkin izoterminin takip ettiği görülmektedir. İzotermler arasında bağlantının diğer analit türlerine göre daha uyumsuz olduğu gözlenmektedir. Cr^{3+} için izoterm doğrularına dayanan korelasyon katsayılarına bakıldığında, Freundlich izoterminin daha uyumlu olduğu ve ayrıca n_F değerinin 1 den düşük olması fiziksel bir adsorpsiyon prosesine uygunluğu belirtir.

2019 yılında, sulu çözeltiden Cr(III) ekstraksiyonu için çeşitli silika-jel/poliamidoamin (PAMAM) dendrimer hibrit malzemelerin kullanarak

araştırmalar yapıldı [219]. Adsorpsiyona etki eden etmenler üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmış ve adsorpsiyon mekanizması, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak yapılan deney ve hesaplamaların bulgularına dayalı olarak oluşturulmuştur. Sonuç olarak, ester sonlu silika jel/PAMAM dendrimerlerin adsorpsiyon kapasitesi nesle göre, G2.5 > G3.5 > G1.5 > 0.5 sıralamasını takip ederken amin sonlu dendrimerik silika malzemede G2.0 > G4.0 > G3.0 > G1.0 > G0 sıralaması gözlenmiştir. Hem ester hem de amino sonlu malzemeler için en yüksek adsorpsiyon pH 4.0'da elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, tek tabakalı adsorpsiyon davranışı ile Langmuir modelini takip etiği belirtilmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları (FTIR), Cr(III)'ün PAMAM dendrimer tarafından adsorpsiyonunun esas olarak N–H ve C=O gruplarının katılımını içerdiğini ve DFT hesaplaması, Cr(III)'ün ester sonlu adsorbanlar tarafından tutulduğunu göstermiştir. Esas olarak karbonil oksijen ve ikincil amin azot atomlarını tetra koordineli şelat oluşturmak için içerirken, amino sonlu şelatlar karbonil oksijen tarafından heksa koordineli şelatlar oluşturma eğiliminde bulunmuştur [219].

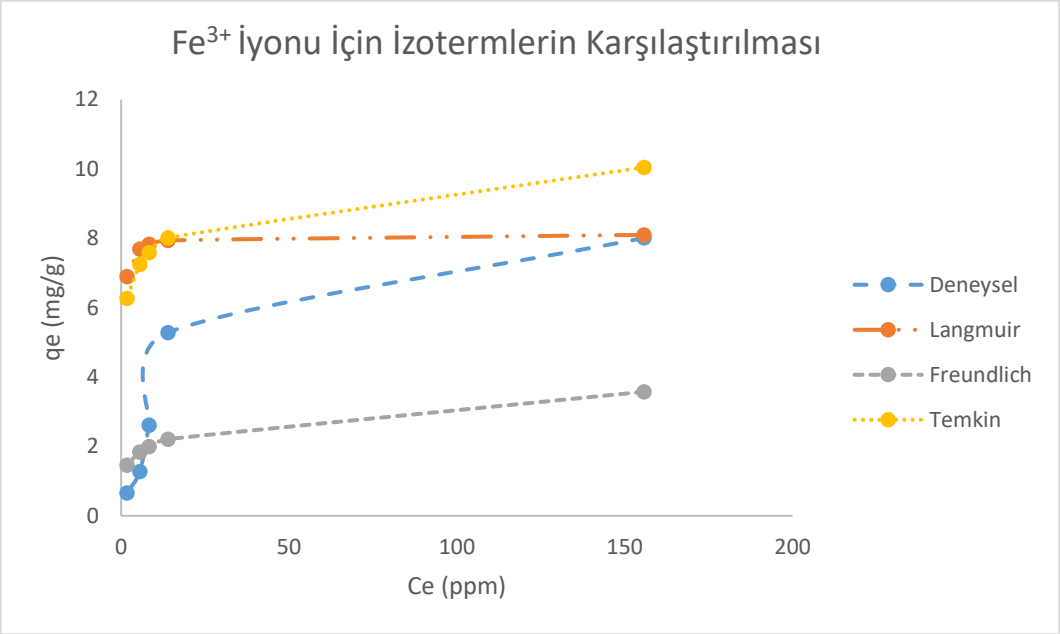


Şekil 3.16 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) izoterm modellerinden hesaplanan Ni^{2+} çözeltilerindeki iyonların adsorplama kapasitesinin (qe)'nin karşılaştırılması

Ni^{2+} iyonu için *Ce-qe* izoterm eğrileri karşılaştırma grafiğinde (Şekil 3.16), Temkin modelinin diğer izoterm modellerinden çok farklı seyrettiği ve en yüksek

adsorpsiyon kapasitesinin Temkin izoterm modeli için bulunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Temkin izotermi dışında kalan izotermler birbiriyle oldukça yakın bir uyum içerisindedir. Ni^{2+} için izoterm doğrularının korelasyon katsayılarına göre Freundlich ve Langmuir izotermlerine uyduğu gözlenir. Freundlich sabiti n_F, Ni^{2+} için 1'den büyük olduğundan kimyasal sorbsiyon prosesinin etkin olduğu yorumu yapılabilir.

Sohail ve diğerlerinin 2020 yılında yaptıkları çalışmada, ıraksak yöntemle PAMAM dendrimerlerinin sentezine ve sulu çözeltiden nikelin uzaklaştırılması için kullanımlarına odaklanılmıştır [236]. Deneysel verilerin Freundlich izotermiyle iyi bir korelasyona sahip olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, nikelin dendrimerler ile adsorpsiyonunun, sulu çözeltilerden nikel giderimi için yüksek etkinliğe sahip uygun bir yöntem olduğu sonucuna varılabilir olduğu söylenmiştir [236].



Şekil 3.17 Langmuir, Temkin, Frendlich ve Lineer (Deneysel) İzoterm Modellerinden Hesaplanan Fe^{3+} Çözeltilerindeki İyonların Adsorplama Kapasitesinin (Qe)'nin Karşılaştırılması.

Fe^{3+} iyonu için elde edilen izoterm karşılaştırma eğri grafiğinde (Şekil 3.17), izoterm eğrilerin nerdeyse aynı eğilimde olduğu görülse de elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi her izoterm için farklıdır. Buna göre en yüksek qe değeri Temkin izoterminde gözlenirken en düşük qe değeri Freundlich izotermine aittir. Bununla birlikte, Deneysel ve Langmuir izotermlerinde aynı qe değeri gözlenmektedir. Uygun bir fiziksel sorpsiyon mekanizmasına sahip (nf<1) Fe^{3+}

deneyinde prosesin Langmuir izotermine uyum sağladığı korelasyon sabitinden anlaşılabilir.

2018 yılında yapılan çalışmada, Cd(II) ve Fe(III)'ün dimetilsülfoksitten (DMSO) uzaklaştırılması için bir dizi silika jel destekli amino sonlu PAMAM dendrimerleri (SG-G1.0 - SG-G3.0) kullanılmıştır. SG-G1.0 - SG-3.0'ın Cd(II) ve Fe(III) için adsorpsiyon kapasitesi SG-G2.0 > SG-3.0 > SG-G1.0 sırasını takip etmiştir [218]. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeliyle uyumlu olduğu ve adsorpsiyon işlemine kimyasal adsorpsiyon mekanizması hakim olduğu bildirilmiştir [218] .

Freundlich sabitlerinden nf değerlerine bakıldığında, Ni^{2+} ve Cu^{2+} için 1'den büyük ve Cr^{3+} ve Fe^{3+} değerlerinn 1'den küçük olduğu gözlenmektedir. Bu trendin HSAB teoarisine göre aynı sınıfta bulunan türler için anlamlı ilerlemiş olması kayda değerdir. Buna göre sert türler olan Fe^{3+} ve Cr^{3+} için nf<1'dir ayrıca değerler birbirlerine olduk.a yakın seyretmiştir. Benzer trend Ni^{2+} ve Cu^{2+} orta sertlikteki türlerde de gözlenmiştir. Buna göre, sert türlerde (Fe^{3+} ve Cr^{3+}) "uygun bir fiziksel sorpsiyon" prosesi yürürken, orta sertlikte türlerde (Ni^{2+} ve Cu^{2+}) kemisorpsiyon gözlenmiştir.

3.4 Dağıtıcı-SPE Sorbenti Olarak Demir PAMAM-OH-Kapsüllü Manyetik Nanoparçacık ile Eser Seviyelerde Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Co^{2+} Tayini için Zenginleştirme Metodu

3.4.1 Demir PAMAM-G4-OH Kapsüllenmiş Manyetik Nanoparçacığın (Fe-MNP-G4-OH) Hazırlanması ve Karakterizasyonu

PAMAM-G4-OH, Merck'ten satın alındı ve metanol uzaklaştırıldıktan sonra kullanıldı. PAMAM-G4-OH (0.25 g, 0.017 mmol), 10 mL ultra saf deiyonize su ve 1000 eq. $FeCl_3$ (2.8 g, 17 mmol) ve 500 eq. $FeSO_4.7H_2O$ (0.23 g, 0.85 mmol) tuzları dendrimer çözeltisine eklendi. Çözelti, bir saat boyunca 60°C'de nitrojen atmosferi altında, 250 rpm'de sürekli karıştırıldı. İndirgeme işlemini başlatmak için pH 7.0'e ulaşana kadar reaksiyon ortamına NaOH çözeltisi (0.75 M) ilave edildi. Çözelti pH 7.0'da tutulup bir saat karıştırıldıktan sonra, indirgenme gerçekleşir gerçekleşmez oluşan siyah renkli bare-nanopartiküller, süpernatan sıvının santrifüjlenmesi ve dekantasyonuyla çözeltiden ayrıldı. +4 ^oC'de aşırı aseton çözeltisine (500 mL) süpernatan eklendiğinde, demir kapsüllü PAMAM-G4-OH (Fe-MNP-G4-OH)

çökeltileri oluşmuştur [237, 238].Çöken Fe-MNP-G4-OH, santrifüjleme ve dekantasyon ile çözeltiden ayrıldı. Toplanan nanopartiküller bir vakumlu fırına yerleştirildi ve 70 – 80 °C'de yaklaşık 5 saat kurutuldu.

PAMAM-G4-OH- ^{1}H NMR (500 MHz, *d* D_2O, δ; ppm): 3.57 (t, $^{3}J_{H,H}$= 5.46 Hz, -C$\underline{H}_2$OH), 3.25 (br, C$\underline{H}_2$CH$_2$OH), 3.23 (br, C$\underline{H}_2$NHCO), 2.76 (br, C$\underline{H}_2$NHCO; uç gruplar), 2.74 (br, -C$\underline{H}_2$CH$_2$CO; dal grupları), 2.56 (br, -C$\underline{H}_2$N(CH$_2$)$_2$), 2.37 (br, -C$\underline{H}_2$CONH; uç gruplar), 2.35 (br, -C$\underline{H}_2$CONH; dal grupları).

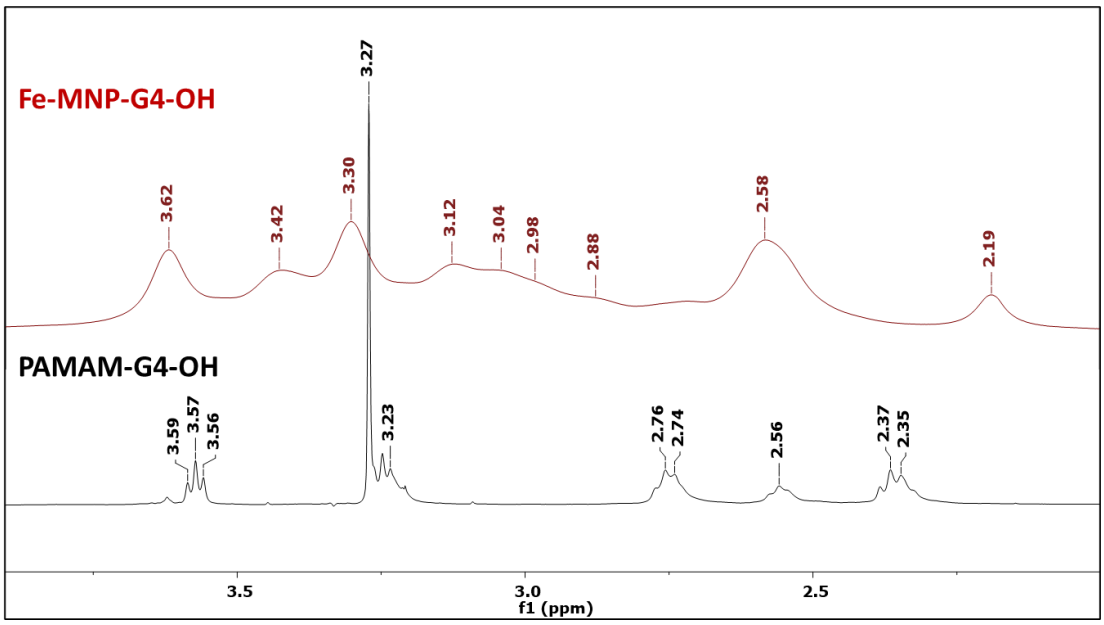
^{13}C NMR (126 MHz, D_2O, δ; ppm): 175.1 (<u>C</u>=O; terminal groups), 175.1 (<u>C</u>=O; branch groups), 59.9 (<u>C</u>H$_2$OH), 51.3 (-<u>C</u>H$_2$N(CH$_2$)$_2$), 49.0 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$CO; terminal groups), 48.8 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$CO; branch groups), 41.4 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$OH), 36.7 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$N(CH$_2$)$_2$), 32.7 (-<u>C</u>H$_2$CONH). IR (ATR, cm^{-1}):3277 (m, br), 2936 (w, br), 2825 (w, br), 1633 (m, s), 1547 (m, s), 1435 (w, br), 1359 (w, br), 1200 (w, br), 1062 (m), 1027 (m, s), 587 (w, br).

Fe-MNP-G4-OH- ^{1}H NMR (500 MHz, *d* D_2O, δ; ppm): 3.62 (br, -C$\underline{H}_2$OH), 3.42 (br, C$\underline{H}_2$CH$_2$OH), 3.30 (br, C$\underline{H}_2$NHCO), 3.12-2.98-2.88 (br, C$\underline{H}_2$NHCO) 2.58 (br, -C$\underline{H}_2$N(CH$_2$)$_2$), 2.19 (br, -C$\underline{H}_2$CONH). ^{13}C NMR (126 MHz, D_2O, δ; ppm):174.2 (<u>C</u>=O; uç gruplar), 173.8 (<u>C</u>=O; dal grupları), 59.9 (<u>C</u>H$_2$OH), 51.8 (-<u>C</u>H$_2$N(CH$_2$)$_2$), 49.6 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$CO; uç gruplar), 49.2 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$CO; dal grupları), 41.5 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$OH), 35.9 (-<u>C</u>H$_2$CH$_2$N(CH$_2$)$_2$), 31.0 (-<u>C</u>H$_2$CONH; uç gruplar), 30.3 (-<u>C</u>H$_2$CONH; dal gruplar). IR (ATR, cm^{-1}): 3271 (w, b), 1644 (m), 1557 (m), 1434 (w, br), 1135 (s, s), 996(w, s), 635 (m, s).

Yüzeyinde 64 terminal -OH fonksiyonel grubu bulunan PAMAM-G4-OH, demir tuzları ile reaksiyona sokulmuş ve bazik bir ortamda indirgeme gerçekleştirilmiştir. Süzüntü fazının aseton ile çökeltilmesinden sonra Fe-MNP-G4-OH elde edildi. Manyetik nanoparçacığın (Fe-MNP-G4-OH) karakterizasyonu için ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve FAAS teknikleri kullanıldı. Manyetik nanopartiküllerin yapısal karakterizasyonu, PAMAM-G4-OH [239] ve Fe-MNP-G4-OH'nin NMR spektrumu karşılaştırılarak yapıldı. Fe-MNP-G4-OH sentez prosedürünün son adımında süzüntü kısmının asetonda çökeltilmesiyle MNP elde edildiği belirtilmiştir [237, 238] . PAMAM-G4-OH aseton, metanol ve su gibi çözücülerde çözünür ve çökelmesi mümkün değildir. Ancak, bu çalışmada sunulan prosedürde, Fe-MNP-G4-OH, aseton kullanılarak çöktürüldü ve çöken ürünün (Fe-MNP-G4-OH) NMR spektrumu,

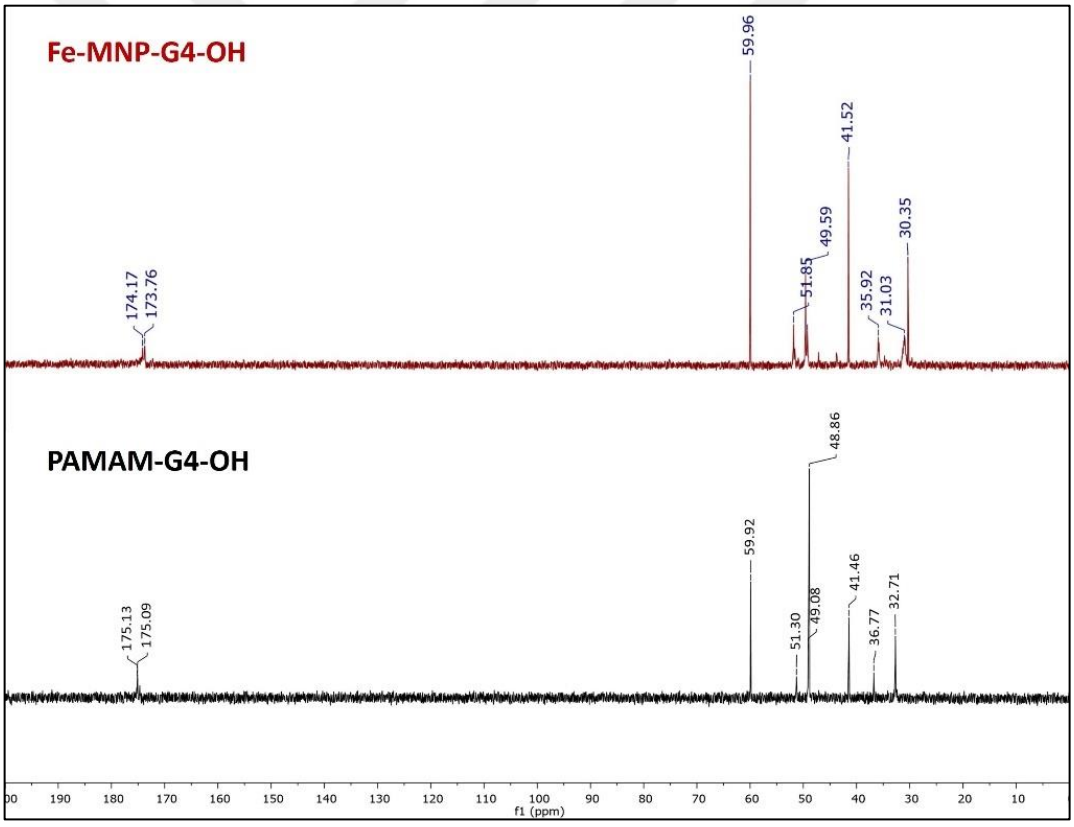
başlangıç molekülü (PAMAM-G4-OH) ile karşılaştırıldı ve benzer spektrumların elde edilmesi yeterli kanıttı ve spektrumların sunduğu veriler birbirini destekler nitelikteydi. ^{1}H NMR'da (Şekil 3.18) genişleyen pikler, iç nesil boşluklardaki dendrik molekülün metal ile farklı etkileşimlerinden kaynaklanıyor olabilir. Başlangıçta, benzer elektrostatik ortamlardaki hidrojen atomları, kapsüllemeden sonraki üretime bağlı olarak farklılaşmış olabilir.

Gopidas ve ark. çalışmalarında, ligand gruplarının metal kümelerini stabilize etme ilişkisinin pik genişlemesine neden olabileceğini vurgulamıştır [239-241]. Dendrimer ile stabilize edilmiş nanoparçacıklar (DSN'ler), tek tabaka korumalı kümeler (MPC'ler) ve nanoparçacık çekirdek dendrimerleri (NCD'ler) gibi gruplarda ilgili pik genişlemesi kaydedilmiştir [240]. Bu pik genişlemesinin nedeni, T2 gevşemesindeki azalma ve yapının yüzeyinde değişken bağlanma bölgelerinin varlığı ile açıklanmıştır [241]. Benzer şekilde, Ooe ve Astruc ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilen çalışmalarda, Pd^{2+}'nın poli(propilen imin) dendrimerler (PPI) veya 1,2,3-triazol parçaları içeren klik dendrimerler ile etkileşimi, ilgili spektrumlarda pik genişleme ile sonuçlanmıştır [242, 243]. Bu tür pik genişlemesi, metalasikliğin oluşturduğu akış süreçlerinden kaynaklanabilir [244]. Pik genişlemesinin bir başka nedeni de çekirdeğin gevşeme süresini etkileyen konformasyonel bir yapının oluşması olabilir [245].



Şekil 3.18 Fe-MNP-G4-OH ve PAMAM-G4-OH'nin ^{1}H NMR spektrumlarının karşılaştırması

Şekil 3.19'de ^{13}C-NMR spektrum karşılaştırmasında, ^{1}H-NMR spektrumlarında gözlemlenen hafif aşağı alan kimyasal kayması gözlendi. ^{13}C-NMR karşılaştırmasında, spektrumlar birbirine oldukça benzer, ancak pik yoğunlukları ve rezonanslardaki değişiklikler fark edilir. Özellikle, yaklaşık 174-175 ppm'de rezonansa giren karbonil grupları için, kimyasal kayma fark edilebilir. Ek olarak, Fe-MNP-G4-OH'nin ^{13}C NMR spektrumundaki 31.03 ve 30.35 ppm'deki pikler, PAMAM-G4-OH spektrumunun aksine, Fe atomu etkileşim farkından kaynaklı farklı yerde rezonans göstermiş olabilir. Metal parçalara daha yakın gruplardaki kısıtlı dönüş hareketleri, daha uzaktakiler kadar esnek değildir. MPC (Monolayer-protected clusters) karakterizasyon çalışmalarında, spektrumdaki çizgi genişlemesi ve kimyasal kaymanın kaynağının sınırlı veya gevşemiş dönüş hareketlerinin olduğu gösterilmiştir [240, 246].



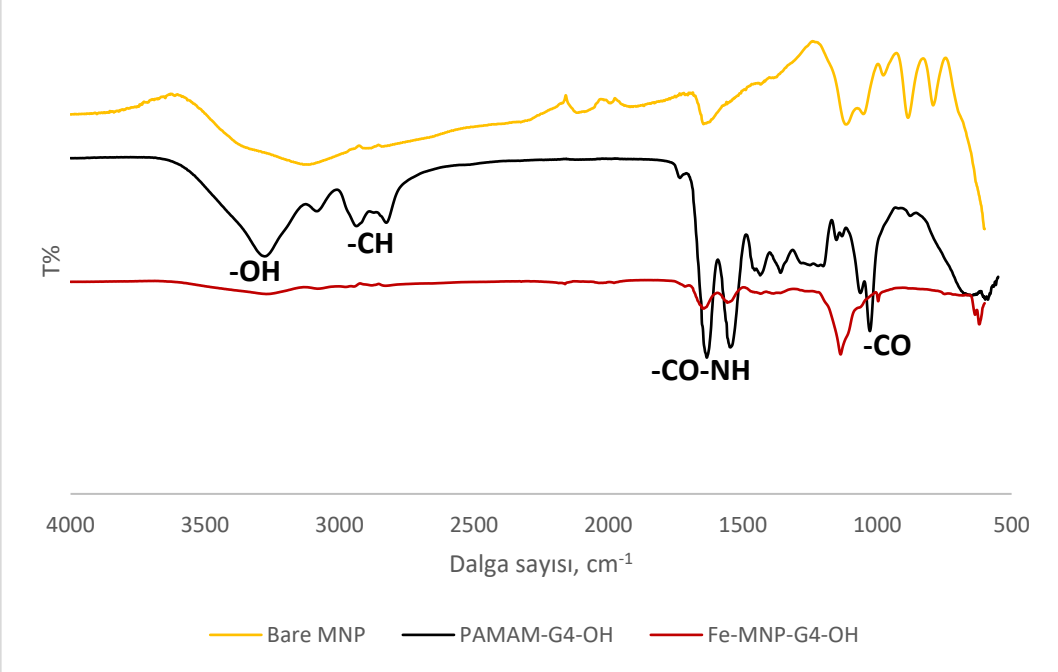
Şekil 3.19 Fe-MNP-G4-OH ve PAMAM-G4-OH'nin ^{13}C NMR spektrumlarının karşılaştırması

3.4.2 Bare Fe-MNP'nin Hazırlanması

Bare Fe-MNP, PAMAM-G4-OH kullanılmadan sadece demir tuzlarının reaksiyonuyla hazırlandı. Burada, 2 eq. $FeCl_3$ (0.056 g, 0.34 mmol) ve 1 eq. $FeSO_4.7H_2O$ (0.047 g,

0.17 mmol), 50 mL deiyonize su içinde karıştırıldı ve 60°C'ye ısıtıldı. 1 saat sonra, pH 8.0'a ulaşana kadar reaksiyon karışımına NaOH (0.75 M) ilave edildi. Baz solüsyonu eklenir eklenmez siyah çökeltiler oluştu ve 30 dakikalık bir karıştırma periyodundan sonra çökelti solüsyondan bir mıknatıs ile ayrıldı, yıkandı ve kullanıma hazır edilmek üzere bir vakumlu fırında kurutuldu [240].

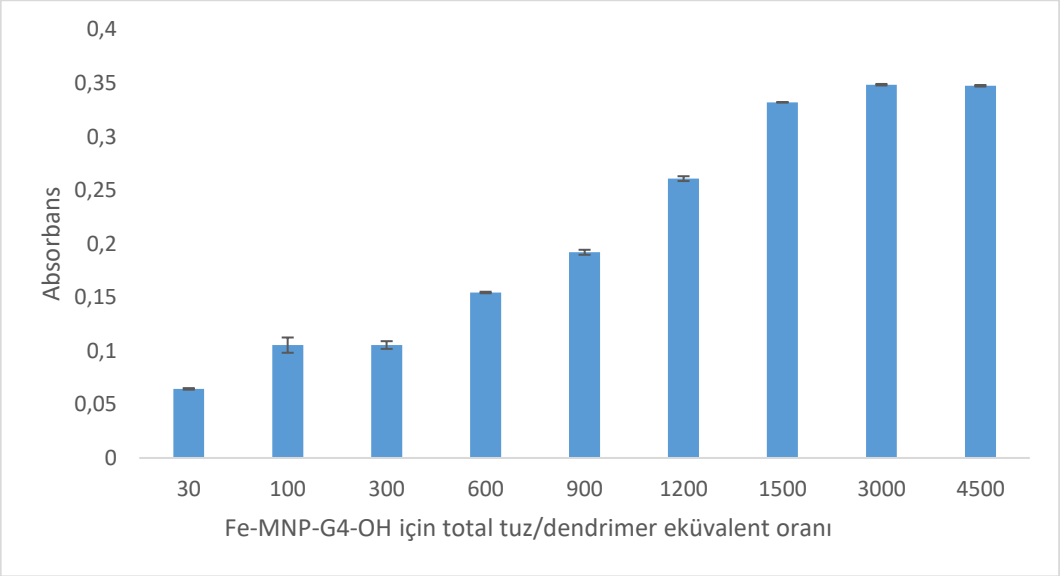
Şekil 3.20'de, yapıların karşılaştırmalı FTIR spektrumları gösterilmektedir. Buna göre PAMAM-G4-OH molekülünün spesifik titreşim piklerinin Fe-MNP-G4-OH spektrumu ile örtüştüğü gözlemlendi. 1632 cm^{-1} ve 1552 cm^{-1}'deki karakteristik absorpsiyon bandı, PAMAM-G4-OH [247, 248] ve Fe-MNP-G4-OH amid gruplarının N-H bükülme titreşimlerine aittir. Ayrıca, PAMAM-G4-OH ve Fe-MNP-G4-OH'nin FTIR spektrumlarında OH grubundan kaynaklanan gerilme 3277 cm^{-1}'de gözlendi. Ayrıca 600 cm^{-1} ve 1135 cm^{-1} civarındaki yoğun pikin -CO-O-Fe gerilmesinin titreşiminden kaynaklandığı sonucuna varıldı [247, 248].



Şekil 3.20 Bare Fe-MNP, Fe-MNP-G4-OH ve PAMAM-G4-OH'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırması

Literatürde dendrimerik nanoparçacık sentezini içeren birçok çalışma bildirilmiş olmasına rağmen [51, 249], bu çalışmada MNP çöktürme işlemi asetonda gerçekleştirilmiştir. İşlemde toplam demir tuzlarının dendrimere eşdeğer molar oranı 3000 idi. Tuz içeriği arttıkça verimin, manyetizasyon hızının ve sentezlenen MNP'lerdeki toplam Fe miktarının arttığı gözlendi (Şekil 3.21). Bu nedenle, toplam

tuzlar/dendrimer molar oranı, 30, 100, 300, 600, 900, 1200, 1500, 3000 ve 4500 oranlarının test edilmesiyle optimize edilmiştir. Şekil 3.21'de Fe absorbansına karşı toplam tuzlar/dendrimer oranı optimizasyon grafiğini göstermektedir. Sentezlenen MNP'deki toplam Fe miktarını ölçmek için 40 mg MNP, 600 µL konsantre HNO_3 içinde çözüldü ve absorbans ölçümü için FAAS sistemine gönderildi. MNP'lerin toplam Fe içeriği 3000 kattan sonra doygunluğa ulaştı, bu nedenle 3000 kat optimal toplam tuzlar/dendrimer oranı olarak seçildi.



Şekil 3.21 Toplam tuz/dendrimer molar eşdeğer oran optimizasyon grafiği

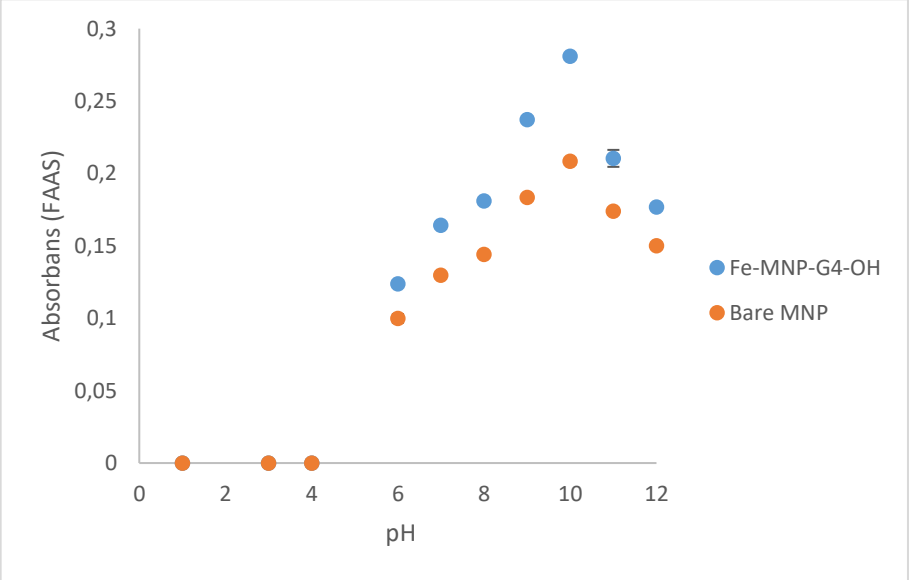
3.4.3 Dağıtıcı-SPE Prosedürü ve Parametrelerin Optimizasyonu

Örnek ve standart solüsyonlar (15 mL) 50 mL santrifüj tüplerine alındı ve her analit için 1.0 mL pH 10 tampon çözeltileri ile tamponlandı. Çözelti, 20 mg Fe-MNP-G4-OH nanoparçacıkları eklenmeden önce 15 saniye vortekslendi, ardından çözeltideki analitler ile MNP arasındaki etkileşimi arttırmak için 45 (Cu^{2+} için) veya 60 (Co^{2+}, Ni^{2+} için) saniye vorteks karıştırması yapıldı. Fe-MNP-G4-OH tarafından adsorbe edilen analit, bir neodimiyum mıknatıs kullanılarak santrifüj tüpünün altında toplandı ve süzüntü dikkatlice atıldı. Daha sonra, Fe-MNP-G4-OH'a 0,3 mL HNO_3 ilave edildi ve çözelti absorbans ölçümleri için FAAS sistemine aspire edilmeden önce MNP'lerin çözünmesini arttırmak için 15 saniye vortekslendi.

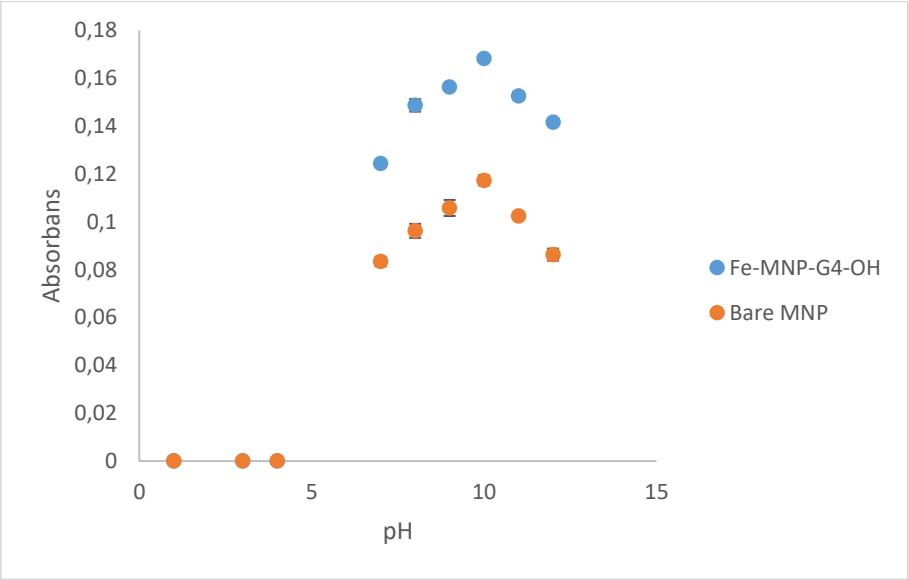
3.4.3.1 pH ve Tampon Çözelti Miktarının Etkisi

Ekstraksiyon ortamının pH değeri, analit ile Fe-MNP-G4-OH'nin terminal -OH grupları ve iç fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimi etkiler ve bu nedenle çok

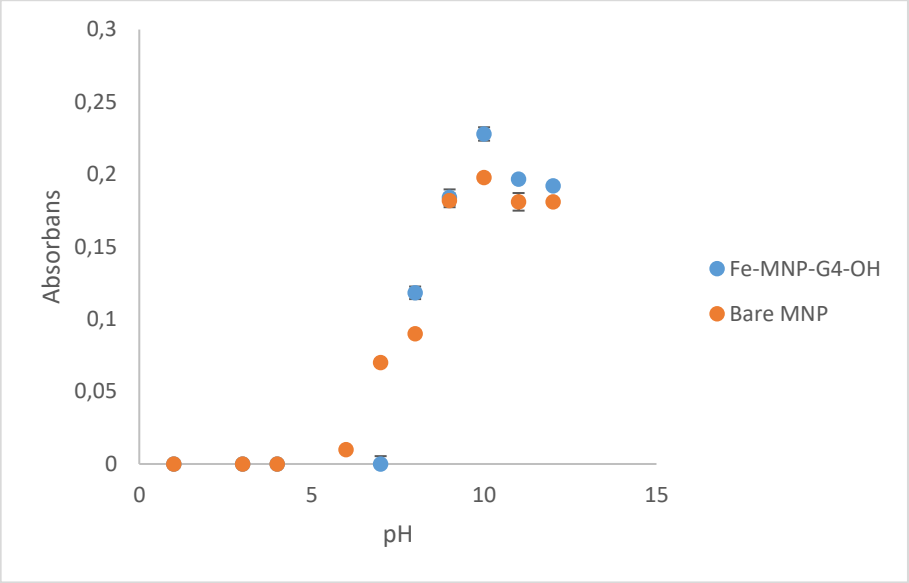
önemli bir parametredir. Şekil 3.22 - 3.24, 1.0 – 12 pH aralığında tamponlanan standart çözeltilerin yöntem uygulandıktan sonra elde edilen metal iyon absorbans grafiğini ilgili MNP'lere karşı değerlerini gösterir. Asidik bölgenin çok düşük/belirlenmeyen absorbans değerleri kaydettiği görülebilir ve bu, nanopartiküller üzerindeki fonksiyonel grupların protonasyonundan kaynaklanmış olabilir. Ek olarak, asidik bölgedeki yüksek miktarlardaki iyonik türler, nanopartiküller üzerindeki adsorpsiyon bölgeleri için Co^{2+} ve Cu^{2+} ile rekabet ederek düşük absorbans değerlerine neden olabilir. Elde edilen sonuçlara göre, her iki MNP için optimum pH ortamı pH 10 idi. Ek olarak, metallerin yüksek pH'da organometalik kompleksler oluşturma eğilimi, MNP yüzeyine bağlanmalarını/adsorpsiyonlarını arttırmış olabilir [250]. Tampon çözeltilerin optimum hacmini bulmak için 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5- ve 4.0-mL hacimlerde deneyler yapılmış ve her üç analit için de optimum değer 1.0 mL olarak bulunmuştur.



Şekil 3.22 Absorbans değerlerine (n=3) karşı Cu^{2+} ekstraksiyon deneylerinde ayarlanmış tampon çözeltisinin pH'sı için grafik



Şekil 3.23 Absorbans değerlerine (n=3) karşı Co^{2+} ekstraksiyon deneylerinde ayarlanan tampon çözeltisinin pH'sı için grafik

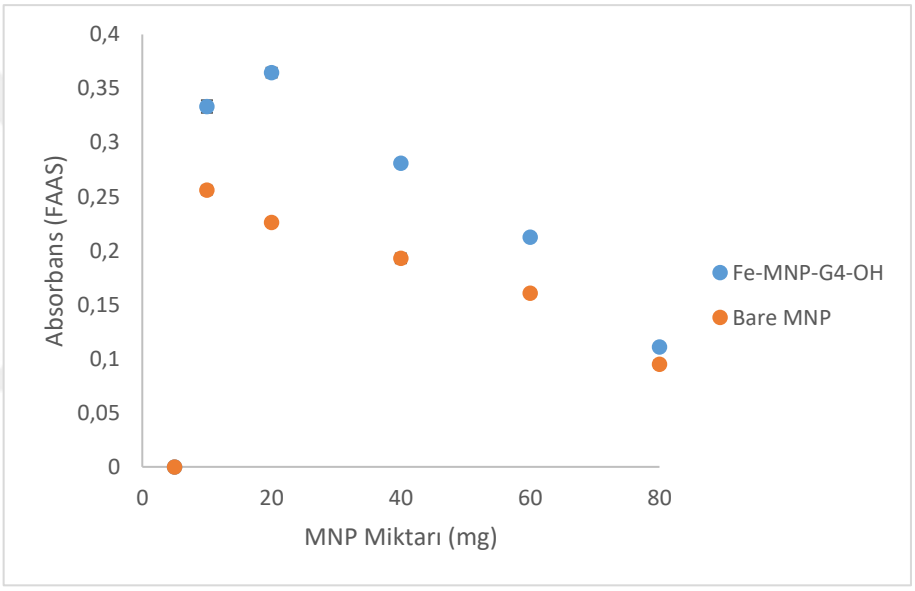


Şekil 3.24 Absorbans değerlerine (n=3) karşı Ni^{2+} ekstraksiyon deneylerinde ayarlanan tampon çözeltisinin pH'sı için grafik

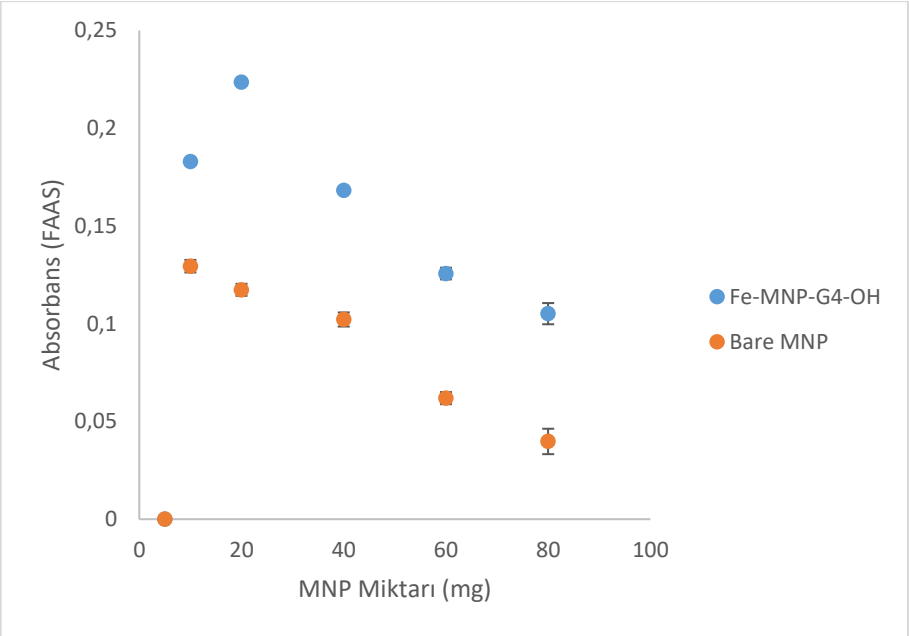
3.4.3.2 MNP Miktarının Etkisi

Analit adsorpsiyonu için aktif yüzey alanlarının mevcudiyetini doğrudan etkilediğinden, katı faz ekstraksiyon prosesinde optimum nanopartikül miktarının belirlenmesi son derece önemlidir. İlk olarak, MNP miktarı ile eluent hacmi arasındaki ilişki göz önüne alındığında, optimum MNP miktarından daha fazla kullanıldığında elüsyon veriminin düştüğü bilinmektedir. Optimum değerin altındaki MNP miktarları için analitlerin etkin adsorpsiyonu için daha az aktif

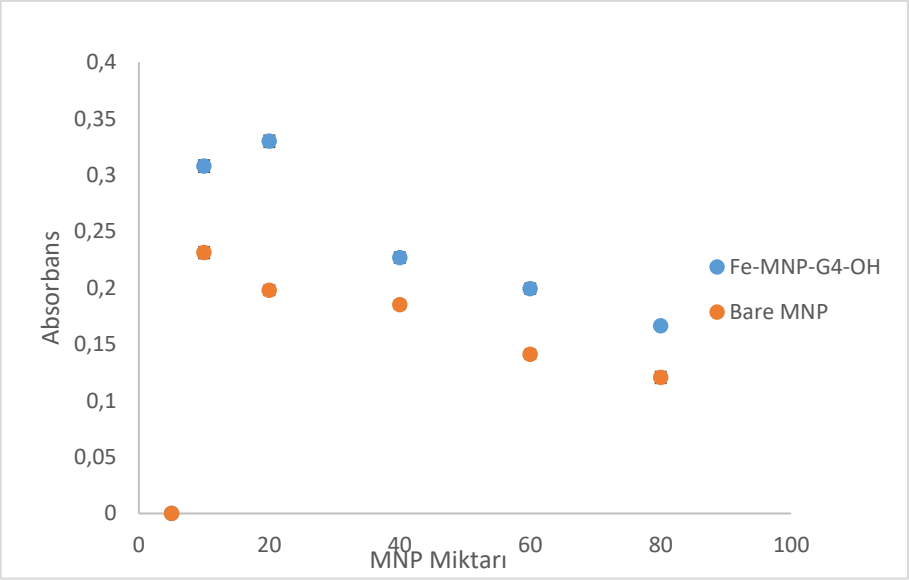
alanlar analitik performansın düşmesine neden olur. Ek olarak, hedeflenen yüksek zenginleştirme faktörünü elde etmek için eluent hacmini mümkün olduğunca düşük tutmak önemlidir. Bu nedenlerden ötürü, 5.0, 10, 20, 40, 60 ve 80 mg olmak üzere farklı MNP miktarları test edilmiş ve en yüksek absorbans değerine göre optimum değer Fe-MNP-G4-OH için 20 mg ve Bare-MNP için 10 mg olarak seçilmiştir. Her üç analit için 5.0 mg MNP miktarı için hiçbir absorbans sinyali kaydedilmedi. 20 mg'dan sonra absorbans değerlerinde doğrusal bir düşüş kaydedildi ve bu, nispeten büyük miktarlarda MNP yüzeyinden adsorbe edilen analitleri ayrıştırmak için yeterli olmayan eluent hacmine (0.3 mL HNO_3) bağlanabilir. (Şekil 3.25-3.27)



Şekil 3.25 Cu^{2+}'nın (n=3) ortalama absorbans değerlerine karşı farklı miktarlarda Fe-MNP-G4-OH (mg) ve Bare-MNP (mg) grafiği



Şekil 3.26 Ortalama Co^{2+} (n=3) absorbans değerlerine karşı farklı miktarlarda Fe-MNP-G4-OH (mg) ve Bare-MNP (mg) grafiği



Şekil 3.27 Ortalama Ni^{2+} (N=3) Absorbans Değerlerine Karşı Farklı Miktarlarda Fe-MNP-G4-OH (mg) ve Bare-MNP (mg) Grafiği

3.4.3.3 Çözücü Tipi ve Hacminin Etkisi

Çoğu SPE yönteminde, adsorbe edilen analitler, uygun bir eluent ile sorbent materyalin yüzeyinden desorbe edilir. Bununla birlikte, diğer emici malzemeler kullanılan çözücü içinde tamamen çözünme eğilimindedir ve bu çalışmada kullanılan MNP'ler için tamamen çözünme söz konusudur. Yüksek bir zenginleştirme/ön konsantrasyon faktörü elde etmek için, ilk ve son hacimler

arasındaki fark yüksek olmalıdır. Bunu başarmak için, kullanılan çözücünün analit için düşük hacimlerde bile yüksek çözünme kapasitesine sahip olması gerekir. Analitin absorbans sinyalinde önemli gürültüye neden olmadan MNP'leri düşük hacimlerde etkin bir şekilde çözen bir asidin belirlenmesi çok önemlidir. Bu amaçla, HNO_3, CH_3COOH ve HCl, her iki analit için de çözünme yetenekleri açısından test edilmiş ve her iki MNP tipi için de optimum çözücü olarak HNO_3 seçilmiştir. HNO_3 için kaydedilen ortalama absorbans değerleri, HCl'den 1.4 kat (Cu^{2+} ve Ni^{2+} için) ve 1.5 kat (Co^{2+} için) daha yüksekti. En düşük absorbans değerleri CH_3COOH ile çözünen MNP'ler için kaydedildi. Asetik asidin organik türleri, girişim etkisiyle absorbans değerlerinde azalmaya neden olmuş olabilir. Ayrıca 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 0.5, 0.6, 0.7 ve 0.8 mL hacimleri test edilmiş ve her üç analit için elde edilen optimum değer 0.3 mL HNO_3 olmuştur. En düşük absorbans değerleri, en düşük iki (0.1 ve 0.2 mL) ve en yüksek iki (0.7 ve 0.8 mL) çözücü hacimleri için kaydedilmiştir ve bu gözlem sırasıyla en düşük ve en yüksek hacimler için yetersiz çözünme ve seyreltme ile ilişkilendirilebilir.

3.4.3.4 Karıştırma Türü ve Süresinin Etkisi

Bir çözeltideki analitler ve sorbent malzemeler arasındaki etkileşim, uygun bir numune çalkalama yöntemi ve karıştırma süresi kullanılarak arttırılabilir. Manuel, mekanik, sonikasyon ve girdap karıştırma türleri, 30 saniyelik bir süre boyunca iki analitin 3 tekrarlı numunesi için test edildi. Karıştırma türleri için kaydedilen absorbans değerleri, karıştırmanın gerçek etkisini tespit etmek için herhangi bir karıştırma olmadan gerçekleştirilen bir ekstraksiyonla karşılaştırıldı. En yüksek ortalama absorbans, girdap karıştırma için kaydedildi; bu, sırasıyla Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Co^{2+} için hiç karıştırmadan yaklaşık 3,8, 3,3 ve 4,7 kat daha yüksekti. Daha sonra 15, 30, 45, 60 ve 90 saniyelik farklı girdap karıştırma süreleri test edilmiş ve belirlenen optimum karıştırma süreleri Co^{2+} için 45 saniye ve Cu^{2+} için 60 saniye olarak belirlenmiştir.

Vorteks karıştırıcının verimliliği ve pratikliği, çözünme işlemini kolaylaştırmak ve FAAS sistemine aspirasyon için homojen bir çözüm elde etmek için analit adsorbe MNP'lere uygulandı. Farklı girdap periyotları test edildikten sonra, yüksek ve tekrarlanabilir absorbans değerleri kaydetmesine göre optimum 15 saniye olarak belirlendi.

3.4.4 G4-OH-D-SPE-FAAS Analitik Yöntem Performansının Belirlenmesi

G4-OH-D-SPE-FAAS yönteminin analitik performansı, sulu standart çözeltiler (Cu^{2+} için 2.5 – 250 µg L^{-1} ve Co^{2+} için 5.0 – 250 µg L^{-1}) Tablo 3.7'de verilen optimum koşullar altında analiz edilerek gerçekleştirilmiştir. MNP'deki dendrimerik yapının katkısı, Bare-MNP'ler ile karşılaştırılarak değerlendirildi. Bare D-SPE-FAAS yöntemi, geleneksel FAAS sisteminin algılama hassasiyetini sırasıyla Ni^{2+}, Cu^{2+} ve Co^{2+} için yaklaşık 26, 29 ve 18 kat artırdı.

Tablo 3.7 Yöntem belirleme çalışmaları için optimum değerlerin özeti

Parametreler	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Tampon Çözelti pH'ı	pH 10		
Tampon Çözelti Miktarı	1.0 mL		
Fe-MNP-G4-OH Miktarı	20 mg		
Eluent Türü	HNO_3		
Eluent Hacmi	0.5 mL	0.3 mL	0.3 mL
Karıştırma Türü	Vortex		
Karıştırma Periyodu	45 s	60 s	60 s
FAAS Acetylene Akış Hızı	48 $L.h^{-1}$		
FAAS Örnek Akış Hızı	7.42 $mL.min^{-1}$		

G4-OH-D-SPE-FAAS yönteminde (Fe-MNP-G4-OH kullanılarak), Cu^{2+} için 0.9995 korelasyon katsayısı ile 2.5 ile 250 µg L-1 arasında doğrusal bir aralık ve tespit limitleri (LOD) ve kantifikasyon (LOQ) sırasıyla 0.95 ve 3.2 µg L-1 olarak belirlendi. Bu nedenle, G4-OH-D-SPE-FAAS yöntemi, Cu^{2+} için FAAS yönteminden yaklaşık 126 kat daha duyarlıydı. Öte yandan, Co^{2+} için G4-OH-D-SPE-FAAS yöntemi, 0.9993 korelasyon katsayısı ile 5.0 ve 250 µg L^{-1} arasında lineer, LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1.4 ve 4.7 µg L^{-1} idi. Bu nedenle, G4-OH-D-SPE-FAAS yöntemi, Co^{2+} için FAAS yönteminden yaklaşık 80 kat daha duyarlıydı. Fe-MNP-G4-OH'nin performansı, Tablo 3.8'de özetlendiği gibi Bare-MNP'den yaklaşık 2.4 (Ni^{2+}), 4.4 (Cu^{2+}) ve 4.6 kat (Co^{2+}) daha yüksekti.

Bu çalışmada bildirilen yöntemin analitik performansı, LOD değerlerine dayalı olarak literatürde bildirilen benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. İlgili literatürde Cu^{2+} ve Co^{2+} için bildirilen LOD'ler sırasıyla 1,5 – 220 µg L^{-1} ve 1,2 – 2,4 µg L^{-1} aralığındadır. Bu sonuçlara göre, önerilen bu çalışmanın performansının Cu^{2+} [251-253] ve Co^{2+} [254-257] için karşılaştırılabilir veya nispeten daha iyi olduğu söylenebilir.

Tablo 3.8 Analitik yöntem performanslarının karşılaştırması

Method	LOD, µg L^{-1}			LOQ, µg L^{-1}			% RSD		
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
FAAS	120	112	68.3	400	368	225	3.4	4.6	8.3
Bare-D-SPE - FAAS	4.2	6.4	2.6	13.9	21.5	8.8	1.9	1.3	3.8
G4-OH-D-SPE-FAAS	0.95	1.4	1.08	3.2	4.7	3.6	7.7	1.6	5.5

3.4.5 Çay Ekstraktı ile Geri Kazanım Çalışmaları

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği ve güvenilirliği yeşil ve siyah çay ektraktları ile geri kazanım deneyleri yapılarak belirlenmiştir. Türkiye'de üretilen farklı çay markaları yerel marketlerden satın alındı. Çay örnekleri 95 °C'de içme suyunda kaynatılarak hazırlanmıştır. Özellikle 100 gram yeşil/siyah çay bakır bir demlikte 100 mL içme suyuna ilave edilerek 2 saat demlenmeye bırakıldı. Demleme süresinin sonunda, ekstraksiyon yönteminin optimum koşulları uygulanmadan önce numuneler 125 mm filtre kağıtlarından süzülmüştür.

Geri kazanım deneyleri, önerilen analitik yöntemin çeşitli numune matrislerine uygulanabilirliğini ve güvenilirliği sağladığından, yöntem doğrulama sürecinde son derece önemlidir. Gerçek çay örnekleri (yeşil ve siyah çay) bakır demlikte içme suyu ile demlenerek hazırlanmıştır. Boş çay ekstraktı numunelerinde analit tespit edilmediğinden, iki analitin 50, 75 ve 200 µg L-1'lik nihai konsantrasyonlarına eklenmiş numune çözeltilerine optimum G4-OH-D-SPE-FAAS yöntemi uygulandı. Çay numunelerinin polifenoller, kafein, amino asitler ve vitaminler gibi çeşitli

bileşenleri içerdiği bilindiği için kalibrasyon standartları, katkılı çay numunelerine benzer matrislerde hazırlanmıştır. Burada, 6 noktalı matris uyumlu kalibrasyon standartları (25 – 250 µg L^{-1}) hazırlamak için ilgilenilen analitleri içermeyen yeşil çay ve siyah çay ekstraktları kullanıldı ve bunlardan geliştirilen kalibrasyon grafikleri nicelleştirmek için kullanıldı. Her iki numunede de bakır ve kobalt için hesaplanan yüzde geri kazanım sonuçları sırasıyla %94 – %115 ve %94 – %103 aralığındaydı. Tablo 3.9'da özetlenen geri kazanım sonuçları oldukça tatmin edicidir ve geliştirilen analitik yöntemin çay ekstraktı numunelerindeki kobalt, nikel ve bakırın doğru bir şekilde nicelendirilmesi için kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 3.9 Yeşil çay ve siyah çay ekstraktında eklenmiş Kobalt (II), Nikel (II) ve Bakır (II) için matris eşleştirme ile elde edilen yüzde geri kazanım sonuçları

Analit	Spike Konsantrasyonu	Geri Kazanım Yüzdesi	
		Yeşil Çay	Siyah Çay
Kobalt (II)	50 µg L^{-1}	96.3 ± 1.1%	94.8 ± 0.7%
	75 µg L^{-1}	102.1 ± 0.3%	102.8 ± 0.4%
	200 µg L^{-1}	95.6 ± 0.6%	94.1 ± 2.0%
Bakır (II)	50 µg L^{-1}	109.6 ± 4.6%	108.7 ± 1.6%
	75 µg L^{-1}	94.5 ± 0.4%	95.0 ± 0.1%
	200 µg L^{-1}	114.8 ± 1.4%	113.0 ± 0.9%
Nikel (II)	50 µg L^{-1}	98.6 ± 2.1%	98.7 ± 1.0%
	75 µg L^{-1}	99.5 ± 2.3%	96.0 ± 0.7%
	200 µg L^{-1}	110.4 ± 1.1%	105.2 ± 2.2%

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında ilk olarak, PAMAM dendrimer metakril ve fosfonat grupları ile fonksiyonel hale getirilmiş ve akrilamid, bis akrilamid, PEG ve UV başlatıcı (Irgacure 595) kullanılarak jel formülasyonunda kullanılmıştır. UV ışıması ile elde edilen jel yapıları ve metal iyonlarının distile sudaki çözeltileri ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Jel formülasyonunda farklı miktarlarda fonksiyonel dendrimer kullanılarak jellerin yapı-adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışması 0.01 M konsantrasyonda Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+} ve Cd^{2+} metalleri kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları nötral pH ortamında gerçekleştirilmiştir. Jel yapısı, çok fonksiyonlu dendrimerik yapı ve analit arasındaki ilişkinin araştırılması amaçlanmış ve fosfonat esterin artmasıyla Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinde keskin bir artış gözlemlenmiştir. Jellerin hesaplanan çapraz bağlı yoğunlukları ile metal adsorpsiyon oranlarının korele olduğu belirlendi.

Buna göre çapraz bağlı yoğunluğun artmasının metal adsorpsiyonunu azalttığı gözlemlenmiştir. Burada, geri dönüştürülebilir metal iyonları geri kazanım malzemeleri elde etmek için katı fazlı bir adsorban önerdik. Bununla birlikte, pratik uygulama için pH etkisi ve bağlama kapasitelerini içeren analitik bir yaklaşım, üzerinde çalıştığımız yapı ve metal bağlama adsorbansını anlamak için gerçekleştirildi.

Bu tez çalışmasının ikincil çalışmalarında, PAMAM-G4-OH, Fe-MNP-G4-OH verecek şekilde özel bir sentez prosedürüyle kapsüllendi ve yapısal karakterizasyonu ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FAAS ve FTIR kullanılarak sağlandı. Fe-MNP-G4-OH üretiminde farklı bir strateji olarak toplam Fe(II) ve Fe(III) eşdeğer oranlarına ilişkin sentez optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Sentezlenen Fe-MNP-G4-OH, FAAS kullanılarak ultra eser tayin için Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Co^{2+}'yı ön konsantre eden D-SPE (G4-OH-D-SPE) yöntemi için bir sorbent olarak kullanıldı. Ekstraksiyon yönteminin parametreleri, her iki analitin ekstraksiyon verimini ve absorbans sinyalini geliştirmek için sistematik olarak optimize edildi. Tek başına FAAS yöntemiyle karşılaştırıldığında,

G4-OH-D-SPE-FAAS yönteminin pH 10.0'da Bakır (II), Kobalt (II) ve Nikel (II) için sırasıyla 126, 80 ve 63 kat daha duyarlı olduğu bulundu. Analitler için kaydedilen saptama limitleri 2.0 μg L^{-1}'in altındaydı ve bunlar literatürde bildirilen diğer limitlerle karşılaştırılabilirdi. Ayrıca geri kazanım deneylerinde farklı çay ekstrakları kullanılarak yöntemin uygulanabilirliği ve güvenilirliği test edilmiş ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen G4-OH-D-SPE-FAAS yöntemi, FAAS yönteminin düşük duyarlılığını artırdı ve karmaşık çay ekstraktı numunelerinin bileşenlerinden gelen girişimin üstesinden geldi. Bu çalışmada sunulan yöntem, bakır, nikel ve kobalt tayini için basit, hızlı, ucuz, verimli ve yeşil analitik bir yaklaşımdır.

KAYNAKÇA

[1] L. Friberg, G. F. Nordberg, and V. B. Vouk, *Handbook on the Toxicology of Metals*: Elsevier/North-Holland Biomedical Press, 335 Jan van Galenstraat, 1061 AZ ..., 1979.

[2] S. Yoshizaki and T. Tomida, "Principle and process of heavy metal removal from sewage sludge," *Environmental Science and Technology,* vol. 34, pp. 1572-1575, 2000.

[3] E. P. Agency, "2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories," 2018.

[4] J. A. Cotruvo, "2017 WHO guidelines for drinking water quality: first addendum to the fourth edition," *Journal-American Water Works Association,* vol. 109, pp. 44-51, 2017.

[5] P. Söderholm and T. Ekvall, "Metal markets and recycling policies: impacts and challenges," *Mineral Economics,* pp. 1-16, 2019.

[6] F. A. Erulaş, "Sensitive determination of nickel at trace levels in surface water samples by slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry after switchable solvent liquid-phase microextraction," *Environmental Monitoring and Assessment,* vol. 192, p. 272, 2020/04/08 2020.

[7] D. Humelnicu, M. M. Lazar, M. Ignat, I. A. Dinu, E. S. Dragan, and M. V. Dinu, "Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 381, p. 120980, 2020/01/05/ 2020.

[8] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review," *Hydrometallurgy,* vol. 150, pp. 192-208, 2014/12/01/ 2014.

[9] J. Płotka-Wasylka, M. Marć, N. Szczepańska, and J. Namieśnik, "New Polymeric Materials for Solid Phase Extraction," *Critical Reviews in Analytical Chemistry,* vol. 47, pp. 373-383, 2017/09/03 2017.

[10] A. A. Galhoum, E. A. Elshehy, D. A. Tolan, A. M. El-Nahas, T. Taketsugu, K. Nishikiori*, et al.*, "Synthesis of polyaminophosphonic acid-functionalized poly (glycidyl methacrylate) for the efficient sorption of La (III) and Y (III)," *Chemical Engineering Journal,* vol. 375, p. 121932, 2019.

[11] K. Esumi, T. Hosoya, and A. Suzuki, "Formation of Gold and Silver Nanoparticles in Aqueous Solution of Sugar-Persubstituted Poly(amidoamine) Dendrimers," *J. Colloid Interface Sci.,* vol. 226, p. 346, 2000.

[12] Y. Niu, R. Qu, H. Chen, L. Mu, X. Liu, T. Wang*, et al.*, "Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of Hg(II) from aqueous solution," *Journal of hazardous materials,* vol. 278, pp. 267-278, 2014/08// 2014.

[13] Y. Niu, R. Qu, H. Chen, L. Mu, X. Liu, T. Wang, *et al.*, "Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of Hg(II) from aqueous solution," *J Hazard Mater,* vol. 278, pp. 267-78, Aug 15 2014.

[14] M. Pawlaczyk and G. Schroeder, "Adsorption studies of Cu(II) ions on dendrimer-grafted silica-based materials," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 281, pp. 176-185, 2019/05/01/ 2019.

[15] L. Zhou, Y. Duan, and X. Xu, "Facile preparation of amine-rich polyamidoamine (PAMAM) gel for highly efficient removal of Cr(VI) ions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 579, p. 123685, 2019/10/20/ 2019.

[16] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, *et al.*, "A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules," *Polymer Journal,* vol. 17, pp. 117-132, 1985/01/01 1985.

[17] P. R. Dvornic and D. A. Tomalia, "Recent advances in dendritic polymers," *Current Opinion in Colloid & Interface Science,* vol. 1, pp. 221-235, 1996/04/01/ 1996.

[18] B. Hu, M. He, and B. Chen, "Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements," *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* vol. 407, pp. 2685-2710, 2015/04/01 2015.

[19] Y. Li, J. Yang, C. Huang, L. Wang, J. Wang, and J. Chen, "Dendrimer-functionalized mesoporous silica as a reversed-phase/anion-exchange mixed-mode sorbent for solid phase extraction of acid drugs in human urine," *Journal of Chromatography A,* vol. 1392, pp. 28-36, 2015/05/01/ 2015.

[20] D. A. Tomalia and J. M. J. Fréchet, "Introduction to the Dendritic State," in *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, ed, 2001, pp. 1-44.

[21] M. Abedpour, B. Kamyab Moghadas, and S. Tamjidi, "Equilibrium and kinetic study of simultaneous removal of Cd (II) and Ni (II) by acrylamide-based polymer as effective adsorbent: optimisation by response surface methodology (RSM)," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* pp. 1-18, 2020.

[22] M. N. M. Ismael, A. El Nemr, E. S. H. El Ashry, and H. Abdel Hamid, "Removal of Hexavalent Chromium by Cross-Linking Chitosan and N,N'-Methylene Bis-Acrylamide," *Environmental Processes,* vol. 7, pp. 911-930, 2020/09/01 2020.

[23] R. Pei, Q. Li, J. Liu, G. Yang, Q. Wu, M. Wu, *et al.*, "Adsorption/Reduction Behaviors of Modified Cellulose Aerogels for the Removal of Low Content of Cr(VI)," *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 28, pp. 2199-2210, 2020/08/01 2020.

[24] Y. Wang, L. Zhao, H. Peng, J. Wu, Z. Liu, and X. Guo, "Removal of Anionic Dyes from Aqueous Solutions by Cellulose-Based Adsorbents: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics," *J. Chem. Eng. Data,* vol. 61, p. 3266, 2016.

[25] V. Beaugeard, J. Muller, A. Graillot, X. Ding, J.-J. Robin, and S. Monge, "Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review," *Reactive and Functional Polymers,* vol. 152, p. 104599, 2020/07/01/ 2020.

[26] B. L. Rivas and I. Moreno-Villoslada, "Prediction of the retention values associated to the ultrafiltration of mixtures of metal ions and high molecular weight water-soluble polymers as a function of the initial ionic strength," *Journal of Membrane Science,* vol. 178, pp. 165-170, 2000/09/15/ 2000.

[27] P. Ferruti, E. Ranucci, S. Bianchi, L. Falciola, P. R. Mussini, and M. Rossi, "Novel polyamidoamine-based hydrogel with an innovative molecular architecture as a Co2+-, Ni2+-, and Cu2+-sorbing material: Cyclovoltammetry and extended X-ray absorption fine structure studies," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* vol. 44, pp. 2316-2327, 2006/04/01 2006.

[28] H. Kaşgöz, "New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solutions," *Polymer Bulletin,* vol. 56, pp. 517-528, 2006/04/01 2006.

[29] S. A. Ansari, P. K. Mohapatra, and V. K. Manchanda, "Synthesis of N,N′-dimethyl-N,N′-dibutyl malonamide functionalized polymer and its sorption affinities towards U(VI) and Th(IV) ions," *Talanta,* vol. 73, pp. 878-885, 2007/10/31/ 2007.

[30] P. A. Kumar, S. Chakraborty, and M. Ray, "Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber," *Chemical Engineering Journal,* vol. 141, pp. 130-140, 2008/07/15/ 2008.

[31] K. D. Trimukhe and A. J. Varma, "Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives," *Carbohydrate Polymers,* vol. 71, pp. 66-73, 2008/01/05/ 2008.

[32] G. S. Chauhan, S. Chauhan, U. Sen, and D. Garg, "Synthesis and characterization of acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels for use in metal ion uptake studies," *Desalination,* vol. 243, pp. 95-108, 2009/07/01/ 2009.

[33] J. Labanda, M. S. Khaidar, and J. Llorens, "Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration," *Desalination,* vol. 249, pp. 577-581, 2009/12/15/ 2009.

[34] T. Chaisuwan, T. Komalwanich, S. Luangsukrerk, and S. Wongkasemjit, "Removal of heavy metals from model wastewater by using polybenzoxazine aerogel," *Desalination,* vol. 256, pp. 108-114, 2010/06/01/ 2010.

[35] L. Dambies, A. Jaworska, G. Zakrzewska-Trznadel, and B. Sartowska, "Comparison of acidic polymers for the removal of cobalt from water solutions by polymer assisted ultrafiltration," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 178, pp. 988-993, 2010/06/15/ 2010.

[36] A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, and T. Matsuura, "Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption," *Chemical Engineering Journal,* vol. 165, pp. 46-55, 2010/11/15/ 2010.

[37] M. Karbarz, K. Pyrzynska, J. Romanski, J. Jurczak, and Z. Stojek, "New poly(N-δ-acryloyl ornithine) gels cross-linked with N,N′-methylenebisacrylamide. Sorption properties," *Polymer,* vol. 51, pp. 2959-2964, 2010/06/24/ 2010.

[38] C.-V. Gherasim, G. Bourceanu, and D. Timpu, "Experimental and modeling studies of lead (II) sorption onto a polyvinyl-chloride inclusion membrane," *Chemical Engineering Journal,* vol. 172, pp. 817-827, 2011/08/15/ 2011.

[39] N. Li, X. Wei, Z. Mei, X. Xiong, S. Chen, M. Ye*, et al.*, "Synthesis and characterization of a novel polyamidoamine–cyclodextrin crosslinked copolymer," *Carbohydrate Research,* vol. 346, pp. 1721-1727, 2011/09/27/ 2011.

[40] X. Wang, M. Min, Z. Liu, Y. Yang, Z. Zhou, M. Zhu*, et al.*, "Poly(ethyleneimine) nanofibrous affinity membrane fabricated via one step wet-electrospinning from poly(vinyl alcohol)-doped poly(ethyleneimine) solution system and its application," *Journal of Membrane Science,* vol. 379, pp. 191-199, 2011/09/01/ 2011.

[41] H. Bessbousse, J.-F. Verchère, and L. Lebrun, "Characterisation of metal-complexing membranes prepared by the semi-interpenetrating polymer networks technique. Application to the removal of heavy metal ions from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal,* vol. 187, pp. 16-28, 2012/04/01/ 2012.

[42] S. Morisada, Y.-H. Kim, S. Yakuwa, T. Ogata, and Y. Nakano, "Improved adsorption and separation of palladium(II) and platinum(IV) in strong hydrochloric acid solutions using thiocyanate-retaining tannin gel," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 126, pp. E478-E483, 2012/11/25 2012.

[43] R. G. Pearson, "Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles," *Journal of Chemical Education,* vol. 45, p. 581, 1968/09/01 1968.

[44] C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, C. Gérente, and Y. Andrès, "Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau," ed: Dossier Techniques de l'Ingénieur, réf. w8000, 2012.

[45] A. Samadi and M. Amjadi, "Magnetic Fe3O4@C nanoparticles modified with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as a novel solid-phase extraction sorbent for preconcentration of copper (II)," *Microchimica Acta,* vol. 182, pp. 257-264, 2015/01/01 2015.

[46] Y. Yuan, Y. Wu, H. Wang, Y. Tong, X. Sheng, Y. Sun*, et al.*, "Simultaneous enrichment and determination of cadmium and mercury ions using magnetic PAMAM dendrimers as the adsorbents for magnetic solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 386, p. 121658, 2020/03/15/ 2020.

[47] A. Zarei, S. Saedi, and F. seidi, "Synthesis and Application of Fe3O4@SiO2@Carboxyl-Terminated PAMAM Dendrimer Nanocomposite for Heavy Metal Removal," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* vol. 28, pp. 2835-2843, 2018/11/01 2018.

[48] Y.-X. Ma, D. Xing, W.-J. Shao, X.-Y. Du, and P. La, "Preparation of Polyamidoamine Dendrimers Functionalized Magnetic Graphene Oxide for

the Adsorption of Hg(II) in Aqueous Solution," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 505, 05/01 2017.

[49] V. A. Jiménez, K. Marrugo, C. H. Campos, J. B. Alderete, and C. C. Torres, "Copper metallic nanoparticles capped with PEGylated PAMAM-G3 dendrimers for the catalytic reduction of low solubility nitroarenes of pharmaceutical interest," *Catalysis Today,* vol. 372, pp. 27-35, 2021/07/15/ 2021.

[50] S. Cholimi, A. Mutalib, R. Soetikno, E. Anwar, M. Radji, A. Pujiyanto*, et al.*, "Synthesis of Gold Nanoparticles with Polyamidoamine (Pamam) Generation 4 Dendrimer as Stabilizing Agent for CT Scan Contrast Agent," *Macromolecular Symposia,* vol. 353, pp. 96-101, 07/01 2015.

[51] D. Yuan, L. Chen, X. Xiong, Q. Zhang, S. Liao, L. Yuan*, et al.*, "Synthesis of PAMAM dendron functionalized superparamagnetic polymer microspheres for highly efficient sorption of uranium(VI)," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* vol. 309, 02/18 2016.

[52] G. Zhang, L. Yi, H. Deng, and P. Sun, "Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent," *J. Environ. Sci.,* vol. 26, p. 1203, 2014.

[53] H. Hou, D. Yu, and G. Hu, "Preparation and Properties of Ion-Imprinted Hollow Particles for the Selective Adsorption of Silver Ions," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids,* vol. 31, 01/14 2015.

[54] H. Li, Y. Niu, Z. Xue, Q. Mu, K. Wang, R. Qu*, et al.*, "Adsorption property and mechanism of PAMAM dendrimer/silica gel hybrids for Fe(III) and Ag(I) from N,N-dimethylformamide," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 273, pp. 305-313, 2019/01/01/ 2019.

[55] Y. Duan, Y. Song, and L. Zhou, "Facile synthesis of polyamidoamine dendrimer gel with multiple amine groups as a super adsorbent for highly efficient and selective removal of anionic dyes," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 546, pp. 351-360, 2019/06/15/ 2019.

[56] M. Banaei and M. Salami-Kalajahi, "Synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-grafted poly(aminoamide) dendrimers as polymeric nanostructures," *Colloid and Polymer Science,* vol. 293, pp. 1553-1559, 2015/05/01 2015.

[57] Y. Cheng, L. Zhao, Y. Li, and T. Xu, "Design of biocompatible dendrimers for cancer diagnosis and therapy: current status and future perspectives," *Chemical Society Reviews,* vol. 40, pp. 2673-2703, 2011.

[58] C. Dufès, I. F. Uchegbu, and A. G. Schätzlein, "Dendrimers in gene delivery," *Advanced Drug Delivery Reviews,* vol. 57, pp. 2177-2202, 2005/12/14/ 2005.

[59] F. Samadaei, M. Salami-Kalajahi, H. Roghani-Mamaqani, and M. Banaei, "A structural study on ethylenediamine- and poly(amidoamine)-functionalized graphene oxide: simultaneous reduction, functionalization, and formation of 3D structure," *RSC Advances,* vol. 5, pp. 71835-71843, 2015.

[60] E. Buhleier, W. Wehner, and F. Vögtle, ""Cascade"- and "Nonskid-Chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies," *Synthesis,* vol. 2, pp. 155-158, 1978.

[61] F. Najafi, M. Salami-Kalajahi, and H. Roghani-Mamaqani, "Synthesis of amphiphilic Janus dendrimer and its application in improvement of hydrophobic drugs solubility in aqueous media," *European Polymer Journal,* vol. 134, p. 109804, 2020/07/05/ 2020.

[62] C. Hawker and J. M. J. Fréchet, "A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications,* pp. 1010-1013, 1990.

[63] D. A. Tomalia and J. M. J. Fréchet, "Discovery of dendrimers and dendritic polymers: A brief historical perspective*," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* vol. 40, pp. 2719-2728, 2002/08/15 2002.

[64] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, and V. K. Gupta, "Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol," *The Journal of Organic Chemistry,* vol. 50, pp. 2003-2004, 1985/05/01 1985.

[65] C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 112, pp. 7638-7647, 1990/10/01 1990.

[66] E. Abbasi, S. F. Aval, A. Akbarzadeh, M. Milani, H. T. Nasrabadi, S. W. Joo*, et al.*, "Dendrimers: synthesis, applications, and properties," *Nanoscale Research Letters,* vol. 9, p. 247, 2014/05/21 2014.

[67] D. A. Tomalia, "The dendritic state," *Materials Today,* vol. 8, pp. 34-46, 2005/03/01/ 2005.

[68] F. Samadaei, M. Salami-Kalajahi, and H. Roghani-Mamaqani, "Grafting of poly(acrylic acid) onto poly(amidoamine)-functionalized graphene oxide via surface-mediated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials,* vol. 65, pp. 302-309, 2016/04/12 2016.

[69] R. Touzani, "Dendrons, Dendrimers New Materials for Environmental and Science Applications," 2011.

[70] M. Golshan, E. Rostami-Tapeh-Esmail, M. Salami-Kalajahi, and H. Roghani-Mamaqani, "A review on synthesis, photophysical properties, and applications of dendrimers with perylene core," *European Polymer Journal,* vol. 137, p. 109933, 2020/08/15/ 2020.

[71] B. Razavi, R. Abbaszadeh, M. Salami-Kalajahi, and H. Roghani-Mamaqani, "Multi-responsive poly(amidoamine)-initiated dendritic-star supramolecular structures containing UV cross-linkable coumarin groups for smart drug delivery," *Journal of Molecular Liquids,* vol. 319, p. 114138, 2020/12/01/ 2020.

[72] M. Das, S. Tripathy, and L. Boro, "Dendrimer chemistry and host-guest interactions for drug targeting," *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research,* vol. 5, 01/06 2014.

[73] M. Sowinska and Z. Urbanczyk-Lipkowska, "Advances in the chemistry of dendrimers," *New Journal of Chemistry,* vol. 38, pp. 2168-2203, 2014.

[74] T. M. Miller and T. X. Neenan, "Convergent synthesis of monodisperse dendrimers based upon 1,3,5-trisubstituted benzenes," *Chemistry of Materials,* vol. 2, pp. 346-349, 1990/07/01 1990.

[75] F. Najafi, M. Salami-Kalajahi, and H. Roghani-Mamaqani, "A review on synthesis and applications of dendrimers," *Journal of the Iranian Chemical Society,* vol. 18, pp. 503-517, 2021/03/01 2021.

[76] U. Boas, J. B. Christensen, and P. M. H. Heegaard, "Dendrimers: design, synthesis and chemical properties," *Journal of Materials Chemistry,* vol. 16, pp. 3785-3798, 2006.

[77] S. Svenson and D. A. Tomalia, "Dendrimers in biomedical applications—reflections on the field," *Advanced Drug Delivery Reviews,* vol. 64, pp. 102-115, 2012/12/01/ 2012.

[78] F. Najafi, M. Salami-Kalajahi, H. Roghani-Mamaqani, and A. Kahaie-Khosrowshahi, "A comparative study on solubility improvement of tetracycline and dexamethasone by poly(propylene imine) and polyamidoamine dendrimers: An insight into cytotoxicity and cell proliferation," *Journal of Biomedical Materials Research Part A,* vol. 108, pp. 485-495, 2020/03/01 2020.

[79] F. Najafi, M. Salami-Kalajahi, H. Roghani-Mamaqani, and A. Kahaie-Khosrowshahi, "Effect of grafting ratio of poly(propylene imine) dendrimer onto gold nanoparticles on the properties of colloidal hybrids, their DOX loading and release behavior and cytotoxicity," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* vol. 178, pp. 500-507, 2019/06/01/ 2019.

[80] J. S. Choi, D. K. Joo, C. H. Kim, K. Kim, and J. S. Park, "Synthesis of a Barbell-like Triblock Copolymer, Poly(l-lysine) Dendrimer-block-Poly(ethylene glycol)-block-Poly(l-lysine) Dendrimer, and Its Self-Assembly with Plasmid DNA," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 122, pp. 474-480, 2000/01/01 2000.

[81] Z. Weng and F. Zaera, "Synthesis of Chiral Dendrimer-Encapsulated Nanoparticle (DEN) Catalysts," *Topics in Catalysis,* vol. 61, pp. 902-914, 2018/06/01 2018.

[82] Y. Cao, G. K. T. Nguyen, S. Chuah, J. P. Tam, and C.-F. Liu, "Butelase-Mediated Ligation as an Efficient Bioconjugation Method for the Synthesis of Peptide Dendrimers," *Bioconjugate Chemistry,* vol. 27, pp. 2592-2596, 2016/11/16 2016.

[83] F. Chen, L. Kong, L. Wang, Y. Fan, M. Shen, and X. Shi, "Construction of core–shell tecto dendrimers based on supramolecular host–guest assembly for enhanced gene delivery," *Journal of Materials Chemistry B,* vol. 5, pp. 8459-8466, 2017.

[84] S. Yang, H. Zhang, Q. Liu, S. Sun, P. Lei, Z. Zhao*, et al.*, "The synthesis and biological evaluation of chondroitin sulfate E glycodendrimers," *Future Medicinal Chemistry,* vol. 11, pp. 1403-1415, 2019/06/01 2019.

[85] R. Esfand and D. A. Tomalia, "Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications," *Drug Discovery Today,* vol. 6, pp. 427-436, 2001/04/15/ 2001.

[86] C. C. Lee, J. A. MacKay, J. M. J. Fréchet, and F. C. Szoka, "Designing dendrimers for biological applications," *Nature Biotechnology,* vol. 23, pp. 1517-1526, 2005/12/01 2005.

[87] D. A. Tomalia, L. A. Reyna, and S. Svenson, "Dendrimers as multi-purpose nanodevices for oncology drug delivery and diagnostic imaging," *Biochemical Society Transactions,* vol. 35, pp. 61-67, 2007.

[88] X. Liu, C. Liu, C. V. Catapano, L. Peng, J. Zhou, and P. Rocchi, "Structurally flexible triethanolamine-core poly(amidoamine) dendrimers as effective nanovectors to deliver RNAi-based therapeutics," *Biotechnology Advances,* vol. 32, pp. 844-852, 2014/07/01/ 2014.

[89] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin*, et al.*, "Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers," *Macromolecules,* vol. 19, pp. 2466-2468, 1986/09/01 1986.

[90] J. W. Lee, J. H. Kim, B.-K. Kim, J. H. Kim, W. S. Shin, and S.-H. Jin, "Convergent synthesis of PAMAM dendrimers using click chemistry of azide-functionalized PAMAM dendrons," *Tetrahedron,* vol. 62, pp. 9193-9200, 2006/09/25/ 2006.

[91] X.-C. Shen, J. Zhou, X. Liu, J. Wu, F. Qu, Z.-L. Zhang*, et al.*, "Importance of size-to-charge ratio in construction of stable and uniform nanoscale RNA/dendrimer complexes," *Organic & Biomolecular Chemistry,* vol. 5, pp. 3674-3681, 2007.

[92] S. García-Gallego, L. Díaz, J. L. Jiménez, R. Gómez, F. J. de la Mata, and M. Á. Muñoz-Fernández, "HIV-1 antiviral behavior of anionic PPI metallo-dendrimers with EDA core," *European Journal of Medicinal Chemistry,* vol. 98, pp. 139-148, 2015/06/15/ 2015.

[93] I. J. Majoros, C. R. Williams, D. A. Tomalia, and J. R. Baker, "New Dendrimers: Synthesis and Characterization of POPAM−PAMAM Hybrid Dendrimers," *Macromolecules,* vol. 41, pp. 8372-8379, 2008/11/25 2008.

[94] U. Gupta, S. K. D. Dwivedi, H. K. Bid, R. Konwar, and N. K. Jain, "Ligand anchored dendrimers based nanoconstructs for effective targeting to cancer cells," *International Journal of Pharmaceutics,* vol. 393, pp. 186-197, 2010/06/30/ 2010.

[95] S. Gowda and D. C. Gowda, "Application of hydrazinium monoformate as new hydrogen donor with Raney nickel: a facile reduction of nitro and nitrile moieties," *Tetrahedron,* vol. 58, pp. 2211-2213, 2002/03/11/ 2002.

[96] L. H. Amundsen and L. S. Nelson, "Reduction of Nitriles to Primary Amines with Lithium Aluminum Hydride1," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 73, pp. 242-244, 1951/01/01 1951.

[97] J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, and V. Maraval, "The specific contribution of phosphorus in dendrimer chemistry," *Chemical Communications,* pp. 2929-2942, 2002.

[98] J.-P. Majoral and A.-M. Caminade, "What to do with Phosphorus in Dendrimer Chemistry," in *New Aspects in Phosphorus Chemistry II*, J.-P. Majoral, Ed., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 111-159.

[99] S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, "Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications," *Chemical Reviews,* vol. 101, pp. 3819-3868, 2001/12/01 2001.

[100] D. C. Tully and J. M. J. Fréchet, "Dendrimers at surfaces and interfaces: chemistry and applications," *Chemical Communications,* pp. 1229-1239, 2001.

[101] K. Rengan and R. Engel, "Phosphonium cascade molecules," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications,* pp. 1084-1085, 1990.

[102] A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, and D. L. DuBois, "Electrochemical Reduction of CO2 Catalyzed by Small Organophosphine Dendrimers Containing Palladium," *Inorganic Chemistry,* vol. 33, pp. 5482-5490, 1994/11/01 1994.

[103] M. Petrucci-Samija, V. Guillemette, M. Dasgupta, and A. K. Kakkar, "A New Divergent Route to the Synthesis of Organophosphine and Metallodendrimers via Simple Acid−Base Hydrolytic Chemistry," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 121, pp. 1968-1969, 1999/03/01 1999.

[104] C. Galliot, C. Larré, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, "Regioselective Stepwise Growth of Dendrimer Units in the Internal Voids of a Main Dendrimer," *Science,* vol. 277, p. 1981, 1997.

[105] M. Slany, M. Bardaji, M.-J. Casanove, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, and B. Chaudret, "Dendrimer Surface Chemistry. Facile Route to Polyphosphines and Their Gold Complexes," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 117, pp. 9764-9765, 1995/09/01 1995.

[106] N. Launay, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, "Synthesis and Reactivity of Unusual Phosphorus Dendrimers. A Useful Divergent Growth Approach Up to the Seventh Generation," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 117, pp. 3282-3283, 1995/03/01 1995.

[107] M.-L. Lartigue, M. Slany, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, "Phosphorus-Containing Dendrimers: Synthesis of Macromolecules with Multiple Tri- and Tetrafunctionalization," *Chemistry – A European Journal,* vol. 2, pp. 1417-1426, 1996/11/01 1996.

[108] N. Launay, M. Slany, A.-M. Caminade, and J. P. Majoral, "Phosphorus-Containing Dendrimers. Easy Access to New Multi-Difunctionalized Macromolecules," *The Journal of Organic Chemistry,* vol. 61, pp. 3799-3805, 1996/01/01 1996.

[109] M. Bardaji, M. Kustos, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, and B. Chaudret, "Phosphorus-Containing Dendrimers as Multidentate Ligands: Palladium, Platinum, and Rhodium Complexes," *Organometallics,* vol. 16, pp. 403-410, 1997/02/01 1997.

[110] M. Bardají, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, and B. Chaudret, "Ruthenium Hydride and Dihydrogen Complexes with Dendrimeric Multidentate Ligands," *Organometallics,* vol. 16, pp. 3489-3497, 1997/07/01 1997.

[111] D. Prévôté, A.-M. Caminade, and J. P. Majoral, "Phosphate-, Phosphite-, Ylide-, and Phosphonate-Terminated Dendrimers," *The Journal of Organic Chemistry,* vol. 62, pp. 4834-4841, 1997/07/01 1997.

[112] J.-P. Majoral and A.-M. Caminade, "Divergent Approaches to Phosphorus-Containing Dendrimers and their Functionalization," in *Dendrimers*, A. de Meijere, Ed., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 79-124.

[113] A.-M. Caminade, R. Laurent, B. Chaudret, and J. P. Majoral, "Phosphine-terminated dendrimers: Synthesis and complexation properties," *Coordination Chemistry Reviews,* vol. 178-180, pp. 793-821, 1998/12/01/ 1998.

[114] L. Brauge, G. Magro, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, "First Divergent Strategy Using Two AB2 Unprotected Monomers for the Rapid Synthesis of Dendrimers," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 123, pp. 6698-6699, 2001/07/01 2001.

[115] S. Fruchon, M. Poupot, L. Martinet, C.-O. Turrin, J.-P. Majoral, J.-J. Fournié*, et al.*, "Anti-inflammatory and immunosuppressive activation of human monocytes by a bioactive dendrimer," *Journal of Leukocyte Biology,* vol. 85, pp. 553-562, 2009/03/01 2009.

[116] S. Fruchon and R. Poupot, "The ABP Dendrimer, a Drug-Candidate against Inflammatory Diseases That Triggers the Activation of Interleukin-10 Producing Immune Cells," *Molecules,* vol. 23, p. 1272, 2018.

[117] H. Rohrer, "The nanometer age: Challenge and chance," *Microelectronic Engineering,* vol. 27, pp. 3-15, 1995/02/01/ 1995.

[118] Y. Niu and R. M. Crooks, "Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis," *Comptes Rendus Chimie,* vol. 6, pp. 1049-1059, 2003/08/01/ 2003.

[119] X. Shi, T. P. Thomas, L. A. Myc, A. Kotlyar, and J. R. Baker, Jr., "Synthesis, characterization, and intracellular uptake of carboxyl-terminated poly(amidoamine) dendrimer-stabilized iron oxide nanoparticles," *Phys Chem Chem Phys,* vol. 9, pp. 5712-20, Nov 14 2007.

[120] M. R. Knecht, M. G. Weir, V. S. Myers, W. D. Pyrz, H. Ye, V. Petkov*, et al.*, "Synthesis and characterization of Pt dendrimer-encapsulated nanoparticles: effect of the template on nanoparticle formation," *Chemistry of materials,* vol. 20, pp. 5218-5228, 2008.

[121] A. K. Ilunga and R. Meijboom, "Synthesis of narrowly dispersed silver and gold nanoparticles and their catalytic evaluation for morin oxidation," *Applied Catalysis A: General,* vol. 509, pp. 17-29, 2016.

[122] A. K. Ilunga, T. Khoza, E. Tjabadi, and R. Meijboom, "Effective Catalytic Reduction of Methyl Orange Catalyzed by the Encapsulated Random Alloy

Palladium-Gold Nanoparticles Dendrimer," *ChemistrySelect,* vol. 2, pp. 9803-9809, 2017.

[123] A. K. Ilunga and R. Meijboom, "Catalytic oxidation of methylene blue by dendrimer encapsulated silver and gold nanoparticles," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* vol. 411, pp. 48-60, 2016.

[124] D. Tomalia, S. Uppuluri, D. Swanson, H. Brothers, L. Piehler, J. Li*, et al.*, "Dendritic macromolecules: a fourth major class of polymer architecture–new properties driven by architecture," *MRS Online Proceedings Library (OPL),* vol. 543, 1998.

[125] M. Zhao and R. M. Crooks, "Homogeneous hydrogenation catalysis with monodisperse, dendrimer-encapsulated Pd and Pt nanoparticles," *Angewandte Chemie International Edition,* vol. 38, pp. 364-366, 1999.

[126] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, and L. K. Yeung, "Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis," *Accounts of chemical research,* vol. 34, pp. 181-190, 2001.

[127] T. Frost and L. D. Margerum, "Effect of PAMAM dendrimers on* Ru (bpy) 32+ emission quenching by ferrocyanide and on ANS fluorescence: quantitative binding parameters as a function of dendrimer size, pH, and buffer composition," *Macromolecules,* vol. 43, pp. 1218-1226, 2010.

[128] K. A. Marvin, J. A. Johnson, S. E. Rodenbusch, L. Gong, D. A. Vanden Bout, and K. J. Stevenson, "Spectrophotometric titration of bimetallic metal cation binding in polyamido (amine) dendrimer templates," *Analytical chemistry,* vol. 84, pp. 5154-5158, 2012.

[129] J. A. Johnson, J. J. Makis, K. A. Marvin, S. E. Rodenbusch, and K. J. Stevenson, "Size-dependent hydrogenation of p-nitrophenol with Pd nanoparticles synthesized with poly (amido) amine dendrimer templates," *The Journal of Physical Chemistry C,* vol. 117, pp. 22644-22651, 2013.

[130] B. Klajnert and M. Bryszewska, "Dendrimers: properties and applications," *Acta biochimica polonica,* vol. 48, pp. 199-208, 2001.

[131] R. Kreiter, A. W. Kleij, R. J. Gebbink, and G. v. Koten, "Dendritic catalysts," *Dendrimers Iv,* pp. 163-199, 2001.

[132] N. C. Antonels and R. Meijboom, "Preparation of well-defined dendrimer Encapsulated ruthenium nanoparticles and their evaluation in the reduction of 4-nitrophenol according to the Langmuir–Hinshelwood approach," *Langmuir,* vol. 29, pp. 13433-13442, 2013.

[133] S. M. Modarresi-Saryazdi, V. Haddadi-Asl, and M. Salami-Kalajahi, "N,N'-methylenebis(acrylamide)-crosslinked poly(acrylic acid) particles as doxorubicin carriers: A comparison between release behavior of physically loaded drug and conjugated drug via acid-labile hydrazone linkage," *Journal of Biomedical Materials Research Part A,* vol. 106, pp. 342-348, 2018/02/01 2018.

[134] E. Abdollahi, A. Khalafi-Nezhad, A. Mohammadi, M. Abdouss, and M. Salami-Kalajahi, "Synthesis of new molecularly imprinted polymer via reversible

addition fragmentation transfer polymerization as a drug delivery system," *Polymer,* vol. 143, pp. 245-257, 2018/05/09/ 2018.

[135] A.-M. Caminade, P. Servin, R. Laurent, and J.-P. Majoral, "Dendrimeric phosphines in asymmetric catalysis," *Chemical Society Reviews,* vol. 37, pp. 56-67, 2008.

[136] J. B. Wolinsky and M. W. Grinstaff, "Therapeutic and diagnostic applications of dendrimers for cancer treatment," *Advanced Drug Delivery Reviews,* vol. 60, pp. 1037-1055, 2008/06/10/ 2008.

[137] S. Mignani, J. Rodrigues, H. Tomas, M. Zablocka, X. Shi, A.-M. Caminade*, et al.*, "Dendrimers in combination with natural products and analogues as anti-cancer agents," *Chemical Society Reviews,* vol. 47, pp. 514-532, 2018.

[138] F. Najafi, N. Ghasemian, M. Safari, and M. Salami-Kalajahi, "Poly(propylene imine) dendrimer as reducing agent for chloroauric acid to fabricate and stabilize gold nanoparticles," *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* vol. 148, p. 109682, 2021/01/01/ 2021.

[139] B. Buszewski and M. Szultka, "Past, present, and future of solid phase extraction: a review," *Critical Reviews in Analytical Chemistry,* vol. 42, pp. 198-213, 2012.

[140] A. Kabir, C. Hamlet, K. S. Yoo, G. R. Newkome, and A. Malik, "Capillary microextraction on sol–gel dendrimer coatings," *Journal of Chromatography A,* vol. 1034, pp. 1-11, 2004.

[141] M. Krawczyk, S. Akbari, M. Jeszka-Skowron, E. Pajootan, and F. S. Fard, "Application of dendrimer modified halloysite nanotubes as a new sorbent for ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction and sequential determination of cadmium and lead in water samples," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry,* vol. 31, pp. 1505-1514, 2016.

[142] Z. Lotfi, H. Z. Mousavi, and S. M. Sajjadi, "Amino-terminated hyper-branched polyamidoamine polymer grafted magnetic graphene oxide nanosheets as an efficient sorbent for the extraction of selective serotonin reuptake inhibitors from plasma samples," *Analytical Methods,* vol. 9, pp. 4504-4513, 2017.

[143] B. Imran, S. J. Khan, I. A. Qazi, and M. Arshad, "Removal and recovery of sodium hydroxide (NaOH) from industrial wastewater by two-stage diffusion dialysis (DD) and electrodialysis (ED) processes," *Desalination and Water Treatment,* vol. 57, pp. 7926-7932, 2016/04/08 2016.

[144] C. Y. Tang, Q. S. Fu, A. P. Robertson, C. S. Criddle, and J. O. Leckie, "Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater," *Environmental Science & Technology,* vol. 40, pp. 7343-7349, 2006/12/01 2006.

[145] D. Kavak, M. Demir, B. Başsayel, and A. S. Anagün, "Factorial experimental design for optimizing the removal of lead ions from aqueous solutions by cation exchange resin," *Desalination and Water Treatment,* vol. 51, pp. 1712-1719, 2013/02/01 2013.

[146] S.-A. Safavi-Mirmahalleh, M. Salami-Kalajahi, and H. Roghani-Mamaqani, "Effect of surface chemistry and content of nanocrystalline cellulose on

removal of methylene blue from wastewater by poly(acrylic acid)/nanocrystalline cellulose nanocomposite hydrogels," *Cellulose,* vol. 26, pp. 5603-5619, 2019/06/01 2019.

[147] S.-A. Safavi-Mirmahalleh, M. Salami-Kalajahi, and H. Roghani-Mamaqani, "Adsorption kinetics of methyl orange from water by pH-sensitive poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)/nanocrystalline cellulose hydrogels," *Environmental Science and Pollution Research,* vol. 27, pp. 28091-28103, 2020/08/01 2020.

[148] O. Valdés, C. Vergara, F. M. Nachtigall, Z. Lopez-Cabaña, J. Tapia, and L. S. Santos, "Pamam built-on-silicon wafer thin-layer extraction devices for selective metal contamination detection," *Tetrahedron Letters,* vol. 57, pp. 2468-2473, 2016/06/08/ 2016.

[149] Z. Abousalman-Rezvani, P. Eskandari, H. Roghani-Mamaqani, and M. Salami-Kalajahi, "Synthesis of coumarin-containing multi-responsive CNC-grafted and free copolymers with application in nitrate ion removal from aqueous solutions," *Carbohydrate Polymers,* vol. 225, p. 115247, 2019/12/01/ 2019.

[150] Z. Abousalman-Rezvani, P. Eskandari, H. Roghani-Mamaqani, H. Mardani, and M. Salami-Kalajahi, "Grafting light-, temperature, and CO2-responsive copolymers from cellulose nanocrystals by atom transfer radical polymerization for adsorption of nitrate ions," *Polymer,* vol. 182, p. 121830, 2019/11/07/ 2019.

[151] D. Gajjar, R. Patel, H. Patel, and P. M. Patel, "Removal of heavy metal ions from water by Hydroxyl terminated Triazine-based Dendrimer," *Desalination and Water Treatment,* vol. 55, pp. 1209-1219, 2015/07/31 2015.

[152] M. S. Diallo, L. Balogh, A. Shafagati, J. H. Johnson, W. A. Goddard, and D. A. Tomalia, "Poly(amidoamine) Dendrimers: A New Class of High Capacity Chelating Agents for Cu(II) Ions," *Environmental Science & Technology,* vol. 33, pp. 820-824, 1999/03/01 1999.

[153] X. Peng, "Synthesis and properties of new amphoteric poly(amidoamine) dendrimers," *Express Polymer Letters,* vol. 3, pp. 510-517, 07/20 2009.

[154] M. A. Barakat, M. H. Ramadan, M. A. Alghamdi, S. S. Algarny, H. L. Woodcock, and J. N. Kuhn, "Remediation of Cu(II), Ni(II), and Cr(III) ions from simulated wastewater by dendrimer/titania composites," *Journal of Environmental Management,* vol. 117, pp. 50-57, 2013/03/15/ 2013.

[155] F. Zhang, B. Wang, S. He, and R. Man, "Preparation of Graphene-Oxide/Polyamidoamine Dendrimers and Their Adsorption Properties toward Some Heavy Metal Ions," *Journal of Chemical & Engineering Data,* vol. 59, pp. 1719-1726, 2014/05/08 2014.

[156] B. Hayati, M. Arami, A. Maleki, and E. Pajootan, "Thermodynamic properties of dye removal from colored textile wastewater by poly(propylene imine) dendrimer," *Desalination and Water Treatment,* vol. 56, pp. 97-106, 2015/10/02 2015.

[157] F. Einollahi Peer, N. Bahramifar, and H. Younesi, "Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer

grafted magnetic graphene oxide nanosheets," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. 87, pp. 225-240, 2018/06/01/ 2018.

[158] A.-M. Caminade and R. Laurent, "Homogeneous catalysis with phosphorus dendrimer complexes," *Coordination Chemistry Reviews,* vol. 389, pp. 59-72, 2019/06/15/ 2019.

[159] A. Esposito, E. Delort, D. Lagnoux, F. Djojo, and J.-L. Reymond, "Catalytic Peptide Dendrimers," *Angewandte Chemie International Edition,* vol. 42, pp. 1381-1383, 2003.

[160] D. Astruc and F. Chardac, "Dendritic Catalysts and Dendrimers in Catalysis," *Chemical Reviews,* vol. 101, pp. 2991-3024, 2001/09/01 2001.

[161] F. Diederich and B. Felber, "Supramolecular chemistry of dendrimers with functional cores," *Proceedings of the National Academy of Sciences,* vol. 99, p. 4778, 2002.

[162] A. M. A. Muhanna, E. Ortiz-Salmerón, L. García-Fuentes, J. J. Giménez-Martínez, and A. Vargas-Berenguel, "Synthesis of peptide dendrimers based on a β-cyclodextrin core with guest binding ability," *Tetrahedron Letters,* vol. 44, pp. 6125-6128, 2003/08/04/ 2003.

[163] C.-H. Tung, S. Mueller, and R. Weissleder, "Novel Branching Membrane Translocational Peptide as Gene Delivery Vector," *Bioorganic & Medicinal Chemistry,* vol. 10, pp. 3609-3614, 2002/11/01/ 2002.

[164] E. Delort, T. Darbre, and J.-L. Reymond, "A Strong Positive Dendritic Effect in a Peptide Dendrimer-Catalyzed Ester Hydrolysis Reaction," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 126, pp. 15642-15643, 2004/12/01 2004.

[165] "Dendrimers: Design, Synthesis and Chemical Properties," in *Dendrimers in Medicine and Biotechnology: New Molecular Tools*, U. Boas, J. B. Christensen, and P. M. H. Heegaard, Eds., ed: The Royal Society of Chemistry, 2006, pp. 1-27.

[166] J. N. H. Reek, S. Arévalo, R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, and P. W. N. M. van Leeuwen, "Dendrimers in Catalysis," in *Advances in Catalysis*. vol. 49, B. C. Gates and H. Knözinger, Eds., ed: Academic Press, 2006, pp. 71-151.

[167] V. Chechik and R. M. Crooks, "Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles as Fluorous Phase-Soluble Catalysts," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 122, pp. 1243-1244, 2000/02/01 2000.

[168] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, and L. K. Yeung, "Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis," *Accounts of Chemical Research,* vol. 34, pp. 181-190, 2001/03/01 2001.

[169] N. N. Hoover, B. J. Auten, and B. D. Chandler, "Tuning Supported Catalyst Reactivity with Dendrimer-Templated Pt–Cu Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 110, pp. 8606-8612, 2006/05/01 2006.

[170] E. Karakhanov, A. Maximov, A. Zolotukhina, Y. Kardasheva, and M. Talanova, "Thermo-responsive Ruthenium Dendrimer-based Catalysts for Hydrogenation of the Aromatic Compounds and Phenols," *Journal of*

Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, vol. 26, pp. 1264-1279, 2016/11/01 2016.

[171] M. Banaei and M. Salami-Kalajahi, "A “Grafting to” Approach to Synthesize Low Cytotoxic Poly(aminoamide)-Dendrimer-grafted Fe3O4 Magnetic Nanoparticles," *Advances in Polymer Technology,* vol. 37, pp. 943-948, 2018/04/01 2018.

[172] M. Najlah, S. Freeman, M. Khoder, D. Attwood, and A. D’Emanuele, "In Vitro Evaluation of Third Generation PAMAM Dendrimer Conjugates," *Molecules,* vol. 22, 2017.

[173] M. Soler, P. Mesa-Antunez, M. C. Estevez, A. J. Ruiz-Sanchez, M. A. Otte, B. Sepulveda*, et al.*, "Highly sensitive dendrimer-based nanoplasmonic biosensor for drug allergy diagnosis," *Biosensors and Bioelectronics,* vol. 66, pp. 115-123, 2015/04/15/ 2015.

[174] D. H. Nguyen, L. G. Bach, D.-H. Nguyen Tran, V. D. Cao, T. N. Q. Nguyen, T. T. H. Le*, et al.*, "Partial Surface Modification of Low Generation Polyamidoamine Dendrimers: Gaining Insight into their Potential for Improved Carboplatin Delivery," *Biomolecules,* vol. 9, 2019.

[175] M. Fallahi-Sambaran, M. Salami-Kalajahi, E. Dehghani, and F. Abbasi, "Investigation of different core-shell toward Janus morphologies by variation of surfactant and feeding composition: A study on the kinetics of DOX release," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* vol. 170, pp. 578-587, 2018/10/01/ 2018.

[176] N. K. Jain and U. Gupta, "Application of dendrimer–drug complexation in the enhancement of drug solubility and bioavailability," *Expert Opinion on Drug Metabolism & Toxicology,* vol. 4, pp. 1035-1052, 2008/08/01 2008.

[177] G. Nikravan, V. Haddadi-Asl, and M. Salami-Kalajahi, "Synthesis of dual temperature – and pH-responsive yolk-shell nanoparticles by conventional etching and new deswelling approaches: DOX release behavior," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* vol. 165, pp. 1-8, 2018/05/01/ 2018.

[178] A. Brownlie, I. F. Uchegbu, and A. G. Schätzlein, "PEI-based vesicle-polymer hybrid gene delivery system with improved biocompatibility," *International Journal of Pharmaceutics,* vol. 274, pp. 41-52, 2004/04/15/ 2004.

[179] M. Fallahi-Samberan, M. Salami-Kalajahi, E. Dehghani, and F. Abbasi, "Investigating Janus morphology development of poly(acrylic acid)/poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) composite particles: An experimental study and mathematical modeling of DOX release," *Microchemical Journal,* vol. 145, pp. 492-500, 2019/03/01/ 2019.

[180] M. Maciejewski, "Concepts of Trapping Topologically by Shell Molecules," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry,* vol. 17, pp. 689-703, 1982/03/01 1982.

[181] A. K. Patri, J. F. Kukowska-Latallo, and J. R. Baker, "Targeted drug delivery with dendrimers: Comparison of the release kinetics of covalently conjugated drug and non-covalent drug inclusion complex," *Advanced Drug Delivery Reviews,* vol. 57, pp. 2203-2214, 2005/12/14/ 2005.

[182] F. Wang, X. Cai, Y. Su, J. Hu, Q. Wu, H. Zhang*, et al.*, "Reducing cytotoxicity while improving anti-cancer drug loading capacity of polypropylenimine dendrimers by surface acetylation," *Acta Biomaterialia,* vol. 8, pp. 4304-4313, 2012/12/01/ 2012.

[183] P. Kesharwani, R. K. Tekade, and N. K. Jain, "Generation dependent cancer targeting potential of poly(propyleneimine) dendrimer," *Biomaterials,* vol. 35, pp. 5539-5548, 2014/07/01/ 2014.

[184] A. Pourjavadi, S. H. Hosseini, M. Alizadeh, and C. Bennett, "Magnetic pH-responsive nanocarrier with long spacer length and high colloidal stability for controlled delivery of doxorubicin," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* vol. 116, pp. 49-54, 2014/04/01/ 2014.

[185] C. Kojima, Y. Toi, A. Harada, and K. Kono, "Preparation of Poly(ethylene glycol)-Attached Dendrimers Encapsulating Photosensitizers for Application to Photodynamic Therapy," *Bioconjugate Chemistry,* vol. 18, pp. 663-670, 2007/05/01 2007.

[186] O. Taratula, C. Schumann, M. A. Naleway, A. J. Pang, K. J. Chon, and O. Taratula, "A Multifunctional Theranostic Platform Based on Phthalocyanine-Loaded Dendrimer for Image-Guided Drug Delivery and Photodynamic Therapy," *Molecular Pharmaceutics,* vol. 10, pp. 3946-3958, 2013/10/07 2013.

[187] M. T. McMahon and J. W. M. Bulte, "Two decades of dendrimers as versatile MRI agents: a tale with and without metals," *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology,* vol. 10, p. e1496, 2018/05/01 2018.

[188] E. Wiener, M. W. Brechbiel, H. Brothers, R. L. Magin, O. A. Gansow, D. A. Tomalia*, et al.*, "Dendrimer-based metal chelates: A new class of magnetic resonance imaging contrast agents," *Magnetic Resonance in Medicine,* vol. 31, pp. 1-8, 1994/01/01 1994.

[189] S. D. Konda, M. Aref, S. Wang, M. Brechbiel, and E. C. Wiener, "Specific targeting of folate–dendrimer MRI contrast agents to the high affinity folate receptor expressed in ovarian tumor xenografts," *Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine,* vol. 12, pp. 104-113, 2001/06/01 2001.

[190] W. A. Kalender, "X-ray computed tomography," *Physics in Medicine and Biology,* vol. 51, pp. R29-R43, 2006/06/20 2006.

[191] C. Peng, H. Wang, R. Guo, M. Shen, X. Cao, M. Zhu*, et al.*, "Acetylation of dendrimer-entrapped gold nanoparticles: Synthesis, stability, and X-ray attenuation properties," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 119, pp. 1673-1682, 2011/02/05 2011.

[192] H. Liu, H. Wang, R. Guo, X. Cao, J. Zhao, Y. Luo*, et al.*, "Size-controlled synthesis of dendrimer-stabilized silver nanoparticles for X-ray computed tomography imaging applications," *Polymer Chemistry,* vol. 1, pp. 1677-1683, 2010.

[193] R. G. Pearson, "Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories," *Journal of Chemical Education,* vol. 45, p. 643, 1968/10/01 1968.

[194] L. Lebrun, F. Vallée, B. Alexandre, and Q. T. Nguyen, "Preparation of chelating membranes to remove metal cations from aqueous solutions," *Desalination,* vol. 207, pp. 9-23, 2007/03/10/ 2007.

[195] M. A. Abd El-Ghaffar, M. H. Mohamed, and K. Z. Elwakeel, "Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde," *Chemical Engineering Journal,* vol. 151, pp. 30-38, 2009/08/15/ 2009.

[196] Y. Andres, C. Faur-Brasquet, C. Gérente, and P. Lecloirec, "Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. Techniques," *De L'ingénieur,* pp. 1-14, 01/01 2007.

[197] E. Nieboer and D. H. S. Richardson, "The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions," *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical,* vol. 1, pp. 3-26, 1980/01/01/ 1980.

[198] K. T. Huang, Y. H. Chen, and A. M. Walker, "Inaccuracies in MTS assays: major distorting effects of medium, serum albumin, and fatty acids," *BioTechniques,* vol. 37, pp. 406-412, 2004/09/01 2004.

[199] P. Li, Y. F. Poon, W. Li, H.-Y. Zhu, S. H. Yeap, Y. Cao*, et al.*, "A polycationic antimicrobial and biocompatible hydrogel with microbe membrane suctioning ability," *Nature Materials,* vol. 10, pp. 149-156, 2011/02/01 2011.

[200] T. Behzad and M. Sain, *Process for Manufacturing a High Performance Natural Fiber Composite by Sheet Molding*, 2004.

[201] M. Malana, J.-u.-D. Bukhari, and R. Zohra, "Synthesis, swelling behavior, and network parameters of novel chemically crosslinked poly (acrylamide-co-methacrylate-co-acrylic acid) hydrogels," *Designed Monomers and Polymers,* vol. 17, pp. 266-274, 04/03 2014.

[202] P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity," *The Journal of Chemical Physics,* vol. 11, pp. 512-520, 1943/11/01 1943.

[203] C. B. Beck, "Physicochemical processes for water quality control, Walter J. Weber, Jr. (with eight contributors), Interscience, New York (1972). 640 pages. $19.95," *AIChE Journal,* vol. 19, pp. 413-413, 1973.

[204] M. Machida, M. Aikawa, and H. Tatsumoto, "Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations," *Journal of hazardous materials,* vol. 120, pp. 271-5, 05/01 2005.

[205] A. T. Florence and J. Siepmann, *Modern Pharmaceutics Volume 1: Basic Principles and Systems*: CRC Press, 2009.

[206] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurement, classical theories and quantum theory*: Elsevier, 2019.

[207] N. Baylan and A. E. Meriçboyu, "Adsorption of lead and copper on bentonite and grapeseed activated carbon in single- and binary-ion systems," *Separation Science and Technology,* vol. 51, pp. 2360-2368, 2016/09/21 2016.

[208] W. J. Weber and J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *J. Sanit. Eng., Div. Am. Soc. Civ. Eng.,* vol. 89, p. 31, 1963.

[209] W. Li, L. Zhang, J. Peng, N. Li, S. Zhang, and S. Guo, "Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies," *Industrial Crops and Products,* vol. 28, pp. 294–302, 11/01 2008.

[210] S. Dağlı and L. Akça, "Yapay sulakalan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi," *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi,* vol. 17, pp. 51-59, 2007.

[211] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*: John Wiley & Sons, 2014.

[212] A. A. Nunes, A. S. Franca, and L. S. Oliveira, "Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues," *Bioresource technology,* vol. 100, pp. 1786-1792, 2009.

[213] A. S. Ertürk, M. U. Gürbüz, and M. Tülü, "The effect of PAMAM dendrimer concentration, generation size and surface functional group on the aqueous solubility of candesartan cilexetil," *Pharmaceutical Development and Technology,* vol. 22, pp. 111-121, 2017/01/02 2017.

[214] D. Avci and L. J. Mathias, "Synthesis and photopolymerizations of phosphate-containing acrylate/(di)methacrylate monomers from 3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate," *Polymer Bulletin,* vol. 54, pp. 11-19, 2005/05/01 2005.

[215] D. Baskın, Ö. Yılmaz, M. N. Islam, M. Tülü, İ. Koyuncu, and T. Eren, "Metal adsorption properties of multi-functional PAMAM dendrimer based gels," *Journal of Polymer Science,* vol. 59, pp. 1540-1555, 2021/07/15 2021.

[216] A. S. Ertürk, M. Tülü, A. E. Bozdoğan, and T. Parali, "Microwave assisted synthesis of Jeffamine cored PAMAM dendrimers," *European Polymer Journal,* vol. 52, pp. 218-226, 2014/03/01/ 2014.

[217] A. Zarei, S. Saedi, and F. Seidi, "Synthesis and Application of Fe3O4@SiO2@Carboxyl-Terminated PAMAM Dendrimer Nanocomposite for Heavy Metal Removal," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* vol. 28, 11/01 2018.

[218] Y. Zhu, Y. Niu, H. Li, B. Ren, R. Qu, H. Chen*, et al.*, "Removal of Cd(II) and Fe(III) from DMSO by silica gel supported PAMAM dendrimers: Equilibrium, thermodynamics, kinetics and mechanism," *Ecotoxicology and Environmental Safety,* vol. 162, pp. 253-260, 2018/10/30/ 2018.

[219] R. Yin, Y. Niu, B. Zhang, H. Chen, Z. Yang, L. Yang*, et al.*, "Removal of Cr(III) from aqueous solution by silica-gel/PAMAM dendrimer hybrid materials," *Environmental Science and Pollution Research,* vol. 26, pp. 18098-18112, 2019/06/01 2019.

[220] M. N. Islam, B. Aksu, M. Güncü, M. Gallei, M. Tulu, and T. Eren, "Amphiphilic water soluble cationic ring opening metathesis copolymer as an antibacterial agent," *Journal of Polymer Science,* vol. 58, pp. 872-884, 2020/03/15 2020.

[221] M. M. Ulaszewska, M. D. Hernando, A. Uclés, R. Rosal, A. Rodríguez, E. Garcia-Calvo*, et al.*, "Chapter 6 - Chemical and Ecotoxicological Assessment of

Dendrimers in the Aquatic Environment," in *Comprehensive Analytical Chemistry*. vol. 59, M. Farré and D. Barceló, Eds., ed: Elsevier, 2012, pp. 197-233.

[222] A. Atia, A. Donia, R. Hussin, and R. Rashad, "Swelling and metal ion uptake characteristics of kaolinite containing poly [(acrylic acid)-co-acrylamide] hydrogels," *Desalination and Water Treatment,* vol. 3, pp. 73-82, 03/01 2009.

[223] A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meijer, "About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications," *Chem. Rev.,* vol. 99, p. 1665, 1999.

[224] X. Song, Y. Niu, Z. Qiu, Z. Zhang, Y. Zhou, J. Zhao*, et al.*, "Adsorption of Hg(II) and Ag(I) from fuel ethanol by silica gel supported sulfur-containing PAMAM dendrimers: Kinetics, equilibrium and thermodynamics," *Fuel,* vol. 206, pp. 80-88, 2017/10/15/ 2017.

[225] T. Fu, Y. Niu, Y. Zhou, K. Wang, Q. Mu, R. Qu*, et al.*, "Adsorption of Mn(II) from aqueous solution by silica-gel supported polyamidoamine dendrimers: Experimental and DFT study," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. 97, pp. 189-199, 2019/04/01/ 2019.

[226] M. Pawlaczyk and G. Schroeder, "Efficient Removal of Ni(II) and Co(II) Ions from Aqueous Solutions Using Silica-based Hybrid Materials Functionalized with PAMAM Dendrimers," *Solvent Extraction and Ion Exchange,* pp. 1-26, 2020.

[227] Y. Yuan, G. Zhang, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, and X. Fan, "Poly(amidoamine) modified graphene oxide as an efficient adsorbent for heavy metal ions," *Polymer Chemistry,* vol. 4, pp. 2164-2167, 2013.

[228] I.-H. Park, J. M. Rhee, and Y. S. Jung, "Synthesis and heavy metal ion adsorptivity of macroreticular chelating resins containing phosphono and carboxylic acid groups," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie,* vol. 267, pp. 27-34, 1999/06/01 1999.

[229] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, and S. Sivanesan, "Adsorption of acid dye onto organobentonite," *Journal of hazardous materials,* vol. 128, pp. 138-144, 2006.

[230] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, and Z. Derriche, "Adsorption study of an industrial dye by an organic clay," *Adsorption,* vol. 13, pp. 149-158, 2007.

[231] A. Özcan, Ç. Ömeroğlu, Y. Erdoğan, and A. S. Özcan, "Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19," *Journal of hazardous materials,* vol. 140, pp. 173-179, 2007.

[232] A. S. Özcan and A. Özcan, "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite," *Journal of colloid and interface science,* vol. 276, pp. 39-46, 2004.

[233] J. Huang, Y. Liu, Q. Jin, X. Wang, and J. Yang, "Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay," *Journal of Hazardous Materials,* vol. 143, pp. 541-548, 2007.

[234] Z. Yin, L. Zhu, F. Mo, S. Li, D. Hu, R. Chu*, et al.*, "Preparation of biochar grafted with amino-riched dendrimer by carbonization, magnetization and

functional modification for enhanced copper removal," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* vol. 121, pp. 349-359, 2021/04/01/ 2021.

[235] H. Sun, Z. Ji, Y. He, L. Wang, J. Zhan, L. Chen*, et al.*, "Preparation of PAMAM modified PVDF membrane and its adsorption performance for copper ions," *Environmental Research,* vol. 204, p. 111943, 2022/03/01/ 2022.

[236] I. Sohail, I. A. Bhatti, A. Ashar, F. M. Sarim, M. Mohsin, R. Naveed*, et al.*, "Polyamidoamine (PAMAM) dendrimers synthesis, characterization and adsorptive removal of nickel ions from aqueous solution," *Journal of Materials Research and Technology,* vol. 9, pp. 498-506, 2020/01/01/ 2020.

[237] G. López-Téllez, P. Balderas-Hernández, C. E. Barrera-Díaz, A. R. Vilchis-Nestor, G. Roa-Morales, and B. Bilyeu, "Green method to form iron oxide nanorods in orange peels for chromium(VI) reduction," *J Nanosci Nanotechnol,* vol. 13, pp. 2354-61, Mar 2013.

[238] S. Ahsan and C. Rao, "The role of surface charge in the desolvation process of gelatin: Implications in nanoparticle synthesis and modulation of drug release," *International Journal of Nanomedicine,* vol. Volume 12, pp. 795-808, 01/24 2017.

[239] M. V. Gomez, J. Guerra, A. H. Velders, and R. M. Crooks, "NMR Characterization of Fourth-Generation PAMAM Dendrimers in the Presence and Absence of Palladium Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 131, pp. 341-350, 2009/01/14 2009.

[240] K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, and M. A. Fox, "Nanoparticle-Cored Dendrimers: Synthesis and Characterization," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 125, pp. 6491-6502, 2003/05/01 2003.

[241] B. S. Zelakiewicz, G. C. Lica, M. L. Deacon, and Tong, "13C NMR and Infrared Evidence of a Dioctyl−Disulfide Structure on Octanethiol-Protected Palladium Nanoparticle Surfaces," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 126, pp. 10053-10058, 2004/08/01 2004.

[242] M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, "Dendritic Nanoreactors Encapsulating Pd Particles for Substrate-Specific Hydrogenation of Olefins," *Nano Letters,* vol. 2, pp. 999-1002, 2002/09/01 2002.

[243] C. Ornelas, L. Salmon, J. Ruiz Aranzaes, and D. Astruc, "Catalytically efficient palladium nanoparticles stabilized by “click” ferrocenyl dendrimers," *Chemical Communications,* pp. 4946-4948, 2007.

[244] E. Díez-Barra, J. Guerra, V. Hornillos, S. Merino, and J. Tejeda, "Synthesis of palladium–biscarbene complexes derived from 1,1′-methylenebis(1,2,4-triazole) functionalized in the methylene bridge," *Journal of Organometallic Chemistry,* vol. 690, pp. 5654-5661, 2005/12/01/ 2005.

[245] P. J. Pellechia, J. Gao, Y. Gu, H. J. Ploehn, and C. J. Murphy, "Platinum Ion Uptake by Dendrimers: An NMR and AFM Study," *Inorganic Chemistry,* vol. 43, pp. 1421-1428, 2004/02/01 2004.

[246] M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, and R. W. Murray, "Monolayers in Three Dimensions: Synthesis and Electrochemistry of ω-Functionalized

Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Compounds," *Journal of the American Chemical Society,* vol. 118, pp. 4212-4213, 1996/01/01 1996.

[247] Y. Harinath, D. H. K. Reddy, L. S. Sharma, and K. Seshaiah, "Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe3O4@SiO2–NH2-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions," *Journal of Environmental Chemical Engineering,* vol. 5, pp. 4994-5001, 2017/10/01/ 2017.

[248] H. Akbari, M. Gholami, H. Akbari, A. Adibzadeh, L. Taghavi, B. Hayati*, et al.*, "Poly (amidoamine) generation 6 functionalized Fe3O4@SiO2/GPTMS core–shell magnetic NPs as a new adsorbent for Arsenite adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies," *Journal of Environmental Health Science and Engineering,* vol. 18, 03/18 2020.

[249] E. A. Afshar and M. A. Taher, "New fabrication of CuFe2O4/PAMAM nanocomposites by an efficient removal performance for organic dyes: Kinetic study," *Environmental Research,* vol. 204, p. 112048, 2022/03/01/ 2022.

[250] Y. Zhang, H. Zhang, Z. Zhang, C. Liu, C. Sun, W. Zhang*, et al.*, "pH Effect on Heavy Metal Release from a Polluted Sediment," *Journal of Chemistry,* vol. 2018, p. 7597640, 2018/08/23 2018.

[251] D. Meng, S. Ju, Q. Hu, and X. Li, "Flame atomic absorption spectrometric determination of Cu and Ni in tobacco samples after Preconcentration using ammonium pyrrolidine dithiocarbamate modified magnetic nanoparticles," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* vol. 95, pp. 1435-1449, 2015/12/08 2015.

[252] E. Yavuz, Ş. Tokalıoğlu, and Ş. Patat, "Core-shell Fe(3)O(4) polydopamine nanoparticles as sorbent for magnetic dispersive solid-phase extraction of copper from food samples," *Food Chem,* vol. 263, pp. 232-239, Oct 15 2018.

[253] E. Yavuz, Ş. Tokalıoğlu, H. Şahan, and Ş. Patat, "Nanosized spongelike Mn3O4 as an adsorbent for preconcentration by vortex assisted solid phase extraction of copper and lead in various food and herb samples," *Food Chemistry,* vol. 194, pp. 463-469, 2016/03/01/ 2016.

[254] M. Khajeh and E. Sanchooli, "Synthesis and evaluation of silver nanoparticles material for solid phase extraction of cobalt from water samples," *Applied Nanoscience,* vol. 1, pp. 205-209, 2011/12/01 2011.

[255] G. Karimipour, M. Ghaedi, R. Sahraei, A. Daneshfar, and M. N. Biyareh, "Modification of Gold Nanoparticle Loaded on Activated Carbon with Bis(4-methoxysalicylaldehyde)-1,2-Phenylenediamine as New Sorbent for Enrichment of Some Metal Ions," *Biological Trace Element Research,* vol. 145, pp. 109-117, 2012/01/01 2012.

[256] S. G. Elci, "Determination of cobalt in food by magnetic solid-phase extraction (MSPE) preconcentration by polyaniline (PANI) and polythiophene (PTH) coated magnetic nanoparticles (MNPs) and microsample injection system – flame atomic absorption spectrometry (MIS-FAAS)," *Instrumentation Science & Technology,* vol. 49, pp. 258-275, 2021/05/04 2021.

[257] E. Sadıqov, N. Elyas Sodan, A. N. Siyal, A. Elçi, and L. Elçi, "Determination of cobalt and copper in water, plant, and soil samples by magnetite nanoparticle-based solid-phase microextraction (SPME) coupled with microsample injection system-flame atomic absorption spectrometry (MIS-FAAS)," *Instrumentation Science & Technology,* pp. 1-19, 2021.

A
SPEKTRUMLAR

Şekil S1. PAMAM G2'nin ^{1}H NMR spektrumu (500 MHz, D_2O)

Şekil S2. PAMAM G2'nin ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, d-DMF)

Şekil S3. PAMAM G2'nin FT-IR spektrumu

Şekil S4. PAMAM G2-1'in ^{1}H NMR spektrumu (500 MHz, CD_30D)

Şekil S5. PAMAM G2-1'in ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, d-DMF)

Şekil S6. PAMAM G2-1'in FT-IR spektrumu

Şekil S7. PAMAM G2-2'nin ^{1}H NMR spektrumu (500 MHz, CD_30D)

Şekil S8. PAMAM G2-2'nin ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, CD_30D)

Şekil S9. PAMAM G2-2'nin FT-IR spektrumu

Şekil S10. PAMAM G2-3'ün (500 MHz, $CDCI_3$) ^{1}H NMR ^{31}P-NMR (yerleştirilmiş) spektrumları

Şekil S11. PAMAM G2-3'ün (100 MHz, $CDCI_3$) ^{13}C NMR spektrumu

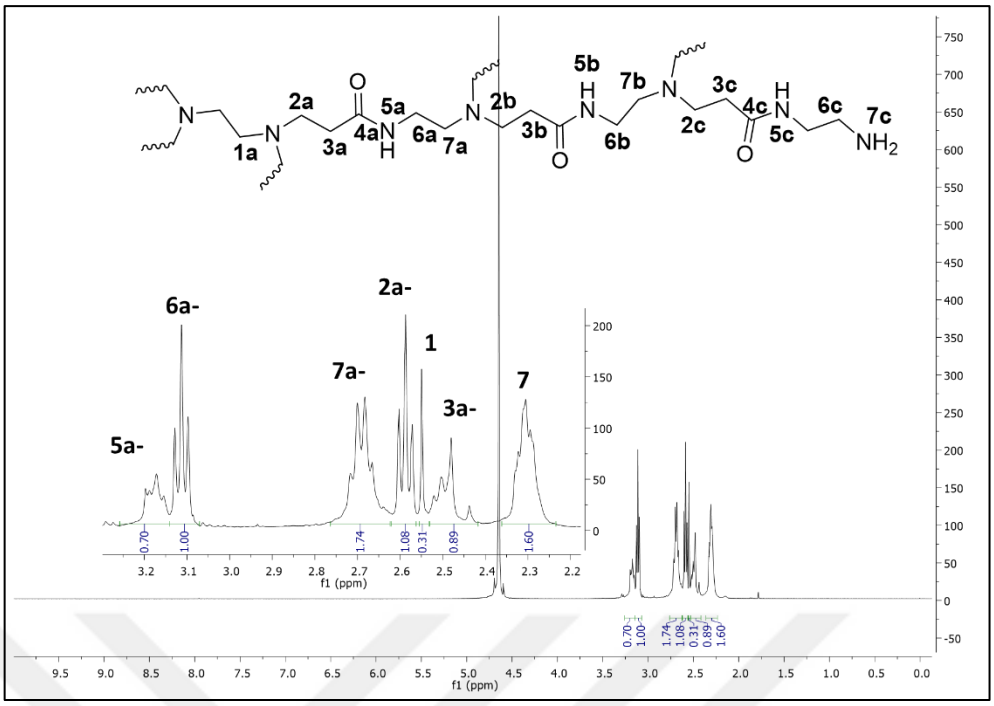
Şekil S12. PAMAM G2-3'ün FT-IR spektrumu

Şekil S13. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2'nin ESI-HR MS spektrumu

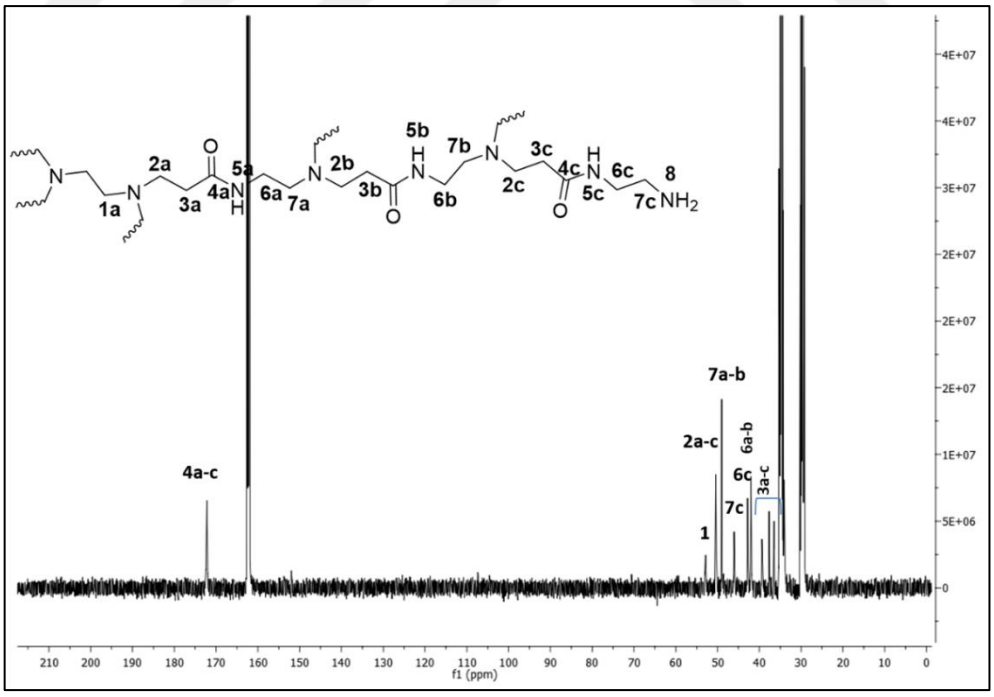
Şekil S14. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2-1'in ESI-HR MS spektrumu

Şekil S15. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2-2'nin ESI-HR MS spektrumu

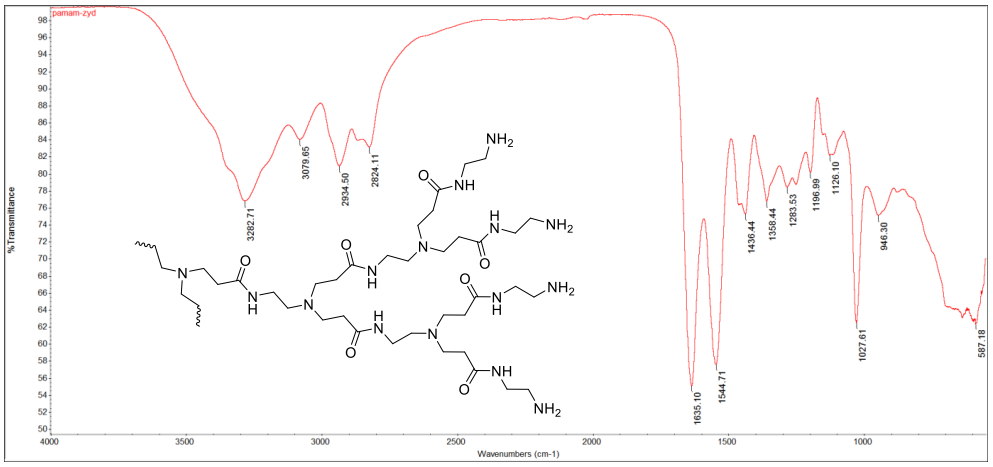
Şekil S16. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2-3'ün ESI-HR MS spektrumu



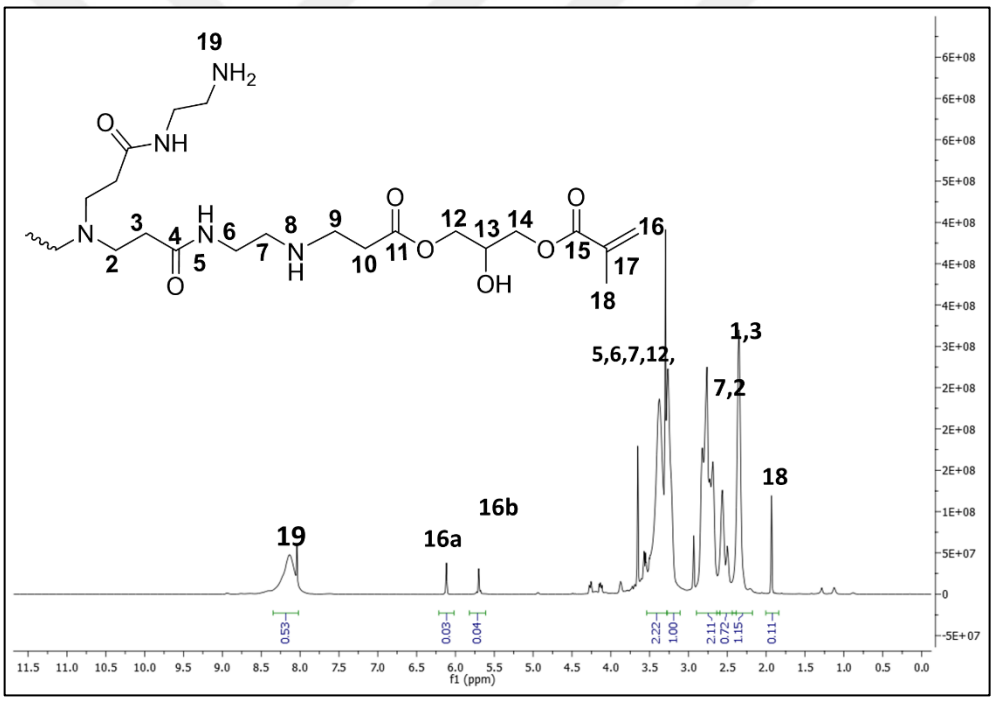
Şekil S1. PAMAM G2'nin ^{1}H NMR spektrumu (500 MHz, D_2O)



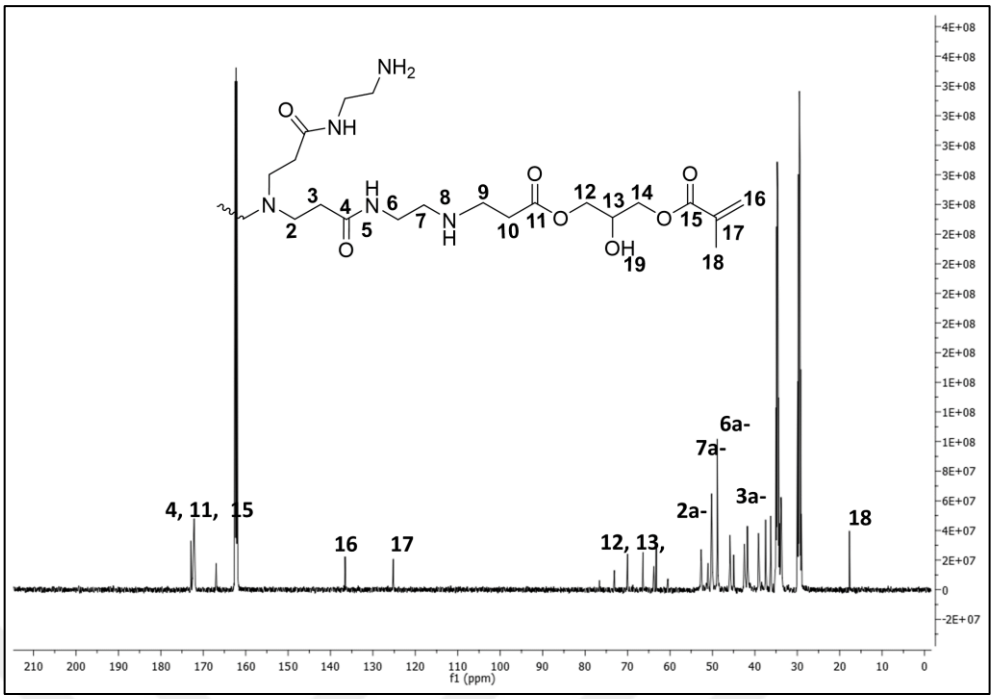
Şekil S2. PAMAM G2'nin ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, d-DMF)



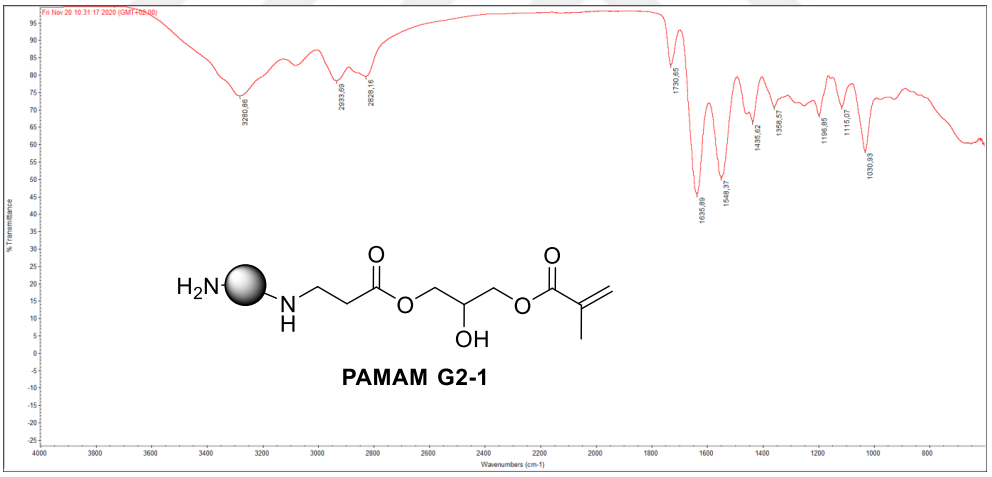
Şekil S3. PAMAM G2'nin FT-IR spektrumu



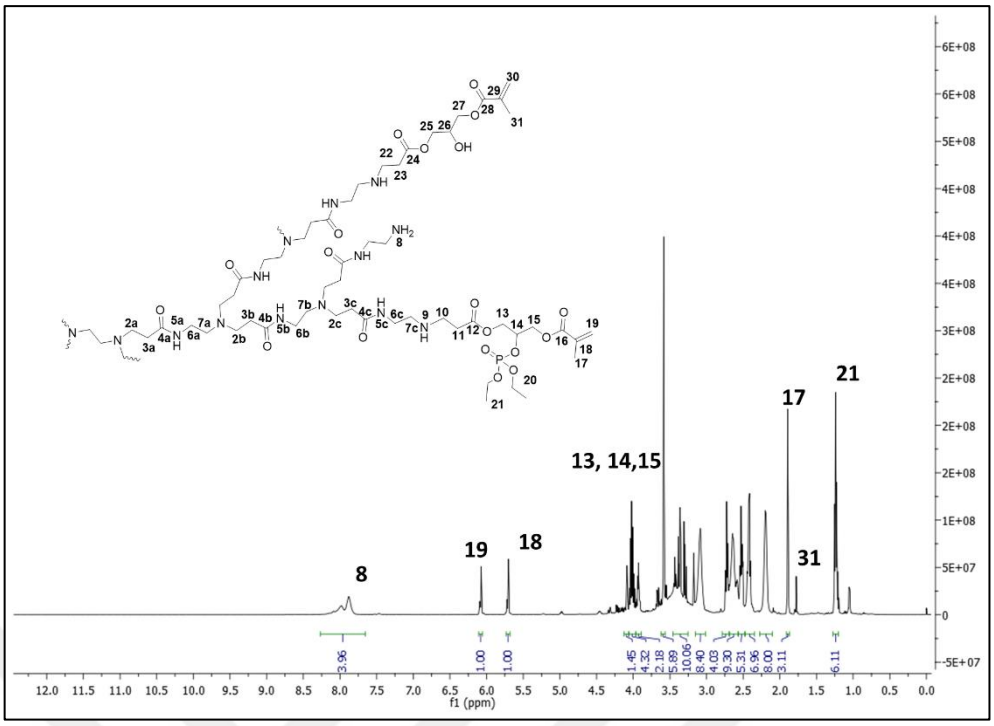
Şekil S4. PAMAM G2-1'in ^{1}H NMR spektrumu (500 MHz, CD_30D)



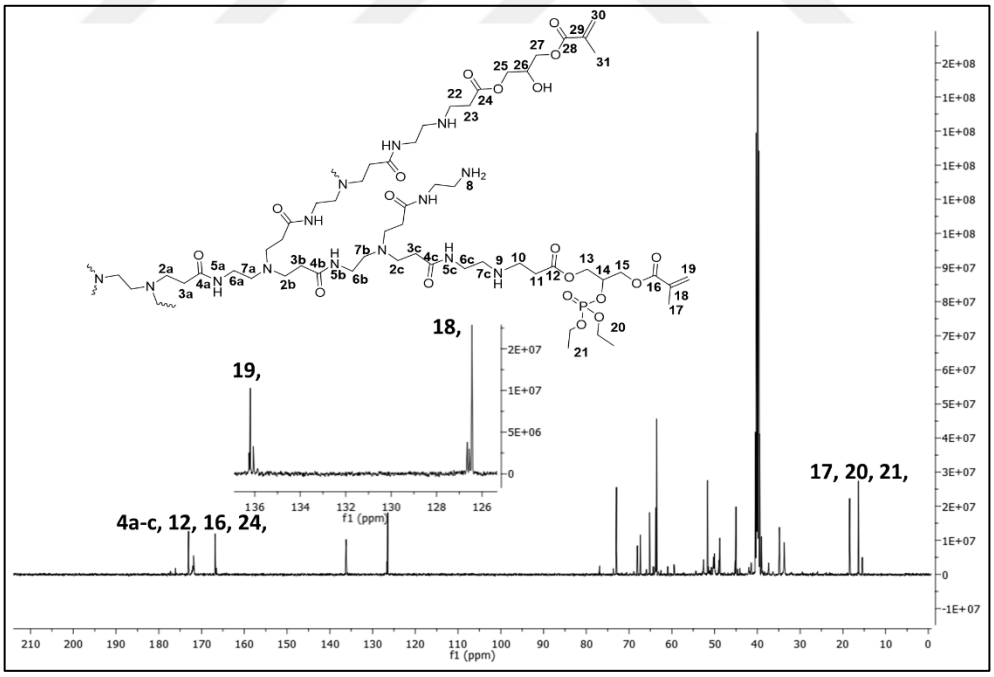
Şekil S5. PAMAM G2-1'in ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, d-DMF)



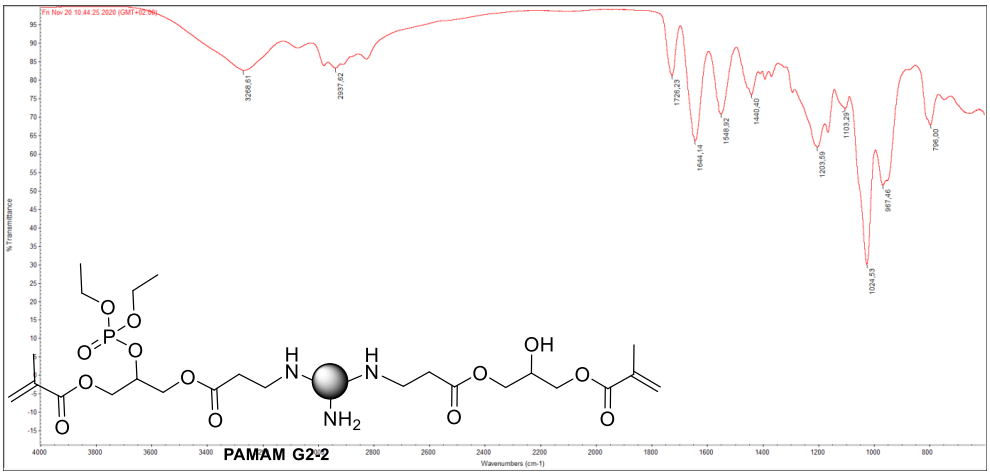
Şekil S6. PAMAM G2-1'in FT-IR spektrumu



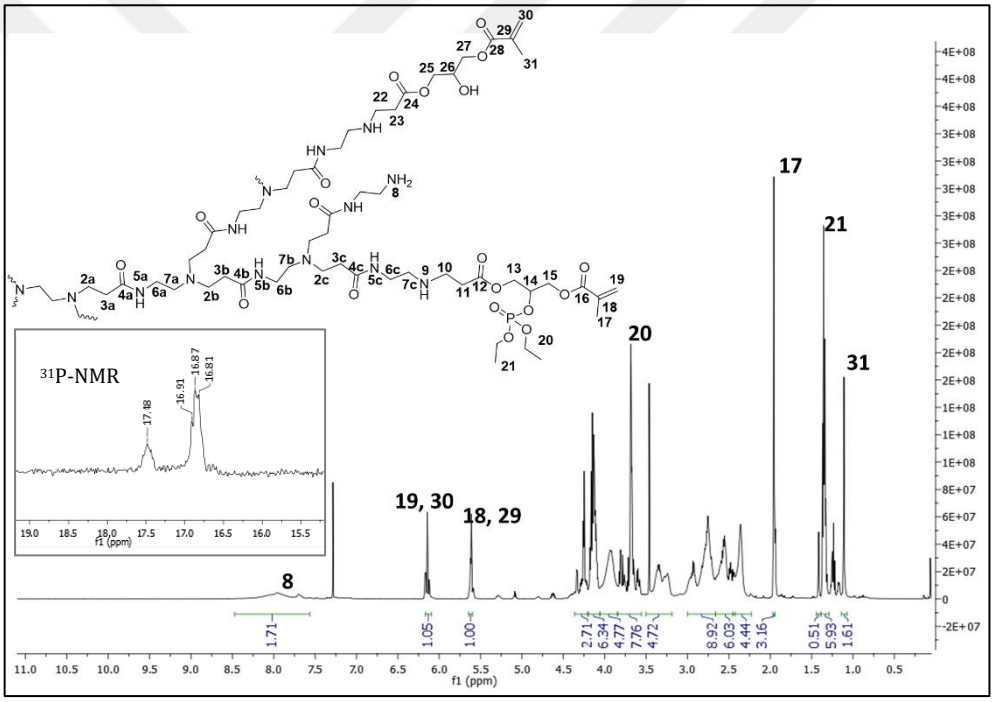
Şekil S7. PAMAM G2-2'nin ^{1}H NMR spektrumu (500 MHz, CD_3OD)



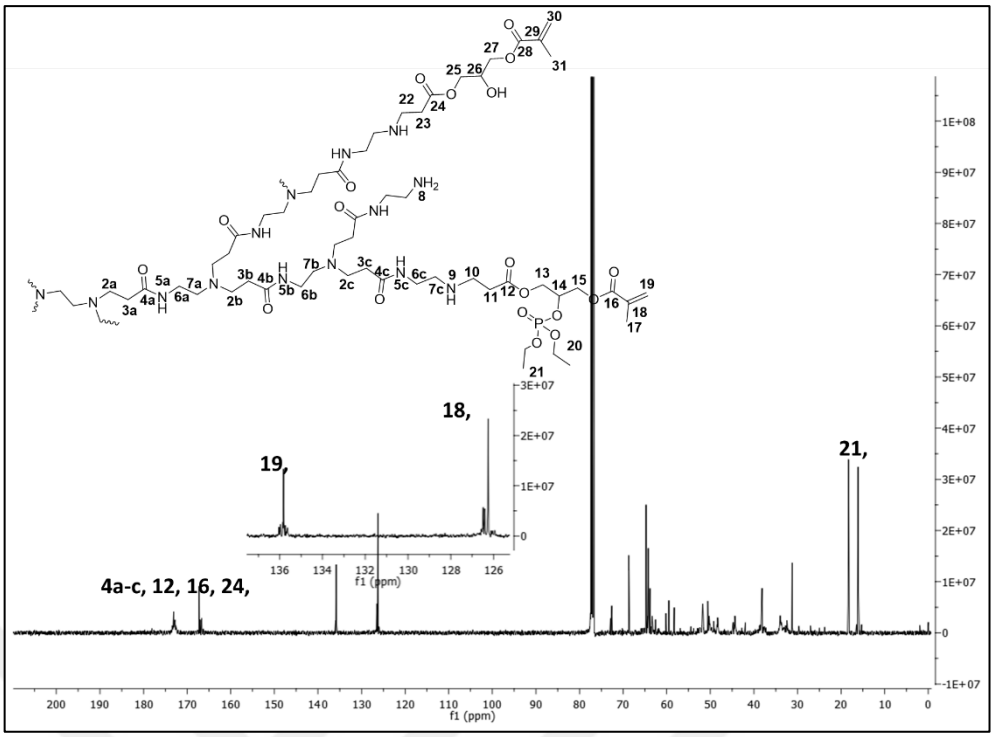
Şekil S8. PAMAM G2-2'nin ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, CD_3OD)



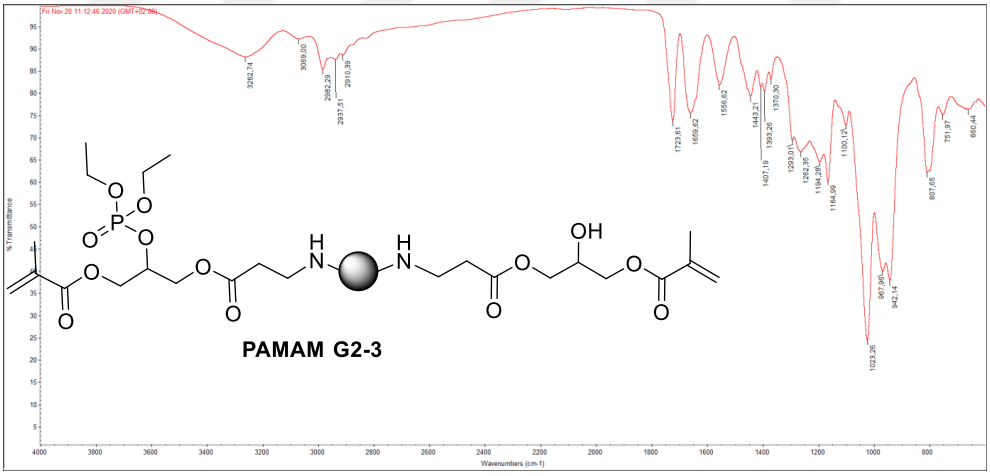
Şekil S9. PAMAM G2-2'nin FT-IR spektrumu



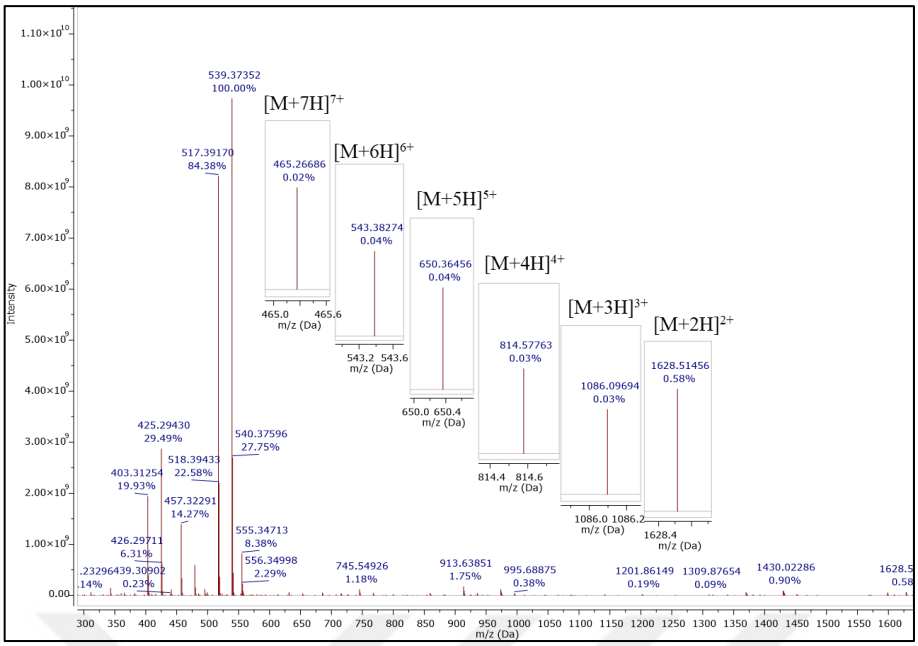
Şekil S10. PAMAM G2-3'ün (500 MHz, $CDCl_3$) ^1H NMR ^{31}P-NMR (yerleştirilmiş) spektrumları



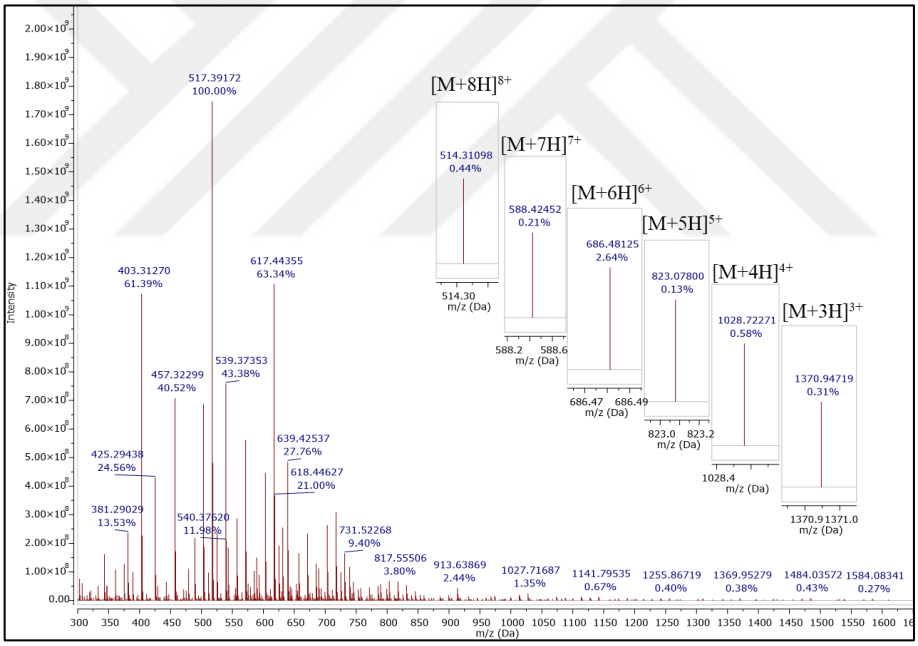
Şekil S11. PAMAM G2-3'ün (100 MHz, $CDCl_3$) ^{13}C NMR spektrumu



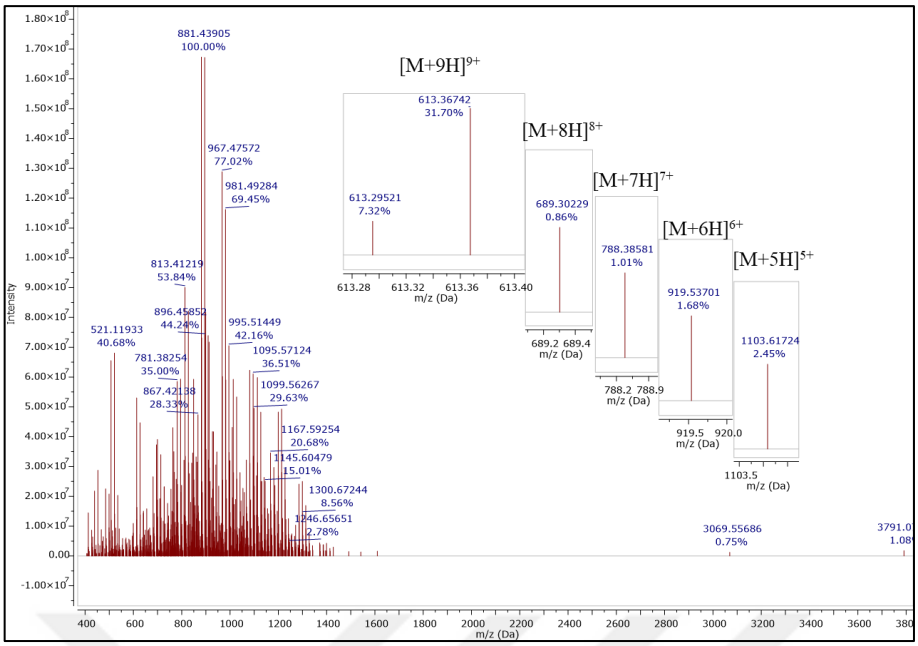
Şekil S12. PAMAM G2-3'ün FT-IR spektrumu



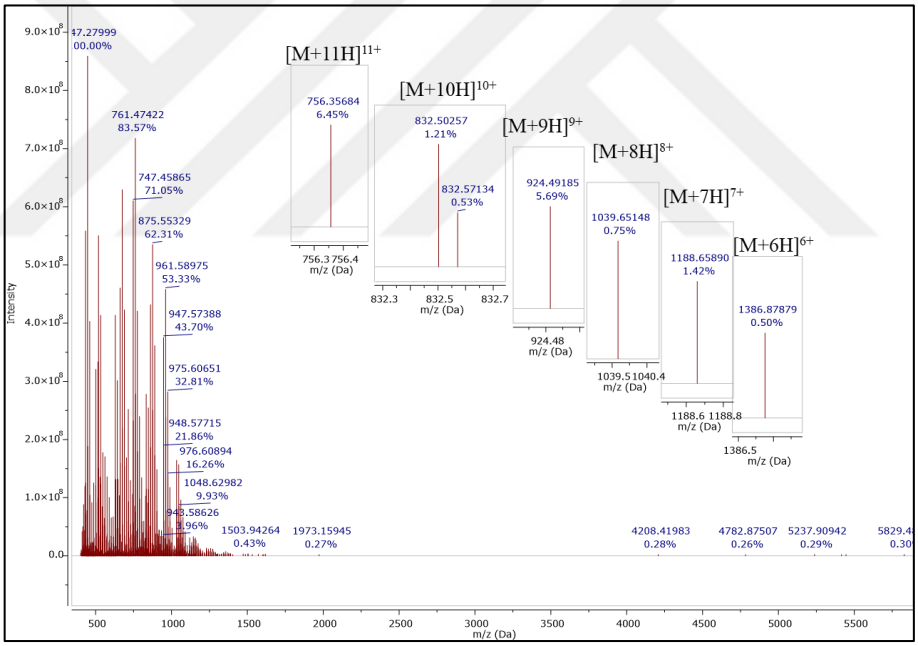
Şekil S13. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2'nin ESI-HR MS spektrumu



Şekil S14. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2-1'in ESI-HR MS spektrumu



Şekil S15. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2-2'nin ESI-HR MS spektrumu



Şekil S16. Çoklu yüklü türlerin tespiti ile PAMAM G2-3'ün ESI-HR MS spektrumu

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. D. Baskın, M. N. Islam, M. Tülü, İ. Koyuncu, and T. Eren, "PAMAM Esaslı Jel Üretimi ve Nikel ve Bakır Metal İyonları Üzerine Adsorpsiyon Özelliğinin İncelenmesi," 32. Ulusal Kimya Kongresi, 17-19 Eylül 2020, S 109.

Makaleler

1. D. Baskın, Ö. Yılmaz, M. N. Islam, M. Tülü, İ. Koyuncu, and T. Eren, "Metal adsorption properties of multi-functional PAMAM dendrimer based gels," *Journal of Polymer Science,* vol. 59, pp. 1540-1555, 2021/07/15 2021.

Projeler

1. PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: İkbal Koyuncu, PROJE KODU: FDK-2019-3648, PROJE ADI: Metal İyon Ekstraksiyonu için Dendrimer Hidrojellerin ve Halka Açılması Metatez Polimerizasyonu ile Polimerlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Uygulamaları, PROJE TÜRÜ: Tez Projesi, Doktora, PROJE GRUBU: Fen ve Mühendislik, Araştırmacı.