

Tekstilde Yeni Bir Konsept Olan Dendrimerlerin Tarihçesi, Sınıflandırılması, Molekül Yapısı ve Özellikleri

History, Classification, Molecular Structure and Properties of Dendrimers which are a New Concept in Textile

Osman NAMIRTI, Rıza ATAV*

Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 59860, Çorlu, Tekirdağ

Geliş Tarihi/Received : 23.01.2011, Kabul Tarihi/Accepted : 21.02.2011

ÖZET

Son 20 yıldır polimer kimyası tarafından çok sayıda lineer olmayan yapılar ortaya çıkartılmış ve polimer sentezi sırasında çok sayıda yan dalların eklenmesi, çok sayıda uç gruplara sahip makromoleküllerin eldesine yol açmıştır. Bu polimerlerin iki tipi, düzgün yapıda dallanmış "dendrimer"ler ile dallanmanın rastgele olduğu "hiperdallanmış moleküller"dir. Bu makalede özel yapıları nedeniyle tekstilde de çeşitli uygulama alanları bulan dendrimerlerin tarihçesi, sınıflandırılması, molekül yapısı ve özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.

Ahtar Kelimeler : *Dendrimer, Polimer, Tekstil.*

ABSTRACT

Over the last 20 years polymer chemistry has created a number of non-linear structures and introduction of a large number of branches during the polymer synthesis leads to obtain molecules with many end groups. Two types of these polymers are regularly branched "dendrimers" and "hyperbranched polymers" where branching is formed randomly. In this article knowledge about history, classification, molecular structure and properties of dendrimers which have found various application areas also in textile due to their special structures is given.

Keywords : *Dendrimer, Polymer, Textile.*

1. GİRİŞ

Yakın geçmişte yüksek derecede dallanmış makromoleküllerin özelliklerinin, nadiren kısa ya da uzun dallar içerebilen lineer polimerlerinkinden çok farklı olduğu bulunmuş (Klajnert ve Bryszewska, 2001) ve bunlar eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yirmi yılda çok fazla ilgi görmüşlerdir (Gao ve Yan, 2004).

Düzenli olarak dallanmış insan yapımı moleküllerin yeni bir sınıfı dendrimerlerdir (Dastjerdi ve Montazer, 2010). Bunlar yeni gelişen nanoteknolojide çok önemli rol oynamaktadır. Dendrimerlerin ağaca benzer yapıları ve yüzey fonksiyonellikleri, bunların nano ölçeklerde çok kullanışlı yapı elemanları ve taşıyıcı moleküller olmalarını sağlamaktadır (Sarkar v.d., 2005).

Dendritik mimari aslında, evrensel biyolojik sistemlerin birçoğunda gözlemlenen yaygın topolojilerden biridir. Bu modeller neredeyse tüm boyutsal uzunluk ölçülerinde bulunabilmektedir. Bunlardan metre ile ölçülebilenler ağaçların dalları ve kökleri, milimetre ve santimetre ile ölçülenler insan anatomisinde bulunan ciğer, böbrek gibi yapılar, nanometre ile ölçülenler ise beyinde bulunan nöronlardır. Bütün boyutsal uzunluk ölçülerindeki bu büyük benzerliğin nedenleri tamamen açık değildir. Fakat bu yapıların optimum enerji açığa çıkarmak ve dağıtmak üzere maksimum ara yüzey oluşturmak için zaman içinde evrimleştiği tahmin edilmektedir (Esfand ve Tomalia, 2001). Dallanmış makromoleküller ya da dendrimerler hem yenilikçi kimya hem de yenilikçi uygulamalar bağlamında zengin bir araştırma kaynağı sunmaktadır (Rosace v.d., 2007).

* Yazışılan yazar/Corresponding author. E-posta adresi/E-mail address : ratav@nku.edu.tr (R. Atav)

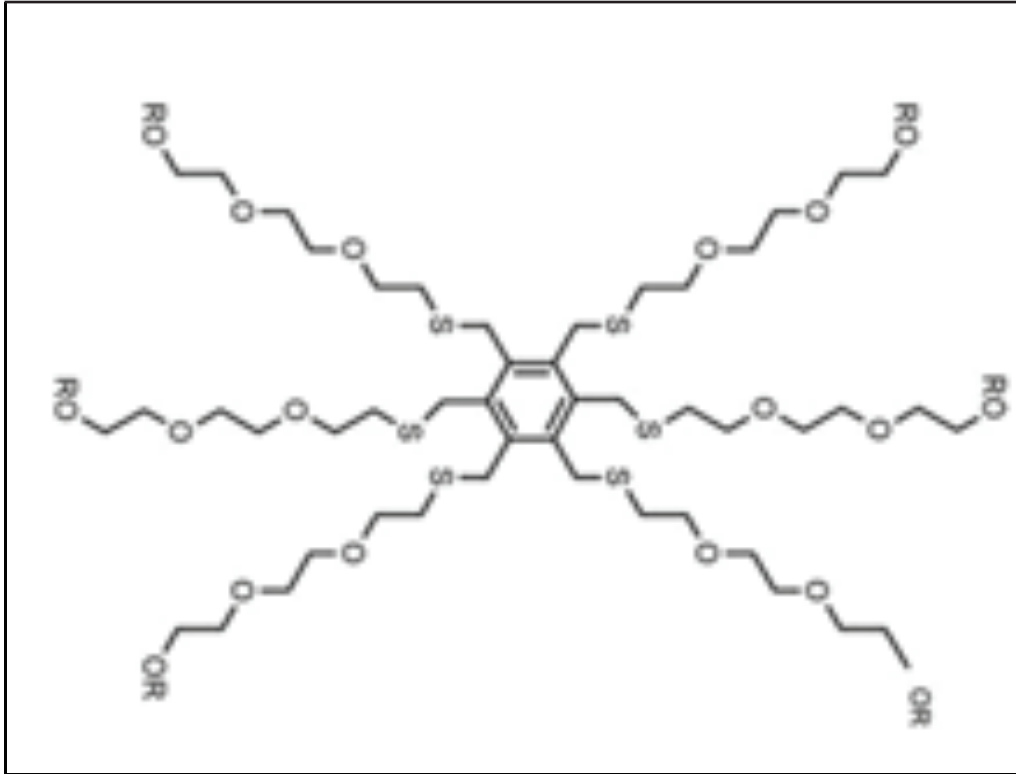
Dendrimerler için daha yeni sayılabilecek uygulama alanlarından birisi de tekstil terbiyesi işlemleridir. Bundan önceki çalışmada ağırlıklı olarak dendrimerlerin üretim yöntemleri ve tekstil terbiyesinde kullanım alanları hakkında bilgi verilmişti (Atav ve Yavaş, 2010). Bu makalede ise dendrimerlerin tarihçesi, sınıflandırılması, molekül yapısı ve özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.

2. DENDRİMERLERİM TARİHÇESİ

1974 yılında Vögtle ve arkadaşları çok kollu molekülleri, her ne kadar dallanmış yapıda olmasalar da, ahtapot moleküller (Şekil 1) olarak tanımlamışlardır. Aynı grup 1978 yılında sürekli dallanma sergileyen bileşiklerin ilk somut temsilcisi olarak sentetik "kademeli (cascade) molekül"lerden

bahsetmiştir. Başlangıçta aşılması gereken çeşitli engeller nedeniyle yüksek derecede dallanmış polimerlerin gelişmeleri yıllar boyu yavaş bir şekilde ilerlemiştir (Vögtle v.d., 2009).

Dendrimer terimi ilk defa 1985 yılında Tomalia tarafından önerilmiştir (Toit v.d., 2010). Aynı zamanda Newkome grubu da bağımsız olarak benzer yapıda makromoleküller sentezlemişlerdir (Newkome v.d., 1985). Onlar bu makromolekülleri latince kaynaklı "arbol" kelimesinden yola çıkarak yine ağaç anlamına gelen "aborols" olarak tanımlamıştır. Bunların yanında kademeli (cascade) moleküller kullanıldıysa da "dendrimer" terimi en çok yerleşmiş olanıdır (Klajnert and Bryszewska, 2001).



Şekil 1. Ahtapot molekül (Vögtle v.d., 2009).

İlk sentezlerinden sonra neredeyse 30 yıldır dendritik moleküller üzerine yapılan araştırmaların, sadece yayın formu değil (1998 itibariyle 10.000), bu alanda aktif olarak çalışan araştırmacı (8.000) ve dendritik bileşiklere ilişkin patent başvurusunda bulunan firma (150) sayısı da dikkate alındığında, katlanarak artan ve güncel araştırmalar olduğu aşikârdır (Vögtle v.d., 2009).

3. DENDRİTİK MOLEKÜLLERİN SINIFLANDIRILMASI

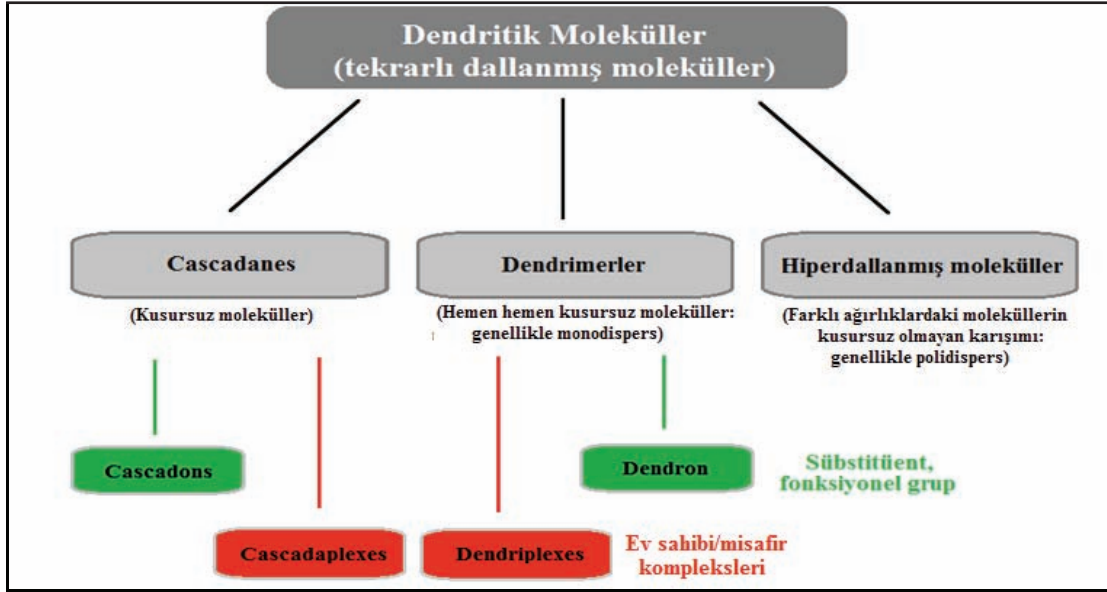
İlk tam anlamıyla dendritik olarak dallanmış moleküllere kademeli (cascade) moleküller denilmiştir (Şekil 2). Dendritik moleküller tekrarlı olarak dallanmış yapılardır. Bu genel terim çeşitli dendrimerleri kapsamaktadır. Dendrimerler genellikle "neredeyse mükemmel" yapılar göstermekte ve monodispers bileşiklerin karakteristik özelliklerini sergilemektedir.

"Cascadane" moleküller yalnızca aynı türde ve aynı molekül ağırlığına sahip moleküllerin hatasız ve düzgün bir şekilde dallanması ile meydana gelmektedir.

Bunun aksine sentez yöntemleri nedeni ile mükemmel yapıya sahip olmayan hiperdallanmış bileşikler, farklı ağırlıklarda moleküller içerdiklerinden polidispers özellikler sergilemektedir.

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

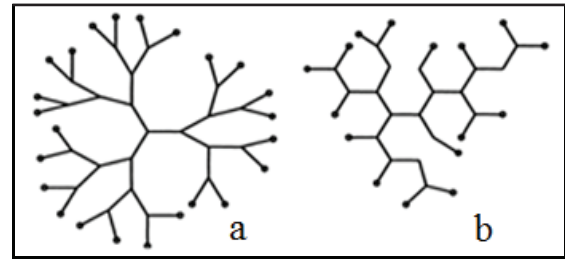
Eğer "cascadane" moleküller ev sahibi/misafir kompleksleri oluşturuyor ise bunlar "cascadaplex"; bunlara benzer dendrimer bazlı komplekslere de "dendriplex" denilmektedir (Vögtle v.d., 2009).



Şekil 2. Dendritik moleküllerin sınıflandırılması (Vögtle v.d., 2009).

4. DENDRİMERLERİN YAPISI

Doğal ve sentetik birçok makromolekül basit lineer bir yapıya sahiptir. Bunlar, tekrarlayan monomer yapıtaşlarının kovalent bağlar ile bağlanması ile meydana gelen, her iki başında uç gruplar bulunan zincirlerden oluşmaktadır. Bu iki uç grup, lineer moleküllerden meydana gelen polimer materyalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde çok etkili olmaktadır. Son 20 yıldır polimer kimyası tarafından çok sayıda lineer olmayan yapılar ortaya çıkartılmış ve polimer sentezi sırasında çok sayıda yan dalların eklenmesi, çok sayıda uç gruplara sahip makromoleküllerin eldesine yol açmıştır. Çok dallı polimerlerin iki tipi olan düzgün yapıda dallanmış dendrimerler ile dallanmanın rastgele olduğu "hiperdallanmış (hyperbranched) polimerler" Şekil 3'de görülmektedir (Froehling, 2001).



Şekil 3. (a) Dendrimer ve (b) hiperdallanmış polimerlerin genel yapısı.

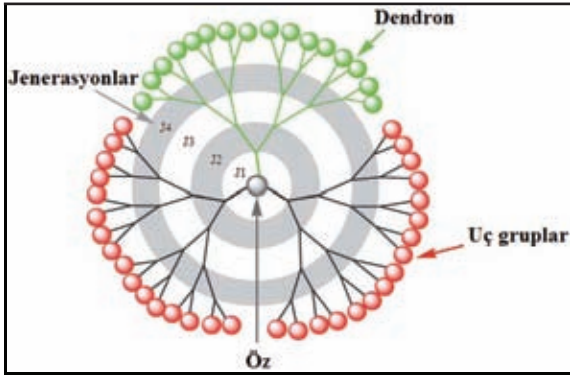
Dendrimerler kimyasal anlamda üç farklı bileşenin özel bir şekilde bir araya gelmesiyle oluşmaktadır:

1. Çok fonksiyonlu bir merkez (öz),
2. İç tabakalar,
3. Çok değerlikli bir yüzey.

Çok fonksiyonlu merkez molekül örneğinin amonyak ya da etilendiamin'den sentezlenebilmektedir (Toit v.d., 2010).

Birçok iç tabakaya sahip yapı taşları birbirini tekrar eden ve boşluklarının arasında çeşitli küçük misafir molekülleri kapsülleyebilecek esnek alanlar oluşturan ünitelerin (poliamidoamin "PAMAM", poliamino asitler, polifeniller, poliporfinler ve polieterler v.b.) birleşiminden oluşmaktadır (Toit v.d., 2010).

Merkez molekül 0. Jenerasyon (G_0) olarak adlandırılmakta ve bundan sonraki dallanmayı sağlayan her ardışık ünite bir sonraki jenerasyonu oluşturmaktadır. Şekil 4'de üç dendronlu 4. Jenerasyon bir dendrimerin şematik gösterimi verilmiştir (essortment.com, 2008).



Şekil 4. Üç dendronlu 4. jenerasyon bir dendrimerin şematik gösterimi (Vögtle v.d., 2009).

Merkez molekülden büyüyen zincirler giderek uzamakta ve dendrimerler küresel bir yapıya dönüşmektedir. Dendrimerler dış kenarlarından genişledikçe kapalı membran tipi yapılar oluşturacak şekilde sıkıca paketlenmiş hale gelmektedir (Şekil 5). Kritik dallanma noktasına ulaşıldıktan sonra boş alan yoksunluğundan dolayı dendrimerler daha fazla büyümemektedir. Buna "starburst effect" adı verilmektedir (Klajnert ve Bryszewska, 2001).

Reaktif uç gruplar dendritik büyümenin devamı ya da dendrimer bileşiminin reaktifliğinin modifikasyonu için kullanılabilir (Sarkar v.d., 2005). Dendrimer uç gruplarının sayısındaki artış geometrik dizi şeklindedir (Toit v.d., 2010).

$$Z = n_c \cdot n_m^G \quad (1)$$

Z: uç grup sayısı,

n_c : merkez molekülün bağ sayısı,

n_m : dallanmayı sağlayan bağ sayısı,

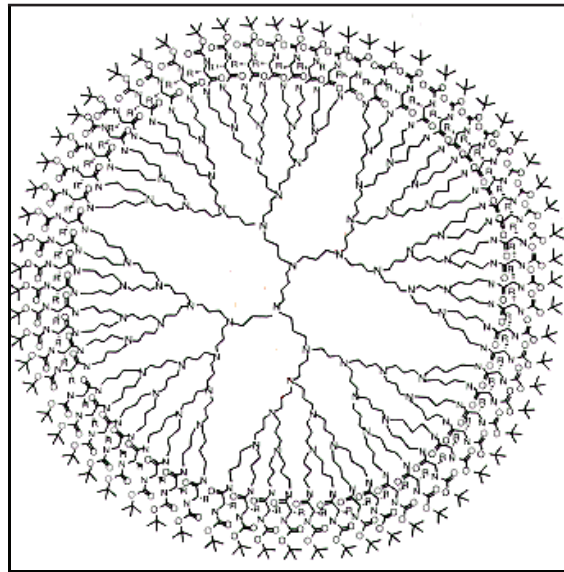
G: jenerasyon sayısı.

Çok fonksiyonlu uç gruplar dış çevre ile ilişki kurmayı sağlayacak çok sayıda fonksiyonellik

barındırmaktadır. Böylece merkez molekülü, tekrarlayan üniteleri, tabakaların sayısını ve yüzey tabakasının bileşimini değiştirerek, önceden belirlenen üç boyutlu yapı ve önceden tahmin edilebilen fizikokimyasal özellikleri, dolayısıyla makroskopik özellikleri sağlayacak basit bir polimerik dendrimer sentezlemek mümkündür (Toit v.d., 2010).

5. DENDRİMERLERİN ÖZELLİKLERİ

Özel yapıları nedeniyle dendrimerlerin ve hiperdallanmış (hyperbranched) polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri lineer polimerlerden biraz farklıdır (Froehling, 2001). Bu farklı özellikler,



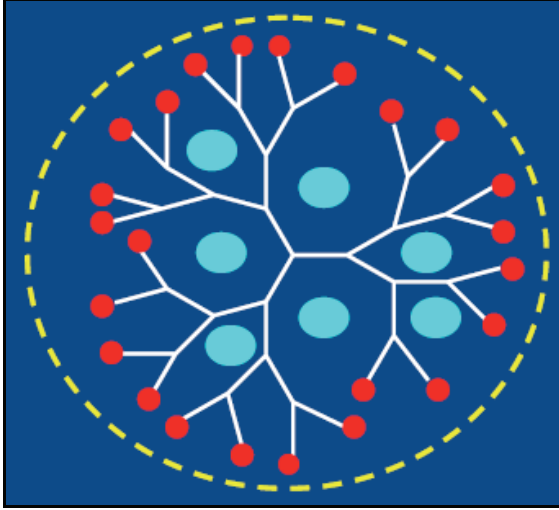
Şekil 5. Sıkıca paketlenmiş yapıya sahip dendrimerler (Klajnert ve Bryszewska, 2001).

bu tip moleküllere gösterilen ilginin nedenini açıklamaktadır. Bu özellikleri anlayabilmek için çok farklı teorik modeller ve simülasyonlar kullanılmaktadır (Rodriguez v.d., 2007). Dendrimerlerin karakteristik özellikleri; yoğun form, genellikle reaktif özellikteki çok sayıda uç gruplar ve dalların arasında misafir moleküllerini kapsülleyebilme yeteneği şeklinde sıralanabilir (Froehling, 2001). Dendrimerler her molekülün dışında bulunan çok sayıda uç grupları nedeniyle yüksek kimyasal reaktivite göstermektedir (Sarkar v.d., 2005).

Dendrimerlerin agregasyon, reaktiflik, stabilite ve çözünürlük gibi pek çok fiziksel ve kimyasal özellikleri uç grupların yapısına bağlıdır. Bu nedenle, uç gruplarını kimyasal modifikasyona uğratarak dendrimerlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür (Froehling, 2001).

5. 1. Kapsülleme Yeteneği

Dendrimerlerin içyapısı, her çeşit fonksiyonelliği transfer etmeye uygun kılacak molekülleri veya nanopartikülleri taşımak için kullanılabilir (Reinhoudt, 2007). Çözgenler ve aynı zamanda daha büyük moleküller dendrimerlerin dalları arasında kapsüllenebilir (Şekil 6). Ev sahibi-misafir ilişkisinde iyonik etkileşim, Van der Waals çekim kuvvetleri ve hidrojen köprüleri etkili olabilmektedir (Froehling, 2001).



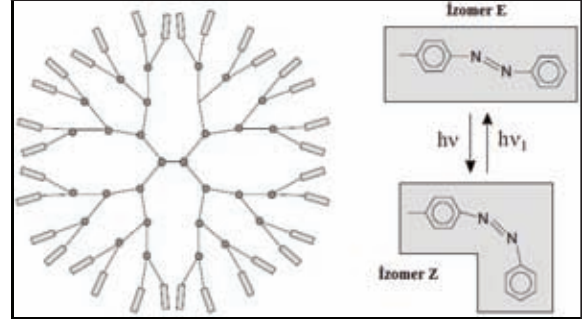
Şekil 6. Dendrimerlerin ve hiperdallanmış polimerlerin misafir molekülleri kapsülleme mekanizması (dsm.com, 2010).

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

Daha sonra uçtaki aminleri bir amino asit olan (L-fenilalanin) ile reaksiyona sokarak yüzeyde bir kabuk oluşturmuşlar ve misafir molekülleri sabit bir şekilde hapsedmişlerdir. Dış tabaka hidrolize uğratıldığında misafir molekülleri serbest bırakılmaktadır (Klajnert ve Bryszewska, 2001).

Archut ve arkadaşlarının dendrimer kutularının fotokimyasal olarak açılabilirdiği bir yöntem geliştirmişlerdir. Dördüncü jenerasyonda ve 32 uç gruba sahip polipropilenimin dendrimeri azobenzen grupları ile sonlandırılmıştır (Şekil 7). Azobenzen grupları tamamen tersinir fotoizomerizasyon reaksiyonuna girebilmektedir. E izomeri 313 nm ışık ile Z formuna dönüşmekte ve 254 nm ışık ya da ısı etkisiyle tekrar E formuna dönüşebilmektedir. Dendritik yüzeylerin fotokimyasal modifikasyonları kapsüllemeye ya

da kapsüllenen maddenin salınmasına olanak sağlamaktadır. Arcut ve ark. deneyimleri sonucu Z formuna sahip 4. jenerasyon bir dendrimerin E formuna göre daha iyi ev sahipliği yaptıklarını göstermişlerdir (Klajnert ve Bryszewska, 2001).



Şekil 7. Azobenzen grupları ile sonlanmış dendrimer (Klajnert ve Bryszewska, 2001).

5. 2. Çözünürlük

Dendrimerlerin çokfazlı zincir sonlarının bulunması yüksek çözünürlük, karışabilirlik ve yüksek reaktiviteye neden olmaktadır. Dendrimerlerin çözünürlükleri yüzey gruplarının doğasından etkilenmektedir. Hidrofobik uç gruplara sahip dendrimerler apolar solventlerde çözünebilirken hidrofilik gruplar ile sonlanmış dendrimerler polar solventlerde çözünebilir. Tetrahidrofuran (THF) ile yapılan çözünürlük testinde, dendritik poliesterin çözünürlüğü, benzer lineer poliesterin çözünürlüğünden önemli ölçüde yüksek çıkmıştır. Bu belirlenen farklılık kimyasal reaktivitede de gözlemlenmiştir (Klajnert ve Bryszewska, 2001). Bunun yanında dendrimerlerin hidrofobik içyapısı hem hidrofob moleküllerin kapsülmesini kolaylaştırmakta hem de bunların çözünürlüklerini arttırmaktadır (Neerman, 2007).

5. 3. Molekül Ağırlığı

Dendrimerler, lineer polimerlerden farklı olarak, monodispers makromoleküllerdir. Lineer polimerlerin oluşumu ile sonuçlanan klasik polimerizasyon prosesi rastgele meydana gelmekte ve çeşitli boyutlarda moleküller ortaya çıkmaktadır. Buna karşın, dendrimerlerin boyutları ve molekül ağırlıkları, sentezleri sırasında kontrol edilebilmektedir. Birinci ve ikinci jenerasyonlar düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklerin bölgesine girerken, beşinci ve daha sonraki jenerasyonlara sahip olanlar yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere dâhildir. Dendrimerlerin molekül ağırlıkları (M) matematiksel olarak tahmin edilebilmektedir (Klajnert ve Bryszewska, 2001):

$$M = M_c + n_c \left[M_m \cdot \left(\frac{n_m^G - 1}{n_m - 1} \right) + M_l \cdot n_m^G \right] \quad (2)$$

M_c : Merkez molekülün molekül ağırlığı,
 M_m : Dallanmayı sağlayan monomerin,
molekül ağırlığı,
 M_t : Uç grupların molekül ağırlığı,
 n_c : Merkez molekülün bağ sayısı,
 n_m : Dallanmayı sağlayan bağ sayısı,
G : Jenerasyon sayısı.

5. 4. Viskozite

Lineer zincirler çözeltilerde esnek bukleler halinde bulunurken, dendrimerler bunun tersine top şeklinde sıkıca paketlenmiş yapı oluşturmaktadır. Bu durumun onların reolojik özellikleri üzerinde büyük etkileri vardır. Dendrimer çözeltilerinin lineer polimer çözeltilerine göre çok düşük viskoziteleri vardır (Klajnert ve Bryszewska, 2001). Dendrimer moleküllerinin instrinsik viskozitelerinin düşük ve molekül ağırlıklarına çok az bağımlı olduğu belirtilmektedir (Pavlov v.d., 2002). Viskozite, deneysel açıdan basit olması ve molekül büyüklüğüyle doğrudan ilişkisi nedeniyle, genellikle geleneksel polimerlerin standart karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. Dendrimerlerde ise viskozitenin molekül ağırlığına ya da jenerasyon sayısına bağlı olarak değişimi bir maksimum nokta göstermektedir (Rodriguez v.d., 2007). Bu maksimum nokta üçüncü ve yedinci jenerasyonlar arasında olmakta ve kesin nokta dendrimerin yapısına ve solventin kalitesine bağlıdır (Freire v.d., 2005). Lineer polimerlerde

ise instrinsik viskozite, molekül ağırlıkları arttıkça sürekli artmaya devam etmektedir (Klajnert ve Bryszewska, 2001).

5. 5. Biyolojik Özellikler

Biyomedikal uygulamalarda kullanılmalarına karşı artan ilgi nedeniyle dendrimerlerin biyolojik özellikleri çok önemlidir. Katyonik dendrimerler (amin uç gruplu PAMAM ve düşük pH değerlerinde katyonik grup oluşturan polipropilen imin dendrimerleri v.b.) genellikle hemolitik ve sitotoksiktir. Bunların toksisiteleri jenerasyonlarına bağlıdır ve artan uç grup sayısı ile birlikte artmaktadır. Karboksilat uç gruplu anyonik dendrimerler ise geniş bir konsantrasyon aralığında sitotoksik değildirler (Klajnert ve Bryszewska, 2001).

6. SONUÇ

Polimer teknolojisindeki gelişmelerin bir ürünü olarak ortaya çıkmış olan dendrimerler, sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle kendilerine çok çeşitli uygulama alanı bulmuşlardır. Dendrimerler için yeni uygulama alanlarından birisi de tekstildir. Şu an için tekstilde su, yağ ve kir iticilik ile sınırlı olan kullanımlarının gelecekte başta liflerin boyanabilirliğinin/basılabilirliğinin geliştirilmesi ve kumaşlara çeşitli fonksiyonelliklerin kazandırılması olmak üzere çok daha fazla genişleyeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Atav, R. ve Yavaş, A. 2010. "Dendrimers and Their Applications in Textile Finishing", 6. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, Çeşme, İzmir.
- Dastjerdi, R. ve Montazer, M. 2010. "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 79, 5–18.
- Esfand, R. ve Tomalia, D.A. 2001. "Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers: from biomimicry to drug delivery and biomedical applications", DDT. 6 (8), 427-436.
- Freire, J.J., Rodríguez, E. ve Rubio, A.M. 2005. "Monte Carlo calculations for the intrinsic viscosity of several dendrimer molecules", The Journal Of Chemical Physics. 123, (154901)1-14.
- Froehling, P.E. 2001. "Dendrimers and dyes", Dyes and Pigments. 48 (3), 187-195.
- Gao, C. ve Yan, D. 2004. "Hyperbranched polymers: from synthesis to applications", Progress in Polymer Science. (29), 183–275.
- Klajnert, B., Bryszewska, M. 2001. "Dendrimers: properties and applications", ActaBiochimica Polonica. 48 (1), 199–208.
- Neerman, M.F. 2007. "The efficiency of a PAMAM dendrimer toward the encapsulation of the antileukemic drug 6-mercaptopurine", Anti-Cancer Drugs. 18 (7), 839-842.
- Newkome, G.R., Yao Z.Q., Baker, G.R. ve Gupta, V.K. 1985. "Micelles .1. Cascade molecules - A new approach to micelles - A[27] - Arborol", Journal Of Organic Chemistry. 50 (11), 2003-2004.
- Pavlov, G.M., Korneeva, E.V. ve Meijer, E.W. 2002. "Molecular characteristics of poly (propylene imine) dendrimers as studied with translational diffusion and viscometry", Colloid Polymer Science. (280), 416–423.
- Reinhoudt, D.N. 2007. "Dendrimers as building blocks for nanofabrication", Second International Symposium on "Trends in Nanoscience", Irsee.
- Rodriguez, E., Freire, J.J., Echenique, G.R., Hernandez, C.J.G. ve Torre, J.G. 2007. "Improved simulation method

for the calculation of the intrinsic viscosity of some dendrimer molecules", *Polymer*. (48), 1155-1163.

Rosace, G., Sancaktaroğlu, E. ve Massafra, M.R. 2007. "Dendrimer finishing effect measurement on textile surfaces", *Workshop Nanometrology 2007*, National Institute of Metrological Research (INRIM), Torino, Italy.

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

Toit, L.C.D., Pillay, V. ve Choonara, Y.E. 2010. "Nanomicrobicides: Challenges in drug delivery, patient ethics

and intellectual property in the war against HIV/AIDS", *Advanced Drug Delivery Reviews*. (62), 532-546.

Vögtle, F., Richardt, G. ve Werner, N. 2009. "Dendrimer Chemistry", Strauss GmbH, Mörlenbach, ISBN 978-3-527-32066-0.

www.dsm.com/search/public/result.do?strongendorsement=true&branding=home&locale=en_US&entitlement=10&querytext=dendrimer/2010.

http://www.essortment.com/all/whatisdendrimers_rsnz.htm.