

**CYCLAM ÇEKİRDEKLİ, KROMOFOR  
UÇ GRUP TAŞIYAN POLİ(ARİL ETER)  
DENDRİMERLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem DİLEK**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Ocak 2009**

“Bu tez çalışması 07. FENED. 08 nolu proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.”

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**CYCLAM ÇEKİRDEKLİ, KROMOFOR UÇ GRUP TAŞIYAN  
POLİ(ARİL ETER) DENDRİMERLERİN  
SENTEZİ**

**Özlem DİLEK**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**OCAK 2009**

## ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK danışmanlığında  
Özlem DİLEK tarafından hazırlanan

### CYCLAM ÇEKİRDEKLİ, KROMOFOR UÇ GRUP TAŞIYAN POLİ(ARİL ETER) DENDRİMERLERİNİN SENTEZİ

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri

uyarınca

...../...../200.....

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

|          | Ünvanı, Adı, SOYADI         | İmza |
|----------|-----------------------------|------|
| Başkan   | Doç. Dr. Hasan TOĞRUL       |      |
| Danışman | Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK  |      |
| Üye      | Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ |      |

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT  
Enstitü Müdürü

# İÇİNDEKİLER

|   | Sayfa No |
|---|----------|
| <b>ÖZET</b>   | iii      |
| <b>ABSTRACT</b>   | iv       |
| <b>TEŞEKKÜR</b>   | v        |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>                             | vi       |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>  | viii     |
| <b>1.GİRİŞ</b>  | 1        |
| <b>2.GENEL BİLGİLER</b>   | 3        |
| 2.1 Dendrimerler  | 3        |
| 2.2 Dendritik Yapıların Gelişimi                                  | 5        |
| 2.3 Dendrimerlerin Yapısı   | 6        |
| 2.4 Dendrimerleri diğer Polimerlerden Ayıran Özellikler           | 8        |
| 2.5 Dendrimerlerin Sentez Metodları                               | 10       |
| 2.5.1 Diverjent Yaklaşım Metodu                                   | 10       |
| 2.5.2 Konverjent Yaklaşım Metodu                                  | 11       |
| 2.6 Dendritik Kopolimerler  | 13       |
| 2.6.1 Tabaka (Katman) Blok Dendrimerler                           | 13       |
| 2.6.2 Parça (Segment) Blok Dendrimerler                           | 14       |
| 2.6.3 Yüzey Blok Dendrimerler                                     | 15       |
| 2.7 Fonksiyonel Dendrimerler                                      | 16       |
| 2.7.1 Ev Sahibi Moleküller olarak Dendrimerler                    | 18       |
| 2.7.2 Nanomateryal olarak Dendrimerler                            | 19       |
| 2.7.3 Tıp Alanında Dendrimerler                                   | 20       |
| 2.8 Dendrimerlerde Işık Toplama ve Enerji Hasat Etme Özellikleri  | 20       |
| 2.9 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan Hakkında Genel Bilgi         | 22       |
| <b>3. MATERYAL ve METOT</b>                                       | 25       |
| 3.1 Materyal  | 25       |
| 3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler                                | 25       |
| 3.1.2 Kullanılan Cihazlar   | 25       |
| 3.2 Metot   | 26       |
| 3.2.1 4-Metil-7-hidroksi kumarin (3) Sentezi                      | 26       |
| 3.2.2 (G-0), (G-1) Dendritik Yapıların Sentezi                    | 27       |
| 3.2.2.1 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) Sentezi | 27       |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.2.2 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OH (7) Sentezi   | 28 |
| 3.2.2.3 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (8) Sentezi   | 29 |
| 3.2.3 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetraaza-siklotetradekan (10) Sentezi   | 30 |
| 3.2.4 1,4,8,11-Tetrakis-(c) <sub>2</sub> -(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazatetrasiklodekan (11) Sentezi   | 32 |
| 3.2.5 Cyclam Çekirdeği İçermeyen [(5), (7), (8)] Dendritik Yapıların ve Cyclam Çekirdeği İçeren [(10), (11)] Dendritik Yapıların Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi | 33 |
| <b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b>   | 34 |
| 4.1 4-Metil-7-hidroksikumarin Sentezi ile İlgili Bulgular  | 34 |
| 4.2 (G-0), (G-1) Dendritik Yapıların Sentezi ile İlgili Bulgular   | 36 |
| 4.2.1 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromürün Sentezi ile İlgili Bulgular  | 36 |
| 4.2.2 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OH (7) Sentezi ile İlgili Bulgular   | 39 |
| 4.2.3 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (8) Sentezi ile İlgili Bulgular   | 42 |
| 4.2.4 Cyclam Çekirdeği Taşıyan Dendrimerlerin Sentezine ait Bulgular   | 45 |
| 4.2.4.1 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (10) Sentezi ile İlgili Bulgular  | 45 |
| 4.2.4.2 1,4,8,11-Tetrakis-(c) <sub>2</sub> -(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazatetrasiklodekan (11) Sentezi ile İlgili Bulgular   | 48 |
| 4.3 Sentezlenen Yapıların Absorpsiyon ve Emisyon Değerlerinin Belirlenmesi ile İlgili Bulgular   | 51 |
| <b>5. SONUÇ</b>  | 55 |
| <b>6. KAYNAKLAR</b>  | 57 |
| <b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>   | 65 |

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### CYCLAM ÇEKİRDEKLİ, KROMOFOR UÇ GRUP TAŞIYAN POLİ(ARİL ETER) DENDRİMERLERİN SENTEZİ

Özlem DİLEK

Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK

Bu çalışmada; konverjent sentez yöntemi kullanılarak, yüzeyinde 4-metil-7-hidroksikumarin (3) içeren sıfırıncı (G-0) ve birinci (G-1) jenerasyon sayısında poli(aril eter) dendritik yapılar Williamson eter sentezi yöntemiyle sentezlendi. Bu yapıların odak noktasına aynı sentez yöntemi kullanılarak 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (cyclam) (9) bağlandı.

Sentezlenen dendritik yapılar ve çekirdek olarak 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan içeren dendrimerler kromotografik tekniklerle saflaştırıldıktan sonra yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) kullanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen dendritik yapıların absorpsiyon ve emisyon özelliklerine jenerasyon sayısının etkisi incelenmiştir. Jenerasyon sayısı arttıkça dendritik yapıların yüzeyindeki kromofor grup sayısı arttığından söz konusu yapıların molar absorbtive katsayıları ve emisyon şiddetlerinin de orantılı olarak arttığı tespit edildi.

**2009, 75 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** Dendrimer, dendron, ışık hasat etme, cyclam

## ABSTRACT

M. Sc. Thesis

### SYNTHESIS OF POLY(ARYL ETHER) DENDRIMERS WITH CYCLAM CORED CONTAINING CHROMOPHORE END GROUP

Özlem DİLEK

Afyon Kocatepe University  
Faculty of Science and Arts  
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Meltem DİLEK

In this study; by using convergent synthesis method, poly(aryl ether) dendritic structures, at the zeroth (G-0) and first (G-1) generation number, which carry 4-methyl-7-hydroxycoumarin (3) on the surface were synthesized with Williamson ether synthesis method. The focal points of these structures, were involved with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) (9) by using Williamson ether synthesis method.

Synthesized dendritic structures, which were purified by chromatographic techniques, were characterised by spectroscopic methods (FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) and elemental analysis.

Molar absorptivity coefficients and emission intensities of the subject structure increase as the number of chromophore group increases. It is also depending upon generation number of dendritic structures.

**2009, 75 pages**

**Key words:** Dendrimer, dendron, light harvesting, cyclam

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans çalıŐmalarım boyunca deneyimi ve hoşgörüsüyle bana destek olan Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Meltem DİLEK'e ve yüksek lisans eğitimini almamda desteğini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ'a sonsuz saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Sentezlenen yapıların emisyon değerlerinin ölçülmesinde yardımcı olan Ankara Üniversitesi ArŐ. Görv. Ođuzhan ALAGÖZ'e ve Anadolu Üniversitesi ArŐ. Görv. Levent ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Tez çalıŐmam boyunca destekleri ve hoşgörülerıyla her zaman yanımda olan değerli aileme özellikle kardeŐim GüluŐan DİLEK'e ve sevgili arkadaŐım Muzaffer BAYINDIR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Özlem DİLEK



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

|                       |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| $A^0$                 | Angstron                        |
| $\lambda_{\max}$      | Maksimum absorpsiyon dalga boyu |
| $\lambda$             | Dalga boyu                      |
| $\lambda_{\text{ex}}$ | Uyarılma dalga boyu             |
| nm                    | Nanometre                       |

### 2. Kısaltmalar

|                          |   |
|--------------------------|---|
| PAMAM                    | Poliamidoamin                                   |
| G                        | Jenerasyon sayısı                               |
| C                        | Çekirdek  |
| S                        | Yüzey   |
| F                        | Odak noktası                                    |
| G-0                      | Sıfırıncı jenerasyon dendron                    |
| G-1                      | Birinci jenerasyon dendron                      |
| (c)                      | 4-Metil-7-hidroksi kumarin                      |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | Diklorometan                                    |
| $\text{K}_2\text{CO}_3$  | Potasyum karbonat                               |
| $\text{NaHCO}_3$         | Sodyum bikarbonat                               |
| NaOH                     | Sodyum hidroksit                                |
| $\text{MgSO}_4$          | Magnezyum sülfat                                |
| $\text{NEt}_3$           | Trietilamin                                     |
| NMR                      | Nükleer magnetik rezonans                       |
| UV                       | Ultraviyole                                     |
| FTIR                     | Fourier transformu kırmızı ötesi spektroskopisi |
| MS                       | Kütle spektroskopisi                            |

|     |                            |
|-----|----------------------------|
| TLC | İnce tabaka kromatografisi |
| s   | Singlet                    |
| d   | Dublet                     |
| t   | Triplet                    |
| m   | Multiplet                  |
| Ar  | Aromatik                   |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  | SayfaNo |
|--|---------|
| Şekil 2.1 Bisaminin akrilonitrile (Michael tipi) katılması   | 3       |
| Şekil 2.2 Amonyagın metilakrilata (Michael tipi) katılması   | 4       |
| Şekil 2.3 Newkome tarafından sentezlenen çok dallanmış arborol örneği  | 4       |
| Şekil 2.4 Dal hücreci ve dal birleşiminin iki boyutlu gösterimi  | 5       |
| Şekil 2.5 Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi   | 6       |
| Şekil 2.6 Dendrimer ve dendronların şematik gösterimi  | 7       |
| Şekil 2.7 Dendrimerlerde jenerasyon sayısının şematik gösterimi  | 7       |
| Şekil 2.8 Dendrimerlerin (a) ve hiperdallı polimerlerin (b) yapısı   | 9       |
| Şekil 2.9 Diverjent sentez metodunun şematik gösterimi   | 11      |
| Şekil 2.10 Konverjent sentez metodunun şematik gösterimi   | 12      |
| Şekil 2.11 Dendritik kopolimerlerin çeşitleri  | 13      |
| Şekil 2.12 Sentezlenen ilk tabaka (katman) blok dendrimeri   | 14      |
| Şekil 2.13 Sentezlenen ilk parça (segment) blok dendrimeri   | 15      |
| Şekil 2.14 Bir yüzey blok dendrimeri   | 16      |
| Şekil 2.15 Fonksiyonel dendrimerler  | 17      |
| Şekil 2.16 Konuk moleküllerin dendritik box'da hapsedilmesi  | 18      |
| Şekil 2.17 Dendrimerlerde ışık toplama ve enerji transferi   | 22      |
| Şekil 2.18 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (cyclam)'ın şekli  | 23      |
| Şekil 4.1 4-Metil-7-hidroksikumarinin IR spektrumu   | 35      |
| Şekil 4.2 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün IR spektrumu   | 36      |
| Şekil 4.3 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu   | 37      |
| Şekil 4.4 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu  | 38      |
| Şekil 4.5 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OH (7) IR spektrumu  | 39      |
| Şekil 4.6 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OH (7) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu  | 40      |
| Şekil 4.7 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OH (7) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu   | 41      |
| Şekil 4.8 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (8) IR spektrumu  | 42      |
| Şekil 4.9 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (8) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                            | 43      |
| Şekil 4.10 (c) <sub>2</sub> -(G-1)-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (8) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu                          | 44      |
| Şekil 4.11 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil-<br>1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan'ın (10) IR spektrumu | 45      |
| Şekil 4.12 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil-  | 46      |

|            |   |    |
|------------|---|----|
|            | 1,4,8,11- tetraazasiklotetradekan'ın (10) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu  |    |
| Şekil 4.13 | 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-<br>1,4,8,11- tetraazasiklotetradekan'ın (10) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu | 47 |
| Şekil 4.14 | 1,4,8,11-Tetrakis-(c) <sub>2</sub> -(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetra-<br>dekan'ın (11) IR spektrumu                           | 48 |
| Şekil 4.15 | 1,4,8,11-Tetrakis-(c) <sub>2</sub> -(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetra-<br>dekan'ın (11) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu           | 49 |
| Şekil 4.16 | 1,4,8,11-Tetrakis-(c) <sub>2</sub> -(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetra-<br>dekan'ın (11) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu          | 50 |
| Şekil 4.17 | Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların<br>absorpsiyon spektrumu   | 51 |
| Şekil 4.18 | Cyclam çekirdeği içeren [(10), (11)] dendritik yapıların absorpsiyon<br>spektrumu   | 52 |
| Şekil 4.19 | Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların<br>emisyon spektrumu   | 53 |
| Şekil 4.20 | Cyclam çekirdeği içeren [(10), (11)] dendritik yapıların emisyon<br>spektrumu   | 53 |

## 1. GİRİŞ

Dendrimerler, polimerik materyallerin yeni bir sınıfıdır. Bu sınıf polimerler, kademeli olarak sentetik metotlarla hazırlanan oldukça dallı üç boyutlu makro moleküller olarak adlandırılırlar. Dendrimerlerin yapısının, fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Kendilerine özgü yapılarından dolayı, dendrimerler özellikle biyomedikal ve endüstriyel uygulamalarda kullanım imkânı bulmaktadır (Klajnert ve Bryszewska 2001).

Dendrimerler üç kısımdan oluşurlar. Bunlar; çekirdek, tekrarlanan birim ve yüzey birimleridir. Buna göre; dendrimer sentezinde, çekirdek, tekrarlanan monomer birimleri ve yüzeyde yer alacak fonksiyonel grupların cinsi çok önemli olup, bu birimlerin farklılaştırılmasıyla istenilen özellikte dendrimerler sentezlenmektedir. Ayrıca bu birimler göz önüne alındığında sentezlenen dendrimer molekülün büyüklüğü, şekli, yüzey kimyası gibi özellikleri önceden saptanabilmektedir.

Makrosiklik yapı olarak adlandırılan, 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (cyclam) koordinasyon kimyasında en çok araştırılan azamakrosikliklerdendir (Martell ve Hancock 1996). Ondört üyeli tetraamin grubu taşıyan cyclamlar sulu çözeltilerde protonlanabilmesi, bazı metal iyonlarıyla güçlü koordine olması nedeniyle son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Ayrıca cyclam ve türevleri, anti tümör metal iyonlarını taşımada (Sibert vd 2002), anti-HIV (Kimura vd 1999) ajanı olarak ve çoğu durumlarda kompleks kararlılığını artırmak ya da diğer kimyasal türlerin makrosiklik yapıya bağlanmasına izin vermek gibi konularda çalışılmaktadır.

Bu çalışmada; konverjent sentez yöntemi kullanılarak, kromofor (donor) uç grup taşıyan ve odak noktasında cyclam grubu içeren poli(aril eter) esaslı dendrimerler sentezlendi. Bu amaçla ilk olarak 4-metil-7-hidroksi kumarin ara bağlantı elemanı olarak kullanılan  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-p-ksilene bağlandı. Böylece sıfırıncı jenerasyonda G-0 dendritik yapı 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür bileşiği elde edildi. Dendritik yapının büyütülmesi için (jenerasyon sayısının artırılmasında) 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür monomer olarak seçilen 3,5-dihidroksi benzil alkolle Williamson eter sentezine göre bağlandı.

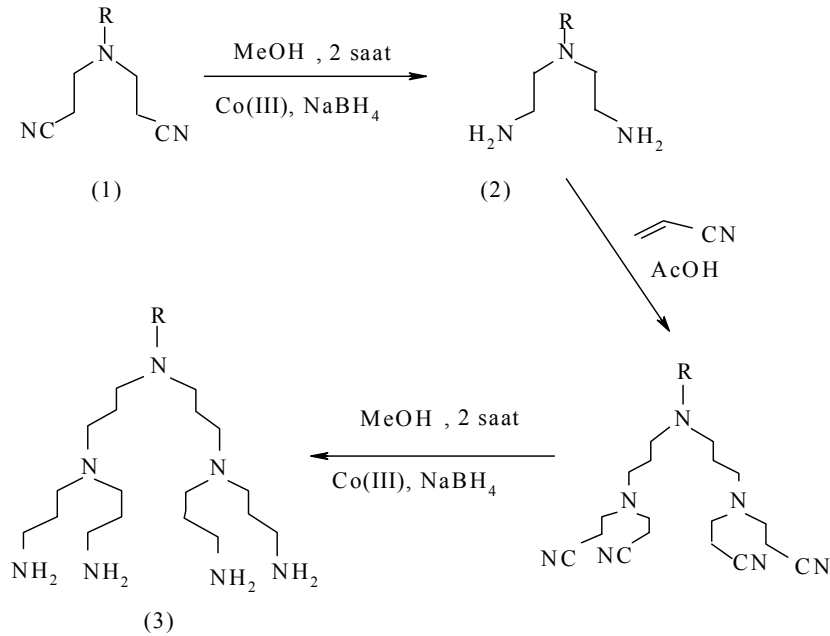
Yapıların odak noktası aktif hale getirilerek çekirdek olarak seçilen cyclama bağlandı. Her bir jenerasyon sayısı arttırıldığında uçta bulunan kromofor grup bir önceki jenerasyondakinin iki katı olacaktır. Bu sayede sentezlenen yapıların emisyon ve absorpsiyon özelliklerine jenerasyon sayısı etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Dendrimerler

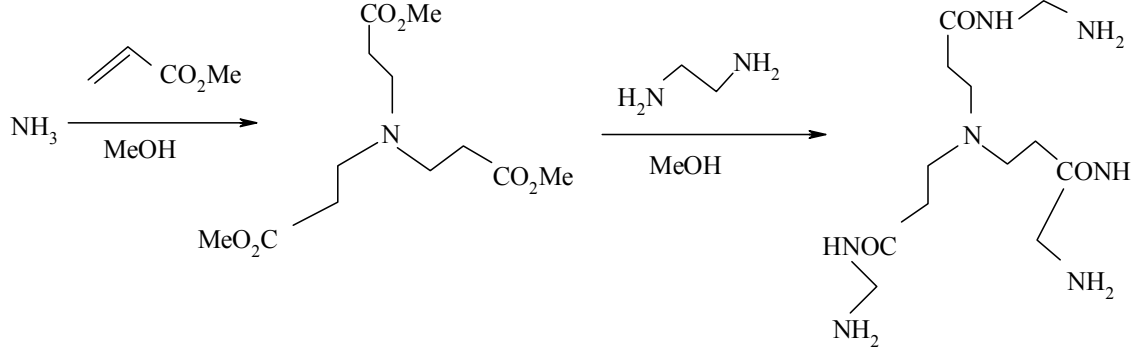
Dendrimerler, polimer sınıfının bir çeşidi olup, 1-10 nm boyutunda, çevresinde birçok fonksiyonel grup taşıyan, oldukça dallanmış monodisperse makromoleküller olarak adlandırılır. Dendrimer adı ağaç benzeri anlamına gelen dendri- ön ekinden ve polimer kelimesinden gelmektedir.

Dendrimerlerin bilim dünyasına girişi 1978 yılında, Fritz Vögtle tarafından ardışık (cascade) reaksiyon sentezi ile gerçekleşmiştir (İnt. Kyn. 1). Bu sentez Şekil 2.1’de tanımlanmıştır. Sentezde bisnitril (1) bileşiğindeki nitril gruplarının pirimer aminlere (bisamin (2)) indirgenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu basamaktan sonrada amin gruplarının akrilonitrile Michael tipi katılma reaksiyonunu takiben indirgenme işlemleri sonrasında poliamin (3) elde edilmiştir. Aminin akrilonitrile Michael tipi katılma reaksiyonu sonucu, öncelikle iki dallı ürün sentezlenmiş olup daha sonra nitril gruplarının primer aminlere indirgenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu ardışık reaksiyon sisteminin sürekli olarak tekrarlanmasını sınırlandıran teknik problem, nitril indirgenmesi ile ilişkilendirilmiştir.



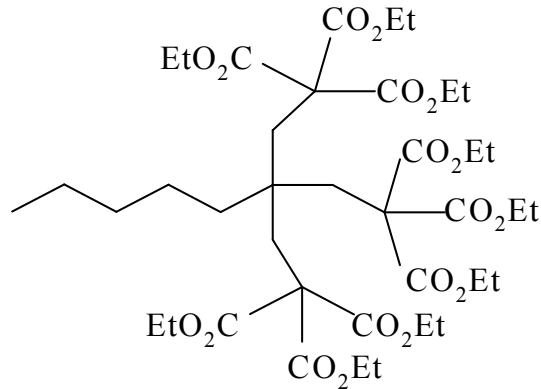
Şekil 2.1 Bisaminin akrilonitrile (Michael tipi) katılması

1985 yılında poliamidoamin (PAMAM) dendrimeri olarak adlandırılan yapıyı ilk olarak Tomalia ve arkadaşları sentezlemiştir (Şekil 2.2 ). Bu sentezde, amonyaktan (çekirdek) çıkılarak triester vermek üzere amonyağın metilakrilata Michael tipi katılmasını amidasyonun izlemesi ile üç dallı bileşiğe ulaşılmıştır (İnt. Kyn. 1). PAMAM dendrimerleri “starburst” dendrimerleri olarak da isimlendirilir.



**Şekil 2.2** Amonyagın metilakrilata katılması (Michael tipi)

Aynı tarihlerde, Newkome ve arkadaşları “arborol” olarak adlandırılan ve her bir jenerasyon büyümesinde üç dallanma noktasına sahip moleküllerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (İnt. Kyn. 2). Arborol kelimesi Yunanca dal anlamına gelen “arbor” sözcüğünden türetilmiştir.

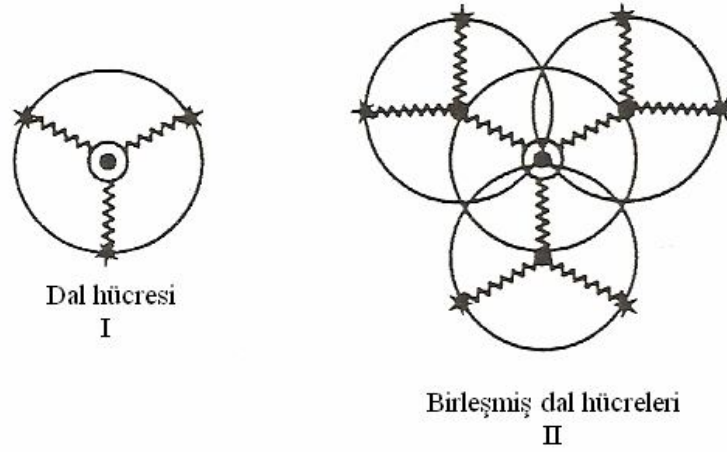


**Şekil 2.3** Newkome tarafından sentezlenen çok dallanmış arborol örneği



## 2.2 Dendritik Yapıların Gelişimi

Günümüzdeki üç boyutlu moleküler seviyede dallanma kavramının temelini ilk atan kişiler sınırsız ağ teorisi kavramını tanıtan Flory ve Stockmayerdir (Stockmayer 1943, 1944, Zimm ve Stockmayer 1949). Flory moleküler ağ yapısının en önemli birimi olarak tanımlanan ağ hücre terimini ortaya atmış ve orijinal tanımını, bir ağ sisteminin tekrarlı dal birleşmesi olarak yapmıştır (Flory ve Rehner 1943). Gordon ve arkadaşları bu şekilde dallı yapıları ağaçların biçimlerinden yola çıkarak tasarlamışlardır (Tomalia vd 1990). Şekil 2.4'de dal hücrelerinin ve dal hücre bileşiminin iki boyutlu gösterimi verilmiştir.



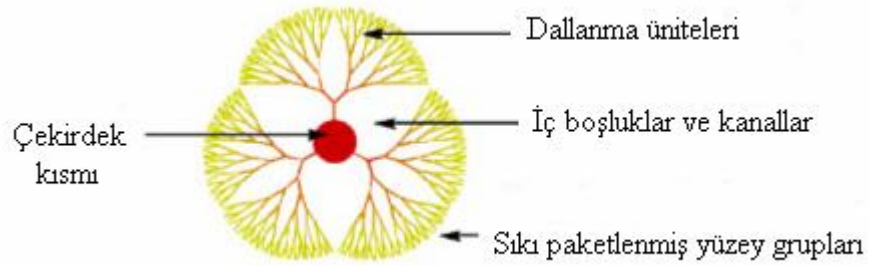
**Şekil 2.4** Dal hücresi ve dal bileşiminin iki boyutlu gösterimi

Dendritik yapıların gelişimi ve özelliklerinin araştırılmasında, Newkome, Frechet, Meijer, Moore ve Majoral gibi bilim adamları çok etkili olmuştur. Newkome, misel benzeri davranış gösteren dendritik polialkoller gibi, birçok yeni dendritik yapıyı bu sınıfa dahil etmiştir (Newkome vd 1992). Frechet bir tür poli(aril eter) dendrimer grubunu geliştirmiştir (Wooley vd 1991). Meijer ve arkadaşları poli(propilen imin) dendrimerlerini bilim dünyasına kazandırmışlardır. Çevresinde 64 amino grubunu barındıran beşinci jenerasyona kadar poli(propilen imin) dendrimerleri sentezlemişlerdir. Meijer bu yapıları spesifik özellikler taşıyan dendritik sistemler için kullanmıştır (De Brabander-van den Berg ve Meijer 1993a, b). Moore ise daha önce görülmemiş boyut ve molekül ağırlıkta saf hidrokarbon dendrimerlerini hazırlamayı başarmıştır (Xu ve Moore 1993a, b).

Majoral tarafından geliştirilen fosfor içeren dendrimerler 3 milyondan daha ağır moleküler ağırlıkta olup günümüzde en ağır dendrimerler olarak bilinmektedir (Slany vd 1997).

### 2.3 Dendrimerlerin Yapısı

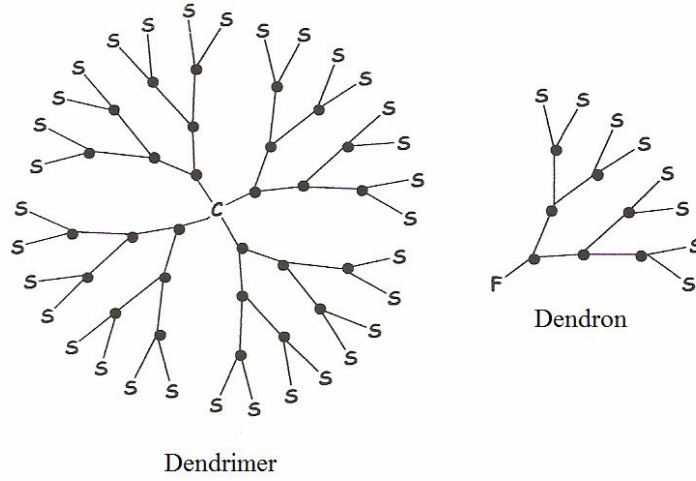
Dendrimerler üç temel kısımdan oluşurlar. Bunlar; çekirdek, dallanma üniteleri (tekrarlama birimleri) ve dış yüzey gruplarıdır (Şekil 2.5). Dendrimerler üç boyutlu yapılarından dolayı biyolojik hücrelere benzemektedirler.



Şekil 2.5 Dendrimerlerin yapı birimlerinin gösterimi

Dendrimerlerin çeşitliliği (poli(aril eter), PAMAM, poli(propilen imin)gibi) çekirdek etrafındaki fonksiyonel gruplarla sağlanır. Dallanma birimleri dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlar. Yüzey grupları kimyasal reaksiyonlardan sorumlu gruplardır (Şeber 2004).

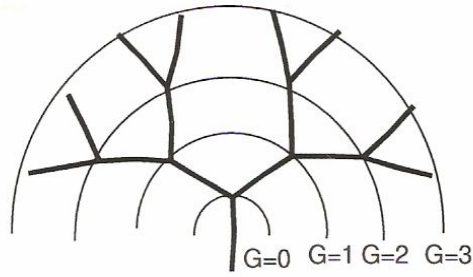
Dendronlar, üçgen şekilde büyüyen, çoğu kez bir çekirdekle dendrimer oluşturmak için kimyasal olarak aktif bir odak noktası içeren yapılardır. Dendirmer ve dendron yapılarının şematik olarak gösterilmesi Şekil 2.6'da verilmiştir.



C: Çekirdek      S: Yüzey grupları      F: Odak noktası

**Şekil 2.6** Dendrimer ve dendronların şematik gösterimi

Dendrimerlerin büyüklüğü, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünün sayısını ifade eden jenerasyon sayısı ( $G$ ) kavramıyla belirtilir. Jenerasyon sayısı çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması ile tespit edilir (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7** Dendrimerlerde jenerasyon sayısının şematik gösterimi

Düşük jenerasyon sayısında dendrimerler (0, 1 ve 2) daha yüksek jenerasyon sayısındaki dendrimerlerle karşılaştırıldığında oldukça asimetrik şekilde ve daha açık yapılara sahiptirler. Daha yüksek jenerasyon sayısında dendrimerlerde (4, 5 ve 6 vb) yapı daha dallı hale gelerek küresel bir şekil alır (Caminati vd 1990).

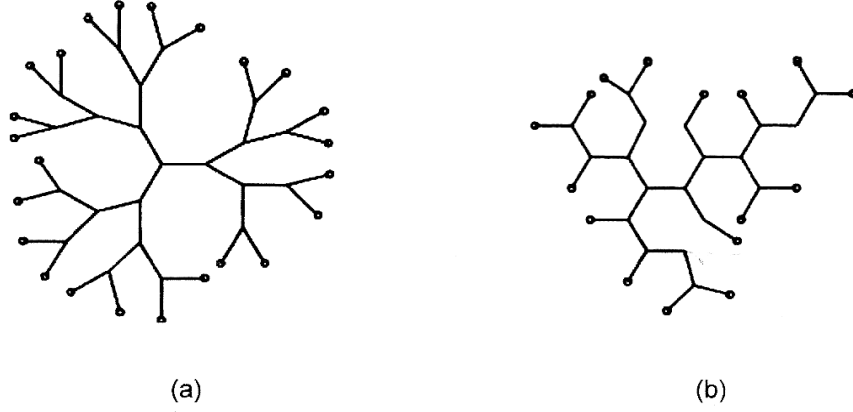
Dendrimerler, yüzey kısımlara doğru genişlerken sıkışır ve kapalı (sıkı istiflenmiş) bir yapı halini alırlar. Kritik dallanma biçimine ulaştıklarında, dendrimerler alan eksikliği yüzünden büyüyemezler. Bu “starburst etkisi” olarak isimlendirilir (Fischer ve Vögtle 1999). Bu etki örneğin PAMAM dendrimerleri için onuncu jenerasyondan sonra gözlemlenebilmektedir. Onuncu jenerasyondan sonra reaksiyonun hızı aniden düşer ve uç grupların daha ileri reaksiyonları meydana gelemez (Klajnert ve Bryszewska 2001). Onuncu jenerasyonda PAMAM dendrimerleri 6141 monomer birimi içerir ve yaklaşık çapı 124 Å'dur (Tomalia vd 1990). Böylece yüzeyde artan dal yoğunluğunun dendrimerlerin yapısında önemli etkileri olduğuna inanılmaktadır. Örneğin içsel boşlukların oluşumu ile bu boşluklarda konuk moleküllerin yakalanması (tutulması) ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu özellik tıp dünyasında alternatif bir metot olarak görülmektedir.

#### **2.4 Dendrimerleri diğer Polimerlerden Ayıran Özellikler**

XX. yüzyılda kimyacılar önemli endüstrilerin doğmasına neden olan yapısal olarak farklı yeni polimerler geliştirmişlerdir. Bunlardan ilki termoplastikler olarak bilinen polietilen, polistiren ve naylon gibi çizgisel polimerler olup ikincisi ise termosetting olarak bilinen ve epoksitleri, üretanları çözücülere karşı dirençli elastomer kauçukları vermek üzere çizgisel polimerlerin vulkanizasyonu veya çapraz bağlanmaları ile elde edilen polimerlerdir. Üçüncü büyük polimer sınıfı ticari olarak önemli, amorf, düşük yoğunluklu polietilenlerin yeni formlarını vermek üzere metallosen tipi katalizörlerle hazırlanan rastgele dallanmış lineer polimerlerden ibarettir. Dördüncü grup makromoleküler bileşikler ise, ağaçların dendritik dallarını taklit ederek sentezlenen polimerler olup bu grupta yer alan polimerler; dendrimerler, dendrigraftlar, hiperdallı polimerler olmak üzere üç alt gruba ayrılır (Tomalia ve Esfand 1997).

Hiperdallı polimerler 1990'lı yılların başında Kim ve Webster tarafından dendritik reçineden (resin) büyük miktarda üretime olanak sağlayan tek basamaklı bir sentez ile geliştirilmiştir. Kontrol edilemez büyüme reaksiyonları sonucunda dallı makromoleküller sentezlenmiştir. Bu tür polimerler polidispersite göstermeleri nedeniyle dendrimerlere benzemezler. Hiperdallı polimerler hem doğrusal hem de dendritik birimleri yapısında bulundurlar (Malmström ve Hult 1997, Hult vd 1999, Seiler 2002, Gao ve Yan 2004 ).

Bir başka değişle doğrusal polimerler ile dendrimerler arasında yer alırlar. Dendrimer ve hiperdallı polimerlerin şematik gösterimleri Şekil 2.8’de verilmiştir (Karakaya 2005). Dendrigrrafts polimerlerin polidispersitelerinin kontrolü, dendrimerler ve hiperdallı polimerler arasında yer alır.



Şekil 2.8 Dendrimerlerin (a) ve hiperdallı polimerlerin (b)yapısı

Dendrimerler monodispers makromoleküller oldukları için lineer polimerlere benzemezler. Lineer polimerler, klasik polimerizasyon işlemi ile meydana geldiklerinden polimerizasyon sonunda farklı boyutlarda ve genellikle rastgele moleküller oluşur. Ancak dendrimerlerin boyutu ve molekül kütlesi, sentez boyunca spesifik olarak kontrol edilebilmektedir. Dendrimerler lineer polimerleri oluşturan AB monomerleri yerine  $AB_n$  monomerlerinden ( $n$ ; genellikle 2 veya 3) oluşturulurlar. Bu nedenle hiperdallanmış yapılar içerirler. İkinci olarak da tekrarlamalı metot ile sentezlenirler. Bu iki özelliğin birleşimiyle de her bir tekrar eden basamakta monomer birimleri sayısının bir önceki basamağa göre kabaca iki  $AB_2$  veya üç  $AB_3$  kat arttığı lineer olmayan basamaklı sentetik büyümeye yol açar. Dendrimerler, molekül olarak farklı yapılanmalarından dolayı, lineer polimerlere göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Çözeltide, polimerlerin lineer zincirleri esnek sarmallar olarak yer alırken dendrimerler, sıkıca paketlenmiş küresel şekilde bulunurlar (Klajnert ve Bryszewska 2001).

Dendrimer çözeltilerinin lineer polimerlere göre viskoziteleri çok daha düşüktür (Frechet 1994). Dendrimerlerin moleküler kütlesi arttıkça gerçek (intrinsic) viskoziteleri dördüncü jenerasyona kadar artar ve jenerasyon sayısının daha da artmasıyla sapmalar meydana gelir (Mourey vd 1992). Klasik polimerlerde ise gerçek viskozite molekül ağırlığı arttıkça artar. Bu davranış itibarıyla da dendrimerler lineer polimerlere benzemezler. Çok sayıda zincir uçları yüksek çözünürlük, karışabilirlik ve yüksek reaktiviteden sorumlu gruplardır (Frechet 1994). Dendrimerlerin çözünürlüğü yüzey gruplarının doğasından çok fazla etkilenmektedir. Polimerlerin yüzeyinde yer alacak fonksiyonel grupların yeri, sayısı ve cinsini kontrol etme yeteneği, bu yapıların özelliklerini değiştirme veya modifikasyonunda birçok değişikliğe izin verir (Hawker ve Frechet 1990a, b, Hawker vd 1993). Diğer polimerlere göre dendritik yapıların birçok özelliğinin farklı olmasına sebep olur. Bu özellik aradaki farklılıkları açıkça sergilemektedir.

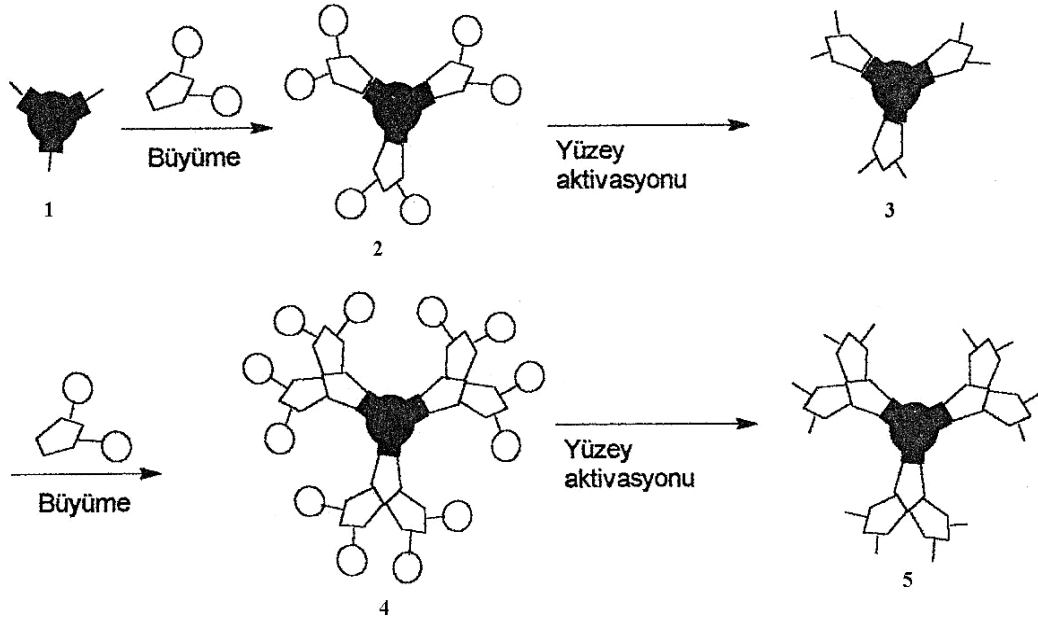
## **2.5 Dendrimerlerin Sentez Metodları**

Dendrimer sentezleri, büyüme ve aktivasyon reaksiyonlarının karşılıklı olarak tekrarlanması ile gerçekleşmektedir. Genellikle bu reaksiyonlar aynı molekül içinde birçok uçta aynı zamanda gerçekleşir. Dendrimer sentezinde iki farklı sentez yöntemi mevcuttur. Bu yöntemlerden ilki “diverjent”, ikincisi “konverjent” yaklaşım metodlarıdır. Bu iki sentez metodu arasında önemli farklar bulunmaktadır.

### **2.5.1 Diverjent Yaklaşım Metodu**

Dendrimer sentezinde bu metot Tomalia ve Newkome’in öncülüğünde yeni bir metodoloji olarak oluşturulmuştur. Diverjent metotta dendrimer büyümesi çekirdekten dış yüzeye doğru gerçekleşir. Reaktif çekirdek (1)’ den başlayarak, birinci jenerasyon ürününü (3) elde etmek için iki basamak gereklidir. Birinci basamakta, çekirdeğin fonksiyonlu grupları ve monomer birimleri arasındaki reaksiyonlar ile jenerasyon büyür. Bu yaklaşım metodu yüzeyinde reaktif olmayan gruplar (korunmuş reaktif uç gruplar) içeren (2)’ yi verir. Bu gruplar; dendrimer (3)’ ü vermek için ikinci basamakta aktive edilebilir. Bu iki basamağın tekrarlanması ile ikinci jenerasyon dendrimer (4) sentezlenir (Şekil 2.9). Aktivasyon ve birleşme basamaklarının sırayla (alternating) kullanılmasıyla daha yüksek jenerasyon sayısında dendrimerler elde edilir.

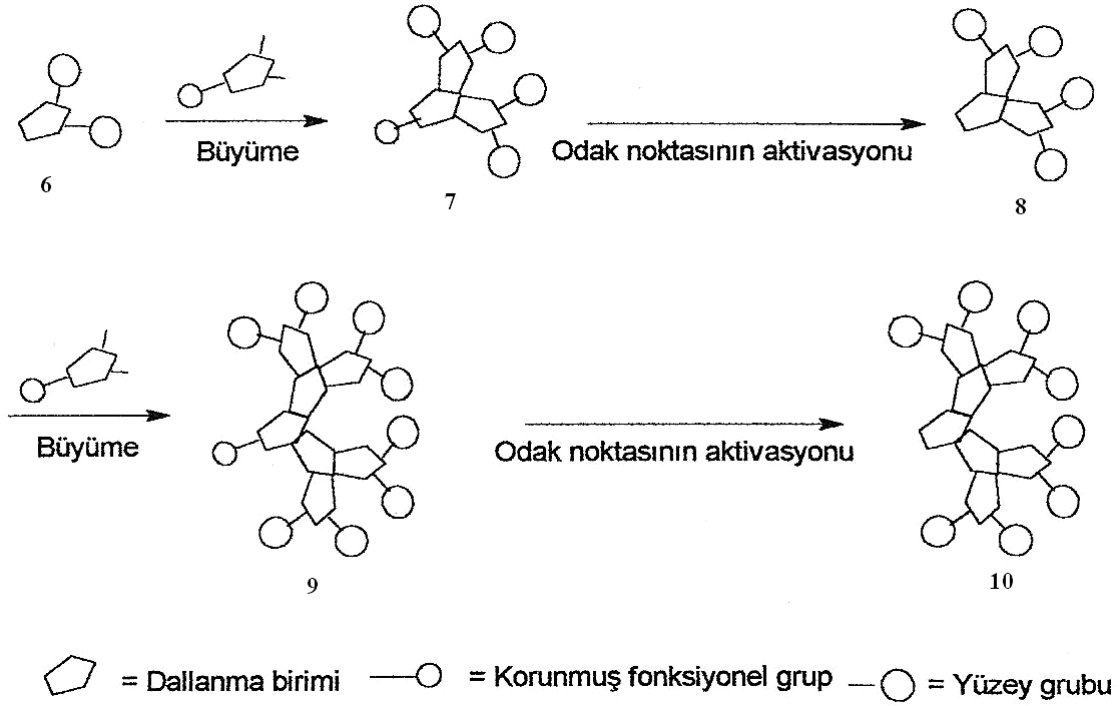
Pratik ve fiziksel büyüme göz önüne alınarak bu iki basamak daha ileri büyüme önleninceye kadar tekrarlanabilir. Diverjent yaklaşım büyük miktarlarda dendrimerlerin üretimi için uygun bir metottur. Fakat diverjent yaklaşım metodunda yan reaksiyonlar ve tamamlanmamış reaksiyonlardan dolayı problem meydana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



Şekil 2.9 Diverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi

### 2.5.2 Konverjent Yaklaşım Metodu

Konverjent metod, diverjent metodun kusurları nedeniyle geliştirilmiştir (Hawker ve Frechet 1990b). Bu metotta, dendrimer sentezi uç kısımdan içe doğru ilerleyerek, derece derece oluşturulur. Her bir jenerasyon büyümesi için iki reaksiyon (aktivasyon ve büyüme) gereklidir. Büyümüş dendron adı verilen yeterince dallanmış polimerik kollar, multifonksiyonlu bir çekirdeğe bağlanır (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10** Konverjent sentez metodunun şematik olarak gösterimi

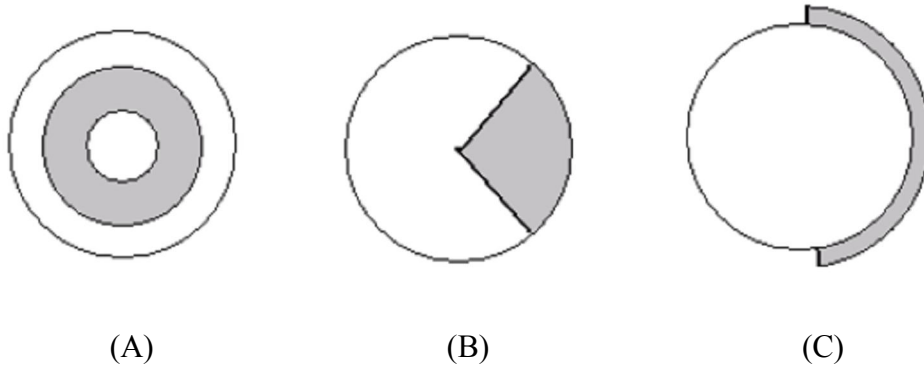
İlk basamakta, iki veya daha fazla yüzey birimi içeren dendron (6, 8) ile tek bir dendritik dallanma birimi olan monomerin reaksiyonu sonucu, reaktif olmayan (korunmuş) odak noktasına sahip ürün (7, 9) elde edilir. İkinci basamak ise odak noktasının aktivasyonunu (10) oluşturmak için gereklidir. Jenerasyon sayısının artışıyla yeterince büyüyen dendronların birkaçı amaca bağlı olarak uygun bir çekirdeğe bağlanarak dendrimer elde edilebilir (Aydınlı 2003).

Konverjent yaklaşım metodu diverjent metoda göre birkaç avantaja sahiptir. Arzu edilen ürünü saflaştırmak nispeten kolaydır. Final ürününde kusurların meydana gelme ihtimali minimuma indirilmiştir. Böylece olağanüstü işlevselleştirilmiş “monodispers” dendron elde edilebilmektedir. Makromolekülün yüzeyine fonksiyonel gruplar yerleştirilerek, çok sayıda farklı dendrimerlerin sentezlenmesine imkan sağlar. Konverjent yaklaşım metodu yüksek jenerasyonda dendrimerlerin sentezine uygun değildir. Çünkü dendronlar ve çekirdek molekülünün reaksiyonlarında sterik problemler meydana gelir.



## 2.6 Dendritik Kopolimerler

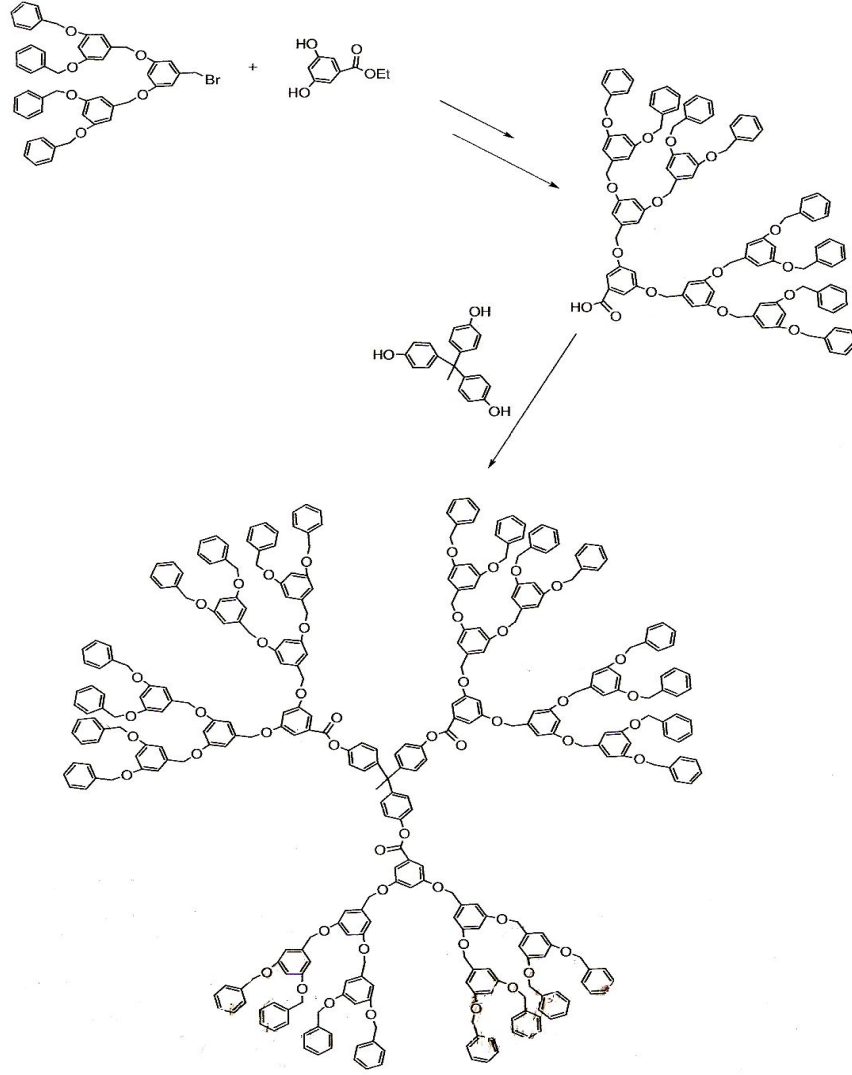
Dendrimerler, mükemmel yapıları ve dış yüzeyinde çok sayıda fonksiyonel gruba sahip olmalarından dolayı birçok uygulama alanı bulmuştur. Dendrimerler farklı yapı bloklarından sentezlenebilir. Bu tip dendrimerlere dendritik kopolimerler veya blok dendrimerler denir. Dendritik kopolimerler spesifik grup taşıyan dendrimerlerdir. Dendritik kopolimerlerin tabaka (katman) blok, parça (segment) blok ve yüzey blok olmak üzere üç farklı tipi vardır. Bu yapıların genel gösterimi, Şekil 2.11’te verilmiştir.



**Şekil 2.11** Dendritik kopolimerlerin çeşitleri (A) Tabaka (katman) blok dendrimer  
(B) Parça (segment) blok dendrimer, (C) Yüzey blok dendrimer

### 2.6.1 Tabaka (Katman) Blok Dendrimerler

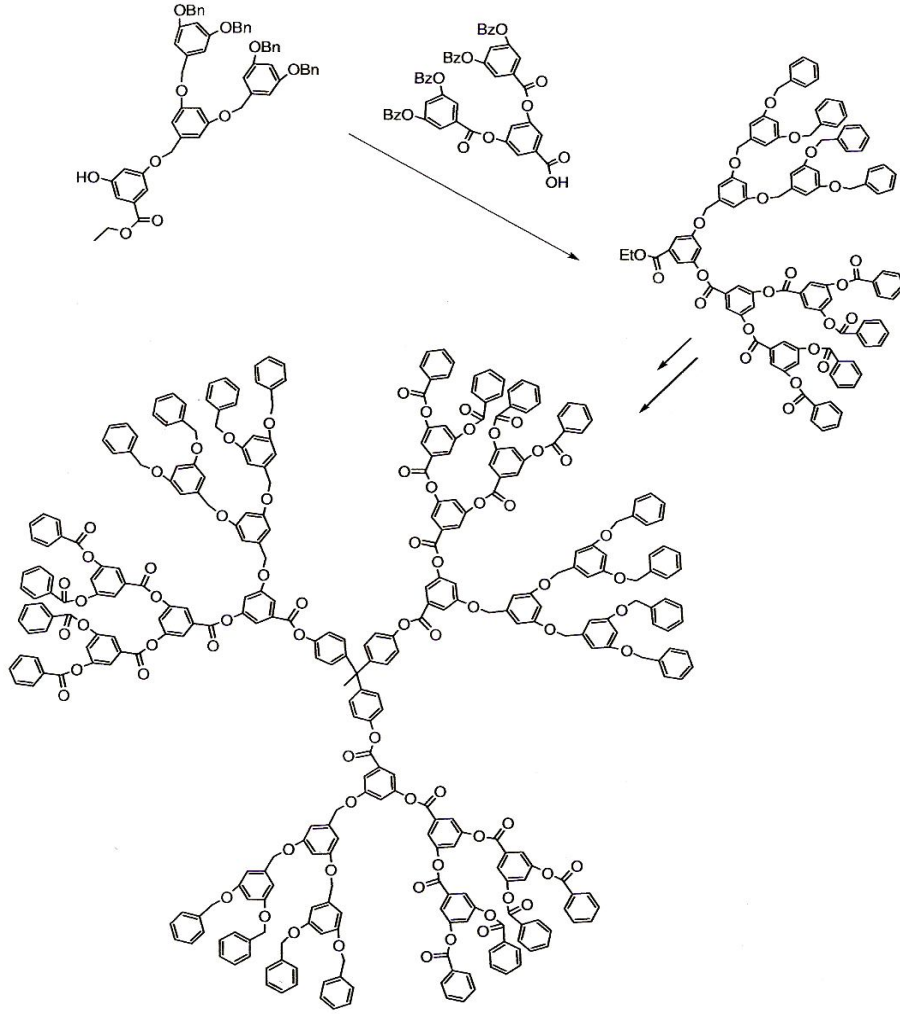
Tabaka blok dendrimerler, farklı kimyasal yapıya sahip eşmerkezli kürelerden oluşmuştur. Şekil 2.11 (A)’da görüldüğü gibi çekirdek etrafında katmanların yerleşimi ile elde edilirler. Diverjent ve konverjent metotla sentezlenen örnekleri mevcuttur. İlk tabaka blok dendrimerin sentezi 1992 yılında Hawker ve Frechet tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada önceden sentezlenen poli benzil eter dendronları konverjent metot ile ester türevi monomere bağlanmıştır. Sentezlenen dendronlar üç fenolik grup içeren çekirdeğe bağlayarak reaksiyon tamamlanmıştır (Şeber 2004), (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12** Sentezlenen ilk tabaka (katman) blok dendrimeri (Hawker ve Frechet 1992)

### 2.6.2 Parça (Segment) Blok Dendrimerler

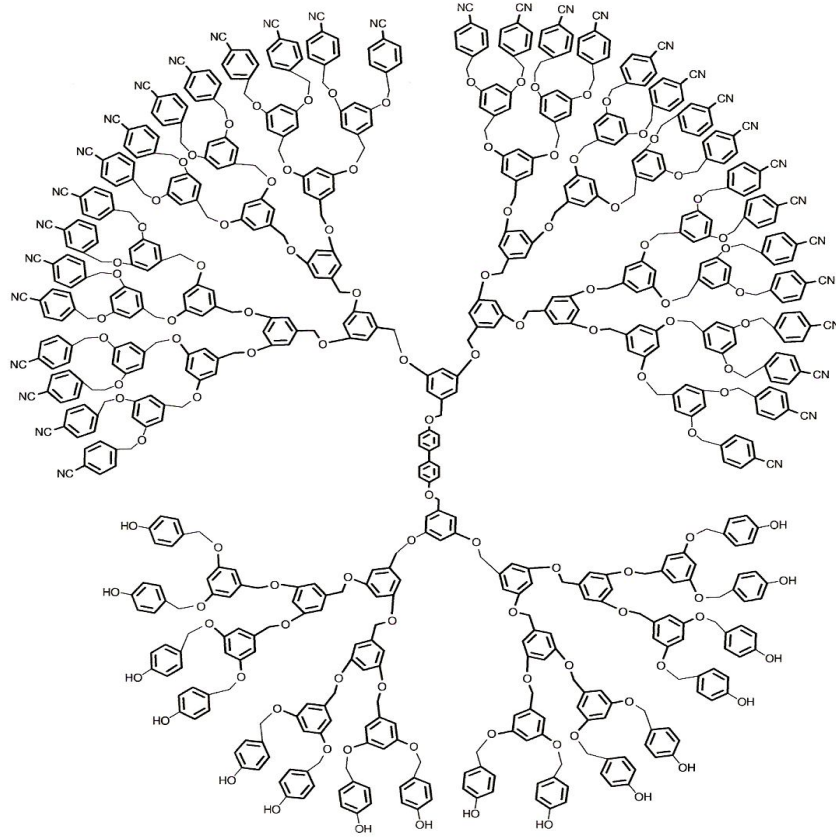
Parça (segment) blok dendrimerler, Şekil 2.11 (B)'de görüldüğü gibi farklı yapıdaki dendritik parçaların aynı çekirdeğe bağlanması ile oluşmaktadır. Bu tür dendrimer yapıları simetrik değildir ve yüzeylerinde çok çeşitli fonksiyonel grup barındırırlar. Sentezlerinde konverjent yaklaşım metodu kullanılır. Diverjent metodunun kullanılmamasının nedeni yan reaksiyonlarının oluşumunu önlemektir. Bu tür dendrimerler ilk olarak Hawker ve Frechet tarafından sentezlenmiş olup ilk sentezlenen parça blok dendrimer Şekil 2.13'de görülmektedir.



**Şekil 2.13** Sentezlenen ilk parça (segment) blok dendrimeri (Hawker ve Frechet 1992)

### 2.6.3 Yüzey Blok Dendrimeler

Yüzey blok dendrimelerde, dendrimerin yüzeyindeki sınırlı alanda iki veya daha fazla farklı türde uç grup yer alır. Bu tip dendrimeler parça blok dendrimelere benzerler. Tek fark parça blok dendrimelerde farklı dendronlar aynı çekirdeğe bağlanırken yüzey blok dendrimelerde, aynı dendronun yüzeyi modifiye edilmiş versiyonları simetrik olmayan dendrimeleri vermek üzere çekirdeğe bağlanır. Şekil 2.14'de Wooley ve arkadaşlarının (1993) sentezlemiş olduğu bir yarım kürede p-siyano fenil elektron çekici grupları ve diğer yarım kürede 3,5-bis(benziloksi)fenil elektron verici grupları içeren yüzey blok dendrimeri görülmektedir. Bu dendrimer şekilde de görüldüğü gibi kendi küresel şeklinden ve farklı son gruplarından dolayı güçlü bir dipol momente sahiptir (Şeber 2004).



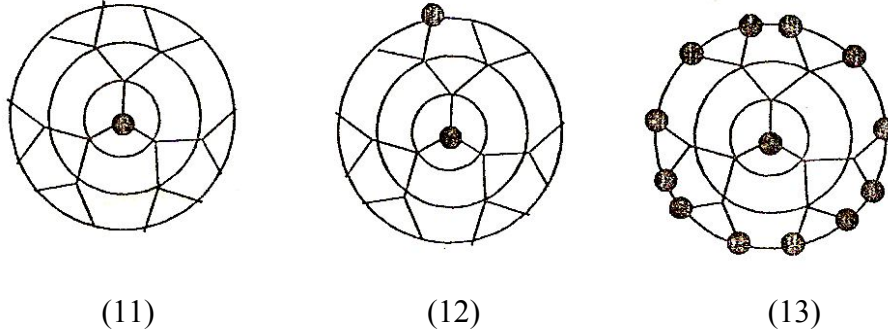
**Şekil 2.14** Bir yüzey blok dendrimeri

## 2.7 Fonksiyonel Dendrimerler

Günümüzde dendrimer kimyasındaki araştırmalar; dendrimerlerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra fonksiyonolize dendritik moleküllerin pratik yararlarının keşfedilmesi ile basit fonksiyonel birimlerin (örneğin foto-aktif, redoks-aktif, veya katalitik) dendritik matrikse bağlandığında fiziksel/fotokimyasal, elektrokimyasal, optik, biyolojik ve katalitik özelliklerindeki değişmelerin incelenmesi üzerinde odaklanmıştır (Tomalia vd 1990, Chow vd 1994, Chow vd 1996).

Dendritik yapılar basit organik moleküllere birkaç şekilde bağlanabilir (Şekil 2.15). İlk strateji; fonksiyonlu grubu dendrimerin iç kısımlarına (11) bağlamaktır. Bu durumda, ilgili fonksiyonel grup dendritik örtü ile kapatılır ve bu fonksiyonel grubun özelliğindeki değişimin gözlenmesi, dendrimerin iç özelliklerini incelemek için bize iyi bir fırsat verir. Alternatif yol dendrimerin dış yüzeyi üzerine fonksiyonel grup veya grupları (12) kimyasal olarak bağlamaktır. Dendritik makromolekülün yüzeyine birden fazla fonksiyonel grubun (13) bağlanmasıyla meydana gelen molekül; bu fonksiyonel

birimler arasındaki işbirliği veya farklı sterik etkileri çalışmak için ideal bir model olacaktır (Chow vd 1996).



**Şekil 2.15** Fonksiyonel dendrimerler

(11) Fonksiyonel grup dendrimerin merkezinde, (12) Fonksiyonel grup dendrimerin yüzeyinde, (13) Çok sayıda fonksiyonel gruplar dendrimerin yüzeyinde

Başarılı fonksiyonel dendrimerleri hazırlamak için uygun dendritik yapının seçimi önemlidir (Chow vd 1996).

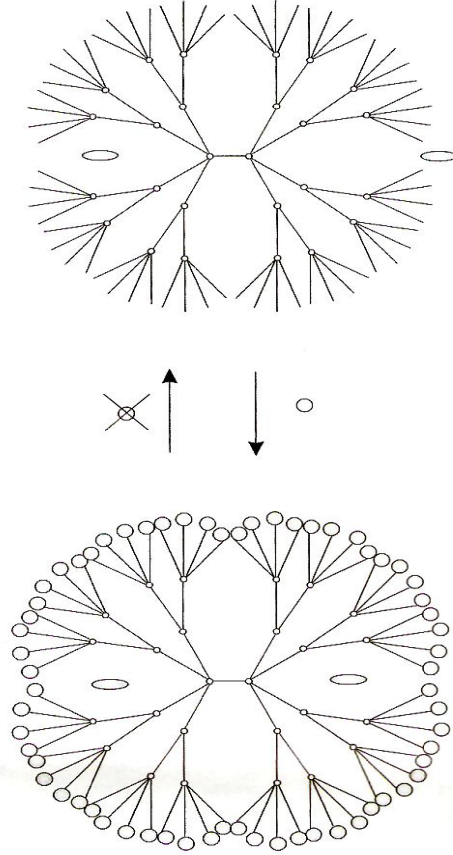
Birkaç önemli seçme kriteri aşağıda verilmiştir.

- Dendritik yapı, ilgili deney koşullarında kararlı ve inert olmalıdır.
- Fonksiyonel birimin kimyasal olarak bağlanabilmesi için bağlanma noktası (reaktif gruplar) içermelidir.
- Dendritik yapının sentezi, yüksek verimde çalışmak için uygun olmalıdır.
- Sentez yöntemi; yüzey fonksiyonlarının kolay modifikasyonuna imkan vermelidir.

### 2.7.1 Ev Sahibi Moleküller olarak Dendrimerler

Küresel şekillerinden ve içsel boşlukların varlığından dolayı, dendrimerlerin bazı eşsiz özellikleri vardır. En önemli özellikleri, konuk molekülleri, makromolekülün iç kısmında tutabilme olasılığıdır (Şekil 2.16). Meijer ve arkadaşları, rose-bengal veya p-nitrobenzoik asit gibi küçük molekülleri, yüzeyinde altmış dört dal içeren poli(propilen imin) dendrimerinin içinde (dendritik box) tutmayı başarmışlardır (Klajnert ve Bryszewska 2001). Daha sonra dendrimerin yüzeyinde aminoasitler ile terminal aminlerin reaksiyonuyla kabuk oluşturularak kutu içinde kararlı bir şekilde bu moleküller hapsedilebilmiş ve kabuğun hidrolizi ile konuk moleküller serbest

bırakılmıştır. Konuk molekülünün şekli ve yapısı ile “dendritik box’ın” boşluklarının yapısı dendrimerin tutacağı konuk moleküllerin sayısını belirler.



Şekil 2.16 Konuk moleküllerin dendritik box’da hapsedilmesi

### 2.7.2 Nanomateryal olarak Dendrimerler

Bilim dünyası geliştirdiği teknolojinin ışığında doğadaki olayları moleküler boyutta inceleme imkanı kazanmıştır. Nanomateryal bilimi nanoboyutta moleküler dizilim sağlayacak sentez teknolojisi ve üretilen nanomateryallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmeyi amaçlar. Nanomateryal bilimi nanoboyutta katmanlar halinde sentezlenen ve polimerik tekrar üniteleri içeren sentetik makromolekül olan dendrimerleri çok iyi belirlenmiş yapı ve şekillere sahip olacak şekilde kimyasal olarak sentezleyebilmektedir. Nanobilimin elinde bulunan yapı taşlarından düzenli sentetik polimerler geliştirilmesini tanımlayan bu yaklaşıma “Lego kimyası” adı verilmektedir. (Kocaefe, 2007). Lego kimyası olarak adlandırılan reaksiyonla bir dendrimer çekirdeğinin birbirini takip eden reaksiyonlarla dallanması ve gerekli fiziksel ve kimyasal yüzey özelliklerini sağlayan son grupların eklenmesi, birbirini takip eden çok basamaklı reaksiyonların sonucunda oluşur.

Bu şekilde bir dendrimer makromolekülünün istenilen afinite özelliklerine sahip olarak tasarlanması ve hatta içine ilaç moleküllerinin eklenmesi mümkün olur. Nanoteknolojinin sağlık bilimleri uygulamalarında kullanılmak üzere programlanabilen multimerik makromakinelere geliştirebilme gücü, tanı ve tedavide yeni ufuklar açılmasını sağlamıştır. Dendrimerler, biyosensör olarak kullanılabilmesi gibi, 2003 yılında geliştirilen PAMAM dendrimerlerinin, hidrofobik ve hidrofilik katmanlar halinde hazırlanarak katalitik özellikleri olan yapılar, ilaç salınım sistemleri, özgül hücre ve doku tanıma özelliklerine sahip nanomakinelere olarak tasarlanmaları ve üretilmeleri mümkündür (Tomalia vd 2007).

Nanomateriyal biliminin yaşam bilimleri ile kesiştiği noktada karşımıza “biyotaklit” kavramı çıkmaktadır. Canlı sistemlerde yer alan makromoleküller ve enzimatik işlevleri taklit edebilen, bir substrat veya kofaktöre benzeyerek ihtiyaç duyulduğunda devreye girebilen nano yapıların sentezi günümüzde mümkündür. Benzer şekilde yukarıda açıklanan dendrimerlerin yapay enzimler olarak hazırlanmaları ve işlev görmeleri de mümkündür (Kobayashi ve Brechbiel 2003).

### **2.7.3 Tıp Alanında Dendrimerler**

Dendrimerler büyüklükleri, iç boşlukları ve yüzey kanalları gibi çeşitli özellikleri ve proteinlerin, enzimlerin, virüslerin ideal sentetik benzerleri olması, ayrıca kolayca fonksiyonelize olmasından dolayı biyoloji ve tıp alanında büyük ilgi görmüştür. Dendrimer, teşhis amaçlı kontrast görüntü oluşturma ajanı, aşı, ilaç nakli ajanı olarak da kullanılmaktadır (Matthews vd 1998). Dendrimerler gen terapisinde de kullanılmıştır (Fischer ve Vögtle 1999). Ayrıca dendritik yapıların, bağlanan yüzey gruplarının özelliklerine göre belirli bir hücreye veya çevreye hedeflenmesi mümkün olduğu gibi, farklı boyutlarda hazırlanarak çeşitli moleküler görüntüleme uygulamalarında da kullanımı mümkündür. Antijen-antikor etkileşimi benzeri bir yolla hedef dokuyu tanıyan dendritik biyoaraçların çeşitli ilaçları hedef hücrelere iletmek üzere hazırlanması ve bu şekilde kanser tedavisinde tümörün büyümesini engellemeyi amaçlayan çalışmalar vardır (Tomalia vd 2007).

Genetik biliminde önemli yeri olan mikrodizilim teknolojisi, genetik verilerin analizinde devrim yaratan bir teknolojidir. Fakat kullanımı için çok miktarda nükleik asite ihtiyaç duyulması ve kırılğan deneysel doğası nedeniyle uygulama alanları kısıtlanmıştır.

Sentetik DNA dendrimerleri aracılığıyla 2 milyon farklı DNA dizisinin mikrolitre ölçüsünde nükleik asit çözeltilerinde özgül olarak takibi ve kantitasyonu gerçekleştirilmiştir (Ottaviani vd 2004). Bu alanda araştırmaların sürdürülmesi özgül nükleik asit dizilerin tanınmasında yeni bir çağır açacaktır. Bu sayede genetik fonksiyonel analiz mümkün olacak ve yeni biyobelirteçlerin geliştirilmesi, kişiye özgü yeni tanı testleri aracılığıyla kişiselleştirilmiş tıp uygulamaları ortaya çıkacak ve bu uygulamalar yaygınlaşacaktır.

## **2.8 Dendrimerlerde Işık Toplama ve Enerji Transfer Etme Özellikleri**

Dendrimerlerin ilk keşfinden bu yana araştırmacılar sürekli olarak farklı özellikteki dendrimerleri sentezleme isteğinde olmuşlardır. Son zamanlarda özellikle ışık toplama ve enerji transferi konularında kromofor grup bağlı dendritik polimerlerle ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır (Wang vd 2008, Zhao vd 2008)

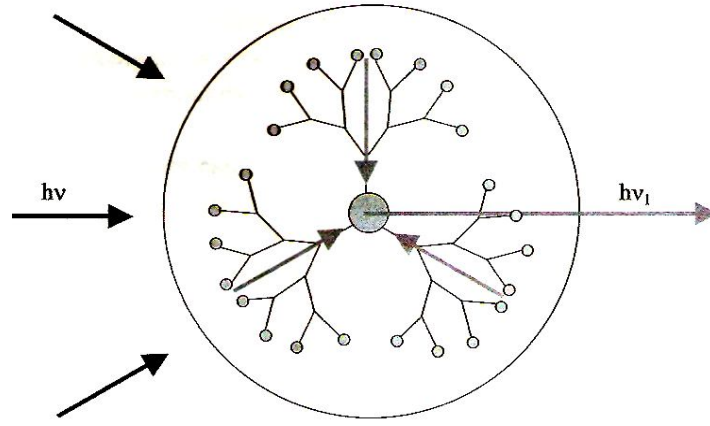
Dendrimerlerin enerji üretimine ilişkin iki temel sistem keşfedilmiştir. İlki, dendritik yapıyı yalnızca iskelet olarak kullanan sistem, ikincisi ise dendrimer omurgasını enerji transferine dahil eden sistemlerdir (Frechet 2003).

Enerji transferinin olması için elektronik etkileşimler gerekir. Bu nedenle enerji transferi oranı mesafenin artması ile azalmaktadır. Yakınlıklarından dolayı dendrimerlerin çeşitli bileşenleri birbirleri ile kolayca etkileşim sağlayabilirler. Etkileşimler aynı zamanda bileşenler arasında ve dendritik boşluklarda veya dendrimer yüzeyindeki moleküllerle arasında da olabilir (Frechet 2003).

Dendritik bir antennada (anten, duyarga) donör uç kromofor gruplar absopladıkları enerjii boşluk yardımıyla dendrimerin çekirdeğine veya odak noktasında bulunan akseptör birimine transfer eder (Förster enerji transferi). Akseptör periferden bağımsız olarak uyarılabildiği gibi aynı zamanda tümüyle ışık toplamaya da katkıda bulunur. Förster enerji transferine göre; dış yüzeyden merkeze doğru enerji transferi büyük bir olasılıkla dipol-dipol etkileşimleri yardımı ile olup enerji transferi, kromofor gruplar arasındaki uzaklığın 6. kuvveti ile ters orantılıdır (Stryer 1978). Elektronik uyarma enerjisinin etkili bir şekilde donör kromofor gruptan, akseptör kromofor gruba transfer edilebilmesi için kromofor gruplar arasındaki uzaklığın maksimum  $70 \text{ \AA}$  olduğu tesbit edilmiştir. Bu durum göz önüne alındığında yüksek jenerasyon sayısındaki dendrimerlerin enerji transfer verimlerinde düşme olduğu gözlenilmiştir (Gilat vd 1999).



Dendrimerlerin emisyon sinyallerinin araştırılmasında ise kromofor uç grup taşıyan dendritik yapıya floresans özellik gösteren çekirdeğin bağlanması ile uçta bulunan kromofor grupların absorpladıkları enerjiyi dendritik yapıdan bağımsız bir mekanizma ile çekirdeğe transfer ettikleri bulunmuştur. Böylece odak noktasındaki kromofor grup, sınırlandırılmış bir uçta alınan enerjinin emisyon sinyallerini araştırmak için floresans rol oynamaktadır. Emisyon şiddeti sadece çekirdekte elde edildiğinden sistem uzaysal ve spektral enerji toplayıcı olarak çalışır. Bir başka deyişle moleküler lens olarak davranır (Frechet 2003). Bu olay Şekil 2.17’de şematize edilmiştir.

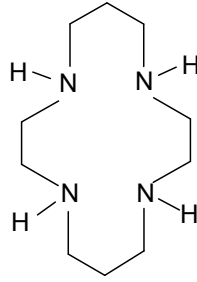


Şekil 2.17 Dendrimerlerde ışık toplama ve enerji transferi

Bu tür ışık toplama fotosentezdeki başlıca aşamalar ile benzer olmasından dolayı önemlidir. Doğal fotosentetik sistemlerde klorofil molekülleri tek bir reaksiyon merkezini çevreler. Karmaşık klorofil toplulukları etkili bir ışık toplayıcı olarak davranır. Güneşten aldığı fotonları absorbe eder ve aldığı bu enerjiyi reaksiyon merkezine iletir. Bu enerjiden yük ayrımı yapmada ve sonuç olarak ATP (Adenozin tri fosfat)’nin oluşumunda yararlanır (Wasielewski 1992, Adronov ve Frechet 2000a, Adronov vd 2000b, c). Bu büyük kromofor topluluklarında herhangi bir yerde herhangi bir kromofor tarafından absorplanan enerji, nanometreden daha büyük mesafelerde, %90’dan daha büyük bir verimle reaksiyon merkezine hızla transfer edilir (Fetisova vd 1988, Webber 1990). Bu açıklamaların ışığı altında dendritik kromofor gruplar içeren polimerlerin doğada gerçekleşen fotosentez olayı taklit edilerek tasarlandığı düşünülebilir.

## 2.9 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (cyclam) Hakkında Genel Bilgi

Makrosiklik yapılar metal kompleksleri için oldukça uygun yapılardır. Bu yüzden koordinasyon kimyasında çok sayıda makrosiklik ligandlar sentezlenmiştir (Fuzerova vd 2005). Bu ligandlar arasında 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (cyclam) (Şekil 2.18) en çok çalışılan azamakrosiklik ligandlardan birisidir. Cyclamlar, ondört üyeli tetraamin makrosiklik yapılar olup, ayrıca crown eterlerin azotlu benzerleri olarak da adlandırılmaktadırlar.



**Şekil 2.18** 1,4,8,11-Tetraazasiklotetradekan (cyclam)'ın şekli

Son yıllarda fonksiyonolize cyclamların kimyası yaygın olarak çalışılmaktadır. Bunun nedeni bu makrosiklik yapıların katyonlara, geçiş metal iyonlarına ve lantanit iyonlarına karşı güçlü koordinasyon yeteneğine sahip olması ve komplekslerinin yüksek termodinamik kararlılık ve kinetik inertliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Liang ve Sadler 2004).

Cyclamlar içerisinde 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (cyclam) koordinasyon kimyasında yaygın olarak incelenen ligandlardan yalnızca bir tanesidir. Cyclamlar sulu çözeltide protonlanabilir ve Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) gibi metal iyonlarıyla koordine olabilirler (Bergamini vd 2007, Youn ve Chang 2005). Cyclam ve bunların komplekslerinin bazıları alışılmışın dışında özellikler sergilerler. Kataliz veya medikal uygulamalar bunlar arasında yer almaktadır.

Cyclam türevi ligandlar ve bunların kompleksleri üzerindeki çalışmalar tıpta kullanımları açısından sıkça araştırma konusu olmuşlardır. Örneğin cyclam bazlı anti-HIV birimleri metal iyon kompleksleri (Liang ve Sadler 2004, Liang vd 2002) formunda daha aktiftir. Aynı zamanda makrosiklik ligandlar hedeflenen radyoaktif ilaçları içerisinde metal radyoizotopları taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Li vd 2005).

Fotoaktif dendrimerlerin incelenmesinde cyclamların çok uygun bir çekirdek olduğu düşünölmektedir. Çünkü cyclam çekirdeği taşıyan dendrimerler luminesans özelliklerin yapıya kazandırılmasında anahtar rolü oynar (Saudan vd 2003).

Dimetoksibenzen naftil birimleri ile cyclam çekirdeğinden sentezlenen dendritik yapılar ve metal komplekslerinin çok ilginç spektroskopik özellikleri saptanmıştır. Cyclam türevleri magnetik rezonans görüntüleme, radyodiagnostik görüntülemede kullanılmaktadır (Saudan vd 2003).

### **3. MATERYAL ve METOT**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler Sigma-Aldrich, Riedel-de Haen, Merck firmalarından temin edilerek herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı. Kolon kromatografisi ile yapılan ayırma işlemlerinde destek maddesi olarak silikajel 60 (0,040-0,063 mm) (Merck) kullanıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) için silikajel DC Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> ile kaplanmış alüminyum tabakalardan yararlanıldı. İnert ortam sağlamak için azot gazından yararlanıldı. Bütün deneysel çalışmalarda saf su kullanıldı.

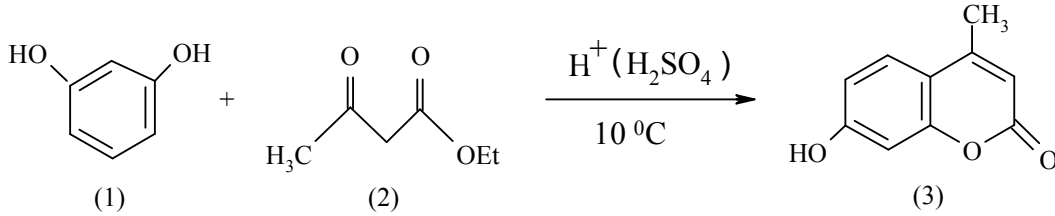
##### **3.1.2 Kullanılan Cihazlar**

Sentezlenen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında; NMR spektrumları TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz laboratuvarında BURKER DPX-400 high performance Digital FT-NMR (<sup>1</sup>H için 400 MHz, <sup>13</sup>C için 100MHz) ve Atatürk Üniversitesi GEMINI VARIAN (<sup>1</sup>H için 200 MHz, <sup>13</sup>C için 60 MHz) spektrometreleri kullanılarak alındı. FT-IR spektrumları, Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma laboratuvarında KBr diskleri halinde PERKİN ELMER BX-II cihazı kullanılarak alındı. Erime noktası tayini, Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma laboratuvarında BAMSTED/ELECTROTHERMAL cihazı kullanılarak yapıldı. Elementel analizler TÜBİTAK Ankara Test ve Araştırma laboratuvarında CHNS-932 (LECO) cihazı ile alındı. UV-visible ölçümleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Araştırma laboratuvarında UV-1700 PHARMA cihazı ile yapıldı. Emisyon ölçümleri Anadolu Üniversitesi Araştırma laboratuvarında, VARIAN CARY ECLIPSE floresans spektrofotometresi kullanılarak yapıldı.

## 3.2 METOT

### 3.2.1 4-Metil-7-hidroksikumarin (3) Sentezi

Deneysel çalışmanın ilk kısmında dendritik yapının yüzeyine bağlanacak olan 4-metil-7-hidroksi kumarin sentezlendi.



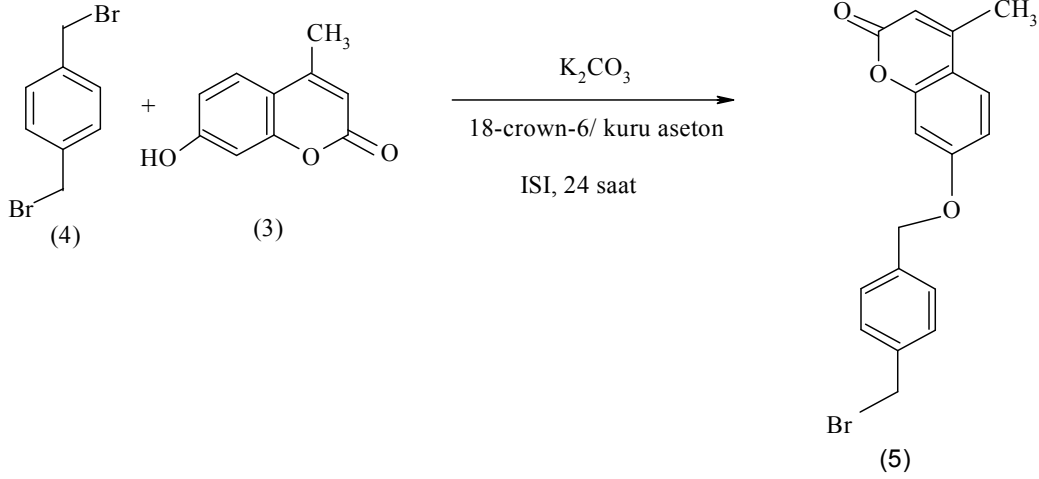
#### 4-Metil-7-hidroksikumarin (3) sentezi

500 ml'lik bir behere 100 ml konsantre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konularak beher buz banyosuna konuldu ve sıcaklığın  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altına düşmesi sağlandı. Sıcaklık  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altına düşünce, 10 g (90,82 mmol, 1 aşd.) rezorsinolün (1) 13,4 g (13,05 ml, 102,95 mmol) etil asetoasetta hazırlanan çözeltisi ayırma hunisi yardımıyla eklendi. İlave işlemi sırasında kap magnetik karıştırıcı ile hızlıca karıştırıldı ve bu süre içerisinde sıcaklık  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında muhafaza edildi. Reaksiyon karışımı yaklaşık olarak 18 saat oda sıcaklığında tutulup daha sonra bu karışım 200 g kırılmış buz ve 300 ml su karışımına hızlıca karıştırılarak eklendi. Oluşan çözelti tromp yardımı ile süzülüp 20 ml soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen katı 150 ml %5'lik NaOH çözeltisinde çözüldü, çözünmeyen kısım trompta süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntüyü asidik yapmak için yaklaşık 55 ml 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi kullanıldı. Oluşan çökelti tromp ile süzülerek 20 ml soğuk saf su ile yıkandı. Elde edilen 4-metil-7-hidroksikumarin (3) etüvde  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu. Ürün %95'lik etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Sentezlenen 4-metil-7-hidroksikumarin (3) renksiz, iğne şeklinde kristalik yapıda olup maddenin E.N.:  $184\text{-}185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir (Furniss vd 1989). Sentez %66 verimle (6,6 g madde) gerçekleştirildi.

### 3.2.2 G-0, G-1 Dendritik Yapıların Sentezi

#### 3.2.2.1 4-(4-Metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) Sentezi

Sentezlenen 4-Metil-7-hidroksi kumarini 3,5-dihidroksibenzilalkole bağlamak için ara bağlantı elemanı olarak  $\alpha,\alpha$ -dibromo-p-ksilen [1,4-bis(bromometil benzen)] kullanılarak 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) sentezlendi.



#### 4-(4-Metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) sentezi

500 ml'lik iki boyunlu balona 6 g (22,73 mmol, 1 eşd.) 1,4-bis(bromometilbenzen) (4), 4 g (22,73 mmol, 1 eşd.) 4-metil-7-hidroksikumarin (3), 3,924 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (28,39 mmol, 1,25 eşd.) ve 0,6 g (2,27 mmol, 0,1 eşd.) 18-crown-6 konularak üzerine 200 ml kuru aseton ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan karışım azot atmosferinde 48 saat süre ile geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerleyişi çözücü olarak CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kullanılarak TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon süresi sonunda karışım soğutularak üzerine 200 ml saf su ilave edilip çözünmeyen kısım gooch krozesi ile ayrılıp yaklaşık 250 ml saf su ile yıkanarak kurutuldu. Ürün kolon kromatografisi ile silikajel 60 (70-230 mesh) üzerinden diklor metan/hekzan (2:1) ile ayrıldı. %41 verimle, 2,46 g, 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) elde edilmiş olup beyaz toz halinde olan maddenin E.N.: 116-117 °C olarak bulundu (Aydınlı 2003, Aydın vd 2005).

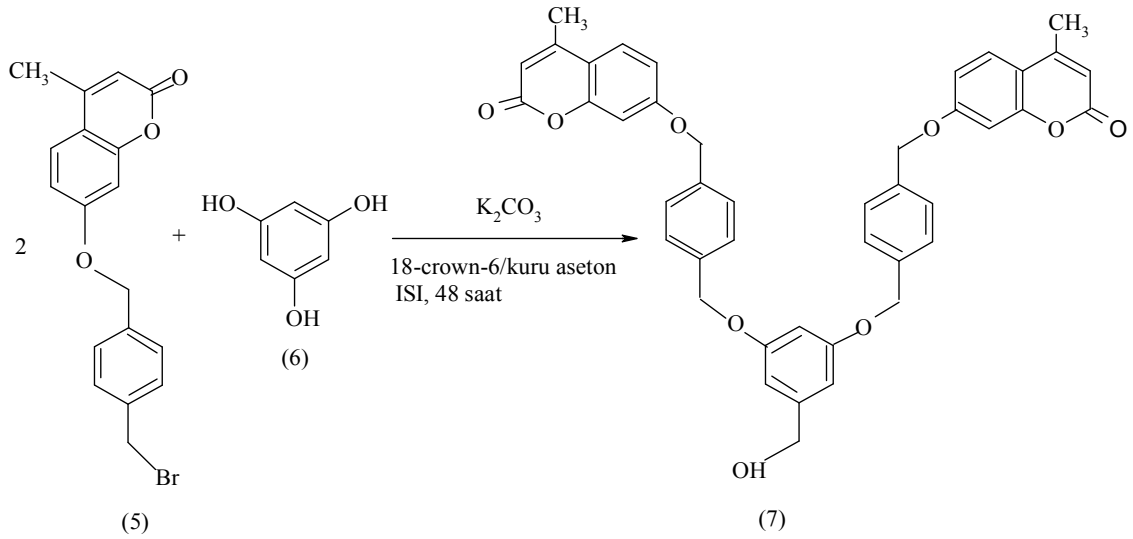
### 3.2.2.2 (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7) Sentezi

Bir önceki basamakta sentezlenen 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5), 3,5-dihidroksibenzil alkole Williamson eter sentezine göre bağlanarak birinci jenerasyon dendritik yapı sentezlendi.

Bu gösterimde;

c : 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,

G-1 : 1.Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.



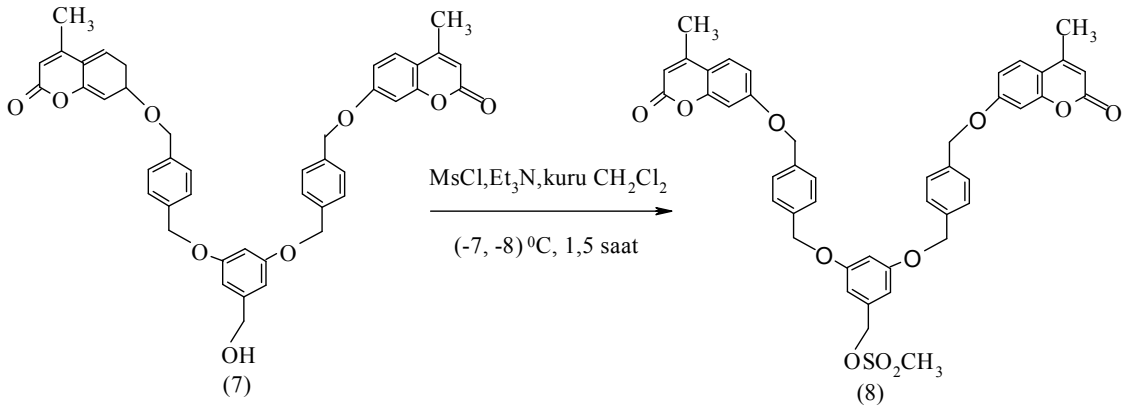
(c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7) sentezi

500 ml'lik dibi yuvarlak iki boyunlu balona 3.2.2.1'de sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil bromürden (5) 2 g (5,5675 mmol, 2eşd.), 0,39 g (2,7829 mmol, 1 eşd.) 3,5-dihidroksibenzilalkol (7), 0,975 g (6,96 mmol, 2,5 eşd.) kurutulmuş K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve faz transfer katalizörü olarak 0,15 g (0,5676 mmol, 0,2 eşd.) 18-crown-6 konulduktan sonra çözücü olarak 150 ml kuru aseton ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılan karışım azot atmosferinde 48 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edilmiş olup TLC'de çözücü sistemi olarak diklor metan/metanol (100:2) kullanıldı. Bu sürenin sonunda karışım soğutularak evaporatör ile çözücüsü uzaklaştırıldı. Daha sonra karışımın üzerine 75 ml saf su ilave edilerek mekanik karıştırıcı ile 10-15 dakika karıştırıldıktan sonra sulu faz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile (4x50) ekstrakte edilerek organik fazlar birleştirildi. Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutulduktan sonra çözücü destilasyonla uzaklaştırıldı.

Ürün; kolon kromatografisi ile silikajel 60 (70-230 mesh) üzerinden diklor metan/metanol (100:1) ile ayrıldı. %68 verimle, 1,36 g (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7) elde edildi. Beyaz toz halinde olan maddenin erime noktasına bakıldığında 120 °C'de yumuşamaya başladığı, 142 °C'de ise renginde saydamlaşma olduğu gözlemlendi (Aydınlı 2003, Aydınli vd 2005).

### 3.2.2.3 (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) Sentezi

Bir önceki basamakta sentezlenen (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7)'in yapısında bulunan benzil alkol fonksiyonu metansülfonil klorürle reaksiyona sokularak kolay ayrılan bir grup olan sülfonata dönüştürüldü.



(c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) sentezi

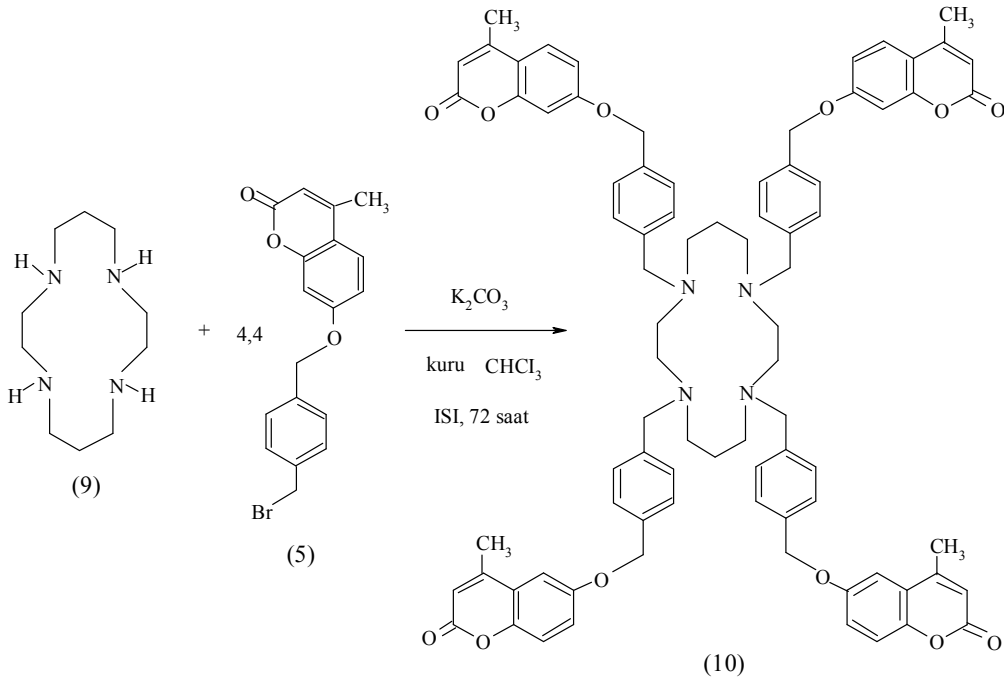
Üç boyunlu 250 ml'lik dibi yuvarlak balona 1 g (1,4352 mmol, 1eşd.) (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) ve 1,0872 g (10,764 mmol, 7,5 eşd.) NEt<sub>3</sub> ve 100 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konuldu. Reaksiyon balonu -7, -8 °C'deki tuz-buz banyosuna konulup reaksiyon balonu yaklaşık on dakika bu sıcaklıkta bekletildi. Azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti karışımına; ayırma hunisi yardımıyla 0,9868 g (8,6112 mmol, 6 eşd.) metansülfonil klorürün 25 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'deki çözeltisi 15 dakika içerisinde eklendi. Yarım saat aralıklarla reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildi ve 1,5 saatin sonunda reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldı. TLC'de çözücü sistemi olarak diklor metan/dietil eter (100:9) kullanıldı. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyon kabı buz banyosundan çıkarılarak karışıma 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ilave edildi. Karışımın üzerine 100 g kırılmış buz eklenerek ve sulu faz ile organik faz birbirinden ayrıldı. Daha sonra sulu faz 4x50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edilerek organik fazlar birleştirildi ve organik faz 100 ml doygun NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile çalkalandı.



Organik faz MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutulup çözücü destilasyon ile uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı, çok az CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de çözülüp dietil eter ile çöktürüldü. Bu işlem 2 kez tekrarlanarak (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) elde edilmiş olup beyaz toz halinde olan maddenin E.N.: 152,5-153 °C'dir (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).

### 3.2.3 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (10) Sentezi

Daha önce sentezlenen (G-0) jenerasyon sayısındaki 4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromür (5) uygun bazların eşliğinde 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (9)



yapısına bağlandı.

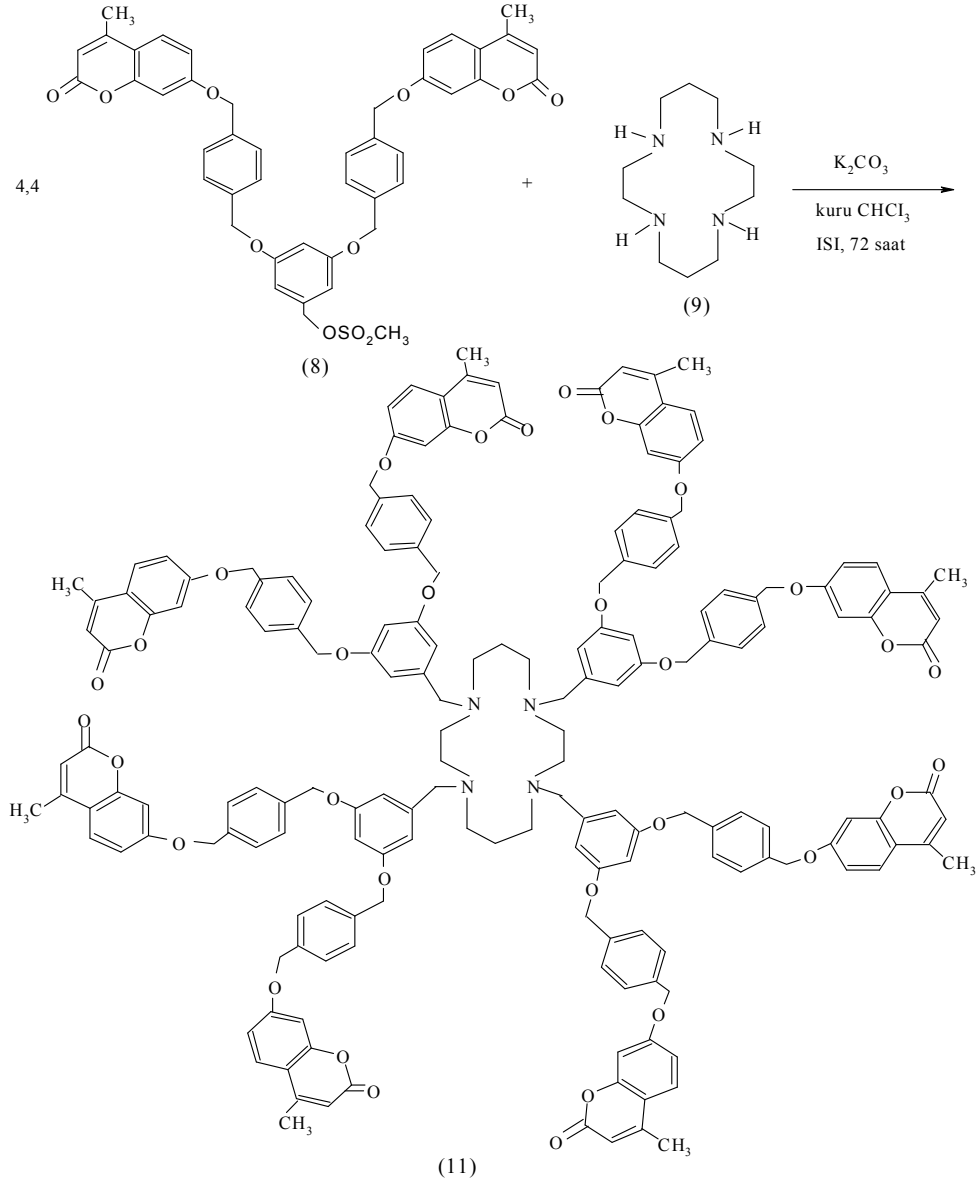
### 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (10) sentezi

İki boyunlu 100 ml'lik dibi yuvarlak balona 0,0325 g (0,1622 mmol, 1 eşd.) 1,4,8,11 tetraazatetrasiklodekan (cyclam) (9); 0,8967 g (6,488 mmol, 40 eşd.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 50 ml kuru kloroform konuldu. Azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti karışımına 0,26 g (0,7137 mmol, 4,4 eşd.) 4-(4-metil kumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5)'in 25 ml kuru kloroformdaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 20 dakikada ilave edildi. Karışım azot atmosferinde 72 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edilmiş olup, TLC'de çözücü sistemi olarak diklor metan/metanol (100:10) kullanıldı. Bu süre sonunda karışım soğutularak süzüldü. Elde edilen süzüntü evaporatörde çözücüsünden uzaklaştırıldıktan sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözülecek saf su ile yıkandı. Organik faz sırayla sulu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve su ile yıkandıktan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu. Çözücüsü destilasyon ile uzaklaştırıldı. Ürün; kolon kromatografisi ile silikajel 60 (70-230 mesh) üzerinden diklor metan/metanol (100:3,5) ile ayrıldı. %59 verimle, 0,1233 g 1,4,8,11-tetrakis-4(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil-1,4,8,11-tetrazasiklotetradekan (10) elde edildi. Beyaz renkte toz halinde olan maddenin E.N.: 139 °C' dir

### 3.2.4 1,4,8,11-Tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazatetrasiklodekan (11)

#### Sentezi

Daha önce sentezlenen (G-1) jenerasyon sayısındaki (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) bileşiğine uygun bazların eşliğinde 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (11) bileşiğine bağlandı.



1,4,8,11-Tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazatetrasiklodekan

(11) sentezi

İki boyunlu dibi yuvarlak balona 0,0127 g (0,0634 mmol, 1 eşd.) 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (9), 0,3505 g (2,5360 mmol, 40 eşd.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 30 ml kuru kloroform konuldu. Azot atmosferinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti karışımına 0,2162 g (0,27896 mmol, 4,4 eşd.) (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8)'ün 20 ml kuru kloroformdaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 20 dakikada ilave edildi. Karışım azot atmosferinde 72 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edilmiş olup, TLC'de çözücü sistemi olarak diklor metan/metanol (100:5) kullanıldı. Bu süre sonunda karışım soğutulularak süzüldü, elde edilen süzüntü evaporatörde çözücüsünden uzaklaştırıldıktan sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözümlenerek saf su ile yıkandı. Organik faz sulu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile çalkalanıp tekrar su ile yıkandıktan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde kurutulularak çözücüsü destilasyon ile uzaklaştırıldı. Ürün; kolon kromatografisi ile silikajel 60 (70-230 mesh) üzerinden diklor metan/metanol (100:3) ile ayrıldı. %33 verimle, 0,0612 g 1,4,8,11-tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazatetrasiklodekan (11) elde edildi. Kirlili beyaz renkte iğne şeklinde kristal yapıda olan maddenin E.N.: 132 °C'dir.

### **3.2.5 Cyclam Çekirdeği İçermeyen [(5), (7), (8)] Dendritik Yapıların ve Cyclam Çekirdeği İçeren [(10), (11)] Dendritik Yapıların Absorpsiyon ve Emisyon Özelliklerinin İncelenmesi**

Cyclam çekirdeğini içermeyen dendritik yapıların [(5), (7), (8)] diklor metanda hazırlanan stok çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarının alınmasında 4x10<sup>-6</sup> M'lık çözeltileri hazırlandı. Cyclam çekirdeği içeren dendritik yapıların [(10), (11)] diklor metanda hazırlanan stok çözeltilerinin absorpsiyon spektrumlarının alınmasında ise 1x10<sup>-5</sup> M'lık çözeltileri hazırlandı. Dalga boyu değişimine karşı absorpsiyon grafikleri çizilerek λ<sub>max</sub> (Maksimum absorpsiyon dalga boyu) tespit edildi.

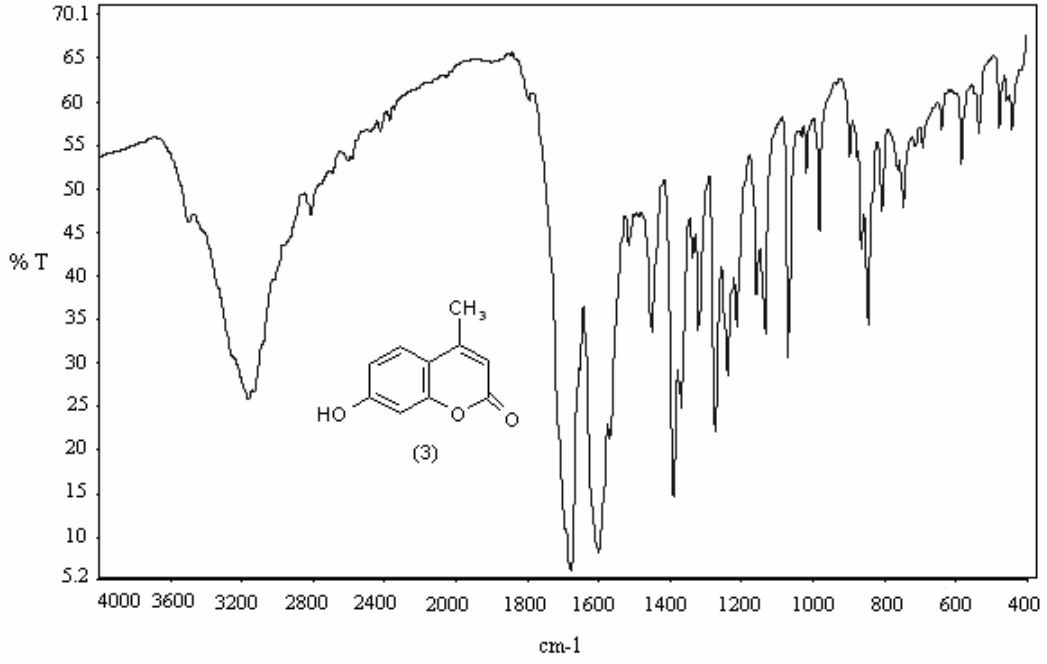
Emisyon spektrumlarının alınmasında, cyclam çekirdeği içermeyen dendritik yapıların [(5), (7), (8)] diklor metanda 2x10<sup>-7</sup> M'lık çözeltileri hazırlandı. Cyclam çekirdeği içeren yapıların [(10), (11)] ise diklor metanda 1x10<sup>-5</sup> M'lık çözeltileri hazırlandı. λ<sub>ex</sub>=320 nm (uyarılma dalga boyu) seçilerek tüm yapıların emisyon dalga boyları tespit edildi (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Dendrimerler ve hiperdallı moleküller farklı yapısal özellikleri ve tekrarlamalı metotla elde edilmesi nedeniyle çok fazla dikkat çekmektedir. Dendrimerler ve hiperdallı moleküllerin nanoteknoloji alanında, biyokimyasal ve medikal uygulamalarda yeni fonksiyonel materyaller olarak kullanılmasına ilişkin çok fazla çalışma yapılmaktadır. Aynı zamanda cyclam kökenli ligandlar, tıpta kullanımları açısından sıkça araştırma konusu olmuşlardır. Makrosiklik yapılar metal bileşimi için oldukça elverişli olmalarından dolayı koordinasyon kimyasında önemlidirler. Cyclam ve kompleksleri ilginç materyaller olup bazı türevleri, kataliz ve tıbbi kullanım için olağan üstü özellikler sergilerler. Bu çalışmada, konverjent (yüzeyden çekirdeğe doğru) sentez metodu kullanılarak yüzeyinde 4-metil-7-hidroksikumarin ve odak noktasında 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (cyclam) içeren sıfırıncı (G-0), birinci (G-1) jenerasyon sayısında cyclam çekirdekli poli(aril eter) dendritik yapılar sentezlendi.

### 4.1 4-Metil-7-hidroksikumarin (3) Sentezi ile İlgili Bulgular

Çalışmaya önce başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-metil-7-hidroksikumarin (3) sentezlenerek başlandı (Furniss vd. 1989). Literatüre uygun olarak %66 verimle sentezlenen bileşiğin (3) E.N: 185 °C olarak bulundu.



**Şekil 4.1** 4-Metil-7-hidroksikumarinin (3) IR spektrumu

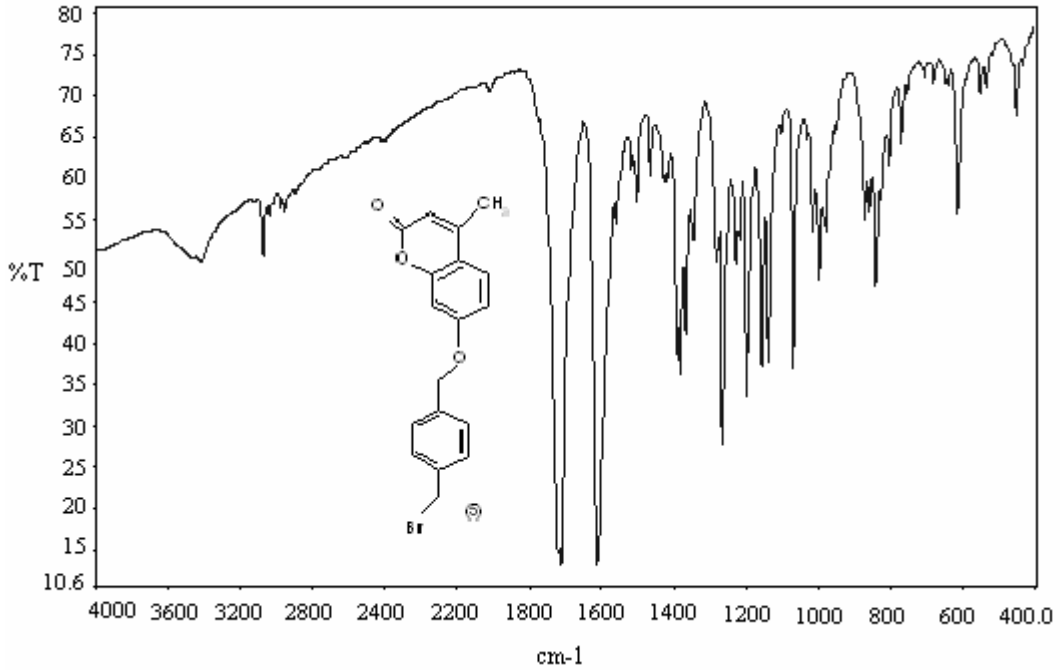
Sentezlenen 4-Metil-7-hidroksikumarinin (3) bileşiğine ait spektral bulgular: Bileşiğin (3) IR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiş olup spektrumda görülen absorpsiyon bantları: IR (KBr):  $\bar{\nu} = 3164 \text{ cm}^{-1}$  O-H gerilme,  $3016 \text{ cm}^{-1}$  C-H gerilme (aromatik),  $1682 \text{ cm}^{-1}$  C=O gerilme,  $1601 \text{ cm}^{-1}$  C=C gerilme (aromatik),  $1390 \text{ cm}^{-1}$  -CH<sub>3</sub> grubuna ait C-H simetrik eğilme,  $1273 \text{ cm}^{-1}$  C-O-C ester asimetric gerilme,  $1159 \text{ cm}^{-1}$  C-O-C ester simetrik gerilme bileşikten beklenen bantlarla uyum içerisindedir. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile örtüşmektedir (Furniss vd. 1989).

## 4.2 G-0, G-1 Dendritik Yapıların Sentezi ile İlgili Bulgular

### 4.2.1 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün (5) Sentezi ile İlgili

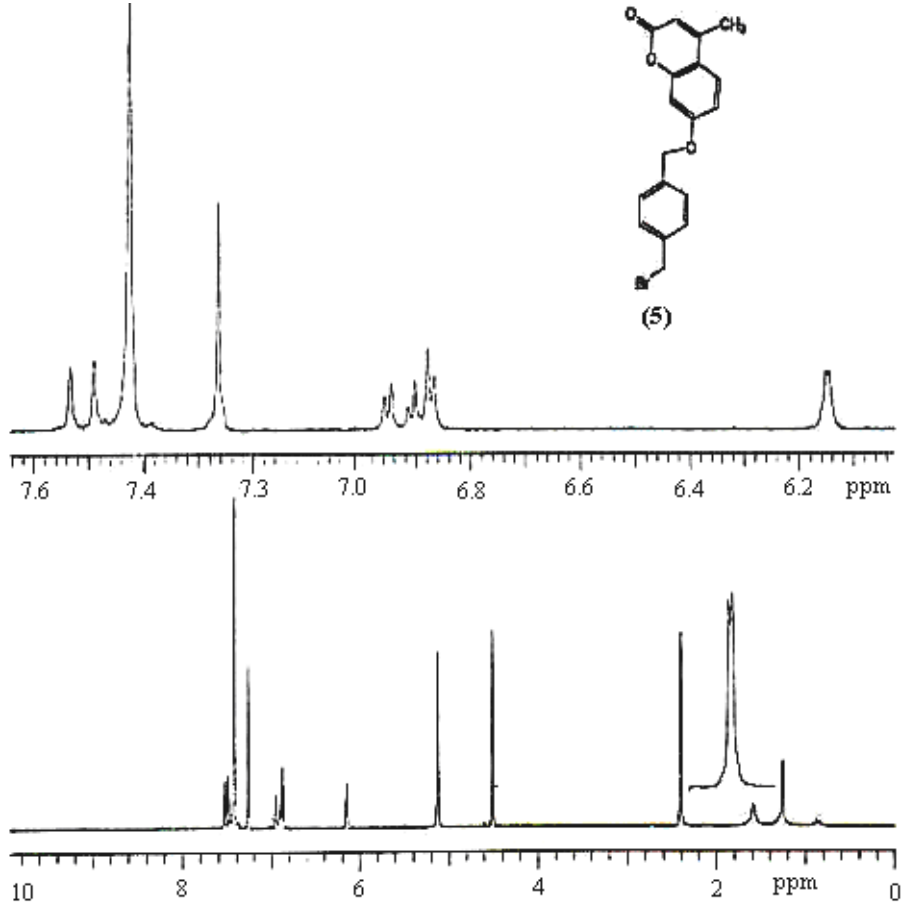
#### Bulgular

Konverjent metot kullanılarak Williamson eter sentezi yöntemi ile G-0 dendron (5) sentezlendi. Bileşik (5) %41 verimle elde edilerek erime noktası 116-117 °C olarak bulundu (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).



Şekil 4.2 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün (5) IR spektrumu

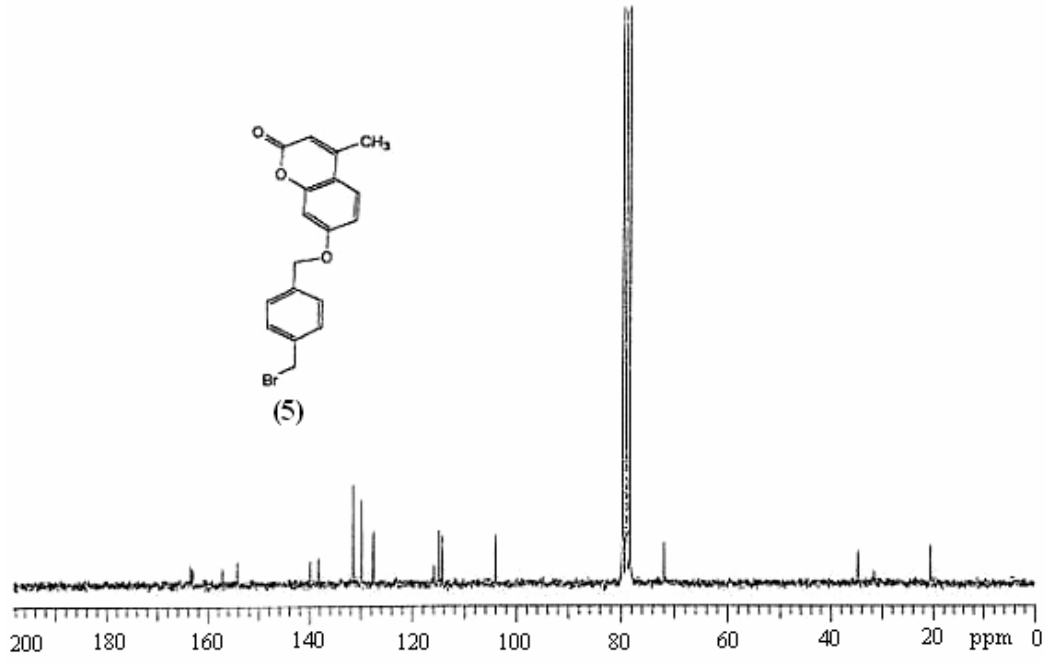
Sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) bileşiğine ait spektral bulgular: Bileşiğin (5) IR spektrumu Şekil 4.2’de verilmiş olup spektrumda görülen absorpsiyon bantları: IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 3072 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme (aromatik), 1720 cm<sup>-1</sup> C=O gerilme, 1617 cm<sup>-1</sup> C=C gerilme (aromatik), 1390 cm<sup>-1</sup> -CH<sub>3</sub> grubuna ait C-H simetrik eğilme, 1279 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester asimetrik gerilme, 1156 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester simetrik gerilme, 1263 cm<sup>-1</sup> Ar-O-C asimetrik gerilme, 1070 cm<sup>-1</sup> Ar-O-C simetrik gerilme, 841 cm<sup>-1</sup> di ve tri süstitüe benzen bantları bileşikten beklenen bantlarla uyum içerisindedir.



**Şekil 4.3** 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromürün (5)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Bileşik (5)'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.3'de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)= 2,4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,51 (s, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Br}$ ), 5,13 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ar}$ ), 6,15 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$  kumarin), 6,88 (s, 1H,  $\text{ArH}$  kumarin), 6,93 (d,  $J= 8,0$  Hz, 1H,  $\text{ArH}$  kumarin), 7,43 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{ArHCH}_2$ ), 7,51 (d,  $J= 8,0$  Hz, 1H,  $\text{ArH}$  kumarin) pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.





**Şekil 4.4** 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 4.4’de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)=20,53; 34,77; 72,02; 104,04; 114,23; 114,83; 115,92; 127,55; 129,79; 131,39; 138,19; 139,96; 154,26; 157,27; 163,03; 163,54 pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

Molekül formülü ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$ ) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 55,96; %H= 4,11) hesaplanan (%C= 55,179; %H= 4,22) değerlerle uyum içerisindedir.

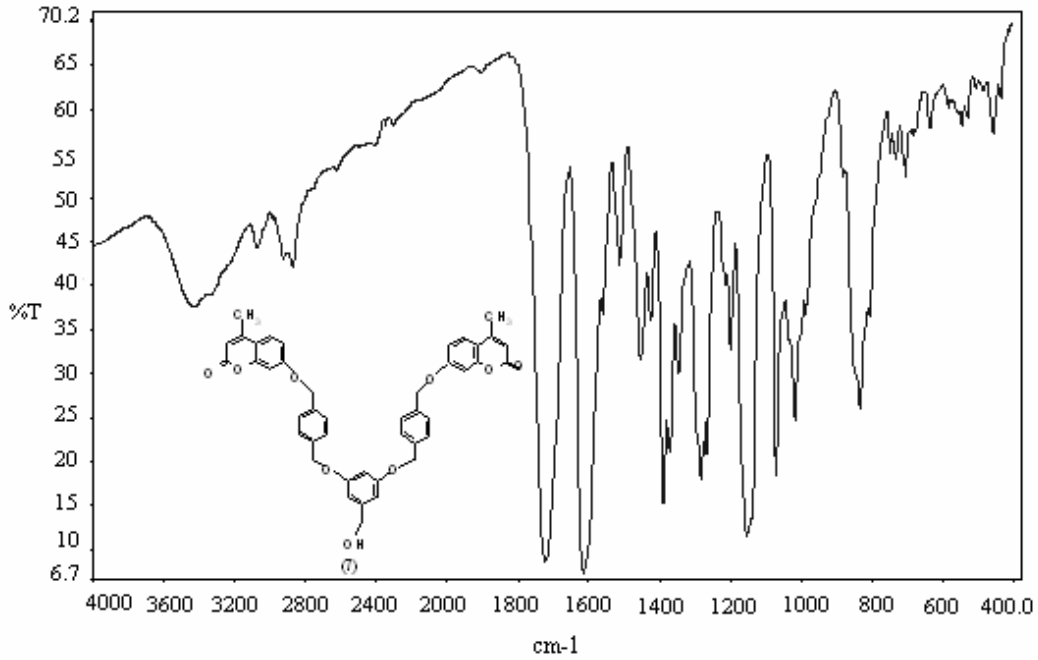
4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (5) bileşiğinin IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile uyumludur (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).

#### 4.2.2 (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7) Sentezi ile İlgili Bulgular

c : 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,

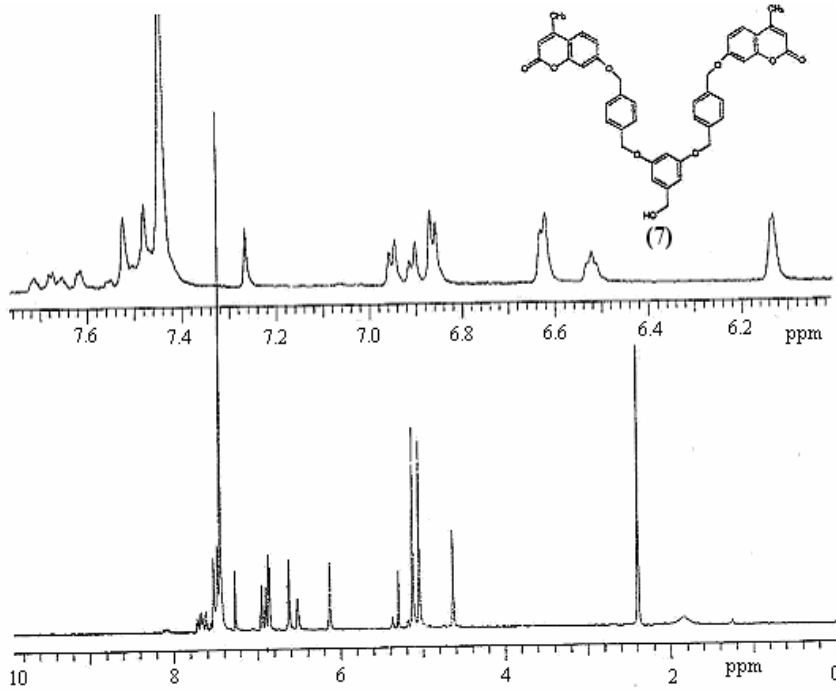
G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

G-0 dendron (5) sentezlendikten sonra konverjent yöntemle G-0 dendron (5) ve 3,5-dihidroksibenzil alkol (6) monomeri reaksiyona sokularak %68 verimle G-1 dendron (7) sentezlendi. Bileşiğin erime noktası 142 °C olarak bulundu (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).



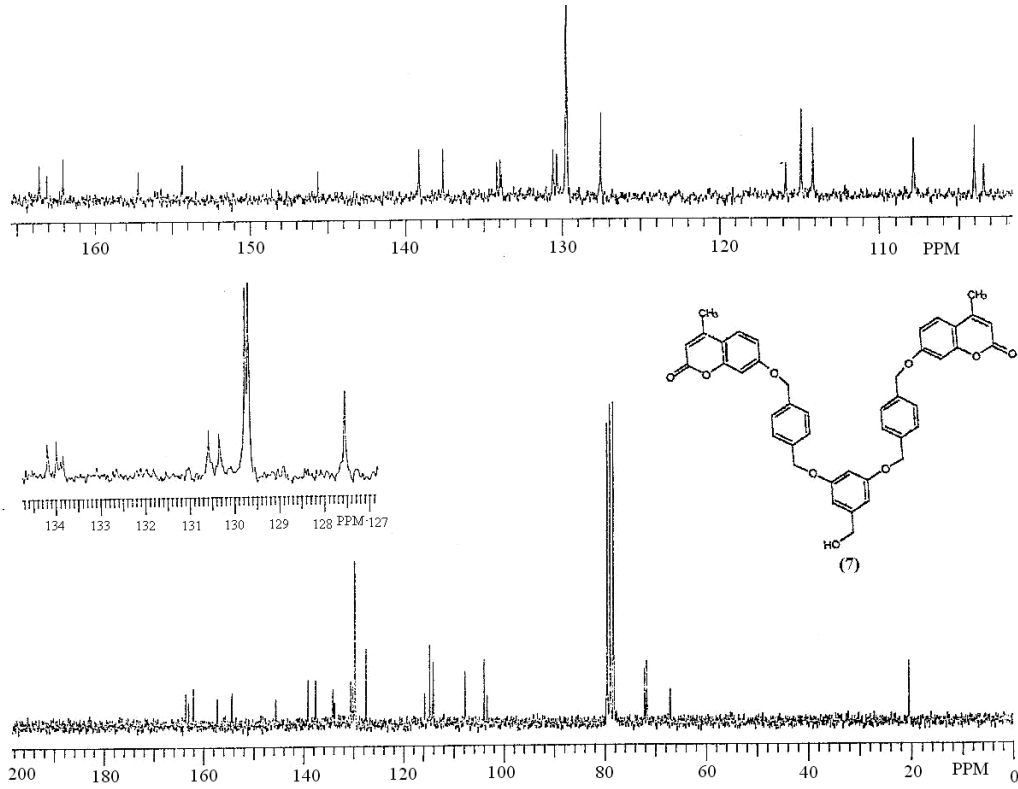
Şekil 4.5 (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7) IR spektrumu

Sentezlenen (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7) bileşiğine ait spektral bulgular: Bileşik (7)'nin IR spektrumu Şekil 4.5'de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 3424 cm<sup>-1</sup> O-H gerilme, 3072, 3029 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme (aromatik), 2910, 2867 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme (alifatik), 1721 cm<sup>-1</sup> C=O gerilme, 1616 cm<sup>-1</sup> C=C gerilme (aromatik), 1389 cm<sup>-1</sup> -CH<sub>3</sub> grubun ait C-H simetrik eğilme, 1282 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester asimetrik gerilme, 1153 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester simetrik gerilme, 1264 cm<sup>-1</sup> Ar-O-C asimetrik gerilme, 1070 cm<sup>-1</sup> Ar-O-C simetrik gerilme, 835 cm<sup>-1</sup> di ve tri süstitüe benzen bantları bileşikten beklenen bantlar ile uyum içerisinde.



**Şekil 4.6** (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (7) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Bileşik (7)'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 4.6'da verilmiş olup spektrumda görülen pikler: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)= 2,39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4,64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH ), 5,05 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>O ), 5,13 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ar), 5,3 (s, 1H, OH), 6,13 (s, 2H, CH=C kumarin), 6,52 (s, 1H, ArH), 6,62 (s, 2H, ArH), 6,86 (s, 2H, ArH kumarin), 6,93 (d, *J*=10 Hz, 2H, ArH kumarin), 7,44 (s, 8H, CH<sub>2</sub>ArHCH<sub>2</sub>), 7,50 (d, *J*= 8,0 Hz, 2H, ArH kumarin) bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



**Şekil 4.7** (c)<sub>2</sub>–(G-1)-OH (7) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Sentezlenen (c)<sub>2</sub>–(G-1)-OH (7) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 4.7’de verilmiş olup spektrumda görülen pikler: <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)=20,56; 67,18; 71,72; 72,21; 103,42; 104,03; 107,87; 114,13; 114,88; 115,85; 127,55; 129,70; 129,77; 137,63; 139,15; 145,65; 154,37; 157,23; 162,07; 163,13; 163,62 pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

Molekül formülü (C<sub>43</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub>) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 63,36; %H= 5,04) hesaplanan (%C= 69,12; %H= 5,22) değerlerle uyum içerisindedir.

(c)<sub>2</sub>–(G-1)-OH (7) bileşiğinin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile uyumludur (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).

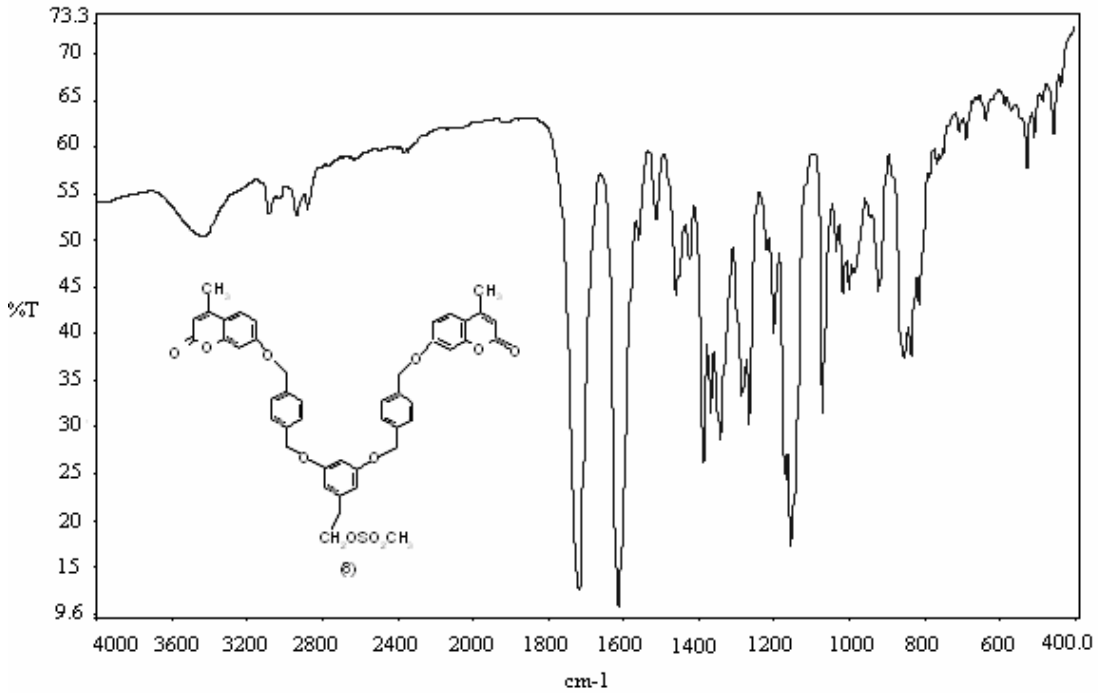
#### 4.2.3 (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) Sentezi ile İlgili Bulgular

c : 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil,

G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

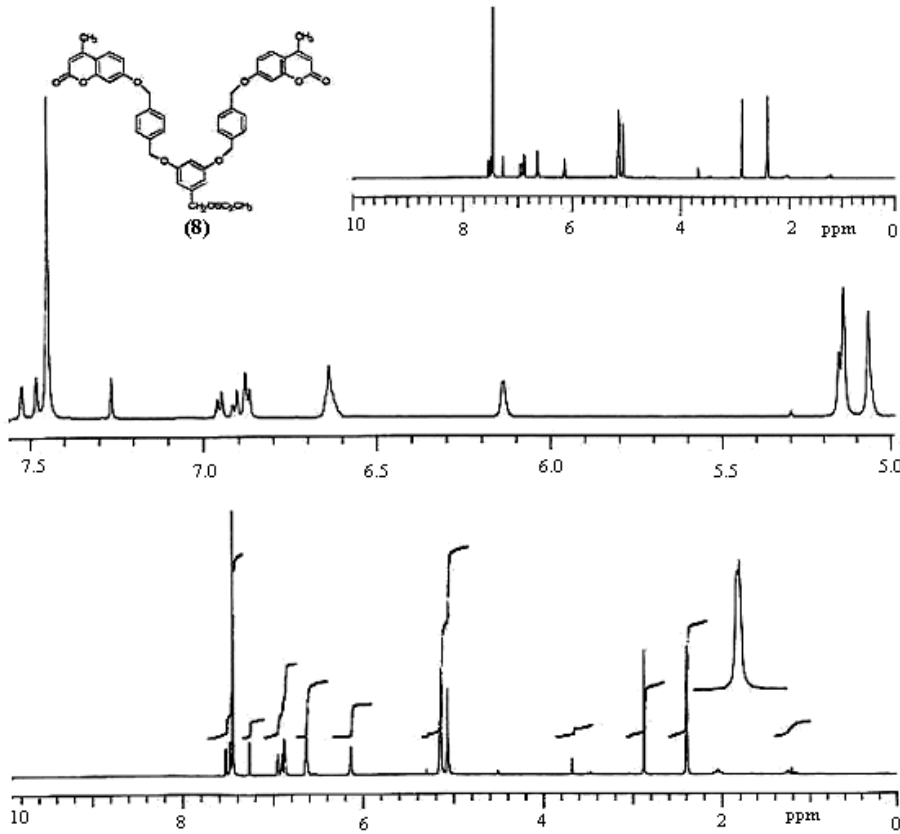
Dendritik yapının odak noktasında bulunan benzil alkol fonksiyonlu grubunu aktive etmek için mesilat aktivasyon metodu kullanıldı. Bozdemir vd. (2007)'nin çalışmasında belirttiği gibi mesilat aktivasyonu ile hem reaksiyon süresi kısaltılmış hem de uzun zaman alan ve çok çözücü kullanılmasını gerektiren kolon kromatografisi tekniğine gerek kalmaksızın kristalizasyon işlemi ile saflaştırma gerçekleştirilmiştir.

Bileşik (7) ve metansülfonil klorürün trietil amin varlığında kuru diklor metan içinde etkileştirilerek (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) bileşiği %78 verimle sentezlendi. Bileşiğin erime noktası 152-153 °C olarak bulundu (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).



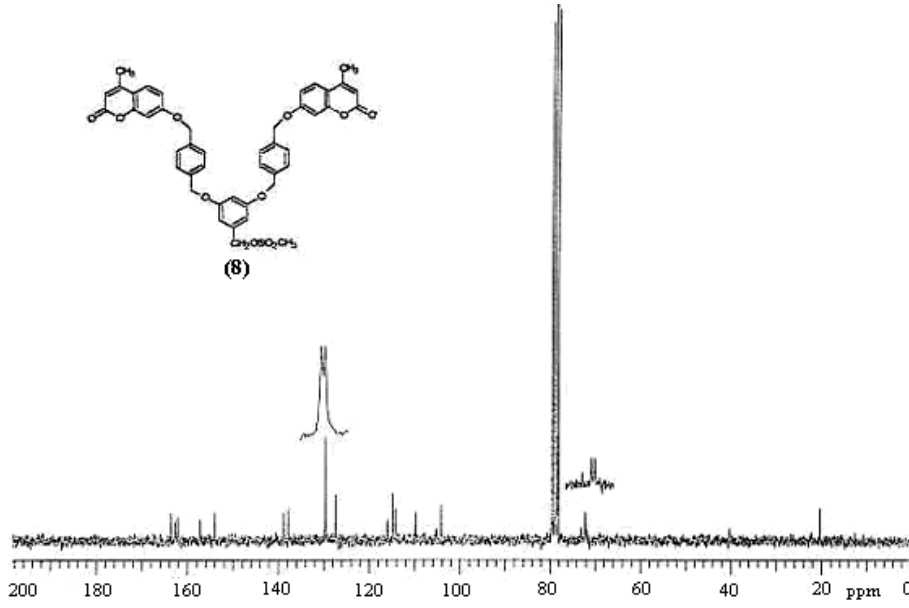
Şekil 4.8 (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (8) IR spektrumu

Sentezlenen (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**8**) bileşiğine ait spektral bulgular: Bileşik (**8**)'in IR spektrumu Şekil 4.8' de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 3088 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme (aromatik), 1721 cm<sup>-1</sup> C=O gerilme, 1615 cm<sup>-1</sup> C=C gerilme (aromatik), 1369 cm<sup>-1</sup> SO<sub>2</sub> gerilme asimetric, 1185 cm<sup>-1</sup> SO<sub>2</sub> gerilme simetric, 1285 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester asimetric gerilme, 1154 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester simetric gerilme, 1266 cm<sup>-1</sup> Ar-O-C asimetric gerilme, 1071 cm<sup>-1</sup> Ar-O-C simetric gerilme, 845 cm<sup>-1</sup> di ve tri süstitüe benzen bantları bileşikden beklenen bantlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.9 (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**8**) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Bileşik (**8**)'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 4.9'da verilmiş olup spektrumda görülen pikler: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm)= 2,39 (s, 6H, CH<sub>3</sub> kumarin), 2,88 (s, 3H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5,06 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>O), 5,14 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ar), 5,15 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>), 6,13 (s, 2H, CH=C kumarin), 6,64 (s, 1H, ArH), 6,65 (s, 2H, ArH), 6,88 (s, 2H, ArH kumarin), 6,91 (d,  $J$ = 4,0 Hz, 2H, ArH kumarin), 7,45 (s, 8H, CH<sub>2</sub>ArHCH<sub>2</sub>), 7,50 (d,  $J$ = 10 Hz, 2H, ArH) pikleri bileşikden beklenen piklerle uyum içerisindedir.



**Şekil 4.10** (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**8**) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Sentezlenen (c)<sub>2</sub>-(G-1)-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**8**) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 4.10'da verilmiş olup spektrumda görülen pikler: <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)=20,35; 40,3; 71,97; 72,25; 73,08; 104,19; 105,31; 109,88; 114,21; 114,81; 115,95; 127,48; 129,66; 129,71; 137,89; 138,86; 141,0; 154,08; 157,34; 162,27; 162,85; 163,67 pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

Molekül formülü (C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>O<sub>11</sub>S) olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C= 63,01; %H= 5,77) hesaplanan (%C= 63,2; %H= 4,95) değerlerle uyum içerisindedir.

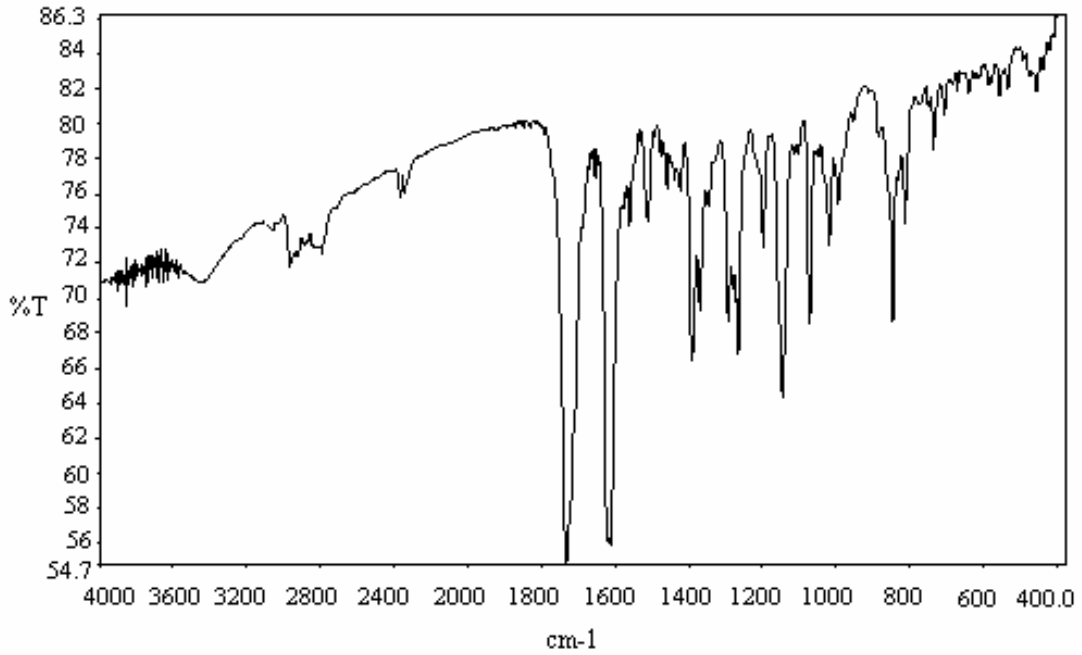
(c)<sub>2</sub>-(G-1)-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**8**) bileşiğinin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır. Bu değerler ilgili literatür değerleri ile uyumludur (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).

#### 4.2.4 Cyclam Çekirdeği Taşıyan Dendrimerlerin Sentezine ait Bulgular

Kromofor grup olarak 4-metil-7-hidroksikumarin taşıyan poli(aril eter) esaslı G-0 ve G-1 jenerasyonlarda dendritik yapılar çekirdek olarak kullanılan 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana (9) bağlandı.

##### 4.2.4.1 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (10) Sentezi

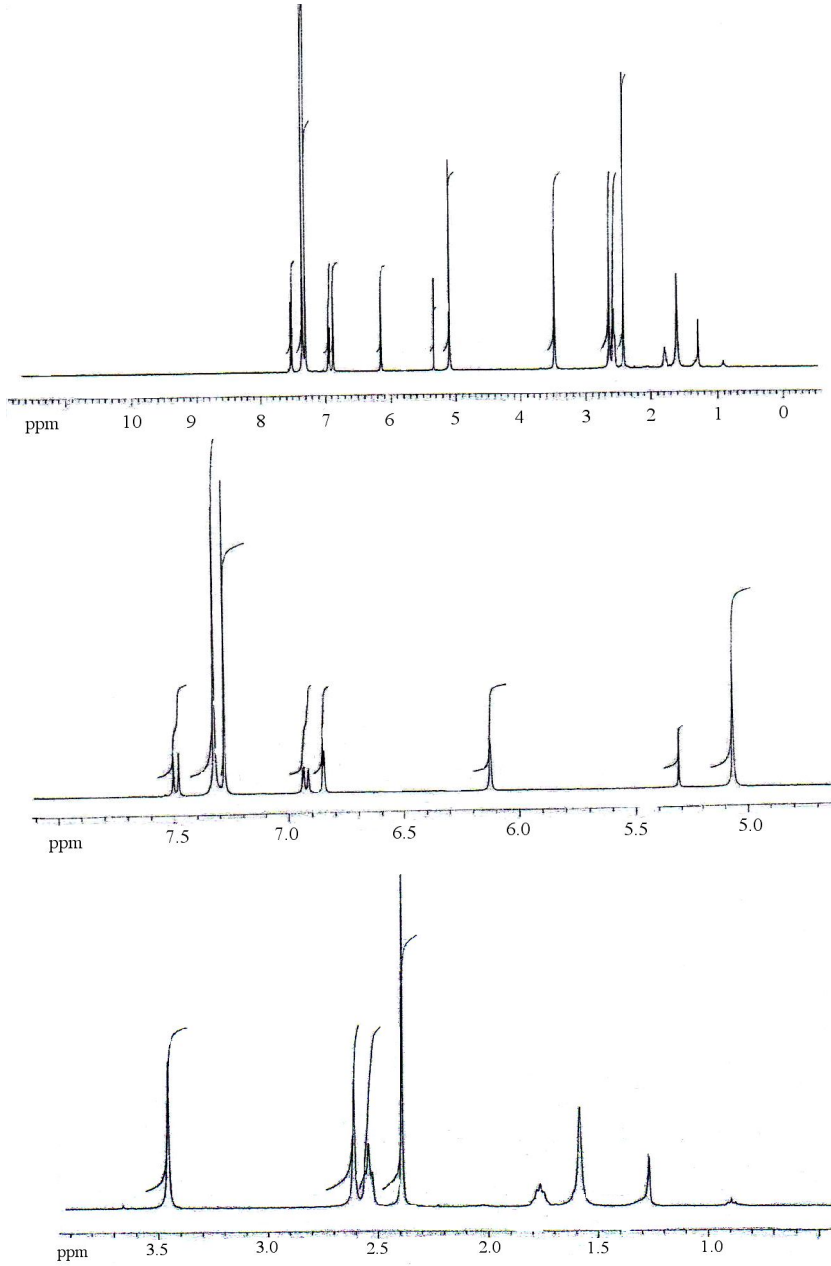
4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzilbromür (5), 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (9) ve  $K_2CO_3$  kuru  $CHCl_3$ 'da reaksiyona sokularak bileşik (10) %59 verimle sentezlendi. Bileşiğin erime noktası  $139\text{ }^\circ\text{C}$  olarak bulundu.



Şekil 4.11 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan'ın (10) IR spektrumu

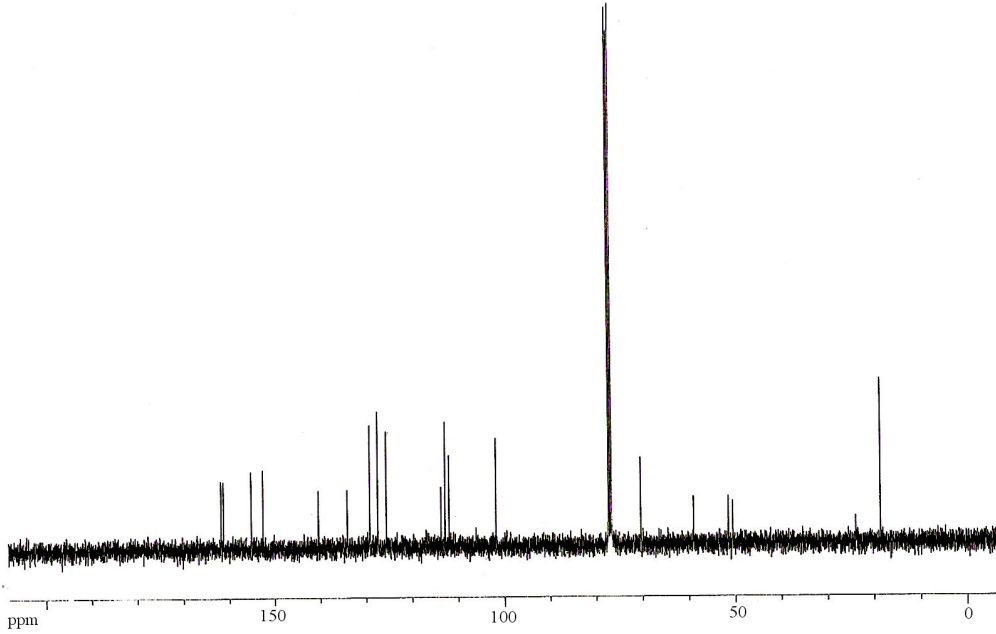


Bileşik (10)'a ait spektral bulgular: Bileşiğin IR spektrumu Şekil 4.11'de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 3073  $\text{cm}^{-1}$  C-H gerilme (aromatik), 1733  $\text{cm}^{-1}$  C=O gerilme, 1611  $\text{cm}^{-1}$  C=C gerilme (aromatik), 1390  $\text{cm}^{-1}$  – CH<sub>3</sub> grubuna ait C-H simetrik eğilme, 1264  $\text{cm}^{-1}$  C-O-C ester asimetrik gerilme, 1143  $\text{cm}^{-1}$  C-O-C ester simetrik gerilme, 1070  $\text{cm}^{-1}$  C-N gerilmesi.



Şekil 4.12 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan'ın (10) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Bileşik (10)'un  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)= 1,78 (t,  $J= 10$  Hz 4H,  $\text{CH}_2$ , cyclam), 2,40 (d,  $J= 0,88$  12H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,55 (t,  $J= 6,4$  Hz, 8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2,62 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,47 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 5,09 (s, 8H, ArO $\text{CH}_2$ ), 6,14 (s, 4H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 6,86 (d,  $J= 2,43$  Hz, 4H, ArH, kumarin), 6,95-6,92 (m, 4H, ArH, kumarin). 7,31 (d,  $J= 17,72$  Hz, 16H, Ar-H). 7,5 (d, 4H ArH, kumarin) pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



**Şekil 4.13** 1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetrazasiklotetradekan'ın (10)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Bileşik (10)'un  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 4.13' de verilmiş olup spektrumda görülen pikler:  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)=18,66; 23,99; 50,59; 51,51; 59,06; 70,43; 101,82; 112,01; 112,89; 113,72; 125,58; 127,43; 129,19; 134,11; 140,42; 152,56; 155,18; 161,23; 161,74 pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içindedir.

Molekül formülü  $\text{C}_{82}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{N}_4$  olan bileşik (10)'nun elementel analiz sonucu değerleri (%C=70,39; %H=5,76 %N=3,88) hesaplanan (%C=74,98; %H=6,14; %N=4,27) değerlerle uyum içerisindedir.

1,4,8,11-Tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil-1,4,8,11-tetrazasiklodekan (10) bileşiğinin IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

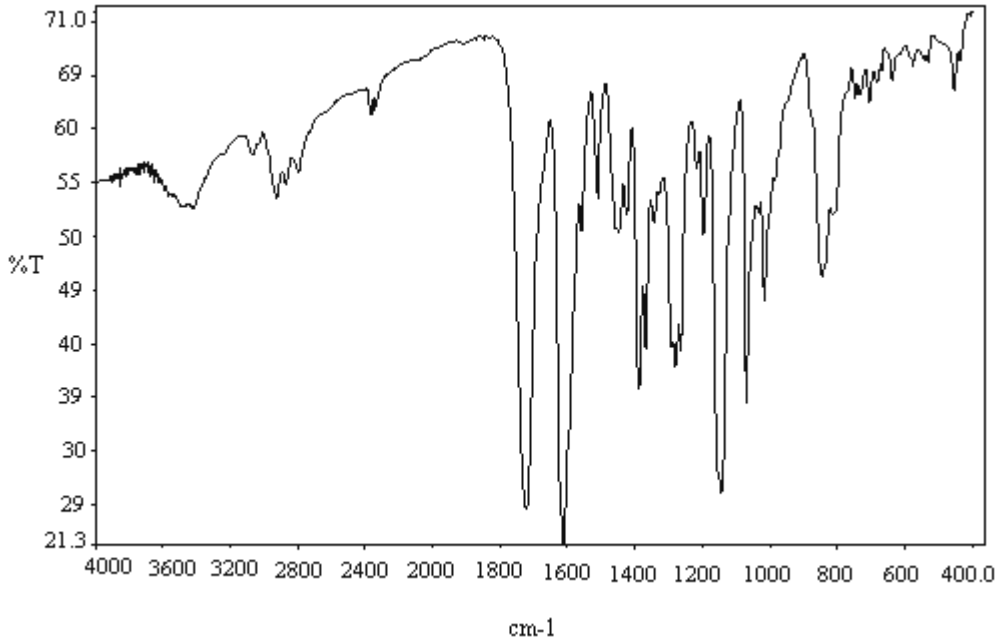
#### 4.2.4.2 1,4,8,11-Tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (11)

##### Sentezi ile İlgili Bulgular

c : 4-(4-Metilkumarin-7-il-oksimetil)benzil,

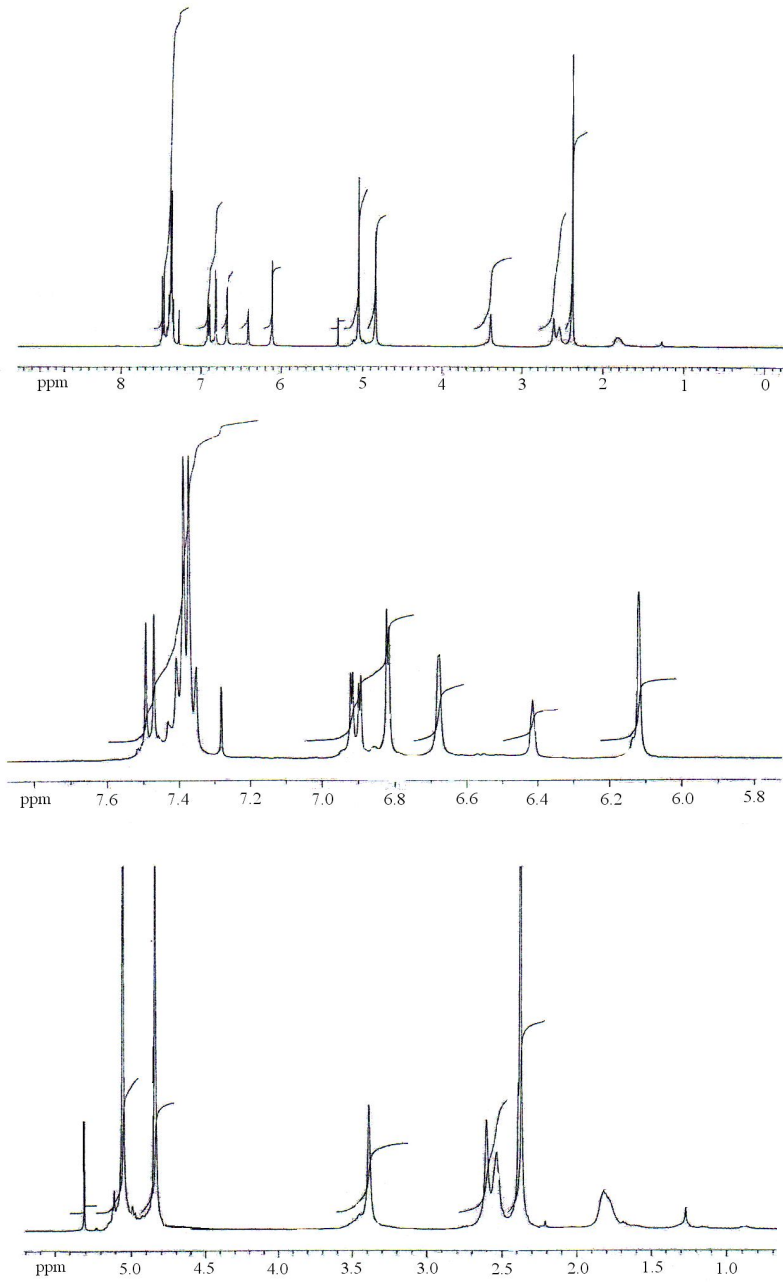
G-1: 1. Jenerasyon dendronu ifade etmektedir.

Bileşik (8), 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (cyclam) (9) ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün varlığında kuru CHCl<sub>3</sub> içinde etkileştirilerek bileşik (11) %33 verimle sentezlendi. Bileşiğin erime noktası 132 °C olarak bulundu.



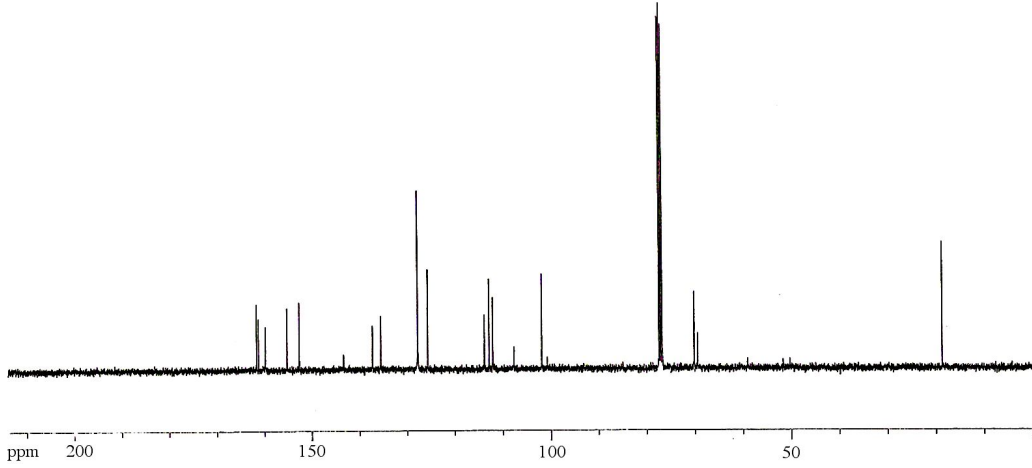
Şekil 4.14 1,4,8,11-Tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan'ın (11) IR spektrumu

Bileşik (11)'e ait spektral bulgular: Bileşiğin IR spektrumu Şekil 4.14'de verilmiş olup spektrumda görülen önemli absorpsiyon bantları: IR (KBr):  $\bar{\nu}$ =2923,25 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme (alifatik), 1722 cm<sup>-1</sup> C=O gerilme, 1612 cm<sup>-1</sup> C=C gerilme (aromatik), 1388 cm<sup>-1</sup> -CH<sub>3</sub> grubuna ait C-H simetrik eğilme, 1279 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester asimetrik gerilme, 1144 cm<sup>-1</sup> C-O-C ester simetrik gerilme, 1070 cm<sup>-1</sup> C-N gerilmesi.



**Şekil 4.15** 1,4,8,11-Tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan'ın (11)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Bileşik (11)'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 4.16'da verilmiş olup spektrumda görülen pikler:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)=1,83 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,39 (s, 24H,  $\text{CH}_3$  (kumarin)), 2,54 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2,61 (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,39 (s, 8H,  $\text{ArCH}_2$ ), 4,85 (s, 16H,  $\text{ArCH}_2\text{O}$ ), 5,07 (s, 16H,  $\text{OCH}_2\text{-Ar}$ ), 6,12 (s, 8H,  $\text{CH}=\text{C}$  (kumarin)), 6,42 (s, 4H,  $\text{ArH}$ ), 6,68 (d,  $J=1,3\text{Hz}$ , 8H,  $\text{ArH}$ ), 6,82 (d,  $J=2,36\text{ Hz}$ , 16H,  $\text{ArH}$  (kumarin)), 6,93-6,9 (m, 8H,  $\text{ArH}$  kumarin), 7,50-7,36 (m, 32H,  $\text{Ar-H}$ ) pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.



**Şekil 4.16** 1,4,8,11-Tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan'ın (11)  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

Sentezlenen 1,4,8,11-tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (11) bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu Şekil 4.16'da verilmiş olup spektrumdaki pikler:  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm)=18,66; 31,40; 35,99; 44,93; 50,27; 51,69; 59,07; 69,38; 70,11; 100,70; 101,85; 107,65; 112,05; 112,79; 113,79; 125,63; 127,67; 127,75; 135,46; 137,23; 143,25; 152,53; 155,14; 159,70; 161,16; 161,56 pikleri bileşikten beklenen piklerle uyum içerisindedir.

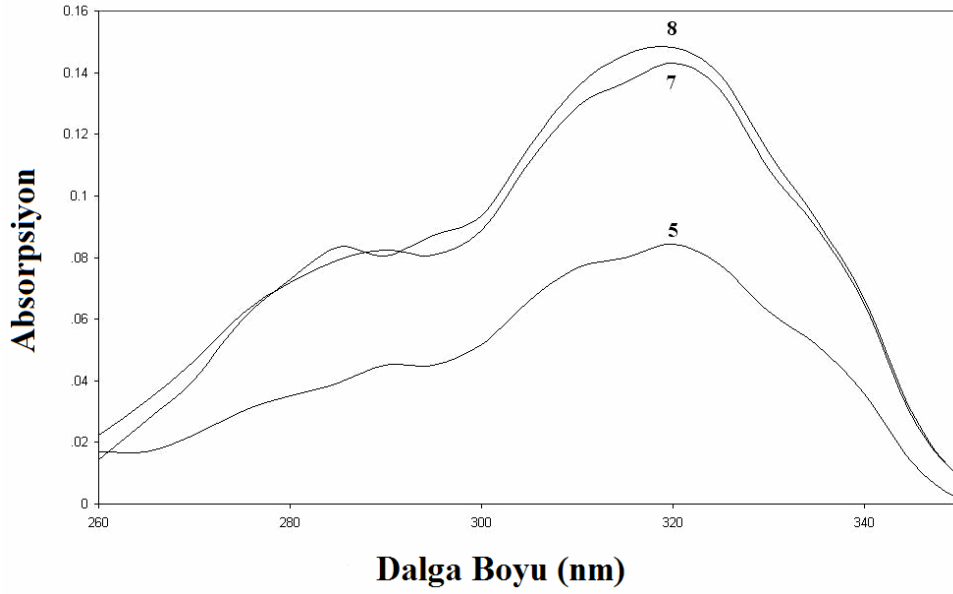
Molekül formülü  $\text{C}_{182}\text{H}_{160}\text{O}_{32}\text{N}_4$  olan bileşiğin elementel analiz sonucu değeri (%C=71,26; %H=5,31; %N=1,88) hesaplanan (%C=74,98; %H=5,53; %N=1,92) değerlerle uyum içerisindedir.

1,4,8,11-Tetrakis-(c)<sub>2</sub>-(G-1)-benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (11) bileşiğinin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , spektrumları ve elementel analiz sonuçları birbirini destekleyerek bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

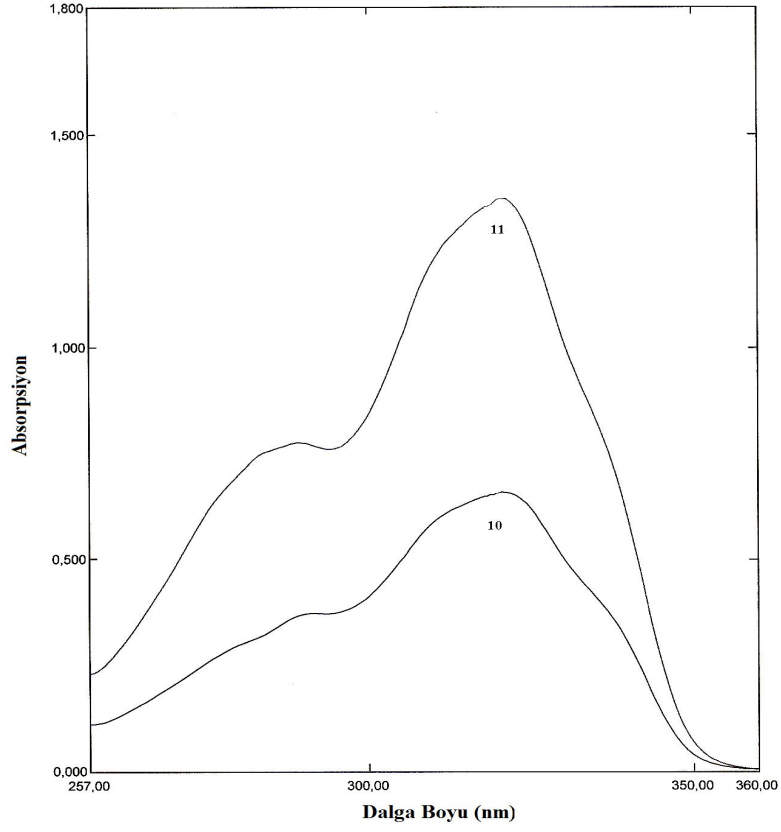
### 4.3 Sentezlenen Yapıların Absorpsiyon ve Emisyon Değerlerinin Belirlenmesi ile İlgili Bulgular

Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların absorpsiyon spektrumlarının alınmasında çözücü olarak diklor metan kullanıldı. Absorpsiyon spektrumlarının alınmasında her bir yapının  $4 \times 10^{-6}$  M'lık çözeltisi kullanılmıştır (Aydınlı 2003, Aydınlı vd 2005).

Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların absorpsiyon spektrumu Şekil 4.17'de cyclam çekirdeğini içeren [(10), (11)] dendritik yapıların absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.18'de verilmiştir.



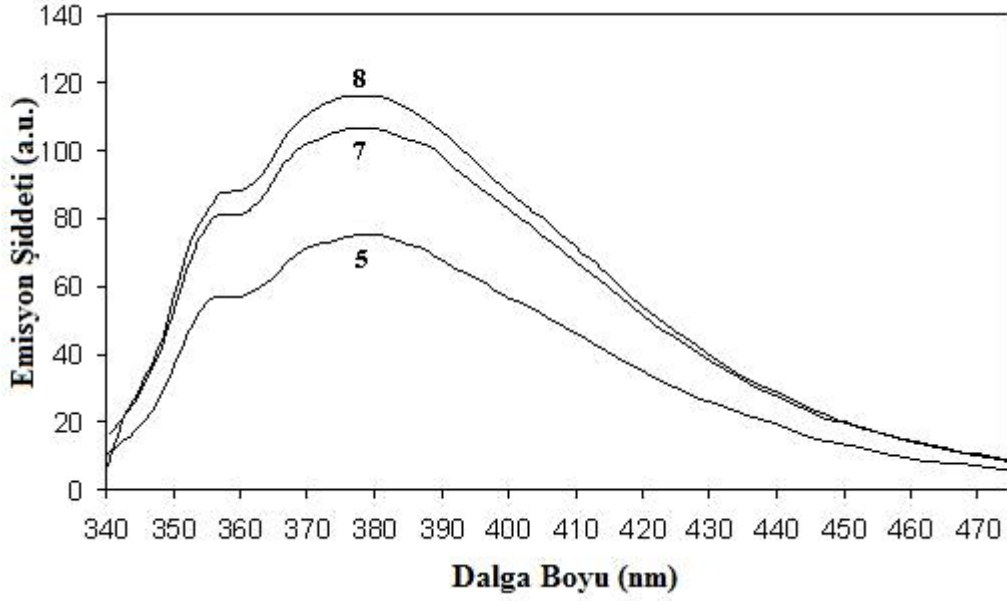
Şekil 4.17 Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların absorpsiyon spektrumları



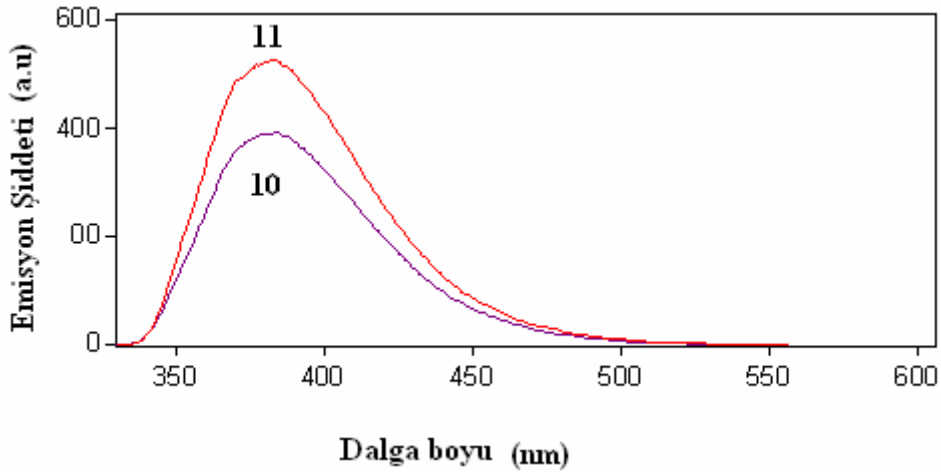
**Şekil 4.18** Cyclam çekirdeği içeren [(10), (11)] yapılarının absorpsiyon spektrumları

[(5), (7), (8)] nolu bileşiklerin yüzeyinde donör kromofor grup olarak 4-metil-7-hidroksikumarin bulunması nedeniyle absorpsiyon spektrumlarında (Şekil 4.17) 295-350 nm arasında bir absorpsiyon bandı maksimumu görüldü. [(10), (11)] nolu bileşiklerde ise yüzeyinde donör kromofor grup olarak 4-metil-7-hidroksikumarin bulunması nedeni ile 294-350 nm arasında bir absorpsiyon bandı maksimumu görüldü. Beklenildiği gibi jenerasyon sayısı arttıkça yüzeydeki kromofor grupların sayısı da iki kat artmaktadır. Bundan dolayı periferik anten görevi yapan kromofor grupların absorbe ettiği ışık miktarı da belirgin bir şekilde artmıştır. Aynı zamanda jenerasyon sayısının artması ile [(5), (7), (8)] ve [(10), (11)] nolu bileşiklerin  $\lambda_{max}$  değerlerinde spektral kayma gözlenmemiştir.

Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların diklor metandaki  $2 \times 10^{-7}$  M çözeltilerinin floresans emisyon spektrumları Şekil 4.19'da (Aydınlı ve ark., 2003, 2005) cyclam çekirdeği içeren [(10), (11)] dendritik yapıların ise aynı çözücü ve  $1 \times 10^{-5}$  M çözeltilerinin emisyon spektrumları Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19 Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların emisyon spektrumları



Şekil 4.20 Cyclam çekirdeği içeren [(10), (11)] dendritik yapıların emisyon spektrumları



Cyclam çekirdeği içermeyen [(5), (7), (8)] dendritik yapıların  $\lambda_{ex}= 320$  nm'de (donor kromofor grubun absorpsiyon maksimumu) uyarıldığı zaman en şiddetli emisyon değeri yaklaşık 380 nm'de gözlenirken cyclam çekirdeği içeren [(10), (11)] dendritik yapıların ise sırayla yaklaşık 381, 384 nm'de gözlenmektedir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında 4-metil-7-hidroksikumarin donor uç kromofor grubu taşıyan poli(aril eter) esaslı G-0 ve G-1 jenerasyonlarda dendritik yapılar ve bu yapıların odak noktasına 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan çekirdeği taşıyan poli(aril eter) dendrimerler sentezlendi.

Dendrimerin yüzeyine bağlanan 4-metil-7-hidroksikumarin kromofor grubu %66 verimle sentezlendi. Yapıların doğruluğu erime noktası ve spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatıldı.

Ara bağlantı elemanı 1,4-bis(bromometil)benzen (**4**) ile 4-metil-7-hidroksikumarin (**3**) reaksiyona sokularak sıfırıncı jenerasyonda (G-0) dendritik yapı 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (**5**) %41 verimle sentezlendi. Yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (**5**) ((G-0) dendritik yapı) ile 3,5-dihidroksibenzil alkol monomeri reaksiyona sokularak birinci jenerasyonda dendritik yapı (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (**7**) %68 verimle sentezlendi. Yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OH (**7**) bileşiğindeki alkol fonksiyonu metan sülfonil klorür ile reaksiyona sokularak kolay ayrılan bir grup olan sülfonatına dönüştürülerek %78 verimle (c)<sub>2</sub>-(G-1)-OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (**8**) elde edildi. Yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik yöntemler kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen 4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzilbromür (**5**), çekirdek olarak kullanılan 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (**9**) bağlanarak 1,4,8,11-tetrakis-4-(4-metilkumarin-7-il-oksümetil)benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (**10**) bileşiği %59 verimle sentezlendi. Yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik teknikler kullanılarak kanıtlandı.

Sentezlenen  $(c)_2-(G-1)-OSO_2CH_3$  (**8**), çekirdek olarak kullanılan 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana (**9**) bağlanarak 1,4,8,11-tetrakis- $(c)_2-(G-1)$ -benzil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan (**11**) bileşiği %33 verimle sentezlendi. Yapının doğruluğu elementel analiz ve spektroskopik teknikler kullanılarak kanıtlanmıştır.

Sentezlenen dendritik yapıların absorpsiyon ve emisyon özelliklerine jenerasyon sayısının etkisi incelendi. Jenerasyon sayı arttıkça dendritik yapının yüzeyindeki kromofor grup sayısı bir önceki basamağın iki katına çıktığı için yapıların molar absorptivite aktörleri ve emisyon şiddetlerinin de yaklaşık olarak iki kat artığı tespit edildi.

## 6. KAYNAKLAR

- Adronov, A., Frechet, J.M.J., 2000a, "Light-harvesting dendrimers", *Chem. Commun.*, pp.1701-1710.
- Adronov, A., Gilat, S.L., Frechet, J.M.J., Ohta, K., Neuwahl, F.V.R. and Fleming, G.R., 2000b, "Light harvesting and energy transfer in laser-dye labeled poly(arylether)dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.122, pp.1175-1185.
- Adronov, A., Malenfant, P.R.L. and Frechet, J.M.J., 2000c, "Synthesis and steady-state photophysical properties of dye-labeled dendrimers having novel oligothiophene cores: A comparative study", *Chem. Mater.*, Vol.12, pp.1463-1472.
- Aydınlı, M., 2003, "Kromofor uç grup taşıyan poli(aril eter) dendritik hiperdallı yapıların sentezi ve floresans özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, Akdeniz Üniversitesi, 112 s., Antalya.
- Aydınlı, M., Tutaş, M., Atasoy, B., Bozdemir, A.Ö., 2005, "Synthesis and characterization of poly(aryl ether) dendritic structures functionalized with coumarin derivatives", *Reac. & Func. Pol.*, Vol.65, pp.317-327.
- Bergamini, G., Cerroni, P., Maestri, M., Lee, S.-K., Heyst, J., and Vögtle, F., 2007, "Cyclam cored luminescent dendrimers as ligands for Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions", *Inorg. Chimica Acta*, Vol.360, pp.1043-1051.
- Bozdemir, Ö. A., Dilek, M., Tutaş, M., 2007, "Convergent synthesis of fluorinated dendrons using the mesylate activation route", *Turk. J. Chem.*, Vol.31, pp.389-396
- Caminati, G., Turro, N.J., and Tomalia, D.A., 1990, "Photophysical investigation of starburst dendrimers and their interactions with anionic and cationic surfactants", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.112, pp.8515-8522.
- Chow, H.F., Fok, L.F. and Mak, C.C., 1994, "Synthesis and characterization of optically active, homochiral dendrimers", *Tetrahedron Lett.*, Vol.35, pp.3547-3550.

- Chow, H.F., Chan, I.Y-K., Mak, C.C., and Ng, M-K., 1996, "Synthesis and properties of new class of polyether dendritic fragment: useful building blocks for functional dendrimers", *Tetrahedron*, Vol.52(12), pp.4277-4290.
- De Brabander-van den Berg, E.M.M., and Meijer, E.W., 1993a, "Poly(propylenimin)-dendrimere: synthese in grosserem massstab durch heterogen katalysierte hydrierungen", *Angew. Chem.* Vol.105, pp.1370-1372.
- De Brabander-van Den Berg, E.M.M., and Meijer, E.W., 1993b, "Poly(propylene imine) dendrimers: large-scale synthesis by heterogeneously catalyzed hydrogenations", *Angew. Chem., Int. Engl.* Vol.32, pp.1308-1311.
- Fetisova, Z.G., Freiberg, A.M., and Timpmann, K.E., 1988, "Long-range molecular order as an efficient strategy for light harvesting in photosynthesis", *Nature*, Vol.334, pp.633-634.
- Fischer, M., and Vögtle, F., 1999, "Dendrimers: from desing to application: a progress report.", *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol.38, pp.884-905.
- Flory, P.J., Rehner, J., 1943, "Statistical mechanics of cross-linked polymer Networks. I. Rubberlike elasticity", *J. Chem. Phys.* Vol.11, pp.512-520.
- Frechet, J.M.J., 1994, "Functional polymers and dendrimers: Reactivity, molecular architecture, and interfacial energy", *Science*, Vol.263, pp.1710-1715.
- Frechet, J.M.J., 2003 "Dendrimers and other dendritic macromolecules: From building blocks to functional assemblies in nanoscience and nanotechnology", *Journal of Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, Vol.41, pp.3714-3725.
- Fuzerova, S., Kotek, J., Cisarova, I., Hermann, P., Binnemans, K., and Lukes, I., 2005, "Cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) with one methyl phosphonate, pendant arm: a new ligand for selective copper (II) bilding", *The royal society of chemistry*, Vol.7(17), pp.2908-2915.

- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W., and Tatchell, A.R. 1989. "Vogel's textbook of practical organic chemistry. English Language Book Society/Longman, 1514, England.
- Gao, C., Yan, D., 2004, "Hyperbranched polymers from synthesis to applications", Prog. In polymer Science., Vol.29, pp.183-275.
- Gilat, S.L., Adronov, A., and Frechet, J.M.J., 1999, "Modular approach to the accelerated convergent growth of laser dye-labeled poly(aryl ether) dendrimers using a novel hypermonomer", J. Org. Chem., Vol.64, pp.7474-7484.
- Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., 1990a, "Preparation of polymers with controlled molecular architecture a new convergent approach to dendritic macromolecules", J. Am. Chem. Soc., Vol.112 (21), pp.7638-7647.
- Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., 1990b, "Control of surface functionality in the synthesis of dendritic macromolecules using the convergent growth approach macromolecules", American Chemical Society, Vol.23, pp.4726-4729.
- Hawker, C.J., Wooley, K.L., and Frechet, J.M.J. 1993, "Unimolecular micelles and globular amphiphiles: Dendritic macromolecules as novel recyclable solubilization agents", J. Chem. Soc. Perkin Trans., Vol.1, pp.1287-1297.
- Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., 1992, "Unusual macromolecular architectures: The convergent growth approach to dendritic polyesters and novel block copolymers", J. Am. Soc., Vol.114, pp.8405-8413.
- Hult, A., Malmström, E., Johansson M., 1999, "Hyperbranched polymers", Advances in polymers science, Vol.143, pp.1-34.
- Karakaya, C., 2005, "Synthesis of oil based hyperbranched resins and their modification with melamine formaldehyde resins", Yüksek Lisans tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, 85 s., Ankara.

- Kim, E., Kim, Kyung, H., Kim, Y.T., Kwak, J., 2003, "Enzym-amplified electrochemical detection of DNA using electrocatalysis of ferrocenyl-tethered Dendrimer", *Anal. Chem.*, Vol.75, pp.5665-5672.
- Kimura, E., Koike, T., Inouye, Y., Hay, R.W., Dilworth, J.R., Nolan, K.B., 1999, "Perspective on bioinorganic chemistry", Eds., JAI: Stamford, CT, Vol.14, pp.145.
- Klajnert, B., and Bryszewska M., 2001, "Dendrimers: properties and applications", *Acta Biochimica Polonica*, Vol.48, pp.199-208.
- Kobayashi, H., Brechbiel, M.W., 2003, "Dendrimer-based macromolecular MRI contrast agents: characteristics and application", *Mol Imaging*, Vol.2, pp.1-10.
- Kocaefe, Ç., 2007, "Nanotıp: Yaşam bilimlerinde nanoteknoloji uygulamaları", *Derleme, Hacettepe Tıp Dergisi*, Vol.38, pp.33-38.
- Li, W.P., Meyer, L.A., and Anderson, C.J., 2005, "Radiopharmaceuticals for positron emission tomography imaging of somatostatin receptor positive tumors", *Top. Curr. Chem.*, Vol.252, pp.179-192.
- Liang, X., Parkinson, J.A., Weishaupl, M., Gould, R.O., Paisey, S.J., Park, H-S., Hunter, T.M., Blindauer, C.A., Parsons, S., and Sadler, P.J., 2002, "Structure and dynamics of metallomacrocycles: recognition of zinc xylyl-bicyclam by an HIV coreceptor", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.124(31), pp.9105-9112.
- Liang, X., and Sadler, P.J., 2004, "Cyclam complexes and their applications in medicine", *Chem. Soc. Rev.* Vol.33, pp.246-266.
- Malmström, E., Hult, A., 1997, "Hyperbranched polymers: A review journal of macromolecular science", *Rev. Macromol. Chem. Phys.* Vol.37(3), pp.555-559.
- Matthews, O.A., Shipway, A.N., and Stoddart, J.F., 1998, "Dendrimers-branching out from curiosities into new technologies", *Prog. Polym. Sci.* Vol.23, pp.1-56.

- Martell, A.E., Hancock, R.D., 1996, "Metal Complexes in Aqueous Solution", Plenum press, New York, 253 p.
- Mourey, T.H., Turner, S.R., Rubenstein, M., Frechet, J.M.J., Hawker, C.J. and Wooley, K.L., 1992, "Unique behaviour of dendritic macromolecules: Intrinsic viscosity of polyether dendrimers", *Macromolecules*, Vol.25, pp.2401-2406.
- Newkome, G.R., Moorefield, C.N. and Baker, G.R., 1992, "Building blocks for dendritic macromolecules", *Acta chimica*, Vol.25(2), pp.31-38.
- Ottaviani, M.F., Jockusch, S., Turro, N.J., Tomalia, D.A., Barbon, A., 2004, "Interactions of dendrimers with selected amino acids and proteins studied by continuous wave EPR and fourier transform EPR. Longmuir", *Langmuir*, Vol.20, pp.10238-10245.
- Saudan, C., Balzani, V., Cerroni, P., Gorka, M., Maestri, M., Veronica, V. and Vögtle, F., 2003, "Dendrimers with a cyclam core absorption spectra, multiple luminescence, and effect of protonation", *Tetrahedron*, Vol.59, pp.3845-3852.
- Seiler, M., 2002, "Dendritic polymers-interdisciplinary research and emerging applications from unique structural properties", *Chem. Eng. Tech.*, Vol.25, pp.237-253.
- Sibert, J.W., Cory, A.H., Cory, J.G., 2002, "Lipophilic derivatives of cyclam as new inhibitors of tumor cell growth", *Chem. Commun.* Pp.154-155.
- Slany, M., Bardaji, Caminade, A-M., Chaudret, B. and Majoral, J.P., 1997, "Versatile complexation ability of very large phosphino-terminated dendrimers", *Inorg. Chem.* Vol.36, pp.1939-1945.
- Stockmayer, W.H., 1943, "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched chain polymers", *Journal of Chem. Physics*, Vol.11, pp.45.
- Stockmayer, W.H., 1944, "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers II. general cross linking ", *Journal of Chem.*, Vol.12, pp.125.



- Stryer, L., 1978, "Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler", *Ann. Rev. Biochem.*, Vol.47, pp.819-846.
- Şeber, G., 2004, "Efficient synthesis of block-segmented dendrimers", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, 156 s., İstanbul.
- Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J.R., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J. and Smith, P. 1985, "A new class of polymers: Starburst- dendritic macromolecules", *Polym, J.*, Vol.17, pp.117-132.
- Tomalia, D.A., and Esfand, R., 1997, "Dendrons, dendrimers and dendrigrafts", *Chem. and Ind.*, Vol.2, pp.416-420.
- Tomalia, D.A., Reyna, L.A., Suenson, S., 2007, "Dendrimers as multipurpose nanodevices for ancology drug delivery and diagnostic imaging", *Biochem. Soc. Trans.*, Vol.35, pp.7-61.
- Tomalia, D.A., Naylor, A.M. and Goddard III, W.A., 1990, "Starburst dendrimers: Molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, end flexibility from atoms to macroscopic matter", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol.29, pp.138-175.
- Xu, Z., and Moore, J.S., 1993a, "Rapid construction of large-size phenylacetylene dendrimers upto 12-5 nanometers in molecular diameter", *Angew. Chem.*, Vol.105, pp.1394.
- Xu, Z., and Moore, J.S., 1993b, "Stiff dendritic macromolecules. 3. rapid construction of large-size phenylacetylene dendrimers up to 12.5 nanometers in molecular diameter", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol.32, pp.1354-1357.
- Wang, J-L., Yan, J., Tang, Z-M., Xiao, Q., Ma, Y., Pei, J., 2008, "Gradient shape-persistent  $\pi$ -conjugated dendrimers for light-harvesting : synthesis, photophysical properties and energy funneling", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.130, pp.9952-9962.
- Wasielowski, M.R., 1992, "Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis", *Chem. Rev.*, Vol.92, pp.435-461.

- Webber, S.E., 1990, "Photon-harvesting polymers", Chem. Rev., Vol.90, pp.1469-1482.
- Wooley, K.L., Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., 1991, "Hyperbranched macromolecules via a novel double-stage convergent growth approach", J. Am. Chem. Soc., Vol.113, pp.4252-4261.
- Wooley, K.L., Hawker, C.J., and Frechet, J.M.J., 1993, "Unsymmetrical three-dimensional macromolecules: preparation and characterization of strongly dipolar dendritic macromolecules", J. Am. Chem. Soc., Vol.115, pp.11496-11505.
- Youn, N.J., and Chang, S-K., 2005, "Dimethylcyclam based fluoroinonophore having Hg<sup>+2</sup> and Cd<sup>+2</sup> selective signaling behaviors", Tetrahedron Lett. Vol.46, pp.125-129.
- Zhao, Z., Li, J-H., Chen, X., Lu, P., Yang, Y., 2008, "Fluorescent conjugated dendrimers with fluoroinated terminal groups: Nanofiber formation and electroluminescence properties", Org. Lett., Vol.10, pp.3041-3044.
- Zimm, B., Stockmayer, W.H., 1949, "The dimensions of chain molecules containing braches and rings", J. Chem. Phys., Vol.17, pp.1301.

## 6.1 İnternet Kaynaklar

## Erişim Tarihi

- |   |            |
|---|------------|
| 1- <a href="http://www.Combichem.co.uk/research/dendrimers.htm">http://www. Combichem.co.uk/research/dendrimers.htm</a> | 03.09.2008 |
| 2- <a href="http://en.wikipedia.org/wiki/Dendrimer">http://en.wikipedia.org/wiki/Dendrimer</a>                          | 18.05.2008 |

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

|              |             |
|--------------|-------------|
| Adı Soyadı   | Özlem DİLEK |
| Doğum Yeri   | Kırşehir    |
| Doğum Tarihi | 23-08-1982  |
| Medeni Hali  | Bekar       |
| Yabancı Dili | İngilizce   |

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

|               |   |
|---------------|---|
| Lise          | Kırşehir Lisesi / Kırşehir (1996-1999)  |
| Lisans        | Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,<br>Kimya Bölümü / Afyonkarahisar (2002-2006) |
| Yüksek Lisans | Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü /<br>Afyonkarahisar (2006-2009)              |