



**İNORGANİK-ORGANİK ÇAPRAZ BAĞLI BAZI
TETRAMERİK FOSFAZEN POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Ebru ALTUN

Eskişehir, 2020

**İNORGANİK-ORGANİK ÇAPRAZ BAĞLI BAZI TETRAMERİK FOSFAZEN
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Ebru ALTUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yasemin SÜZEN DEMİRCİOĞLU

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak, 2020

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ebru ALTUN' nun “**İnorganik-Organik Çapraz Bağlı Bazı Tetramerik Fosfazen Polimerlerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması**” başlıklı tezi 16/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr.Yasemin SÜZEN DEMİRCİOĞLU	
Üye :	Doç. Dr.Emel ERMİŞ	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Murat Sami BERKMAN	

Prof. Dr. Murat Tanışlı

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

İNORGANİK-ORGANİK ÇAPRAZ BAĞLI BAZI TETRAMERİK FOSFAZEN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

Ebru ALTUN

Kimya Anabilim Dalı

Anorganik Kimya Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak, 2020

Danışman: Doç. Dr. Yasemin SÜZEN DEMİRCİOĞLU

Fosfazenler; yapısal özellikleri ve farklı kullanım alanlarının bulunması sebebi ile anorganik kimyada geniş kapsamda araştırma olanaklarına sahiptir. Bu nedenle anorganik kimyada hızlı bir şekilde gelişme gösteren bir konudur. Ağ yapılı polifosfazenler, fazla oranda çapraz bağ içeren siklomatriks tip polifosfazen bileşikleridir. Halkalı fosfazenlerden oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) birçok fosfazen bileşiğinin ana maddesi olarak kullanılması sebebi ile önemi oldukça büyüktür. Bu çalışmada çapraz bağlayıcı olarak halkalı fosfazen bileşiği, oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer), ile oktapamin, 4,7-dihidroksi izoflavon (4,7-DHF), kersetin ve izoprenalin monomerleri kullanılarak sekiz çeşit mol oranlarının reaksiyonundan farklı tiplerde siklomatriks polifosfazen nano/mikroküreler sentezlenmiştir. Sentezlenen siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin karakterizasyonları SEM, FT-IR, ³¹P-NMR ve XRD teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Fosfazen, Tetramer, Siklomatriks polifosfazen, Nano/Mikro küreler, Karakterizasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME INORGANIC-ORGANIC CYCLOMATRIX TYPE TETRAMERIC PHOSPHAZENE POLYMERS

Ebru ALTUN

Department of Chemistry

Programme in Inorganic Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January, 2020

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemin SÜZEN DEMİRCİOĞLU

Phosphazenes, due to their structural properties and different usage areas, have wide range of research possibilities in inorganic chemistry. Therefore, it is a rapidly developing subject in inorganic chemistry. The reticulated polyphosphazenes are cyclomatrix type polyphosphazene compounds that contain excess crosslinking. One of the cyclophosphazenes, octachlorocyclotetraphosphazene (tetramer) is of great importance as it is used as the main component of many phosphazene compounds. In this study, cyclomatrix type polyphosphazenes were synthesized in different types from the reaction of eight kinds of molar ratios using octopamine, 4,7-dihydroxy isoflavone (4,7-DHF), quercetin and isoprenaline monomers with cyclic linker phosphazene compound octachlorocyclotetraphosphaphene (tetramer). The characterizations of the synthesized cyclomatrix polyphosphazene nano/microspheres were performed using SEM, FT-IR, ^{31}P -NMR and XRD techniques.

Keywords: Phosphazene, Tetramer, Cyclomatrix polyphosphazene, Nano/microspheres, Characterization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca her zaman ilgi ve desteği ile yanımda olan, çalışmalarımda karışıklık fikir alışverişi içinde olduğum ve aynı zamanda bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yasemin SÜZEN DEMİRCİOĞLU' na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezim boyunca çalışmalarım için Fen Fakültesi ve Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanlığı ve Fen Fakültesi Dekanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansımın başlangıcından sonuna kadar maddi ve manevi hertürlü desteklerini benden hiç esirgemeyen ve her zaman her koşulda yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu güzel ve zorlu sürecimde bana her daim varlığını hissettiren ve yalnız bırakmayan sevgili Mustafa ÇELİK'e çok teşekkür ederim.

Ebru ALTUN
OCAK, 2020

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Ebru ALTUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Fosfazen Tanımı	3
2.2. Fosfazenlerin Tarihi	4
2.3. Fosfazenlerin Sınıflandırılması.....	5
2.3.1. Düz zincirli fosfazenler	5
2.3.2. Halkalı fosfazenler	5
2.3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (trimer) yapısı.....	6
2.3.2.2. Oktaklorosiklotetrafosfazatrien'in (tetramer) yapısı.....	7
2.3.3. Polimerik fosfazenler	7
2.3.3.1. Siklomatriks fosfazenler.....	8
2.3.3.2. Halkalı fosfazenlerin fiziksel özellikleri.....	9
2.4. Fosfazenlerin Adlandırılması.....	9
2.5. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları.....	12
2.5.1. Düz zincirli fosfazenler.....	12
2.5.2. Halkalı fosfazenler.....	12
2.6. Fosfazenlerin Sentezi.....	15
2.6.1. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.....	15
2.6.2. Halkalı fosfazenlerin sentezi.....	17

2.6.3. Polifosfazenlerin sentezi.....	19
2.7. Siklomatriks Polifosfazen Nano/Mikroküreler	22
2.8. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	25
2.8.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları.....	25
2.8.2. Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları.....	28
2.8.3. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları.....	28
2.8.4. Fosfazenlerin alkoliz reaksiyonları.....	29
2.8.5. Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonları.....	31
2.9. Fosfazenlerin Uygulama Alanları.....	32
2.9.1. Gaz sensör.....	32
2.9.2. Sıvı kristal.....	32
2.9.3. Katalizör destek.....	33
2.9.4. Termal dayanıklılık ve floresans özellik	33
2.9.5. Tıbbi uygulama alanları.....	33
2.9.6. Yüksek sıcaklıkta uygulama alanları.....	34
2.10. Fosfazen Yapılarının Spektroskopik Özellikleri.....	35
2.10.1. İnfrared (IR) spektroskopisi.....	35
2.10.2. Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi.....	35
2.10.2.1. ³¹ P-NMR spektroskopisi.....	35
2.10.3. X-ışını kırınımı spektroskopisi.....	37
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. Materyal.....	38
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	38
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	38
3.1.3. Kullanılan çapraz bağlayıcı tetramer (N ₄ P ₄ Cl ₈).....	39
3.1.4. Kullanılan monomerler.....	40
3.1.5. Uygulanan genel yöntemler.....	42
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	43
4.1. Yöntem.....	43
4.1.2. Nano/mikrokürelerin sentezi.....	44
4.1.2.1. Oktapamin nano/mikrokürelerinin sentezi.....	44
4.1.2.2. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerinin sentezi.....	48

4.1.2.3. Kersetin nano/mikrokürelerinin sentezi.....	52
4.1.2.4. İzoprenalin nano/mikrokürelerinin sentezi.....	55
5. ARAŞTIRMA, BULGULAR VE KARAKTERİZASYON.....	58
5.1. Nano/Mikrokürelerin Karakterizasyonu.....	58
5.1.1. Oktapamin nano/mikrokürelerin karakterizasyonu.....	58
5.1.2. 4.7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin karakterizasyonu.....	67
5.1.3. Kersetin nano/mikrokürelerin karakterizasyonu.....	79
5.1.4. İzoprenalin nano/mikrokürelerin karakterizasyonu.....	86
6. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	98
6.1. Sonuç ve Tartışma.....	98
6.2. Öneriler.....	103
KAYNAKÇA.....	104
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması	10
Çizelge 2.2. Bazı fosfazen bileşiklerinin karakteristik P=N gerilme titreşimleri (cm^{-1}).....	35
Çizelge 2.3. Bazı fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri.....	36
Çizelge 2.4. Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını değerleri.....	37
Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri.....	38
Çizelge 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri.....	39
Çizelge 3.3. Çapraz Bağlayıcı Tetramer'in Özellikleri.....	40
Çizelge 3.4. Kullanılan monomerlerin yapısı.....	41
Çizelge 4.1. Oktapamin nano/mikroküre sentezi için dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	45
Çizelge 4.2. Oktapamin nano/mikroküre sentezi için farklı dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	45
Çizelge 4.3. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikroküre sentezi için dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	49
Çizelge 4.4. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikroküre sentezi için farklı dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	49
Çizelge 4.5. Kersetin nano/mikroküre sentezi için mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	52
Çizelge 4.6. Kersetin nano/mikroküre sentezi için farklı mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	53
Çizelge 4.7. İzoprenalin nano/mikroküre sentezi için mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	55
Çizelge 4.8. İzoprenalin nano/mikroküre sentezi için farklı mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları.....	56
Çizelge 6.1. Oktapamin nano/mikroküre, oktapamin ve tetramere ait titreşim frekansları.....	100
Çizelge 6.2. 4,7-DHF mikroküre, 4,7-DHF ve tetramere ait titreşim frekansları.....	100

Çizelge 6.3. Kersetin nano/mikroküre, kersetin ve tetramere ait titreşim frekansları.....	101
Çizelge 6.4. İzoprenalin nano/mikroküre, izoprenalin ve tetramere ait titreşim frekansları.....	102



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Çeşitli fosfazen bileşikleri	3
Şekil 2.2. Halkalı fosfazenlerin sentezi.....	4
Şekil 2.3. Fosfazenlerin sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.4. Permetil halkası yapısı.....	6
Şekil 2.5. Trimerin yapısı.....	6
Şekil 2.6. Tetramerin yapısı.....	7
Şekil 2.7. Siklomatriks tip polifosfazenlerin genel ağ yapısı.....	8
Şekil 2.8. Örnek; Siklomatriks polifosfazenlerin sentezi.....	8
Şekil 2.9. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi.....	10
Şekil 2.10. Fosforun d ve azotun p orbitallerinin örtüşmesi.....	12
Şekil 2.11. Doğrusal fosfazenlerin rezonans yapıları.....	12
Şekil 2.12. Trimerin rezonans formülü.....	13
Şekil 2.13. Tetramerin konformasyonları.....	14
Şekil 2.14. Trimer ve Tetramer halkasındaki dx-px örtüşmesi.....	15
Şekil 2.15. Düz zincirli fosfazenlerin çeşitli sentez yöntemleri.....	16
Şekil 2.16. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.....	16
Şekil 2.17. Halkalı fosfazenden düz zincirli fosfazen eldesi.....	17
Şekil 2.18. Siklofosfazenlerin (trimer ve tetramer) reaksiyon mekanizması.....	18
Şekil 2.19. Trimerin polimerleşme reaksiyonu.....	19
Şekil 2.20. Bazı düz zincirli polifosfazenler.....	20
Şekil 2.21. $Cl_3PNSiMe_3$ bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi.....	20
Şekil 2.22. ADMED yöntemi ile sentezlenen polifosfazen.....	21
Şekil 2.23. Heck coupling yöntemi ile siklolineer polimerin sentezi.....	21
Şekil 2.24. Siklomatriks polifosfazen bileşiği sentezi.....	22

Şekil 2.25. Siklomatriks polifosfazen nanotüp oluşumu.....	23
Şekil 2.26. Siklomatriks fosfazenlerin genel ağ gösterimi.....	23
Şekil 2.27. Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin oluşum mekanizması.....	24
Şekil 2.28. Trimer ile aminlerin SN_1 reaksiyon mekanizması.....	26
Şekil 2.29. Trimer ile aminlerin SN_2 reaksiyon mekanizması.....	26
Şekil 2.30. Reaksiyonun (<i>spiro</i> veya <i>ansa</i>) tercih ürünü.....	27
Şekil 2.31. Trimerin Friedel-Crafts Reaksiyonu.....	28
Şekil 2.32. Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması.....	29
Şekil 2.33. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı.....	29
Şekil 2.34. Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlar ile reaksiyonları.....	30
Şekil 2.35. Grignard bileşikleri ile Trimer, $N_3P_3Cl_6$ 'nın reaksiyonları.....	31
Şekil 2.36. Grignard bileşikleri ile Tetramer, $N_4P_4Cl_8$ 'in reaksiyon ürünler.....	31
Şekil 2.37. Tetramer bileşiğinde A_2B_2 ve $AA''BB''$ ^{31}P -NMR spektrumları.....	36
Şekil 4.1. Oktapamin nano/mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu.....	46
Şekil 4.2. Oktapamin nanokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu.....	46
Şekil 4.3. Oktapamin mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu.....	46
Şekil 4.4. Oktapamin mikrokürelerin (1:4) oranda reaksiyonu.....	47
Şekil 4.5. Oktapamin nanokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu.....	47
Şekil 4.6. Oktapamin mikrokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu.....	47
Şekil 4.7. Oktapamin mikrokürelerin (4:1) oranda reaksiyonu.....	48
Şekil 4.8. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu.....	49
Şekil 4.9. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu.....	50
Şekil 4.10. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu.....	50
Şekil 4.11. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:4) oranda reaksiyonu.....	50
Şekil 4.12. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu.....	51
Şekil 4.13. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu.....	51

Şekil 4.14. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (4:1) oranda reaksiyonu.....	51
Şekil 4.15. Kersetin mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu.....	53
Şekil 4.16. Kersetin mikrokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu.....	53
Şekil 4.17. Kersetin mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu.....	54
Şekil 4.18. Kersetin nanokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu.....	54
Şekil 4.19. Kersetin nanokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu.....	54
Şekil 4.20. İzoprenalin mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu.....	56
Şekil 4.21. İzoprenalin nano/mikrokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu.....	56
Şekil 4.22. İzoprenalin mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu.....	56
Şekil 4.23. İzoprenalin mikrokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu.....	57
Şekil 4.24. İzoprenalin mikrokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu.....	57
Şekil 5.1. (oktapamin:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.....	58
Şekil 5.2. (oktapamin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1.....	61
Şekil 5.3. Oktapamin-tetramer (1:1) nano/mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 5.4. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (1:1) nano/mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	63
Şekil 5.5. Oktapamin-tetramer (1:2) nanokürelerinin FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 5.6. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (1:2) nanokürelerinin FT-IR spektrumları.....	65
Şekil 5.7. Oktapamin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 5.8. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	66
Şekil 5.9. Oktapamin-tetramer (2:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 5.10. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (2:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumları.....	67
Şekil 5.11. (4,7-DHF:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.....	68
Şekil 5.12. (4,7-DHF:tetramer) b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1.....	70

Şekil 5.13. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil 5.14. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	72
Şekil 5.15. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:2) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	73
Şekil 5.16. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:2) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	73
Şekil 5.17. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 5.18. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	74
Şekil 5.19. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:4) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	75
Şekil 5.20. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:4) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	75
Şekil 5.21. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 5.22. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	76
Şekil 5.23. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (3:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 5.24. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (3:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	77
Şekil 5.25. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (4:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	78
Şekil 5.26. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (4:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	78
Şekil 5.27. (kersetin:tetramer) a) 1:1, c) 1:3.....	79
Şekil 5.28. (kersetin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1.....	80
Şekil 5.29. Kersetin-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 5.30. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	82

Şekil 5.31. Kersetin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 5.32. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	83
Şekil 5.33. Kersetin-tetramer (2:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 5.34. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (2:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 5.35. Kersetin-tetramer (3:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 5.36. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (3:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumları.....	85
Şekil 5.37. (izoprenalin:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3.....	86
Şekil 5.38. (izoprenalin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1.....	88
Şekil 5.39. İzoprenalin-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 5.40. Tetramer, İzoprenalin ve İzoprenalin-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	90
Şekil 5.41. İzoprenalin-tetramer (1:2) nano/mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	90
Şekil 5.42. Tetramer, İzoprenalin ve İzoprenalin-tetramer (1:2) nano/mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	91
Şekil 5.43. İzoprenalin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 5.44. Tetramer, İzoprenalin ve İzoprenalin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları.....	92
Şekil 5.45. İzoprenalin-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 5.46. Tetramer, İzoprenalin ve İzoprenalin-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumlar.....	93
Şekil 5.47. Oktapamin nano/mikrokürelerin XRD spektrumu.....	94
Şekil 5.48. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin XRD spektrumu.....	95
Şekil 5.49. Kersetin mikrokürelerin XRD spektrumu.....	95
Şekil 5.50. Oktapamin nano/mikrokürelerin ³¹ P-NMR spektrumu.....	96
Şekil 5.51. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin ³¹ P-NMR spektrumu.....	96
Şekil 5.52. Kersetin mikrokürelerin ³¹ P-NMR spektrumu.....	97

Şekil 6.1. a) Oktapamin, b) 4,7-DHF, c) Kersetin ve d) İzoprenalin kürelerin SEM görüntüleri.....	98
Şekil 6.2. Tetramer'in ^{31}P -NMR spektrumu.....	102



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	: Asetonitril
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Trimer	: Hekzaklorosiklotrifosfazen
Tetramer	: Oktaklorosiklotetrafosfazen
TEA	: Trietilamin
XRD	: X-Işını Kırınımı
4,7-DHF	: 4,7-Dihidroksi izoflavon
mL	: Mililitre
M	: Molar
mmol	: Milimol
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre

1. GİRİŞ

Fosfazenler, yapılarında $-P=N-$ birimlerini yineleyen küçük molekül kütleli oligomerlerden yüksek molekül kütleli polimerlere kadar çok fazla bileşigi oluşturan düz zincirli ve halkalı bileşiklerdir. En bilinen halkalı fosfazenlerin önemli üyeleri heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir. Halkalı fosfazenlerin beş, altı, yedi ve daha çok sayıda $-P=N$ birimlerini bulunduran bileşikler de bilinmektedir [1].

Fosfazen, fosfor pentaklorür ve amonyağın reaksiyonundan ilk defa 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından elde edilmiştir. En basit formülü $NPCl_2$ olarak 1850 yılında verilen bileşiğin halkalı ($N_3P_3Cl_6$) yapısı, 19. yüzyılın sonlarında ilk defa H. N. Stokes tarafından verilmesi ile yapının aydınlatılması bilimdeki yerini “Fosfazen Kimyası” olarak almıştır [2].

Siklotrifosfazenler $(N=PR_2)_3$ kimyasal ve fiziksel özellikleri fosfor atomları üzerindeki dallanmış R gruplarının seçimi ile ayrıcalıklı olabilirliğinden, inorganik halka sistemlerinin önde gelen bir grubudur. Genel olarak alkoksit, ariloksit ya da aminlerin yan grup olarak N_3P_3 veya yüksek polimerler üzerinde nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarıyla sentezlenirler [3-6]. Siklofosfazenlere ilginin bir başka nedeni ise siklo ve polifosfazenler arasındaki ilişki yakındır bundan dolayı da siklofosfazenlerden polimerik analoglarına dönüşümünün mümkün olmasındandır [7].

Ana dizi azot ve fosfor atomlarından meydana gelen polifosfazenler yan gruplarının, kolay sentez yöntemleri kullanılarak yaygın bir kitleye ulaşip çeşitlenmesiyle; ısı kararlılık, reaktif kimyasallara ve çözücülere karşı dayanıklılık gibi özellikler elde edebilmektedir. Bu sebep ile polifosfazenler çeşitli kullanım alanları için polimer kimyasında ayrıcalıklı bir konumdadırlar [8, 9].

Polifosfazen sentezi üzerindeki çalışmalar ayrıntılı olarak son senelerde kullanım alanına uygun bir şekilde yoğunlaşmıştır. Tıpta, yanmayı geciktiren veya önleyen malzeme yapımında ve mikrolitografi gibi yaygın kullanım alanları olan polifosfazenler çalışmaların merkez noktası olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; katı halde modern teknolojiye yaygın kullanılan fiberler, elastomerler, filmler, camlar, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcıları olarak, katı elektrotlar ve elektronik taşıyıcı olarak görev yapabilmektedir [10].

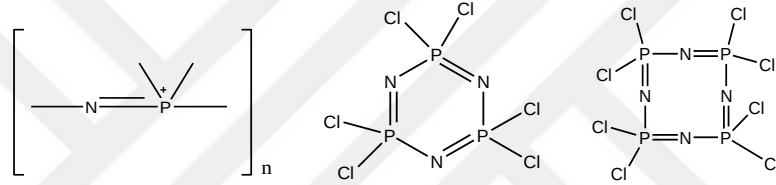
Çok fazla sayıda fosfazen polimeri bilinmesine karşın hala çeşitli özelliklere sahip değişik polimer kombinasyonlarına gerek vardır. Örneğin belli bir polifosfazen çok iyi bir alev geciktirici özelliğe sahip olmasına karşın binaların iç kısımlarında veya hava taşıtlarında tek başına kullanılması çok pahalı olmalarına neden olmaktadır. Bu gibi hallerde, bir polifosfazen ile inorganik bir materyali ya da organik bir polimer kombine edilerek, her ikisinin de en iyi özelliklerini bir araya getirmek veya her bir tekinin dezavantajlarını minimize etmenin yolunu öğrenmek için hibrit sistemlerin geliştirilmesinin önemi büyüktür ve bunun başarılı olması için; bir fosfazen halkası ya da zincirinin bir organik polimer ana zincirine bağlanması, polifosfazen ile değişik tipteki bir polimerin kompozit bir düzen veya fiziksel bir karışım içerisinde bir araya getirilmesi ve polifosfazen ve diğer türdeki polimerin birbiri üzerine kaplanması ya da yüzey aşısı sistemi meydana getirilmesi ile kullanışlı olacaktır [11].

Bu çalışmada, oktaklorosiklotetrafosfazen, tetramer çapraz bağlayıcı ile monomer olarak oktapamin, 4,7-dihidroksi izoflavon (4,7-DHF), kersetin ve izoprenalin gibi monomerler kullanılarak uygun koşullarda polikondenzasyon reaksiyonu ile çapraz bağlı polifosfazen nano/mikrokürelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sekiz farklı yapıda çapraz bağlı inorganik-organik polifosfazen nano/mikroküre sentezlenmiştir ve çapraz bağlı ağ yapının oluşmasını sağlayan çapraz bağlayıcı olarak oktaklorosiklotetrafosfazen, tetramer ($N_4P_4Cl_8$) kullanılmıştır. Elde edilen siklomatriks ağ yapılı polifosfazen nano/mikrokürelerin SEM, FT-IR, XRD ve ^{31}P -NMR analizleri ile yapıları aydınlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Fosfazen Tanımı

Fosfazenler, inorganik kimyada fazla araştırma yapılan bileşiklerdir; üç değerlikli azot ve pentavalent fosfor atomlarına sahip yapısında tekrarlanan $[N=PR_2]$ birimlerinden oluşur [12, 13]. $-[N=P]-$ biriminin molekülde tekrarlanma sayısına göre, küçük bileşiklerden polimerlere kadar çeşitli bileşikler barındıran inorganik makromoleküllerin en geniş sınıfını oluştururlar [14, 15]. Fosfazenler, siklofosfazenler ve polifosfazenler olmak üzere iki farklı yapıda bulunurlar. Siklofosfazenlerin en önemlisi ve en eski bileşiği olan heksaklorosiklotrifosfazetriendir (HCCP, trimer). Polifosfazenler ise, 15000 kadar monomer birimlerinden başlayarak polimer birimlerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlar ile meydana gelmiştir [16, 17].



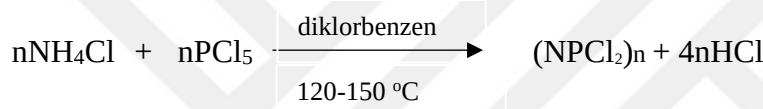
Şekil 2.1. Çeşitli fosfazen bileşikleri

Allcock ve Kugel, ilk çözümlenebilir polifosfazen'i 1965'te rapor ettiğinden, aşağıdaki basit uygulamaları içine alan yüzlerce polifosfazen sentezlenmiştir: İyi alev direnci, az miktar duman oluşumu özellikleri, biyomalzemeler, ışığa duyarlı substratlar, membranlar, sıvı kristaller, iyonik iletkenler, piezoelektriklik, doğrusal olmayan optik malzemeler, hibrit malzemeler, elastomerler ve katalizörler, termal olarak kararlı makro moleküller [18-23].

Siklotrifosfazenler, inorganik heterosiklik halka sistemleri grubudur ve antibakteriyel maddeler gibi tıbbi alanlar [24], antimikrobiyal maddeler [25], antikanser maddeler [26, 27], sıvı kristaller [28, 29], heterojen katalizör [30], organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) [31], floresan sensör [32], biyomedikal malzemeler için çapraz bağlayıcı [33] ve yanıcı olmayan malzemeler [34] gibi birden fazla endüstriyel kullanımlarda çeşitli uygulamaya sahiptir.

2.2. Fosfazenlerin Tarihi

Fosfazen kimyasına giriş, 1834'te Liebig ve Wöhler az miktarda ürün elde ettikleri ve NH_4Cl ile PCl_5 arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları bileşik ile başlamaktadır. Gladstone ve Holmes 1864'te bileşiğin formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu, Stokes ise halkalı yapı olduğunu 1895 yılında bulmuştur. Fosfazen kimyası üzerinde bu senelerden günümüze kadar ayrıntılı olarak incelemeler yapılmıştır. Fosfazen kimyasındaki gelişmeler tarihsel olarak, üç döneme bölünmektedir [10]. İlk dönem 1800-1940 yıllarında hidroliz reaksiyonları ve halofosfazenlerin sentezi ilerlemiştir [10]. Schenck ve Römer 1924 yılında, $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiklerini amonyumklorür ve fosforpentaklorürden çıkarak elde etmeyi yüksek verimle başarmıştır. Bu yöntem günümüzde de kullanılmaktadır (Şekil 2.2).

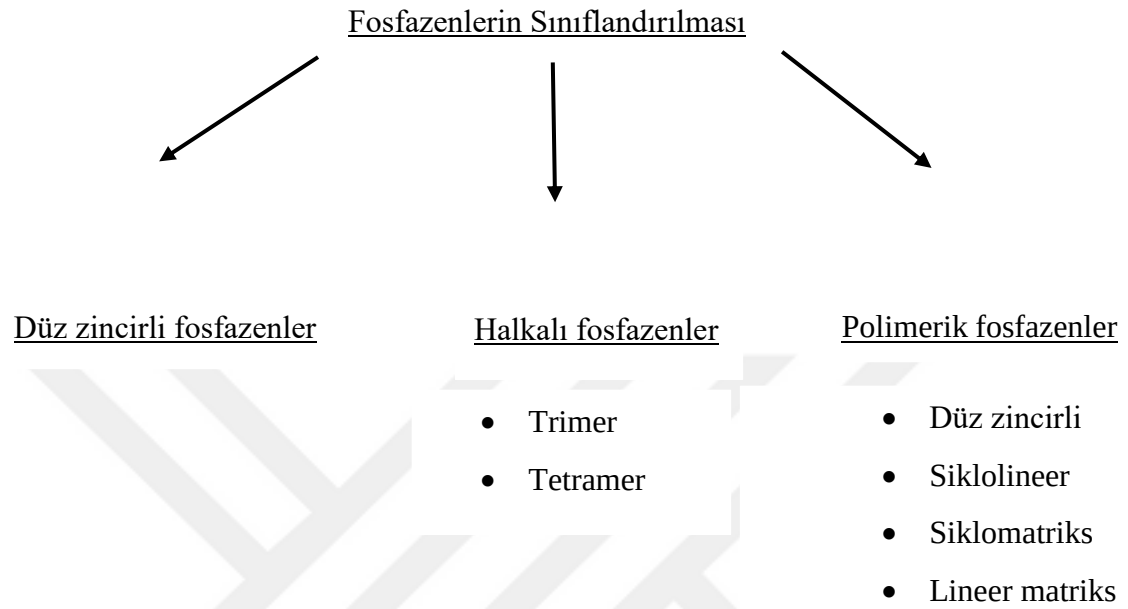


Şekil 2.2. Halkalı fosfazenlerin sentezi

İkinci dönemde halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları, 1950'de başlayıp ve 1970'li yılların sonlarına kadar devam etmektedir [10]. Halojenfosfazenlerdeki halojeni organik sübstitüentlerle değiştirmek için kullanılan yöntemlerin 1950'lerin sonlarında ve 1960'ların başlarında geliştirilmesi, birçok organofosfazenlerin sentezine olanak vermektedir. Aynı anda bu bileşiklerin yapıları; X-ışını kırınımı, titreşim spektroskopisi, NMR ve diğer fiziksel tekniklerle yaygın olarak araştırılmaktadır [35]. Üçüncü dönem 1970'ten bugüne kadar ki zaman; X ışını difraksiyonu ve NMR spektroskopisi ile fosfazenlerin yapısı ayrıntılı olarak araştırılması, fosfazenlerin organometalik kimyasının araştırılması ve yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişiminin yapıldığı devirdir [10]. Fosfazenlerin daha sonraki yıllarda polimerleşme, hidroliz ve yerdeğiştirme (sübstitüsyon) reaksiyonlarının temelini oluşturacak çalışmalar gerçekleştirilmiştir [36, 37].

2.3. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler; mono, halkalı (siklo) ve polimerik olmak üzere üç ana grupta incelenir ve polimerik yapılar kendi içinde gruplandırılabilir. (Şekil 2.3).



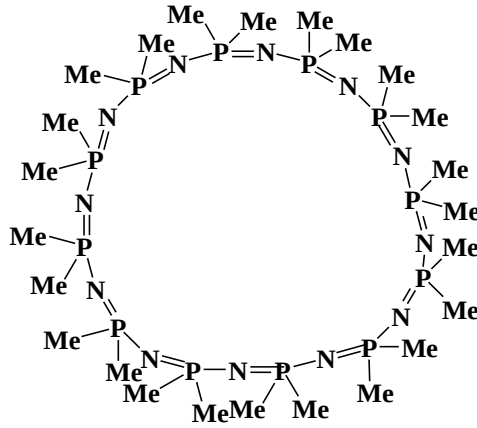
Şekil 2.3. Fosfazenlerin sınıflandırılması

2.3.1. Düz zincirli fosfazenler

Düz zincirli fosfazenler $-\text{N}=\text{PR}_2-$ biriminin yenilenmesi ile meydana gelen bileşiklerdir. Yapıları tekrarlanan birim sayısı bir ile altı arasında olanlar bilinmektedir [38]. Düz zincirli fosfazenlerde en tanınan örneği fosfopentaklorür ile amonyum sülfattan yola çıkarak sentezlenen P-triklor-N-diklorfosforilmonofosfazen'dir [39]. Lineer fosfazenler en az çalışma yapılan ve açık ortamda çabuk bozunan bileşik türüdür [40].

2.3.2. Halkalı fosfazenler

$-\text{N}=\text{PR}_2-$ biriminin yinelenmesi ile meydana gelen doymamış inorganik halkalı yapılarıdır. Olası olan en küçük halkalı fosfazen dört üyelidir. Ancak dört üyeli halkaya çok sık rastlanmaz. En büyük yapısal olarak aydınlatılan halka sistemi 24 üyeli permetil $\text{N}_{12}\text{P}_{12}\text{Me}_{24}$ halkasıdır [41]. 1985 yılında Oakley ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve yapısı açıklanmıştır [42].

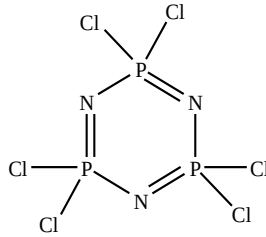


Şekil 2.4. Permetil halkası yapısı

Halkalı fosfazenlerin, $-P=N$ biriminin üç kez tekrarlandığı heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve $-P=N$ biriminin dört kez tekrarlandığı oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) en tanınan türevleridir [6]. Stokes fosfazen bileşiklerini fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının kaynama noktası yüksek çözücüler içinde kaynatılması ile elde etmiştir [43].

2.3.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (trimer) yapısı

Trimerin yapısı: Fosfor atomlarının düzgün dörtyüzlü geometride olduğu altı üyeli fosfazen halkası (trimer), çoğunlukla düzlemsel bir yapıdadır.



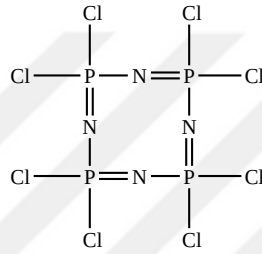
Şekil 2.5. Trimerin yapısı

Ama halka etrafında sübstütie gruplar simetrik ise tüm fosfor-azot bağ uzunlukları eşittir. Halkada bağ uzunlukları, asimetrik ligandlar bulunması halinde ise değişmektedir [15]. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir (1,581 Å). N-P-N ve P-N-P bağ açıları sırası ile 118,40 ve 121,40 dış bağ açısı (Cl-P-Cl) 101,40'dır [44]. Organik reaksiyon ve yapı bakımından halkalı fosfazenler en kararlı bileşiklerdir. Trimer halka sisteminin

yapısı üzerine teorik ve deneysel çalışmaların ardından, Allcock halkanın “sahte aromatik” şekil olduğunu belirlemiştir. Bu halka bir fosfor atomunda sonlanan π bağlarının yerleştiği iskelet yapısı sayesinde kararlıdır.

2.3.2.2. Oktaklorosiklotetrafosfazatrien’in (tetramer) yapısı

Tetramerin yapısı: Tetramer bileşikler sübstitüentlerin yapılarına göre fosfor atomlarına bağlı yapısal çeşitlilik sergilemektedirler. Sekiz üyeli oktaklorosiklotetrafosfazen halkasında benzendeki gibi bir aromatiklik, atomik orbitaller doğru simetri de örtüştüğü halde söz konusu olamaz [45].



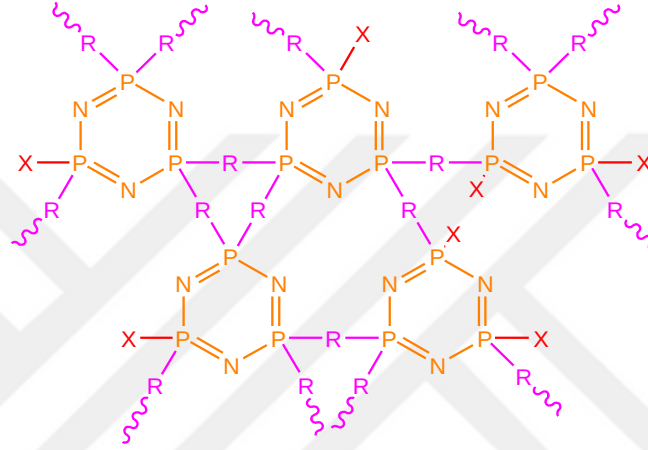
Şekil 2.6. Tetramerin yapısı

2.3.3. Polimerik fosfazenler

Polifosfazenler, halkalı fosfazenler ve lineer fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşerek oluştururlar. Polimerik fosfazenler düz zincirli olabileceği gibi, çapraz bağlı halkalı yapıda da olabilirler. Polifosfazenler, ardarda izleyen azot ve fosfor atomlarından meydana gelen inorganik iskelet yapısından oluşmuştur. İskeletteki her bir fosfor atomunda inorganik, organik veya organometalik iki yan grup (R) bulunmaktadır [4, 46]. Sübstitüent olarak aromatik aminler, alkil veya aril grupları veya organometalik bileşikler, primer veya sekonder alifatik aminler, alifatik veya aromatik alkoller kullanılmıştır. Siklofosfazen halkaları veya zincirlerinin halka dışı gruplara bağlanması ile siklomatriks ve siklolineer polimerler elde edilmiştir [6].

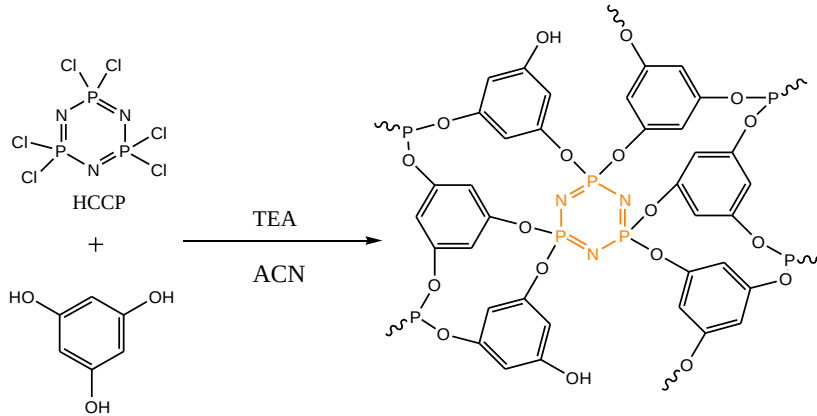
2.3.3.1. Siklomatriks fosfazenler

Ağ yapılı polifosfazenler, fazla oranda çapraz bağ içeren siklomatriks tip polifosfazen bileşikleridir ve trimerin ve/veya tetramerin iki veya daha fazla fonksiyonlu amin, alkol veya fenollerle reaksiyonlarından sentezlenmektedir. R ile gösterilen gruplar, çapraz bağlı ağ yapıda trimer halkalarını birbirine bağlayan organik yapıları monomerlerdir ve X ile reaksiyon sonucunda reaksiyona giremeyen klor atomları gösterilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Siklomatriks tip polifosfazenlerin genel ağ yapısı

Trimerin meydana getirdiği bu yapı siklomatriks polifosfazenlere örnek verilebilir (Şekil 2.8). Bu polimerler üç boyutlu olarak bütünüyle çapraz bağlı rijit yapılı, yüksek erime noktasına sahip ve yüksek sıcaklıklarda kararlılıkları epey sağlam olan polimerlerdir [47].



Şekil 2.8. Örnek; Siklomatriks polifosfazenlerin sentezi

2.3.3.2. Halkalı fosfazenlerin fiziksel özellikleri

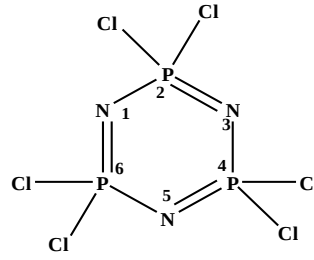
Halkalı fosfazenlerde bulunan P-N bağları (yaklaşık 1,58 Å) halkalı olmayan bileşiklerdeki P-N tek bağlarına (yaklaşık 1,77 Å) göre kısadır. Bu bağların flor gibi elektronegatif süstitüentler bulunması durumunda daha da kısaldığı saptanmıştır [48].

Fosfazen halka düzeninin özelliklerini, halkalarına bağlanan gruplar ciddi oranda etkilemektedir. Halka dışı gruplardan, halka içi azot atomlarının bazikliği, önemli miktarda etkilenmektedir. Bu grupların değişmesi, bağ uzunlukları ve halka konformasyonu gibi yapısal nitelik ve baziklik gibi kimyasal özelliklerde çeşitliliklere sebep olmaktadır. Ama süstitüe gruplar halka çevresinde simetrik ise tüm fosfor-azot bağ uzunlukları eşittir. Halkada asimetrik ligandlar bulunması halinde ise bağ uzunlukları farklılaşmaktadır [49].

Halkalı halofosfazenler, genel olarak açık havada bozunmayan beyaz katı bileşiklerdir. En yaygın türü ticari olarak bulunan trimer (n=3) ve tetramerdir (n=4). Trimer bileşiminin düzlemsel veya düzleme yakın olduğu bilinmektedir [50]. Tetramer dizisindeki türevlerin P-N bağ uzunlukları genellikle trimer dizisinden daha kısadır. Neredeyse her fosfazenlerdeki fosfor atomu kendine bağlı olan gruplar ile hemen hemen tetrahedral geometrik yapı meydana getirmektedir. Fosfor beş bağ yaparak valans elektronlarının tamamını kullanmıştır, azotun ise üç bağ ve bir çift bağ yapmamış elektronu vardır. Azot ile fosfor atomları arasında bir σ bağı ve bir π bulunmaktadır. π bağı oluşumunda azotun pz orbitali ile fosforun d orbitali kullanılır. π bağı için en uygun d orbitalleri dxz ve dx^2-y^2 dir. P ile N arasındaki π bağında d x^2-y^2 halka dışı π bağında dxz orbitali kullanılmaktadır.

2.4. Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfazenleri isimlendirmeden önce grupların yerleri ve cinsleri ifade edilir ardından (-N=P-) grubunun sayısına göre di, tri, tetra vb. gibi ön ekler ekleyerek fosfaza terimi ilave edilmektedir. Çift bağların konumları ve numaraları Latince olarak belirtildikten sonra -en son eki getirilmektedir. Süstitüentlerin peşinden halkalıfosfazenlerde, -siklo ön eki getirilir. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına birkaç örnek Çizelge 2.1’de verilmiştir.



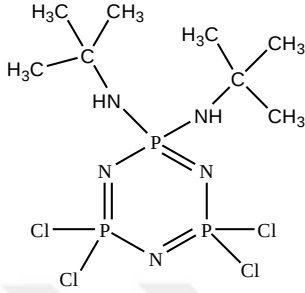
Şekil 2.9. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi

Çizelge 2.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması

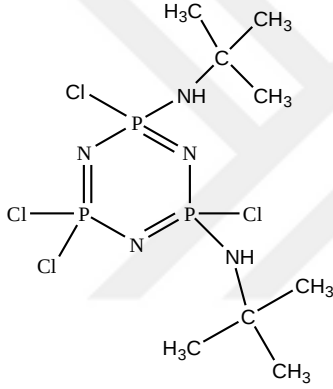
1,1-(Diklorofosfinil)-2,2,2-trikloromonofosfazen	2,2,4,4,6,6,6-Heptaklorotрифосфаз-1,3,5-trien
2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotрифосфаз-1,3,5-trien Trimer	2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetraфосфаз-1,3,5,7-tetraen Tetramer

Bileşik adları, verilen bu sistemdeki isimlendirmede çok ayrıntılı olmaktadır. Bu yüzden kısa fakat sistematik olmayan farklı bir isimlendirme kullanılmaktadır. Çifte bağlar konjuge durumda olduğu için bu isimlendirmede yerleri belirtilmez, hem de azotlar sübstituent bulundurmadığı için, uyan durumlarda çifte bağ sayısı ve sübstituentlerin yerleri belirtilmez. Bu isimlendirme sistemine göre örnekler verilmiştir [51]. Aynı tür

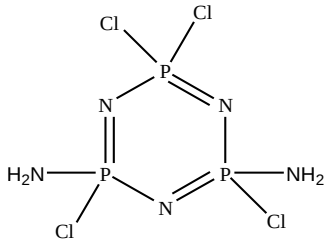
sübstitüent aynı fosfor atomu üzerinde ise *geminal*, farklı fosfor atomları üzerinde ise *non-geminal* bileşik olarak isimlendirilir. Fakat bileşik *non-geminal* yapıda ise sübstitüentlerin yerleri belirtilerek *cis*- veya *trans*- ve ön ekler ismin başına italik olarak yazılmaktadır [4].



Bis(*t*-butilamino)-tetraklorosiklotrifosfazen
(***Geminal***)



Bis(*t*-butilamino)-tetraklorosiklotrifosfazen
(***Non-geminal***)

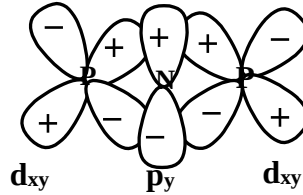


nongeminal-trans-Bis(amino)tetraklorosiklo
trifosfazen

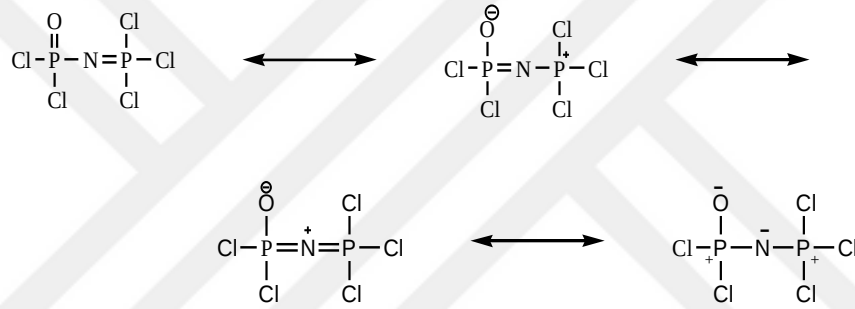
2.5. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları

2.5.1. Düz zincirli fosfazenler

Düz zincirli fosfazenlerde rezonans formülü aşağıda verilmiştir. Lineer fosfazen bileşiğinde fosfor- azot arasında çift bağ meydana gelirken; sp^2 hibritleşmesi yapan azotun p_y orbitali ile fosforun $d\pi$ (d_{xz} , d_{xy}) orbitali üst üste çakışmaktadır [52].



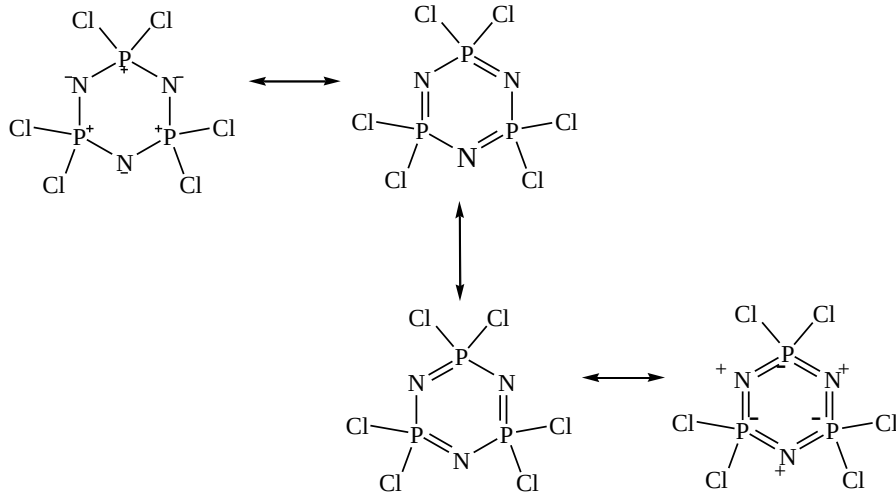
Şekil 2.10. Fosforun d ve azotun p orbitallerinin örtüşmesi



Şekil 2.11. Doğrusal fosfazenlerin rezonans yapıları

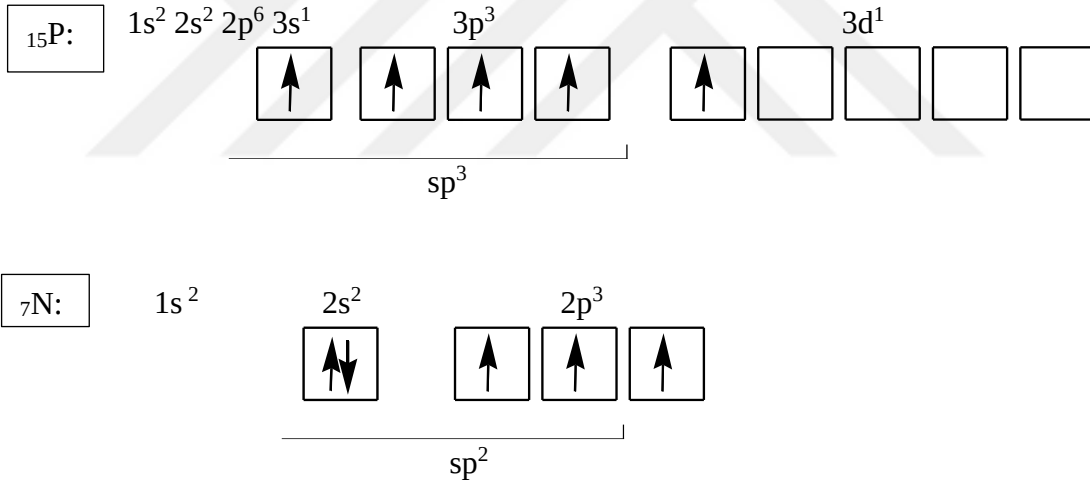
2.5.2. Halkalı fosfazenler

Halkalı fosfazen üyesi trimerin Şekil 2.12’de rezonans formülü aşağıda verilmiştir. Halkalı fosfazenler, doğrusal fosfazenlere göre elektron delokalizasyonundan dolayı daha kararlı yapıya sahiptirler [53]. π -bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π elektron yoğunluğu düşmektedir.



Şekil 2.12. Trimerin rezonans formülü

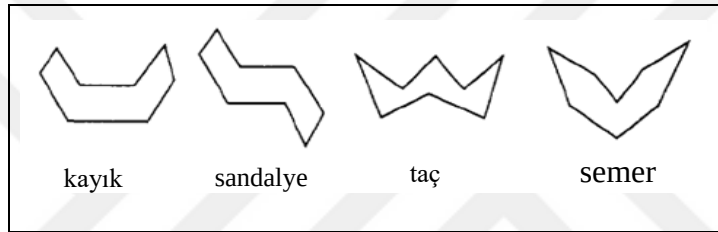
Fosfazenler fosfor ile azot atomunun ardarda bağlanmaları neticesinde oluşan, σ ve π bağları taşıyan iskelet yapısına sahiptir.



Azotun sp^2 hibrit orbitalleri ile fosfor atomlarının sp^3 hibritleşmesi ile meydana getirdiği dört hibrit orbitalin ikisinin σ bağı elde etmek üzere etkileştiği, öteki iki sp^3 hibrit orbitalinin ise süstitüentlerle σ bağı oluşturduğu düşünülmektedir. Fosforun dxz orbitalindeki bir elektron ile azotun pz orbitali üzerinde bulunan elektronun, π bağlarını meydana getirdiği kabul edilmektedir. X-ışını kırınımı tekniğiyle, fosfazen halkasında π -bağlarının varlığı desteklenmektedir. Yapılan çalışmalarda bağ uzunlukları 1,58 Å olarak ölçülmüş, tek bağ uzunluğundan (1,77 Å) daha kısa olduğu tespit edilmiş ve bu durum bağın σ bağı karakterine ayrıca π -bağı karakteri de taşıdığı şeklinde açıklanmıştır [54].

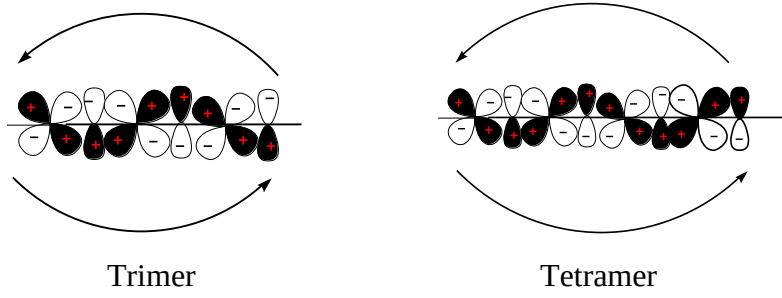
Bu bağların, flor gibi elektronegatif süstitüentler olması halinde daha da kısaldığı belirlenmiştir [55]. Eğer süstitüe gruplar halka etrafında simetrik ise bütün fosfor-azot bağ uzunlukları eşittir [15]. Trimerin düzlemsel veya düzleme yakın olduğu bilinmektedir [56].

Tetramer bileşikler de fosfor atomları üzerindeki süstitüentlere bağlı olarak yapısal farklılıklar göstermektedir. Oktaklorosiklotetrafosfazen bileşiğinin iki konformasyonu vardır. Bunlar; oda sıcaklığında kararlı sandalye konformasyonu (T formu) ve daha az kararlı olan kayık konformasyonlarıdır (K formu) [57]. 1993 yılında Barton ve arkadaşları tetramerik fosfazen bileşiklerin kayık (T), sandalye (K), semer ve taç gibi farklı konformasyonlarda bulunabileceklerini keşfetmişlerdi (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Tetramerin konformasyonları

Dewar yöntemine göre; trimerde d-orbitallerinin örtüşmesi sonucu aromatik delokalizasyon kesintiye uğramaktadır. Halkalaşma esnasında son azot orbitalinin (+) fazı ile baştaki fosfor orbitalinin (–) fazı örtüşmektedir ve negatif örtüşme bulunmaktadır. Tetramerde ise pozitif örtüşme söz konusudur ve bunun neticesinde çok iyi bir elektron delokalizasyonunun meydana gelmesi gerekmektedir (Şekil 2.14) [4]. Altı tane π elektronu taşıdığından, altı üyeli fosfazen halkası Hückel kuralına uymaktadır. Bu sebep ile benzendeki gibi bir aromatiklik; halkanın aromatik özellik taşıması beklenmesine karşın söz konusu değildir. $p_{\pi}-p_{\pi}$ etkileşimi uygun simetride olduğundan benzen halkasında elektron delokalizasyonu gözlenmektedir. Fosfazen halkasında ise π bağlarının, $d_{\pi}-p_{\pi}$ etkileşimi ile meydana geldiği kabul edilmektedir. d ve p orbitallerinin doğru simetride örtüşmemesinin benzendeki gibi elektron delokalizasyonunun gerçekleşmemesine sebep olduğu düşünülmektedir [58].



Şekil 2.14. Trimer ve Tetramer halkasındaki dx-px örtüşmesi

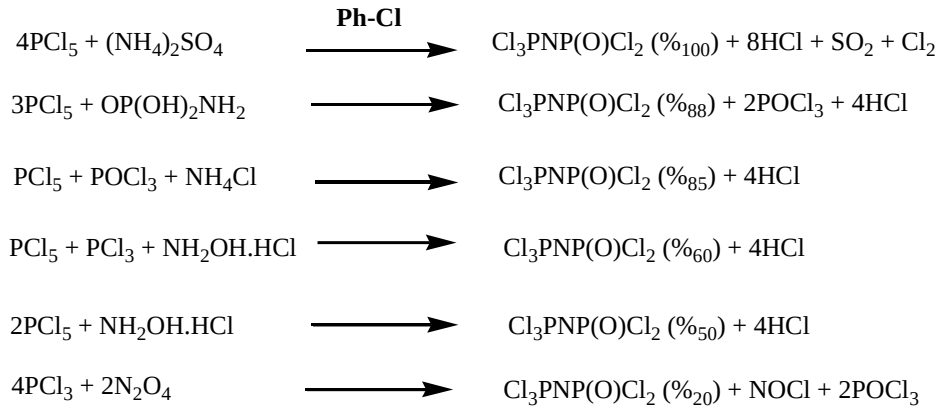
2.6. Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenlerin sentez teknikleri düz zincirli fosfazenler, halkalı fosfazenlere göre farklılık sergilemektedir.

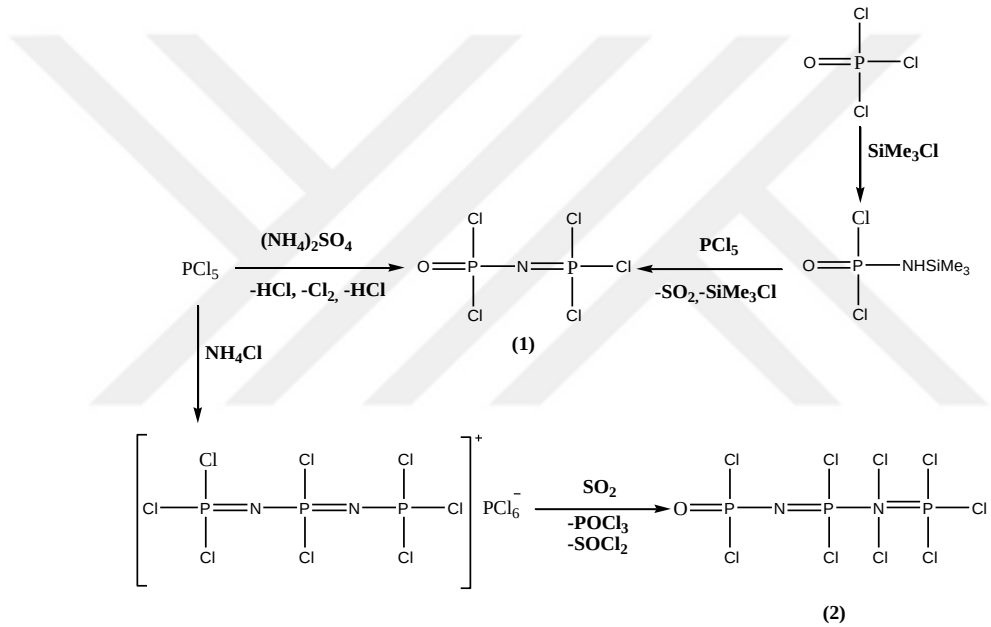
2.6.1. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

Düz zincirli fosfazenler çeşitli yöntemlerle sentezlenebilirler (Şekil 2.15). İlk yöntem 1960 yılında Kahler tarafından, düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi hakkında öne sürülmüştür. Reaksiyon ortamında $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3] + [\text{PCl}_6]^-$ ara ürününün meydana geldiği ve bu ürünün SO_2 ile yükseltgenmesi ile $\text{Cl}_3\text{P-N=P(O)Cl}_2$ 'e dönüştüğünü keşfetmiştir. Düz zincirli fosfazenlerin en yaygın örneği 'P-triklor-N-diklorfosforilmonofosfazen'dir [39]. En yüksek verimle elde edilen yöntemde; fosforpentaklorür ile amonyum sülfat inert çözücü olan klor benzen (veya s-TCE) ile tepkimeye sokulur ve ham ürün destillenerek saflaştırılmaktadır.

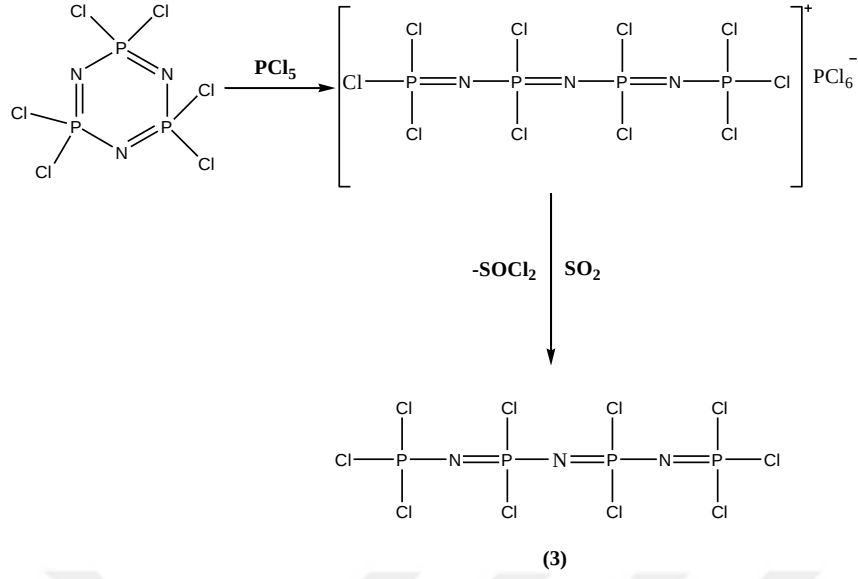
Reaksiyon sonunda düz zincirli ve halkalı bileşikler beraber oluşmaktadır. Ancak % 95 oranında halkalı bileşik meydana gelmiştir. Geri kalan % 5'i ise düz zincirli bileşiklerdir. Halkalı bileşiklerde ise yaklaşık % 40 oranında trimer, % 20 oranında ise tetramer oluşmaktadır. Halkalı bileşiklerin birbirinden uzaklaşmasında; sülfirik asit ekstraksiyonu, fraksiyonlu kristallendirme ve destilasyon gibi teknikler kullanılmaktadır.



Şekil 2.15. *Düz zincirli fosfazenlerin çeşitli sentez yöntemleri*



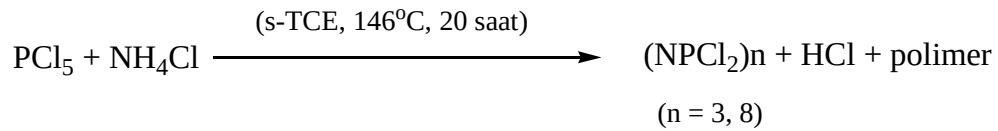
Şekil 2.16. *Düz zincirli fosfazenlerin sentezi*



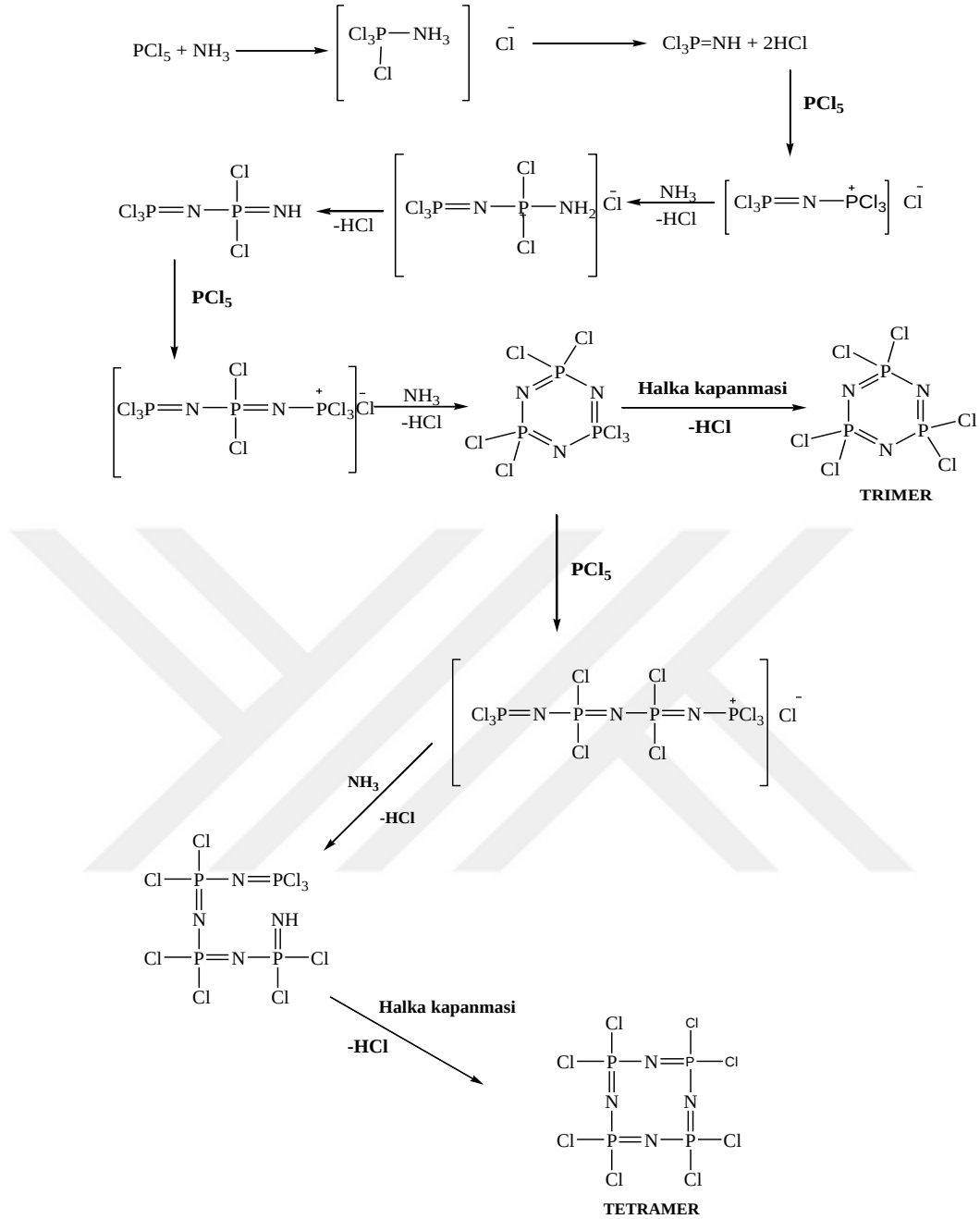
Şekil 2.17. *Halkalı fosfazenden düz zincirli fosfazen eldesi*

2.6.2. Halkalı fosfazenlerin sentezi

Halkalı fosfazenler, ilk kez Stokes'ın 1895 yılında kullandığı yöntem ile sentezlenmiştir. Fosfazen bileşikleri bu yöntemde; fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının, kaynama noktası yüksek çözücüler içinde kaynatılmasından elde edilmektedir.



Halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili, yukarıdaki reaksiyon sonucunda var olabilecek mekanizma Şekil 2.18'deki gibidir [59, 60].



Şekil 2.18. Siklofosfazenlerin (trimer ve tetramer) reaksiyon mekanizması

Yüksek kaynama noktasına sahip çözücü ile (örneğin s-tetrakloroetan) eşit molar miktarlarda alınan amonyum klorür ve fosfor pentaklorür reaksiyona girdiğinde düz ve halkalı fosfazen karışımı sağlamaktadır. Bununla birlikte HCl gazı açığa çıkmaktadır. Bu reaksiyon neticesinde düz ve halkalı fosfazen bulunduran yağimsı bir karışım elde edilir. Ekstraksiyon ile bu karışım birbirinden ayrılır. Halkalı fosfazenler mevcut ürünün tahminen % 60-70'ini meydana getirirken bunun yaklaşık % 37'si $(\text{NPCl}_2)_3$ ve %28'ini

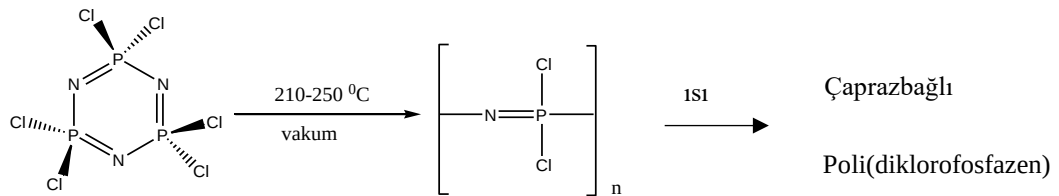
(NPCl_2)₄ oluşturur. (NPCl_2)_n formüllü ($n > 4$) daha büyük halkalı klorofosfazenler karışımı yaklaşık olarak % 35'ini oluşturmaktadır. Saf trimer, fraksiyonel kristallendirme veya fraksiyonel süblimasyon ile elde edilebilir. Tetramer ve trimeri ayırmak için, bunların n-heptan içindeki çözeltisine derişik sülfürik asit eklenir. Trimer daha bazik olduğu için tuz yaparak ayrılır. Siklofosfazen karışımlarının bileşimi gaz kromatografisi ile saptanabilir [4].

2.6.3. Polifosfazenlerin sentezi

1965 yılında polifosfazen bilim ve teknolojisi başlayıp günümüze kadar gelmiştir ve 700'den fazla çeşitli polifosfazen polimerleri sentezlenmiştir [61]. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında bile çözünmeyen, hidrolitik olarak kararsız ve "inorganik kauçuk" olarak adlandırılan polimerik bir maddeye çevrilmesi 1897 yılında keşfedilmiştir. Fakat çapraz bağ içeren bu polimer daha ileri reaksiyonlarda kullanılamamıştır.

Allcock ve çalışma arkadaşları 1965 yılında trimerin çapraz bağ oluşturmada termal olarak polimerleşebilmesi için elverişli bir yöntem geliştirmiştir ve meydana gelen poli(dikloro)fosfazen (NPCl_2)_n, bir dahaki reaksiyonlarda kolaylıkla kullanılabilmıştır [62].

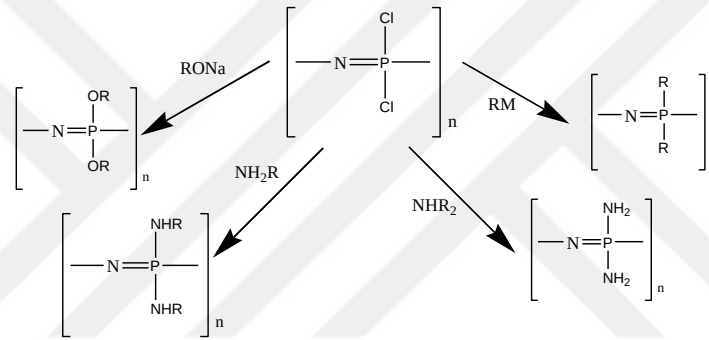
- Polifosfazen sentezinde iki yöntem vardır:
- Hekzaklorofosfazenin (NPCl_2)₃, 210-250 °C arasındaki sıcaklıklarda termal polimerizasyonu ile (Şekil 2.19) ;



Şekil 2.19. Trimerin polimerleşme reaksiyonu

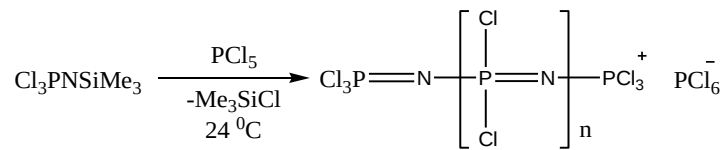
Benzen ve toluen gibi organik çözücülerde elde edilen polimerin çözündüğü bulunmuştur. 250 °C'de gerçekleşen bu termal halka açılma reaksiyonu, polidiklorofosfazen eldesi için en bilinen ve en gelişmiş olarak kullanılan yöntemdir.

P-Cl bağının basit hidroliz olması yüzünden Poli(dikloro)fosfazen bileşiği kararlı değildir. Allcock ve çalışma arkadaşları 1966 yılında, hidrolitik olarak kararlı ve çözünebilen büyük molekül ağırlıklı polifosfazenleri ya da poli(organofosfazen) sentezlemişler; polidiklorofosfazenlerdeki klor atomlarının nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile sağlamışlardır. Klor atomunun yerine primer veya sekonder aminler, organometaller ve alkoksit veya arilalkoksitler geçerek çeşitli polifosfazenler sentezlenmiştir (Şekil 2.20) [63].



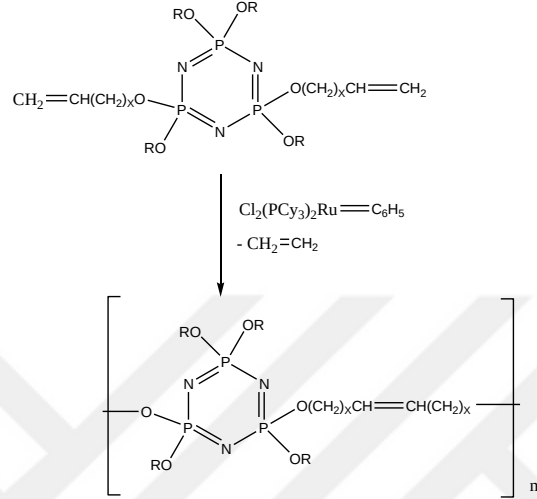
Şekil 2.20. Bazı düz zincirli polifosfazenler

- Allcock ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, PCl_5 ile $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (N-sililfosfinimin) kullanarak poli(diklorofosfazen)'i oda sıcaklığında sentezlemişlerdir (Şekil 2.21). Bu yöntem ile; çözelti ortamında ya da katı halde, oda sıcaklığında poli(alkil/arilfosfazen) sentezi de uygulanabilir olmuştur [64]. En önemli avantajı bu metodun, halka açılma polimerizasyonunda denetlenemeyen zincir uzunluğunun monomer/başlatıcı oranının ayarlanması ile denetlenebilmesidir [65, 66].



Şekil 2.21. $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi

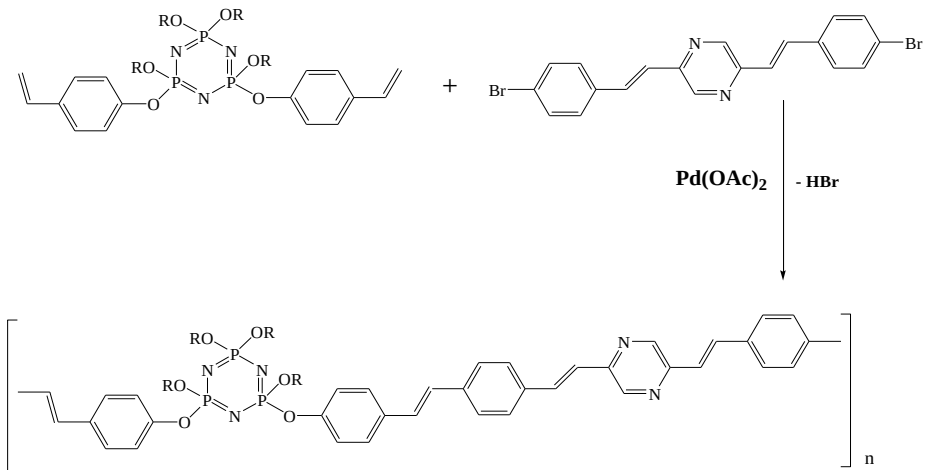
Siklolineer polifosfazen sentezi için Allcock, iki yöntem geliştirmiştir; bunlardan birincisi ADMED yöntemidir, ikinci ise Heck coupling yöntemidir. ADMED yöntemi ile; iki doymamış alkoksi sübstitüentleri kapsayan siklofosfazenlerin sentezi konudur. Bunlar sonra, organometalik katalizörlerle birbirlerine birleştirilir (Şekil 2.22) [61].



Şekil 2.22. ADMED yöntemi ile sentezlenen polifosfazen

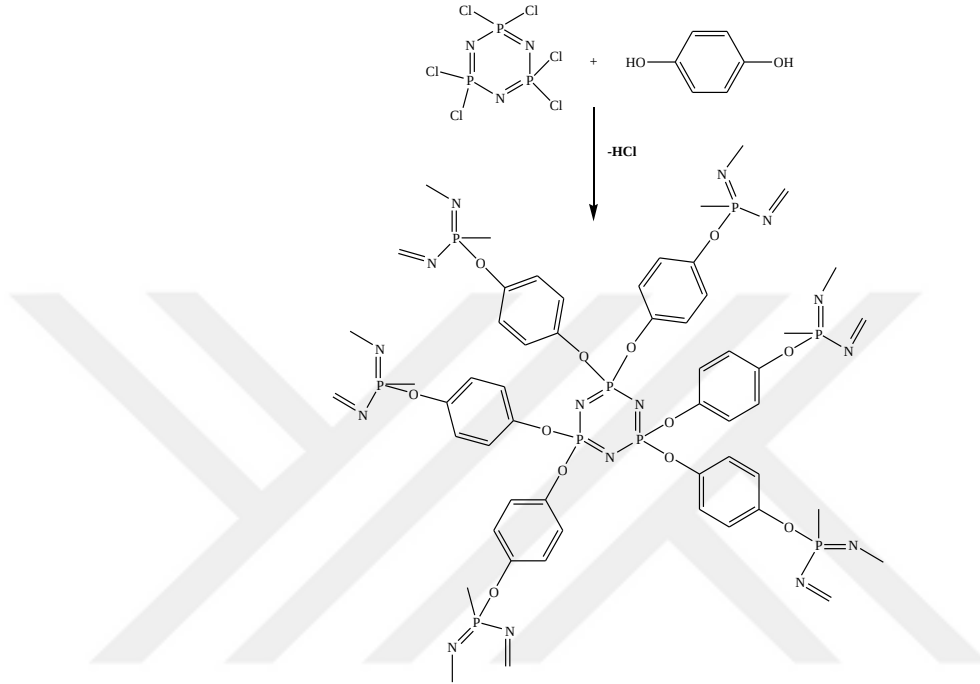
(OR: OC₆H₅ veya OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃, x: 4-9, Cy: sikloheksil)

Heck coupling yöntemi ile; siklolineer polimerler kazanılmıştır. Burada siklofosfazen halkaları ile konjuge doymamış organik birimler birbirine tutunmuşlardır. [67].



Şekil 2.23. Heck coupling yöntemi ile siklolineer polimerin sentezi (R: fenil)

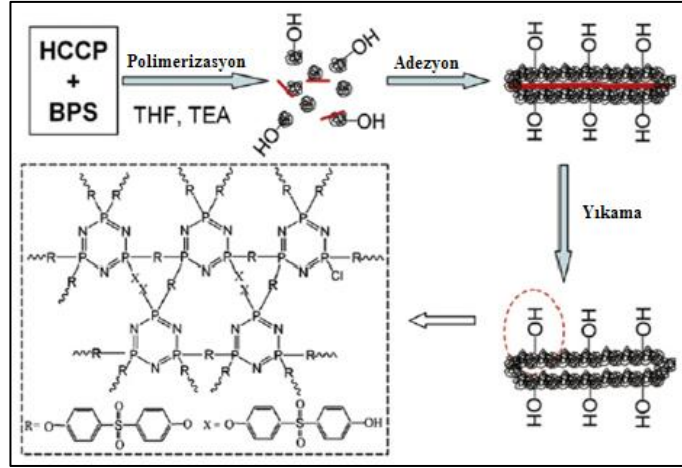
Siklomatriks polifosfazenler, heksaklorosiklofosfazenler ve aromatik dioller etkileşimiyle siklomatriks polifosfazenler bulunmuştur (Şekil 2.24). Bu yol ile meydana getirilen çapraz bağlı polimerler yüksek sıcaklıkta; yüksek erime noktasına, iyi bir kararlılığa sahip ve çoğunlukla sert reçine bileşikleridir [4].



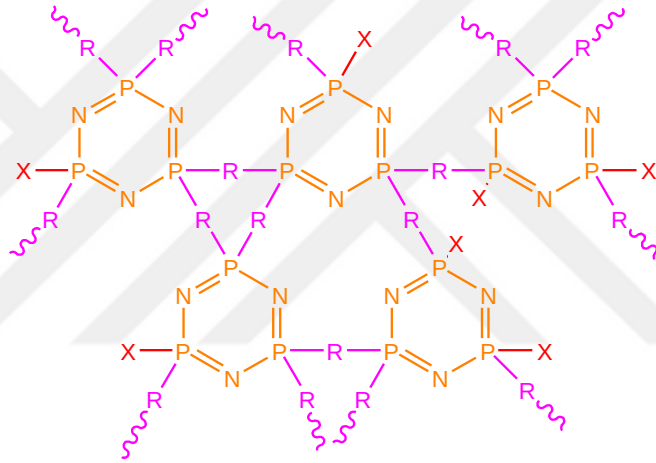
Şekil 2.24. Siklomatriks polifosfazen bileşiği sentezi

2.7. Siklomatriks Polifosfazen Nano/Mikroküreler

Siklofosfazenler için sadece 4,4'-sülfonildifenol oranının denetlenmesi ile Tang ve arkadaşları Şekil 2.25'te görüldüğü gibi kolaylıkla hidroksil siklomatriks polifosfazen nanotüpleri elde etmiştir [68]. Yüksek oranda çapraz bağ taşıyan siklomatriks polifosfazen bileşikleri, trimerin veya tetramerin iki ya da çok işlevli amin, alkol veya fenoller ile tepkimesinden sentezlenmiştir [33, 69-71]. Bu tip fosfazenlerin genel ağ gösterimi Şekil 2.26'da gösterilmiştir.



Şekil 2.25. Siklomatriks polifosfazen nanotüp oluşumu [68]

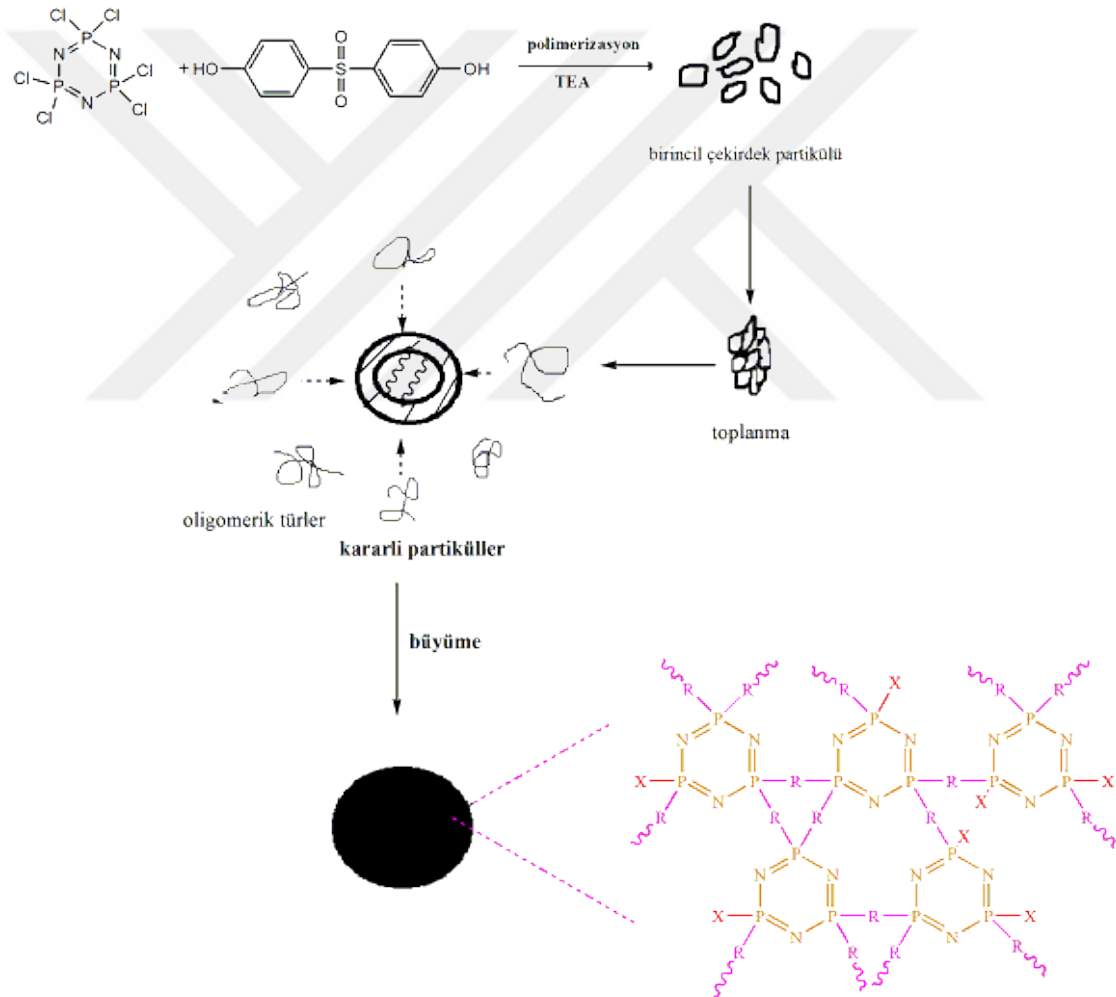


Şekil 2.26. Siklomatriks fosfazenlerin genel ağ gösterimi

(R: Organik yapılı monomer X: Reaksiyona girmeyen klor atomları)

Bu polimerler üç boyutlu olarak tamamen çapraz bağlı; fazla sıcaklıklarda kararlılıkları epey iyi olan, yüksek erime noktasına sahip ve rijit yapılı polimerlerdir [4]. Bu tip fosfazenleri çöktürme polimerizasyonu metodu ile elde edilir. Bu metod; trimer veya tetramer ile çok işlevsel organik nükleofillerin yer değiştirmesi yöntemi ile tamamen çapraz bağlı, benzer şekile ve boyuta sahip polimerik nano/mikrokürelerin meydana getirildiği kolay ve çok amaçlı bir yaklaşımdır. Yüzey morfolojisinin ve partikül büyüklüğünün belirlenmesi başlangıç maddesinin oran farklılandırmasıyla denetlenebilir [72]. Siklomatriks polifosfazen nano/mikroküreler özellikle; esneklikleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, gelişmiş termal, birçok fonksiyonellikleri ve belirlenebilir yüzey karakteristikleri sayesinde potansiyel kullanım alanlarına mevcuttur

[73-76]. Bu tip siklomatriks polifosfazenlerin oluşum mekanizmasında başta gelen kademesi, trimer/tetramer çapraz bağlayıcı olarak kullanılır ve iki ya da çok fonksiyonlu monomer aralarında gerçekleşen polikondenzasyon reaksiyonu neticesinde oligomerik türler meydana gelmektedir. Tuz tutucu olarak bir baz, TEA (trietylamin) kullanılırken TEA.HCl tuzu ortaya çıkar. Tepkime süresince bu tuzun sürekli olarak oluşması tepkimeyi hızlandırmaktadır. Oligomerler bir araya gelerek yığılmasıyla (toplanmasıyla) büyür ve birincil çekirdek partikülleri meydana gelir. Daha sonra bu partiküllerin hidrojen bağı ile bağlanarak daha kararlı partiküller kazanılır ve sonradan oligomerler ile birleşip nano/mikroküreleri meydana getirmektedirler [77, 78].



Şekil 2.27. Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin oluşum mekanizması [79]

2.8. Fosfazenlerin Reaksiyonları

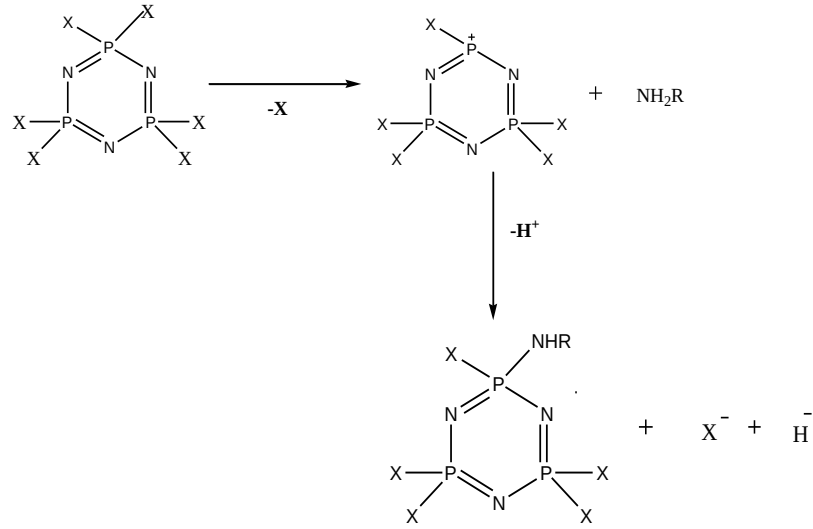
Fosfazen reaksiyonlarının geniş bir bölümü, fosfor üstündeki süstitüentlerin nükleofiller ile (-OH, -OR, -RNH₂ ya da R, vb.) yer değiştirmesini içermektedir. Halojenohalkalıfosfazenlerde klor, brom veya florun bir nükleofil ile yer değiştirme reaksiyonu epey önemlidir. N₃P₃F₆, N₃P₃Cl₆ ve N₃P₃Br₆ bu üç farklı fosfazen bileşik aralarındaki reaksiyona girme meyili -P-Br > -P-Cl > -P-F boyunca azalmaktadır. Bu bileşiklerin gerekli ölçü ile fosfazenlerin tepkimesinde halkadaki bütün klorların yer değiştirmesi olasıdır [41].

2.8.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları

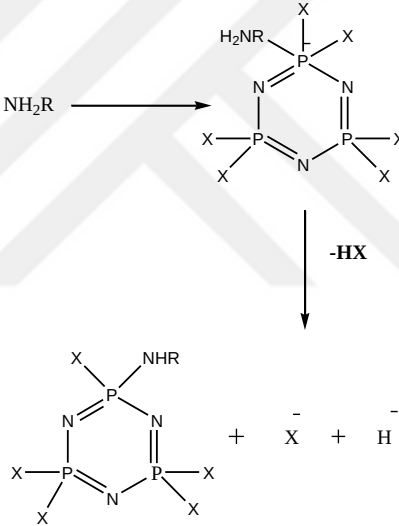
Aminoliz reaksiyonların ilk denemeleri, Hoffman ve Couldridge tarafından gerçekleştirilmiştir [80]. Halofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları son senelerde bayağı fazla ilgi görmeye başlamıştır. Siklofosfazenler üzerine en fazla çalışma yapılan, aminler ile halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomlarının yer değiştirmesine dayanan tepkimeler “nükleofilik yerdeğiştirme” reaksiyonlarıdır. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları, süstitüsyon ve amin-çözücü haline bağlı olarak iki şekilde gerçekleşebilir [81] :

- Aynı fosfor atomu üzerinden gerçekleşen süstitüsyon – *geminal*
- Farklı fosfor atomları üzerinden gerçekleşen süstitüsyon *non-geminal cis* ve *trans* bileşikler meydana gelmektedir.

Primer ve sekonder aminler çoğunlukla klor atomları ile yer değiştirmesi sonucu *geminal* ve *non-geminal* bileşikler meydana getirdiği incelenmiştir. Bu reaksiyonlar için SN₁ ve SN₂ olmak üzere iki mekanizma öne sürölmüştür (Şekil 2.28, Şekil 2.29). Reaksiyonun ilerlemesinde her ikisi de yeralabilir [4, 82]. Aminoliz reaksiyonları, (NPCl₂)₃, trimer ile olabildiği gibi başka lineer ve siklik fosfazenler ile de sağlanabilir. Isıya dirençli polimerlerin sentezinde ara ürün olarak kullanımının incelenmesine karşın aminofosfazenlerin, bugüne kadar ki biyomedikal nitelik sergilediği bulunmuştur [4].



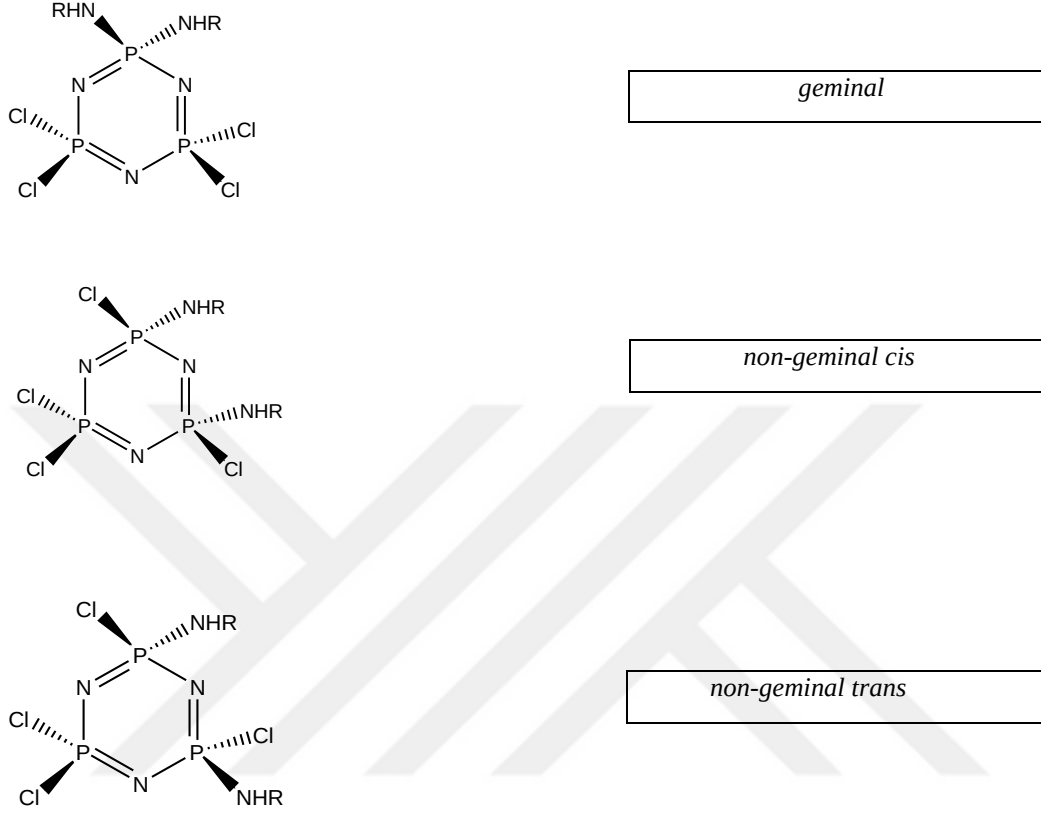
Şekil 2.28. Trimer ile aminlerin SN_1 reaksiyon mekanizması



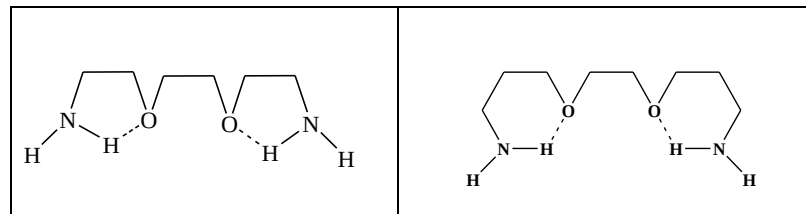
Şekil 2.29. Trimer ile aminlerin SN_2 reaksiyon mekanizması

Sterik etki de hacimli amin grupları ile meydana gelir ve fosfor atomuna nükleofilin yaklaşmasını yavaşlatmaktadır. Böylece non-geminal süstitüsyon yönü, özellikle kuvvetli elektron veren veya çok büyük amin gruplar ve çoğu aminler için izlenmektedir. Geminal süstitüe ürünleri, sadece en küçük boyuttaki güçsüz aminleri meydana getirmesi beklenmektedir. Fakat SN_1 tipi mekanizma oluşur ise; fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici süstitüentün varlığı halinde daha basittir. Bu koşulda daha fazla geminal süstitüsyon

ürünleri meydana gelmiştir ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız kalabilmektedirler [83].



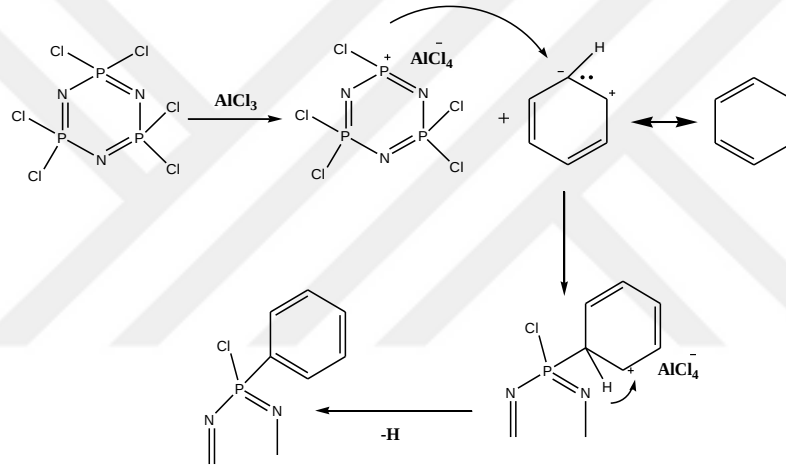
Aminler ile fosfazenlerin reaksiyonundan birden çok ürün meydana gelmektedir. Ama stereospesifik (tek bir stereoizomer oluşabilmesi) tepkime elde edilmesi olanaklıdır. Örneğin; dioksidiaminlerin fosfazenler ile çeşit çeşit çözücü ortamlarında stereospesifik reaksiyonlar gösterdikleri incelenmiştir [84].



Şekil 2.30. Reaksiyonun (spiro veya ansa) tercih ürünü

2.8.2. Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları

Friedel-Crafts reaksiyonları elektrofilik süstitisyonun özgü bir çeşidi olup, Charles Friedel ve James M.Crafts tarafından 1877 senesinde keşfedilmiştir [85, 86]. Fosfazenler, Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilir. $N_3P_3Cl_6$ 'nın alüminyum klorür ve benzen ile olan Friedel-Crafts reaksiyonları ile temel ürün olarak geminal süstitüe türevler ($N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$) edinmiştir. Reaksiyonlardaki kilit adım aliminyum klorür varlığında $P(R)(Cl)$ grubundaki P-Cl bağının iyonlaşmasıdır. Friedel-Crafts trimer ile olan reaksiyonlarının tersine tetramerle bu tepkimeler çok karmaşıktır. $N_3P_3F_6$ ile Friedel-Crafts reaksiyonu gerçekleşmez, çünkü bileşikteki kuvvetli P-F bağları iyonlaşmaz [87].



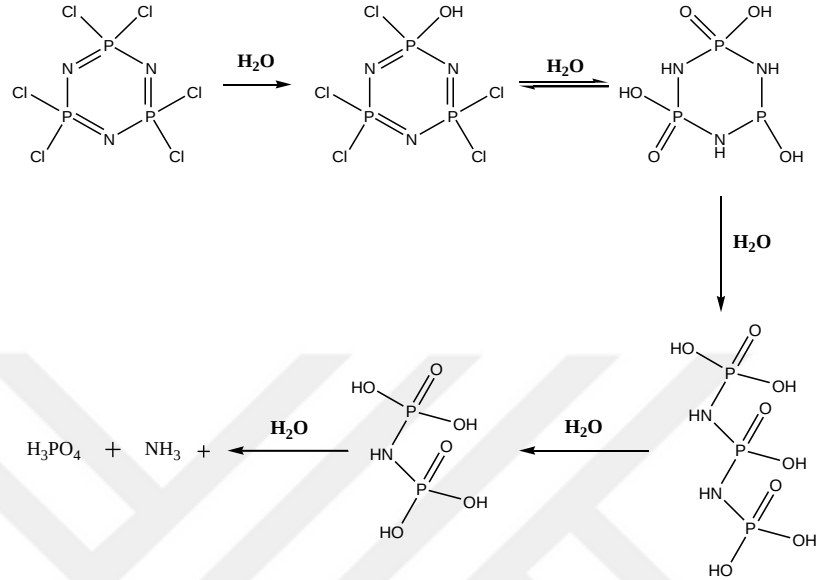
Şekil 2.31. Trimerin Friedel-Crafts Reaksiyonu

2.8.3. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları

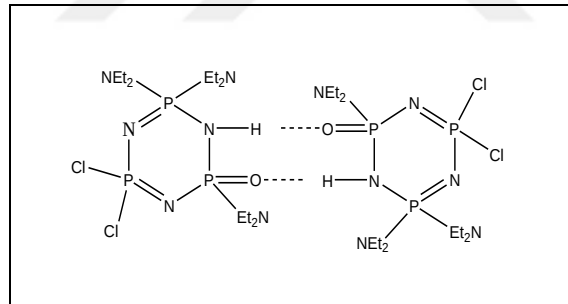
Hidroliz reaksiyonları, 1890 yılında ilk olarak Stokes tarafından sağlanmış olup biyoaktif maddelerin sentezlenmesinde ve fosfazen polimerlerin elde edilmesinde önemlidir. Polimerik ve halkalı fosfazenlerin hidrolitik hareketleri, bu bileşiklerin biyomedikal kullanım açısından önemi vardır [88]. Halkalı ve polifosfazenlerde azot-fosfor bağları hidrolize karşı dirençlidir. Fosfazenlerde hidrolize karşı dirençlilik, moleküle bağlı yan grupların hidrolize karşı sergilediği dayanıklılıkla artar. Fakat uzun zaman hidroliz edildiğinde siklofosfazen bileşiği bozulmaktadır. Bazik, asidik ve nötral çözeltilerde halosiklofosfazenler çabuk bir biçimde hidroliz olmaktadır [89].

Su ile trimerin, ($N_3P_3Cl_6$), çalkalanmasından zayıf $N_3P_3Cl_4(OH)_2$ hidroliz ürünü meydana gelmektedir. Dihidroksi bileşiği eter ile karıştırılır ise, hekzahidroksi türevi ve

hidroklorik asit elde edilmektedir. Trimerin hidrolizi sonucu oluşan $(\text{NH})_3\text{P}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ türevinden, tetramerin hidrolizi sonunda elde edilen hidroksioksofosfazen türevi $[(\text{NH})_4\text{P}_4\text{O}_4(\text{OH})_4]$ daha kararlıdır.



Şekil 2.32. Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması

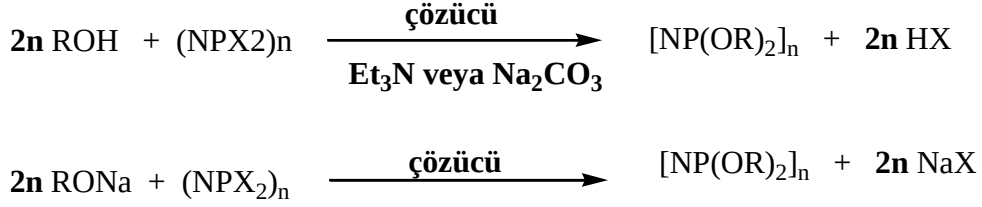


Şekil 2.33. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı

2.8.4. Fosfazenlerin alkoliz reaksiyonları

Fosfazenlerin alkol, diol ve fenoller gibi reaktiflerle yer değiştirme reaksiyonları basit şekilde gerçekleşmektedir. Alkoller ve fenollerle olan süstitüsyon reaksiyonları *nongeminal*, tiyolatlarla olan süstitüsyon reaksiyonları ise *geminal* olarak gerçekleşmektedir. Genel olarak alkoliz reaksiyonlarında serbest fenollerin ya da alkollerin sodyum tuzları hazırlanır ve reaksiyon durumunda sodyum klorür meydana gelmektedir. Trietilamin (TEA) veya potasyum karbonat, serbest fenol ya da alkol

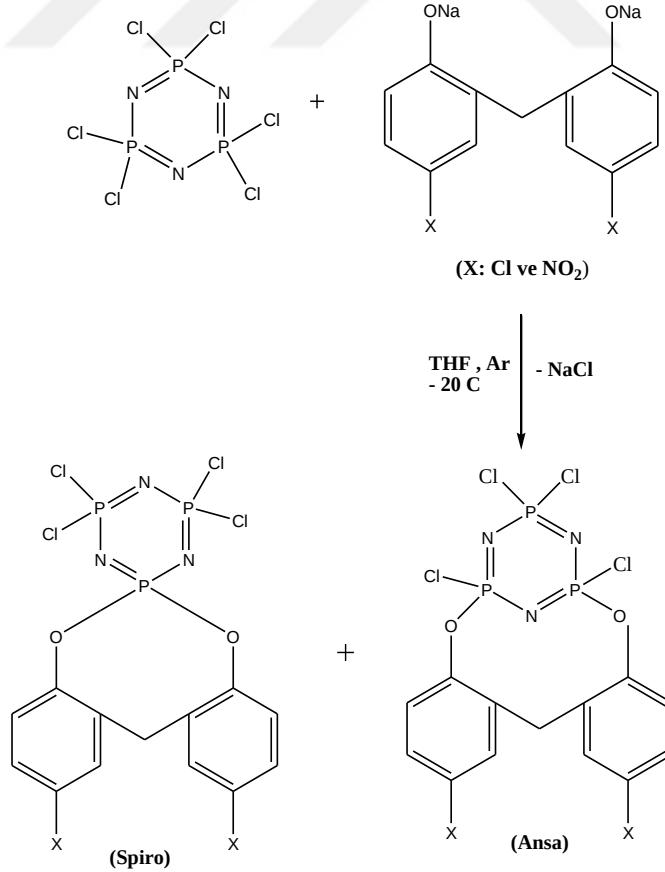
kullanıldığı koşullarda ortamdaki hidrojen halojenürleri tutmak ve reaksiyonun aktifliğini yükseltmek için kullanılmaktadır [90]. Reaksiyon genel olarak aşağıdaki gibi gerçekleşir:



Şekil 2.34. Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlar ile reaksiyonları

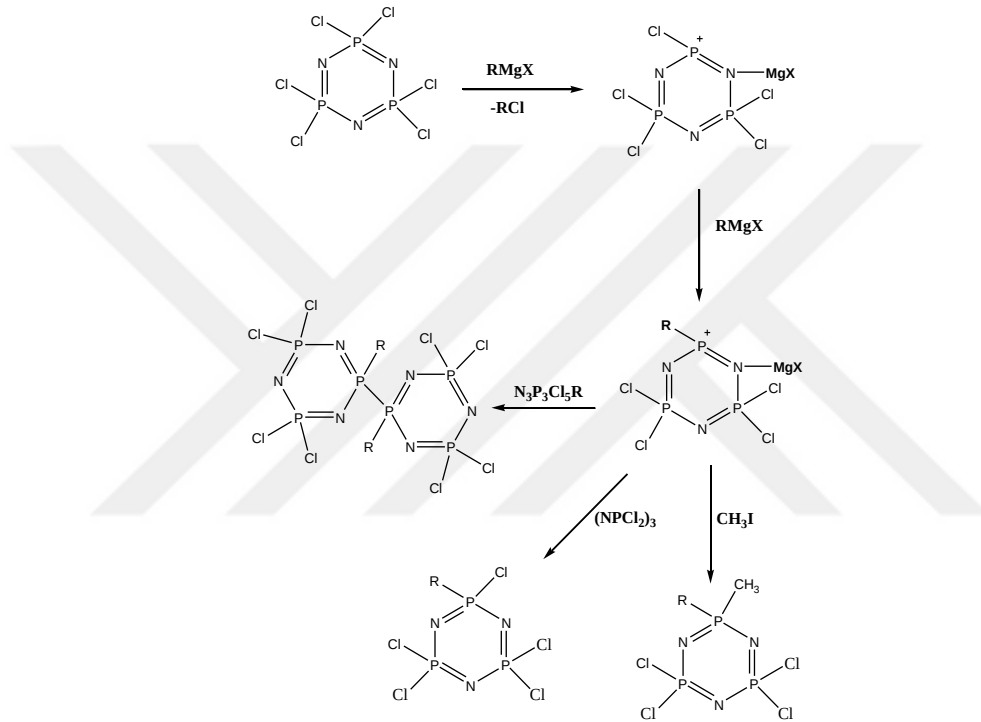
Bu tip süstitüsyon reaksiyonlarında çeşitli susuz çözücüler kullanılabilir. Dietileter, toluen, tetrahidrofuran, benzen vb. veya süstitüsyon için kullanılan alkolün aşırısı çözücülere örnek olarak verilebilir. Ayrıca zincir veya halka büyüklüğü reaksiyon koşulları için önemli bir etkidir.

Trimerin bisfenoller ile kısmi süstitüsyon tepkimeleri incelenmiştir [91-93]. Elde edilen bileşiklerin reaksiyonlar sonucu iki (*spiro* ve *ansa*) ürünün olduğu gözlenmiştir.



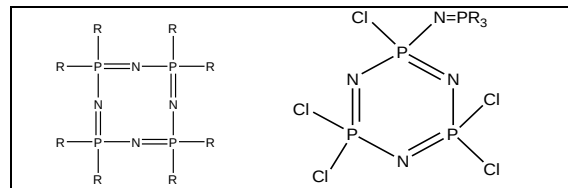
2.8.5. Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonları

Fosfazenlerin organometalik bileşikler ile reaksiyonları otuz yıldan bu yana ayrıntılı olarak incelenmektedir. Fosfazen halkalarının Grignard bileşiklerine karşı direnci $F > Cl > Br$ biçimindedir. Başlangıç olarak trimer ile Grignard bileşikleri aralarındaki reaksiyonda, halojen-metal etkileşmesi neticesinde metallofosfazen ara bileşiği elde edilir ve daha sonra organik grup ile klor yer değiştirir. Reaksiyon koşullarına göre, monosiklik ve bisiklik bileşikler meydana gelmektedir [94].



Şekil 2.35. Grignard bileşikleri ile Trimer, $N_3P_3Cl_6$ 'nın reaksiyonları

Grignard bileşiklerinin tetramer ile reaksiyonlarında, halka parçalanması ve klorun yer değiştirme reaksiyonları sonucunda ortamda hem tetramerik hem de trimerik yapıda bileşikler meydana gelmektedir.



Şekil 2.36. Grignard bileşikleri ile Tetramer, $N_4P_4Cl_8$ 'in reaksiyon ürünleri

2.9. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin fiziksel, kimyasal ve spesifik özellikleri süstitüe olan gruba göre farklılık gösterdiğinden çeşitli alanlarda uygulamaları olanaklıdır.

Bu bileşiklerin uygulama alanlarına; siklolineer ve/veya siklomatriks fosfazen bileşikleri için çıkış maddeleri, büyük kütleli polifosfazenler, inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, karbon iskeletinden meydana gelen polimerlerde süstitüe grup olmaları, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri olarak, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında faz transfer katalizörleri, kemoterapik tedavide antikanser araçları, serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında ışıkla indüklenen başlatıcılar, dendrimerler için anahtar bileşikler olarak, anyonik polimerizasyon tepkimelerinde termal başlatıcılar, iyon seçici substratlar gibi örnekler verilebilmektedir [6, 95, 96-98]. Ayrıca polifosfazenler, elektronik malzemelerde, sentetik kemik yapımında [99, 100], enerji üretiminde ve depolanmasında, ısıya dayanıklı materyallerde kullanılmaktadır [101]. Araştırmalar sonucunda belirlenen bazı uygulama alanlarının, içeriği detaylı olarak aşağıda alt başlıklar halinde sunulmaktadır:

2.9.1. Gaz sensör

Gaz sensör olarak fosfazen türevlerinin kullanımları üzerine yapılan incelemeler bugünlerde hız kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O₂ gazı ve nem için sensör özellik sergilediği keşfedilmiştir. Bu tip uygulamaya örnek Poli-bis(trifloroetoksifosfazen) bileşiği örnek verilebilir. Bazı gaz karışımından (Oksijen, metan, azot, karbondioksit, ksenon ve helyum gibi) geçirgenlik özellik ile en etkili olan CO₂ yüksek geçirgenlik sağlamıştır [102]. Toprak, hava ve su gibi çevre ölçümlerinde; laboratuvar, kömür ocakları, evler, tünel gibi yerlerde yangın sensörü; egsoz gazı, atık su gibi emisyon ölçümlerinde; anestezi, antiseptik, veterinerlik gibi tıbbi kullanımlarında; evler gibi yeterli solunum koşullarında kullanılabilen algılayıcı veya sensör olarak uygulanmalarıdır [103].

2.9.2. Sıvı kristal

Sıvı kristal özellik sergileyen fosfazen türevleri, son senelerde üzerine fazlasıyla araştırmalar vardır [104]. Trimer sıvı kristal özellik göstermez ama birçok ligandların süstitüsyonu ile kazanılan bir takım fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği ortaya çıkmıştır. Örnek heksakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksisiklotrifosfazen olarak

gösterilebilir, bu bileşik 450-455 °K aralığında sıvı kristal özellik göstermektedir [105]. Halkalı yapıdaki fosfazenlere göre fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri daha geniş olarak araştırılmıştır [106].

2.9.3. Katalizör destek

Fosfazenlerin önde gelen özelliklerinden biri faz transfer katalizörü olarak kullanılabilmesidir. Son zamanlarda yapılan incelemelerden biri de katalizörlerin nano boyutunda partiküller biçiminde tepkime ortamında bulundurmaktır.

Katalizör destek maddesi olarak kullanımlarına yatkın çalışmalar epey seri yürümekle beraber özellikle nano düzeyde destek maddesi olarak kullanılabilirliği ve katalizörün faaliyeti üzerine yapılan çalışmalar pozitif netice vermiştir [107]. Rodyumun ve polibismetilfosfazen rutenyumun üzerine yapılan araştırmalarda, nanopartikül düzeyinde katalizör ömrü üzerinde bayağı fazla bir tesir ettiği ve katalizörü desteklediği saptanmıştır. Araştırma yapılan bazı fosfazen polimerleri sırasıyla; poli[bis(fenoksi)fosfazen], poli[bis(*p*-metoksifenoksi)fosfazen], poli[bis(*m*-metoksifenoksi)fosfazen], poli[bis(*p*-benzoilfenoksi)fosfazen], polibismetoksifosfazen şeklindedir [83].

2.9.4. Termal dayanıklılık ve floresans özellik

Bu kullanım alanları genellikle polimer ile polifosfazen karışımları ile karşılanmaktadır. Bir incelemede, polistiren ile fosforillenen halkalı trimerin birleştirildiğinde alev geciktiriciliği özelliğinin yükseldiği incelenmiştir [108]. Poli[bis(karboksilatofenoksi)fosfazen] ile poliüretan karışımıyla deney yapılmış ve sonucunda %20 civarı poliüretan olan karışım, aleve dayanıklılık sergilemiştir [109]. Çoşut ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, hekzafenoksisiklotrifosfazen bileşikleri bulunduran yüksek mol kütleli siklofosfazen ve polifosfazen türevlerinin floresans özellikleri ve termal kararlılıkları araştırılış ve sentezlenen halkalı fosfazen türevlerinin yüksek termal kararlılığa sahip oldukları ve floresans özellik gösterdikleri bulunmuştur.

2.9.5. Tıbbi uygulama alanları

Fosfazen türevlerinin çeşitli tıbbi uygulama alanı araştırılmış fazla miktarda tıbbi ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği keşfedilmiştir.

- ✓ Antikanser ajanı: Fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerindeki deneylerinde tümör önleyici etki ortaya koyduğu keşfedilmiştir [110, 111].
- ✓ İlaç: Fosfazenin türevlerinin birçok hastalıklara sebep veren mikroorganizmalara ve bakterilere karşı etki gösterdikleri bulunmuştur. Hem de insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de vardır [112, 113]. Bu tip kullanım alanlarında en başta olanı muhtelemeden ilaç salımıdır. Burada ilacın kontrol kapsamında ve ağır salımı hedeflenir. Polimer-ilaç sistemlerinin son senelerde birçok kullanımları planlanmıştır. Taşıyıcı olarak polimerlerin çalıştırıldığı sistemlerle ilaçlar çok uzun vakit süresince devamlı ve kontrollü olarak salınabilmektedir [114, 115]. Yayınlanan bir çalışmada, trimer ile trimetoprim (TMP) reaksiyonundan mikroküreler sentezlenmiştir ve bu mikrokürelere B12 vitamini ve Rodamin 6G yüklenerek, absorblanan ilaçların 26-38 saat arasında salındığı belirlenmiştir [33].
- ✓ Diş dolgu maddesi: Fosfazen türevlerinin bir bölümünün diş dolgu maddesi olarak kullanılabilecekleri ortaya çıkmıştır [116].
- ✓ Kontakt lens: Araştırmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin fazla oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları sebebi ile kontakt lenslerin yapımı sağlanmıştır [117].
- ✓ Organ naklinde uygulamaları: Böbrek nakillerinde poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin 1995’de yayınlanan bir çalışmada biyouyumluluğu sağlayıcı görevinde olduğu keşfedilmiştir [118].
- ✓ Enzim inhibitörü: Çalışmalar neticesinde kimi fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği keşfedilmiştir [119].

2.9.6. Yüksek sıcaklıkta uygulama alanları

Halkalı bileşikler oksidasyona yüksek dirençlidir ve yaklaşık 300°C de kararlıdır. Bu inert akışkanlardan faydalanabilmek için gerçekleştirilen araştırmalar; yağlayıcı maddeler ve yanmaya karşı dayanıklı hidrolik akışkanlar olarak faydalanmayı amaçlamaktadır. Bu akışkanların diğer potansiyel uygulamaları alev geciktirici, tekstilde ve kumaşa koruyucu olarak eklenmeleridir [120, 121]. Siklik trimerik ya da tetramerik diklorofosfazenler ve akışkan fluoroalkoksifosfazenlerin reaksiyonundan elde edilebilmektedir.

2.10. Fosfazen Yapılarının Spektroskopik Özellikleri

2.10.1. İnfrared (IR) spektroskopisi

FT-IR spektrumundan sağlanan frekanslar ile hangi orbitallerin örtüştüğü ve molekülün yapısı hakkında net sonuçlar almak ve molekülün yapısını değerlendirmek olanaklıdır [122, 123].

Fosfazen bileşiklerinin FT-IR spektroskopisi ayrıntılı şekilde incelenmiş olup; halkalı ve polifosfazenlerin spektrumlarında, P-N-P simetrik gerilmesi kuvvetli bant ile P-N-P asimetrik titreşimi zayıf bant olmak üzere iki tane karakteristik titreşim bulunur ve titreşimler sırasıyla; 700-950 cm^{-1} ve 1200-1400 cm^{-1} bölgesindedir. Trimer için asimetrik titreşim bandı 1218 cm^{-1} , tetramer ise 1315 cm^{-1} 'dir. Trimer için simetrik titreşim bandı 885 cm^{-1} , tetramer ise 895 cm^{-1} 'dir. Büyük polimerde ise yaklaşık 750 cm^{-1} 'dir [4]. Birleşen grubun elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin konumlarını etkiler. Cl, F, OR gibi elektronegatifliği büyük olanlar P-N bağ titreşim frekansını arttırırken az olan NH_2 , CH_3 , Br, gibi süstitüentler düşürmektedirler.

Çizelge 2.2. Bazı fosfazen bileşiklerinin karakteristik $P=N$ gerilme titreşimleri (cm^{-1})

Bileşik($\text{NP}(\text{Cl}_2)_n$)	n=3	n=4	n=5
($\text{NP}(\text{Cl}_2)_n$)	1218	1315	1298,1354
(NPMe_2) _n	1180	1180	-
(NPEt_2) _n	(1157)1225	1320	-
[$\text{NP}(\text{OME})_2$] _n	1235,1275	1337	1340
(NPPH_2) _n	1190	1213	-

2.10.2. Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

Siklofosfazen bileşiklerinin, çeşitli kimyasal bileşikte olduğu gibi yapı aydınlatma analizlerinde kullanılan en temel yöntemlerden biri Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi yer alır. NMR etkin olabilmesi için hangisi olursa olsun bir elementin manyetik alanda rezonans verebilmesi yani spin kuantum sayısının sıfırdan farklı olması gerekir.

2.10.2.1. ^{31}P -NMR spektroskopisi

Halkalı, lineer ve polifosfazenlerin ^{31}P -NMR spektroskopisi yapı analizinde en fazla uygulanan tekniktir. Spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olan ^{31}P çekirdeğinin, flor ve proton gibi yan grupların var olduğu bileşiklerin yapılarının analizinde ciddi yararlar sağlar.

Fosfazen türevlerinde fosfor atomlarının kimyasal kayma değeri, süstitüentin derecesine, yapısına, elektronegatifliğine ve aktivasyon enerjisine göre farklı olabilmektedir. Trimer, tetramer gibi benzer fosfazen bileşiklerinde fosforların tamamı eşit durumda bulunmaları nedeniyle ^{31}P -NMR spektrumlarında tek pik verir ve bu spektrumlara “ A_n türü ” spektrumlar adı verilmektedir.

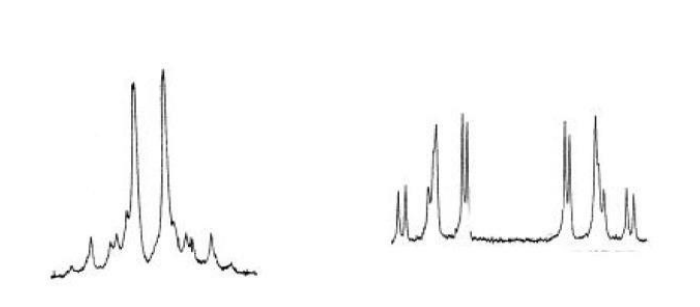
Nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri sonunda fosforlar eşitlikten uzaklaşır ve ^{31}P -NMR spektrumları değışir ve son bileğin spektrumu AMX, ABCD, A_2B_2 ya da AB, AB_2 , ABC türü spektrumlardan birine çevrilebilmektedir.

Çeşitli siklofosfazen türevlerinde fosfor atomu üzerine iki grup vardır. Bu tip bileşikler AX_2 ya da AB_2 türü ^{31}P -NMR spektrumu gösterirler. ABC, ABX veya AMX gibi birleşen grupların sayısı yükseldikçe üç spin sisteminin değışik tiplerinde ^{31}P -NMR spektrumları meydana gelmektedir [41].

Çeşitli fosfazen türevlerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma verileri, negatif tarafta bulunmaktadır. Diğer fosfazen bileşiklerinin aksine, trimerin kimyasal kayma değeri, pozitif tarafta görünmektedir. Sebebi ise trimere göre, tetramer ve yüksek homolog formların molekül eğilebilirliğin daha çok bulunmasıdır.

Çizelge 2.3. Bazı fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değeri

Bileşik	δ (ppm)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	+ 19,3
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	+13,9
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	-6,5
$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$	-17,7
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$	+14,3
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$	-0,6



Şekil 2.37. Tetramer bileğinde A_2B_2 ve $AA''BB''$ ^{31}P -NMR spektrumları

2.10.3. X-ışını kırınımı spektroskopisi

X-ışını kristallografisi ile çeşitli halkalı fosfazenlerin yapı analizi yapılmıştır. Genel olarak altı üyeli halkalar (N_3P_3) düzlemsel yapıya sahipken, sekiz üyeli halkalar (N_4P_4) burulmuş konformasyonlara sahip moleküllerdir.

Örnek vermek gerekir ise; sandalye ve kayık olmak üzere $N_4P_4Cl_8$, tetramerin iki konformasyon şekli vardır. $N_3P_3R_6$ halkasındaki P-N bağ uzunlukları eşittir. Bu durum, fosforlar üzerindeki süstitüentlerin aynı bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 2.4. Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını değerleri

Bileşik	Halka	Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
	Konformasyonu	P=N	P-X(R)	N-P-N	P-N-P
$N_3P_3Cl_6$	Düzlemsel	1,58	1,98	118,4	121,4
$N_4P_4Cl_8$	Kayık	1,57	1,99	121,2	131,3
$N_3P_3F_6$	Düzlemsel	1,51(1)	1,52(1)	120,0(1)	119,0
$N_4P_4(OC_6H_5)_8$	Kayık	1,56	1,58	121,1	133,9

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Madde adı	Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	% Saflık	Marka
Tetramer	$N_4P_4Cl_8$	463,52	124	-	98	Alfa Aesar
Trietilamin	$C_6H_{15}N$	101,19	-115	88	99,5	Fisher
Asetonitril	C_2H_3N	41,05	-48	82	99,9	Sigma Aldrich
Aseton	$(CH_3)_2CO$	58,08	-94	56	99,5	J.T.Baker
Oktapamin	$C_9H_{11}NO_7$	189,64	-170	360.7	95	Sigma Aldrich
4,7-Dihidroksi izoflavon	$C_{15}H_{10}O_4$	254,24	328- 332	-	97	Alfa Aesar
İzoprenalin	$C_{11}H_{17}NO_3$	247,72	165- 175	-	98	Acros Organics
Kersetin	$C_{15}H_{10}O_7$	302,24	314	-	95	Sigma Aldrich
Etanol	C_2H_6O	46,07	-114,1	78,37	99,8	Sigma Aldrich
n-heptan	C_7H_{16}	100,2	-90,61	98,42	99	Sigma Aldrich

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar ve özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

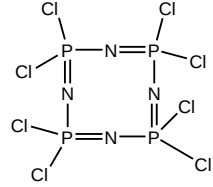
Çizelge 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

Cihaz	Modeli	Bulunduğu yer
Ultrasonik banyo	BANDELIN SONOREX	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Ultrasonik banyo	KUDOS	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Terazi	OHAUS	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Manyetik karıştırıcı	HEIDOLPH MR	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Vakum etüvü	NÜVE NF 500	Eskişehir Teknik Üniversitesi
Santrifüj	NÜVE NF 1215	Eskişehir Teknik Üniversitesi
SEM	CARL ZEISS	Eskişehir Teknik Üniversitesi
XRD (X-Işını difraktometresi)	PANALYTICAL EMPYRIAN	Osmangazi Üniversitesi
NMR Spektrometresi	JEOL ECZ500R	Osmangazi Üniversitesi
FT- Infrared Spektrofotometresi	PERKIN ELMER SPECTRUM 100	Eskişehir Teknik Üniversitesi

3.1.3. Kullanılan çapraz bağlayıcı tetramer ($N_4P_4Cl_8$)

Siklomatriks polifosfazenlerin elde edilmesinde oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer, $N_4P_4Cl_8$), çapraz bağlayıcı görevinde kullanılan bir moleküldür. Çizelge 3.3'te çapraz bağlayıcı tetramer'in özellikleri verilmiştir.

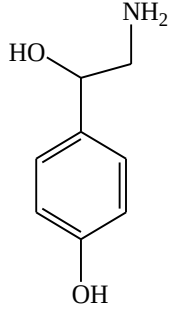
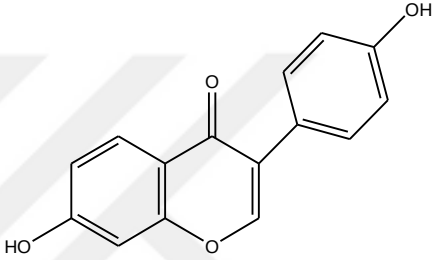
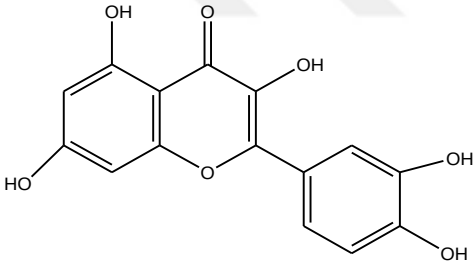
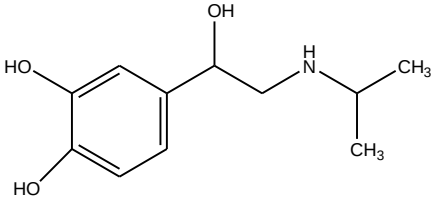
Çizelge 3.3. Çapraz Bağlayıcı Tetramer'in Özellikleri

Molekül Özellikleri	Açıklama
IUPAC ismi	Oktaklorosiklotetrafosfazen
Kapalı Formül	$N_4P_4Cl_8$
Açık Formülü	
Kullanım amacı	Reaksiyonda, kullanılan monomer ile çapraz bağlayıcı olarak görevi olup, çapraz bağlı (siklomatriks) polifosfazen yapıyı oluşturmak.
Molekül ağırlığı(g/mol)	463,523
Erime noktası (°C)	124

3.1.4. Kullanılan monomerler

Siklomatriks polifosfazenlerin sentezinde monomer olarak biyolojik olarak parçalanabilen ve biyouyumluluk, yani vücutta toksik özellik göstermeyen maddeler kullanılmıştır. Bunlar, oktapamin ($C_9H_{11}NO_7$), 4,7-DHF (4,7-dihidroksi izoflavon, $C_{15}H_{10}O_4$), kersetin ($C_{15}H_{10}O_7$) ve izoprenalin ($C_{11}H_{17}NO_3$) bileşikleridir. Çizelge 3.4'te kullanılan monomerlerin yapısı verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kullanılan monomerlerin yapısı

Monomer	Yapı
Oktapamin	 OKTAPAMIN
4,7-Dihidroksi izoflavon	 4,7-DHF
Kersetin	 KERSETIN
İzoprenalin	 IZOPRENALIN

3.1.5. Uygulanan genel yöntemler

Bütün deneyler için kurulan reaksiyonlar karanlık ortamda gerçekleştirildi. Tetramer ($N_4P_4Cl_8$), kararsız bir molekül olması nedeniyle heptan gibi apolar çözücüler ile kristallendirilip saflaştırıldıktan sonra kullanıldı. Cam malzemeler uygun ortam koşullarına göre amber balonu olarak seçildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler için karanlıkta çökmesi beklenildi ve uygun saflaştırma yöntemi ile saflaştırıldı.

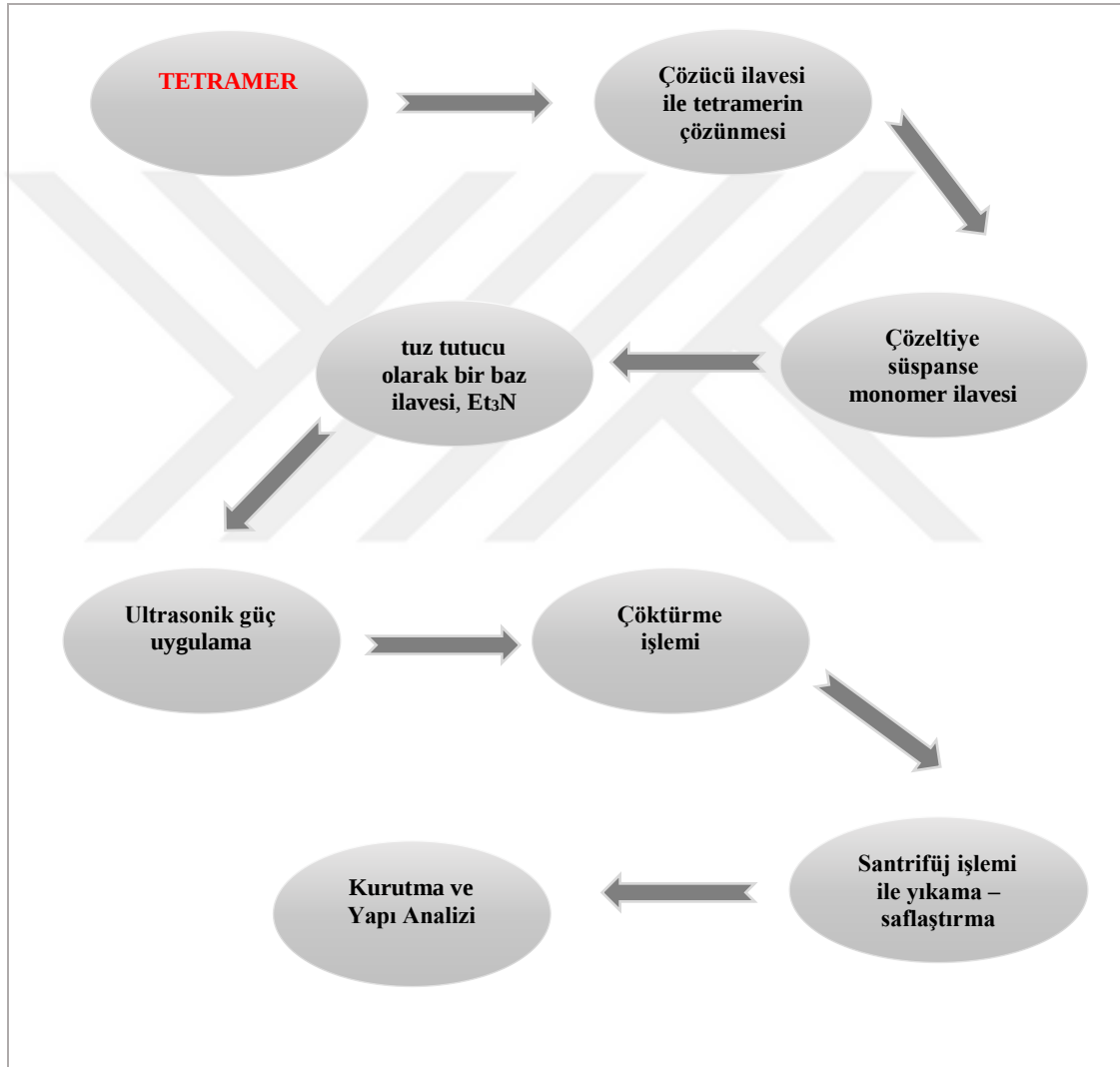


4. DENEYSEL BÖLÜM

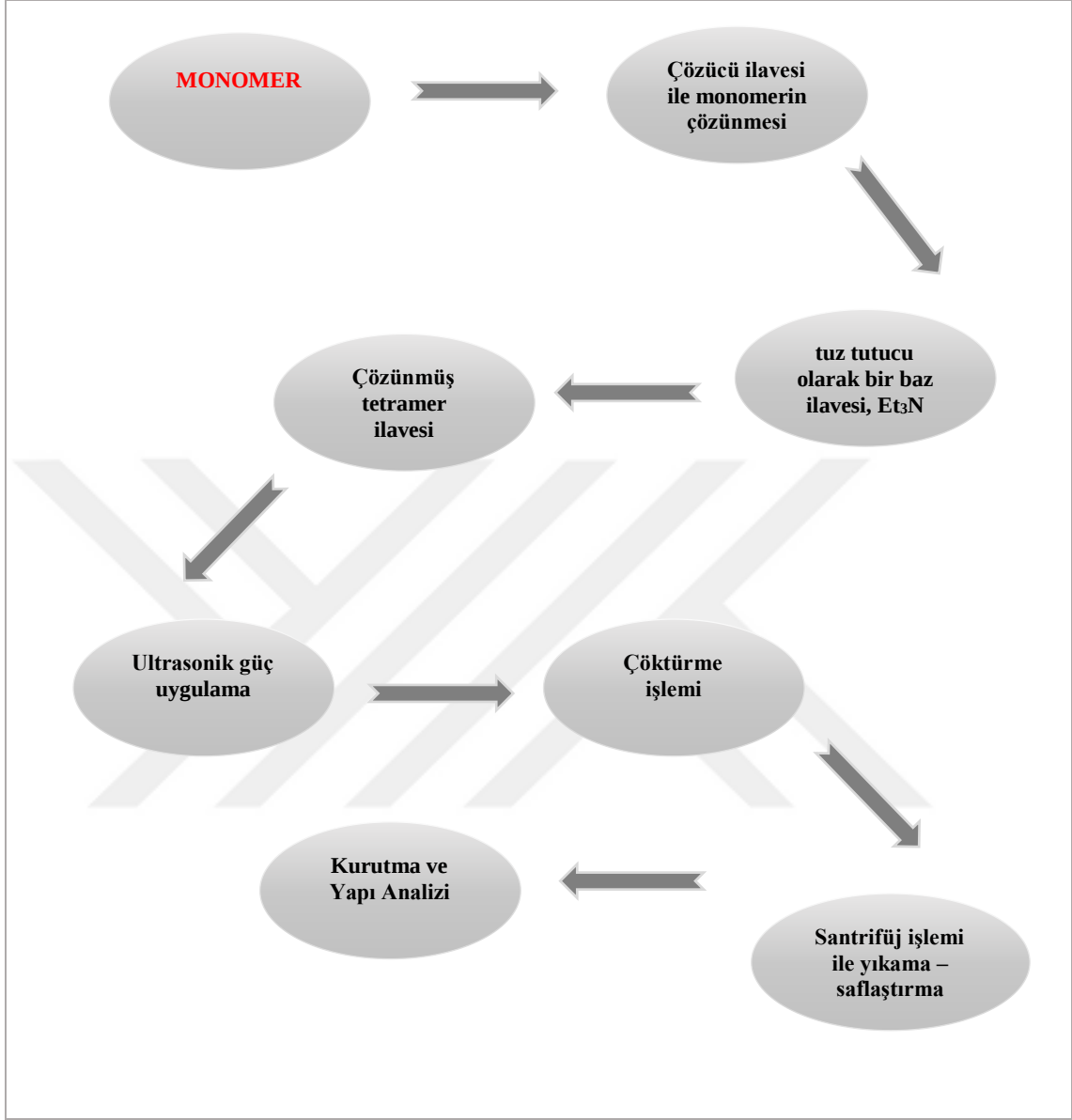
4.1. Yöntem

Deneyler spesifik ve belli basamaklar halinde gerçekleştirilmiştir ve basamaklar monomere göre değişiklik göstermektedir. Bu basamaklarda, iki ayrı gerçekleşme sırası mevcuttur:

1. Yöntem:



2. Yöntem:



4.1.2. Nano/mikrokürelerin sentezi

4.1.2.1. Oktapamin nano/mikrokürelerinin sentezi

0,085 g (0,183 mmol) tetramer (oktaklorosiklotetrafosfazen, $N_4P_4Cl_8$) amber balonda 40 mL asetonitrilde (ACN) çözüldü. 0,035 g (0,184 mmol) oktapamin beherde 15 mL asetonitrilde çözüldü ve amber balondaki çözeltiye eklendi. Çözelti ultrasonik banyoya alınarak 10 dakika sonra üzerine tuz tutucu olan bir baz olarak trietilamin (TEA, Et₃N) 1,28 mL (9,18 mmol) dikkatli bir şekilde eklendi. Reaksiyon ultrasonik banyoda 2 saat boyunca ve 35 °C sıcaklıkta tutuldu. Reaksiyon bittikten sonra çözelti, çökme

işlemi olabilmesi için ışıksız bir ortamda 24-48 saat bekletildi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra oluşan partiküller santrifüj ile 20'şer dakika, 4000 rpm'de yıkama-saflaştırma yapıldı. Sırasıyla; asetonitril, saf su ve etil alkol ile yıkanarak kurutmaya bırakıldı.

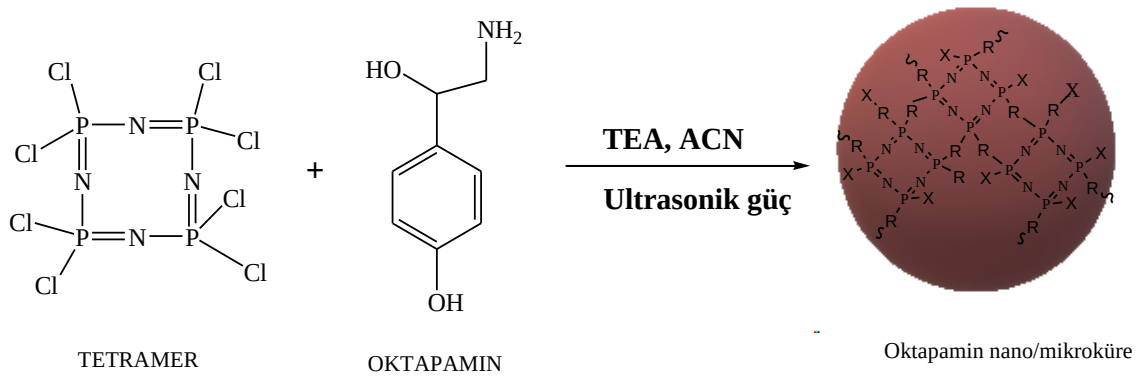
Oluşan kürelerin genel reaksiyon tepkimesi Şekil 4.1'de verilmiştir. Aynı deneysel yöntem ile en güzel mol oranını anlayabilmek için tekrar tekrar deneyler kurulmuştur. Bu deneyler için kullanılan değerler Çizelge 4.1'de ve Çizelge 4.2'de verilmiştir ve verilen bu çizelgelere uygun reaksiyonlar tek tek gösterilmiştir. Çizelge 4.2'de verilen mol oranları ile Çizelge 4.1'deki mol oranları ile kıyaslama yapıldığında, oktapamin gramlarını arttırmak yerine tetramer gramlarında azaltma yapılarak molar oranları kurulmuştur.

Çizelge 4.1. Oktapamin nano/mikroküre sentezi için dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları

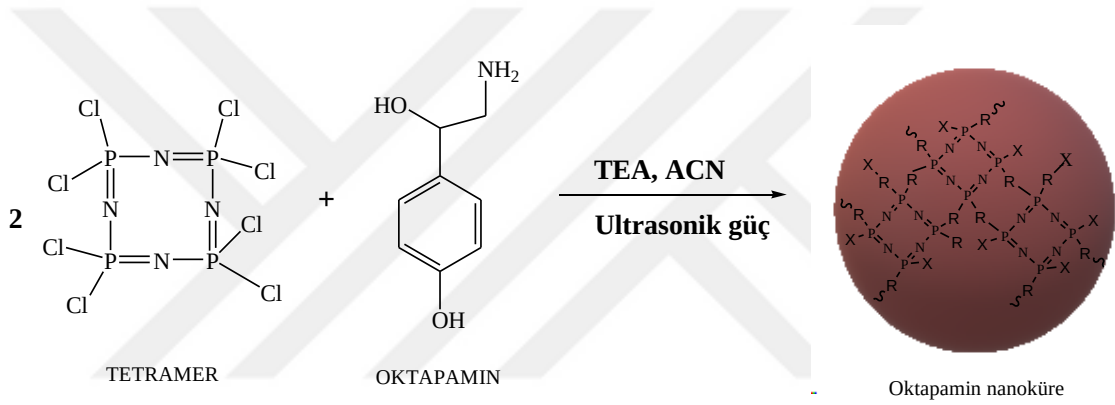
Mol oranı (Oktapamin:Tetramer)	Oktapamin (g)	Tetramer (g)	TEA (mL)	ACN (mL)
(1:1)	0,035	0,085	1,28	55
(1:2)	0,035	0,171	2,60	55
(1:3)	0,035	0,256	3,85	55
(1:4)	0,035	0,342	5,15	55

Çizelge 4.2. Oktapamin nano/mikroküre sentezi için farklı dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları

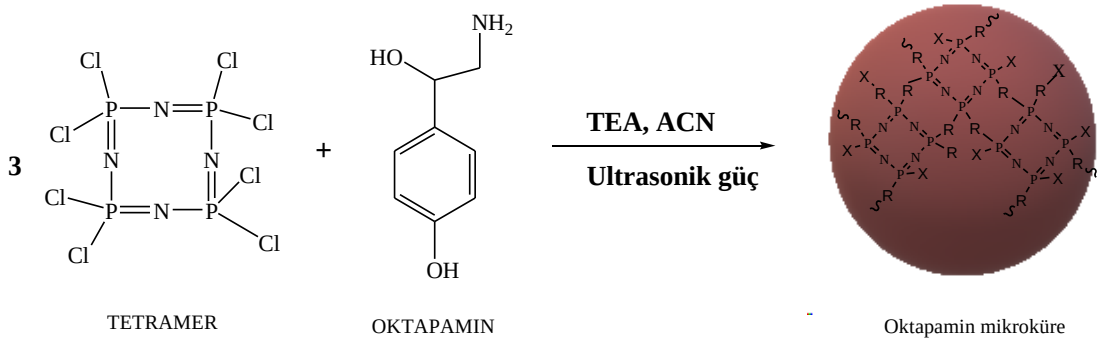
Mol oranı (Oktapamin:Tetramer)	Oktapamin (g)	Tetramer (g)	TEA (mL)	ACN (mL)
(1:1)	0,035	0,085	1,28	55
(1:0,50)	0,035	0,042	0,64	55
(1:0,33)	0,035	0,028	0,42	55
(1:0,25)	0,035	0,021	0,32	55



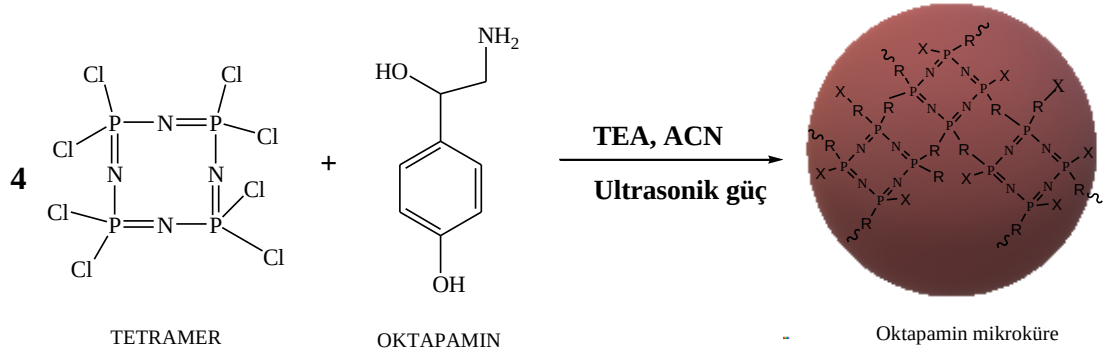
Şekil 4.1. Oktapamin nano/mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu



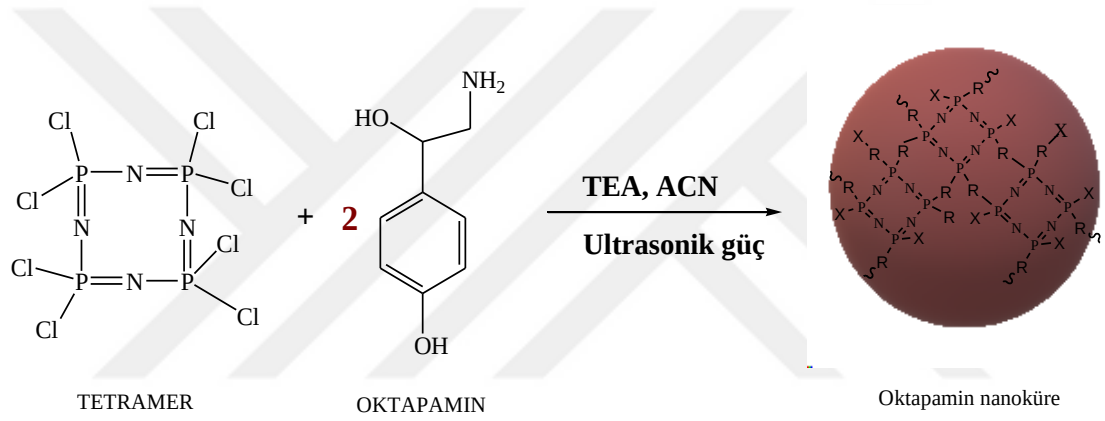
Şekil 4.2. Oktapamin nanokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu



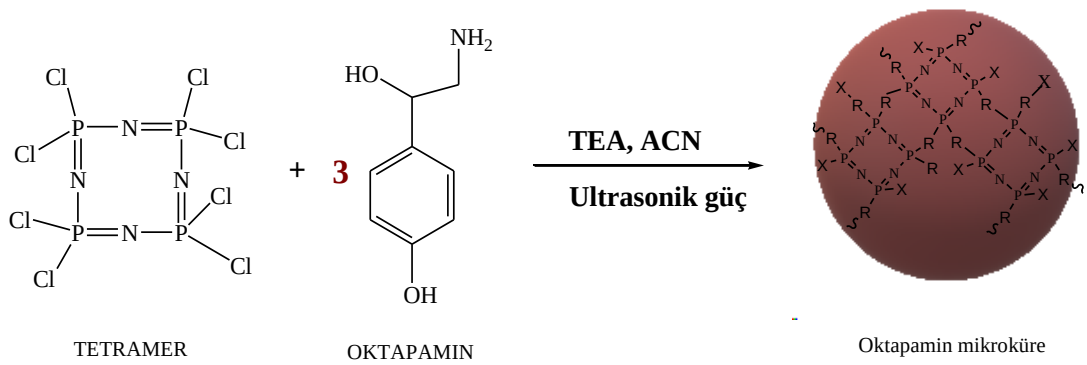
Şekil 4.3. Oktapamin mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu



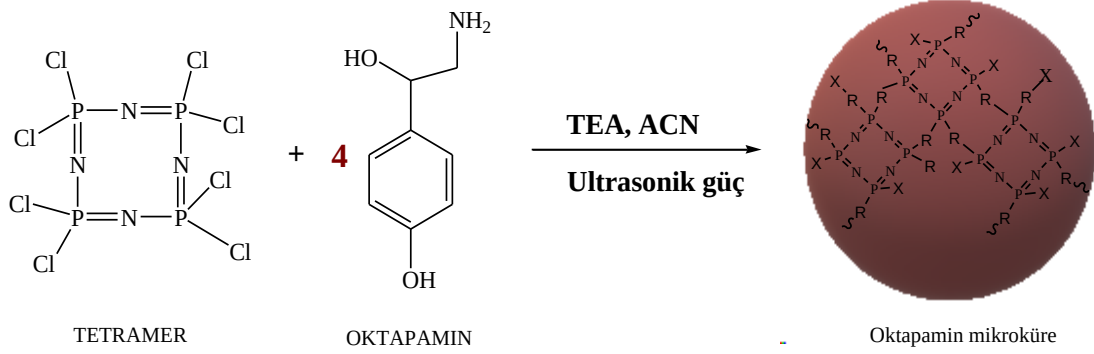
Şekil 4.4. Oktapamin mikrokürelerin (1:4) oranda reaksiyonu



Şekil 4.5. Oktapamin nanokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu



Şekil 4.6. Oktapamin mikrokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu



Şekil 4.7. Oktapamin mikrokürelerin (4:1) oranda reaksiyonu

Bu monomer için *spiro*-, *ansa*- ve *ansa-spiro*- yapıların elde edildiği düşünülmektedir. Reaksiyonlar için önerilen bazı olasılıklar EK-1 de verilmektedir.

4.1.2.2. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerinin sentezi

0,063 g (0,135 mmol) tetramer (oktaklorosiklotetrafosfazen, $N_4P_4Cl_8$) amber balonda 40 mL asetonda çözüldü. 0,035 g (0,184 mmol) 4,7-DHF (4,7-Dihidroksi izoflavon) beherde 15 mL asetonda çözüldü ve amber balondaki çözeltiye eklendi. Çözelti ultrasonik banyoya alınarak 10 dakika sonra üzerine tuz tutucu olan bir baz olarak trietilamin (TEA, Et_3N) 0,96 mL (6,88 mmol) dikkatli bir şekilde eklendi. Reaksiyon ultrasonik banyoda 3 saat boyunca ve 35 °C sıcaklıkta tutuldu. Reaksiyon bittikten sonra çözelti, çökme işlemi olabilmesi için ışısız bir ortamda 24-48 saat bekletildi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra oluşan partiküller santrifüj ile 20’şer dakika, 4000 rpm’de yıkama-saflaştırma yapıldı. Sırasıyla; aseton, saf su ve etil alkol ile yıkanarak kurutmaya bırakıldı.

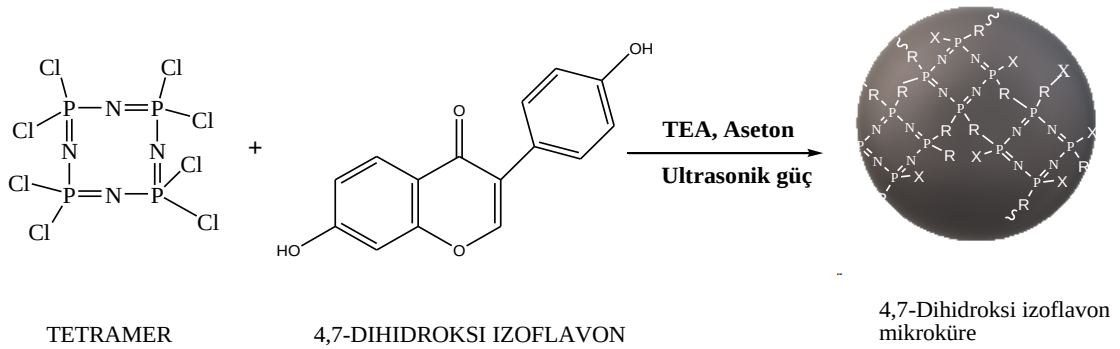
Oluşan kürelerin genel reaksiyon tepkimesi Şekil 4.8’de verilmiştir. Aynı deneysel yöntem ile en güzel mol oranını anlayabilmek için tekrar tekrar deneyler kurulmuştur. Bu deneyler için kullanılan değerler Çizelge 4.3’te ve Çizelge 4.4’te verilmiştir ve verilen bu çizelgelere uygun reaksiyonlar tek tek gösterilmiştir. Çizelge 4.4’te verilen mol oranları ile Çizelge 4.3’teki mol oranları ile kıyaslama yapıldığında, 4,7-DHF gramlarını arttırmak yerine tetramer gramlarında azaltma yapılarak molar oranları kurulmuştur.

Çizelge 4.3. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikroküre sentezi için dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları

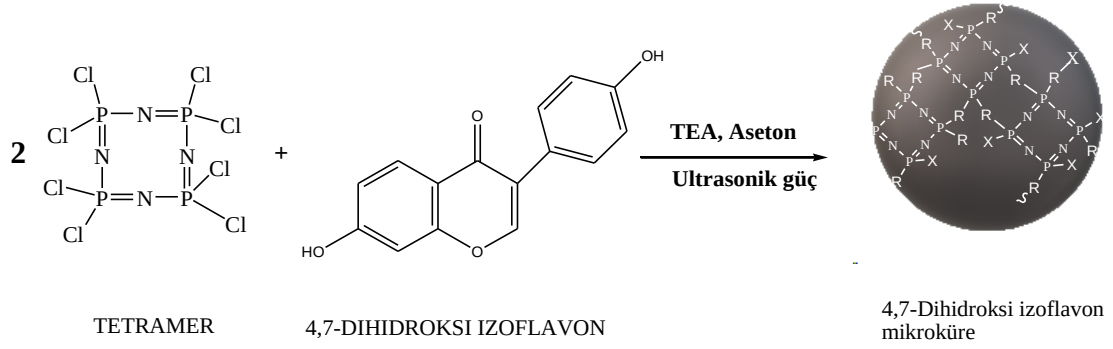
Mol oranı (4,7-DHF:Tetramer)	4,7-DHF (g)	Tetramer (g)	TEA(mL)	Aseton(mL)
(1:1)	0,035	0,063	0,96	55
(1:2)	0,035	0,127	1,91	55
(1:3)	0,035	0,191	2,87	55
(1:4)	0,035	0,255	3,83	55

Çizelge 4.4. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikroküre sentezi için farklı dört çeşit mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları

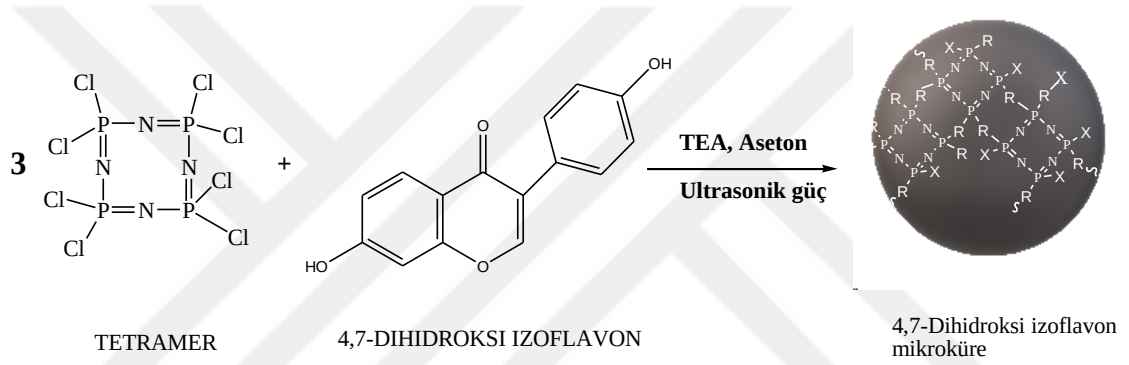
Mol oranı (4,7-DHF:Tetramer)	4,7-DHF (g)	Tetramer (g)	TEA(mL)	Aseton(mL)
(1:1)	0,035	0,063	0,96	55
(1:0,50)	0,035	0,031	0,46	55
(1:0,33)	0,035	0,021	0,31	55
(1:0,25)	0,035	0,015	0,24	55



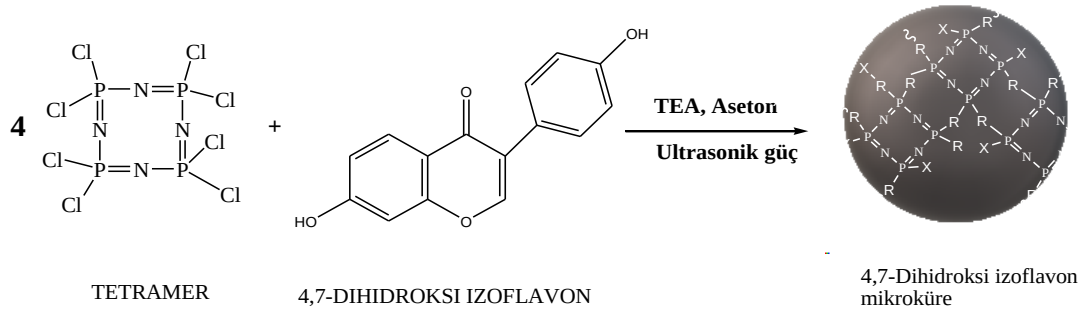
Şekil 4.8. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu



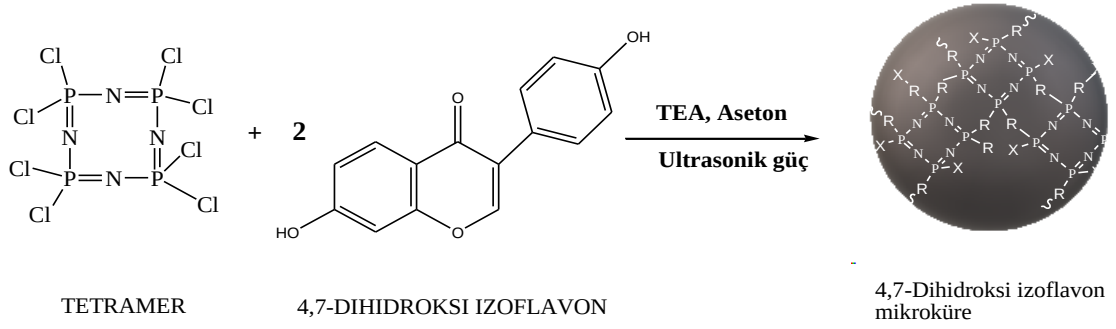
Şekil 4.9. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu



Şekil 4.10. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu



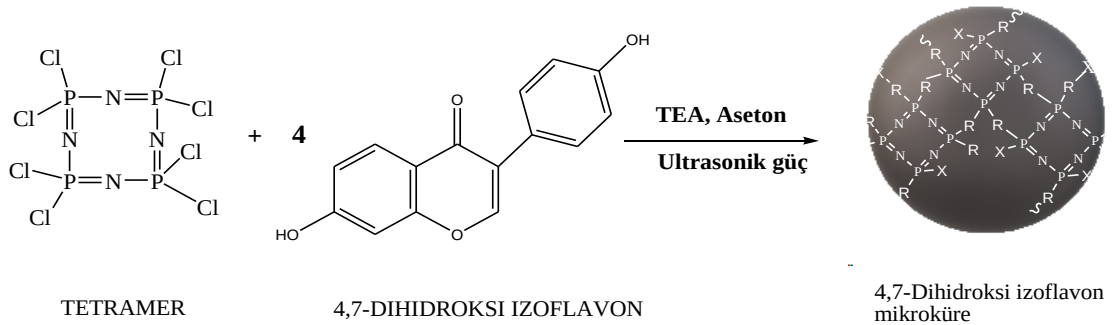
Şekil 4.11. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (1:4) oranda reaksiyonu



Şekil 4.12. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu



Şekil 4.13. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu



Şekil 4.14. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin (4:1) oranda reaksiyonu

Bu monomer için OH üzerinden tek süstitüe veya bino- (köprülü) yapıların elde edildiği düşünülmektedir. Reaksiyonlar için önerilen bazı olasılıklar EK-1 de verilmektedir.

4.1.2.3. Kersetin nano/mikrokürelerinin sentezi

0,035 g (0,184 mmol) kersetin amber balonda 15 mL asetonda çözöldü. Ultrasonik banyoda 10 dakika tutuldu. Üzerine tuz tutucu olan bir baz olarak trietilamin (TEA, Et₃N) 0,8 mL (5,73 mmol) dikkatli bir şekilde eklendi ve tekrar 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. 0,053 g (0,11 mmol) tetramer (oktaklorosiklotetrafosfazen, N₄P₄Cl₈) beherde 40 mL asetonda çözöldü ve amber balondaki çözeltiye eklendi. Reaksiyon ultrasonik banyoda 2 saat boyunca ve 35 °C sıcaklıkta tutuldu. Reaksiyon bittikten sonra çözelti, çökme işlemi olabilmesi için ışısız bir ortamda 24-48 saat bekletildi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra oluşan partiküller santrifüj ile 20'şer dakika, 4000 rpm'de yıkama-saflaştırma yapıldı. Sırasıyla; aseton, saf su ve etil alkol ile yıkanarak kurutmaya bırakıldı.

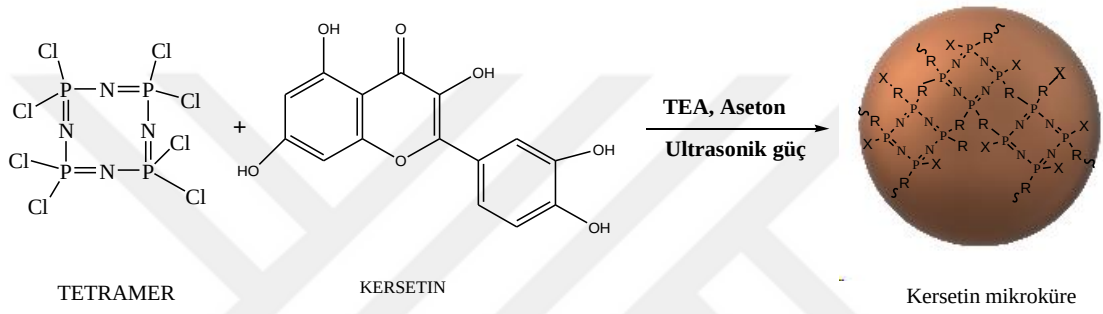
Oluşan kürelerin genel reaksiyon tepkimesi Şekil 4.15'te verilmiştir. Aynı deneysel yöntem ile en güzel mol oranını anlayabilmek için tekrar tekrar deneyler kurulmuştur. Bu deneyler için kullanılan değerler Çizelge 4.5'te ve Çizelge 4.6'da verilmiştir ve verilen bu çizelgelere uygun reaksiyonlar tek tek gösterilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen mol oranları ile Çizelge 4.5'teki mol oranları ile kıyaslama yapıldığında, kersetin gramlarını arttırmak yerine tetramer gramlarında azaltma yapılarak molar oranları kurulmuştur.

Çizelge 4.5. Kersetin nano/mikroküre sentezi için mol oranları, reaktifler ve çözöcö miktarları

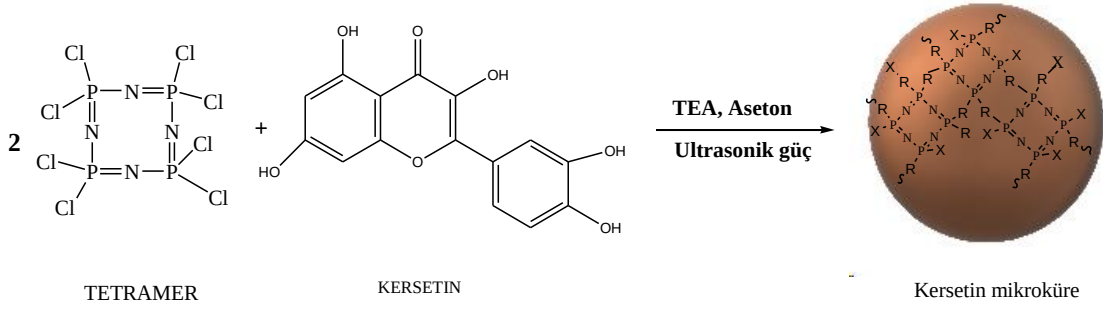
Mol oranı (Kersetin:Tetramer)	Kersetin (g)	Tetramer (g)	TEA(mL)	Aseton(mL)
(1:1)	0,035	0,053	0,80	55
(1:2)	0,035	0,107	1,61	55
(1:3)	0,035	0,161	2,42	55

Çizelge 4.6. Kersetin nano/mikroküre sentezi için farklı mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları

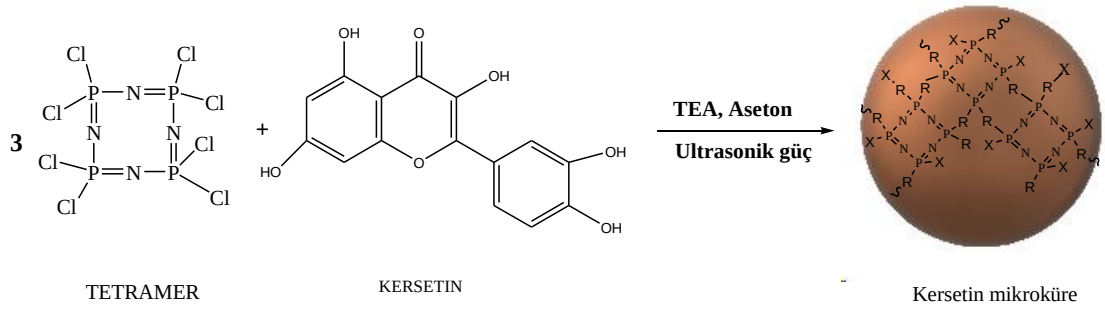
Mol oranı (Kersetin:Tetramer)	Kersetin (g)	Tetramer (g)	TEA(mL)	Aseton(mL)
(1:1)	0,0350	0,053	0,80	55
(1:0,50)	0,0350	0,026	0,40	55
(1:0,33)	0,0350	0,017	0,26	55



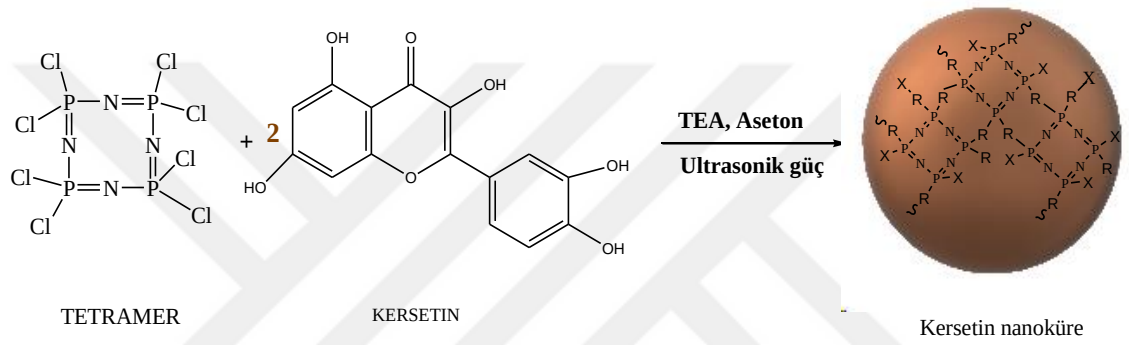
Şekil 4.15. Kersetin mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu



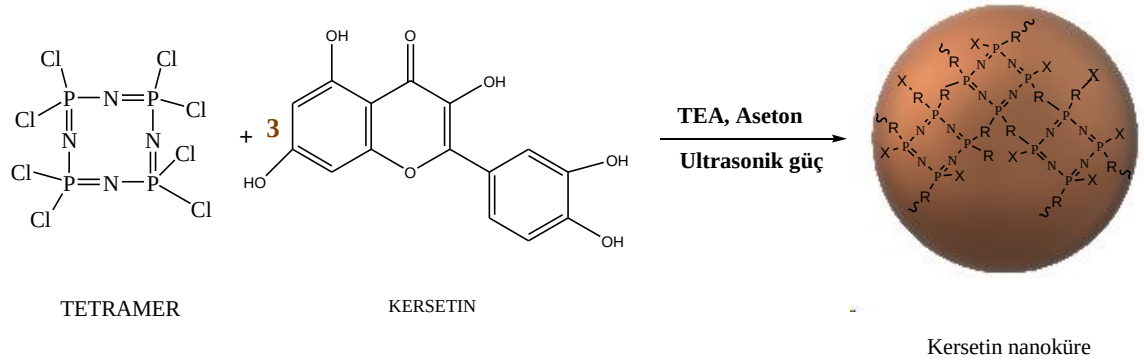
Şekil 4.16. Kersetin mikrokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu



Şekil 4.17. Kersetin mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu



Şekil 4.18. Kersetin nanokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu



Şekil 4.19. Kersetin nanokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu

Bu monomer için spiro-, ansa- ve ansa-spiro- yapıların elde edildiği düşünülmektedir. Reaksiyonlar için önerilen bazı olasılıklar EK-1 de verilmektedir.

4.1.2.4. İzoprenalin nano/mikrokürelerinin sentezi

0,035 g (0,184 mmol) izoprenalin amber balonda 15 mL asetonitrilde (ACN) çözüldü. Ultrasonik banyoda 10 dakika tutuldu. Üzerine tuz tutucu olan bir baz olarak trietilamin (TEA, Et₃N) 0,97 mL (6,95 mmol) dikkatli bir şekilde eklendi ve tekrar 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. 0,065 g (0,140 mmol) tetramer (oktaklorosiklotetrafosfazen, N₄P₄Cl₈) beherde 40 mL asetonitrilde çözüldü ve amber balondaki çözeltiye eklendi. Reaksiyon ultrasonik banyoda 2 saat boyunca ve 35 °C sıcaklıkta tutuldu. Reaksiyon bittikten sonra çözelti, çökme işlemi olabilmesi için ışıksız bir ortamda 24-48 saat bekletildi. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra oluşan partiküller santrifüj ile 20'şer dakika, 4000 rpm'de yıkama-saflaştırma yapıldı. Sırasıyla; asetonitril, saf su ve etil alkol ile yıkanarak kurutmaya bırakıldı.

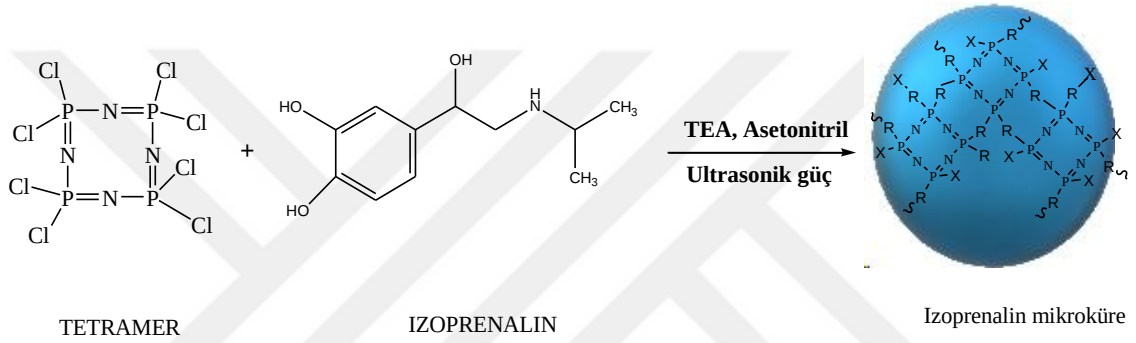
Oluşan kürelerin genel reaksiyon tepkimesi Şekil 4.20'de verilmiştir. Aynı deneysel yöntem ile en güzel mol oranını anlayabilmek için tekrar tekrar deneyler kurulmuştur. Bu deneyler için kullanılan değerler Çizelge 4.7'de ve Çizelge 4.8'de verilmiştir ve verilen bu çizelgelere uygun reaksiyonlar tek tek gösterilmiştir. Çizelge 4.8'de verilen mol oranları ile Çizelge 4.7'deki mol oranları ile kıyaslama yapıldığında, izoprenalin gramlarını arttırmak yerine tetramer gramlarında azaltma yapılarak molar oranları kurulmuştur.

Çizelge 4.7. İzoprenalin nano/mikroküre sentezi için mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları

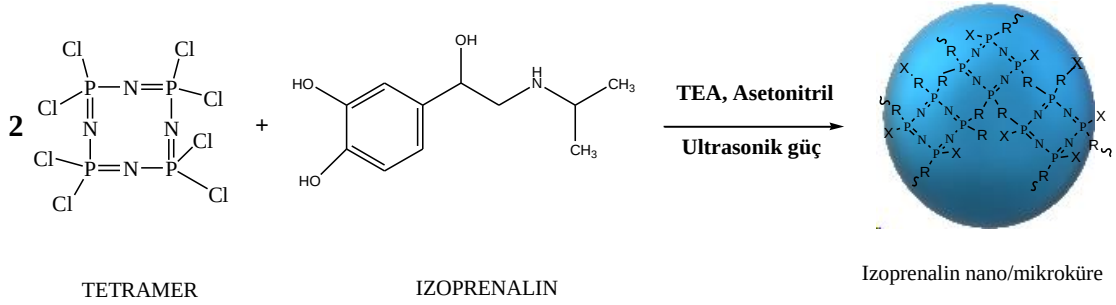
Mol oranı (İzoprenalin:Tetramer)	İzoprenalin(g)	Tetramer(g)	TEA(mL)	Asetonitril(mL)
(1:1)	0,035	0,065	0,97	55
(1:2)	0,035	0,130	1,96	55
(1:3)	0,035	0,196	2,95	55

Çizelge 4.8. İzoprenalin nano/mikroküre sentezi için farklı mol oranları, reaktifler ve çözücü miktarları

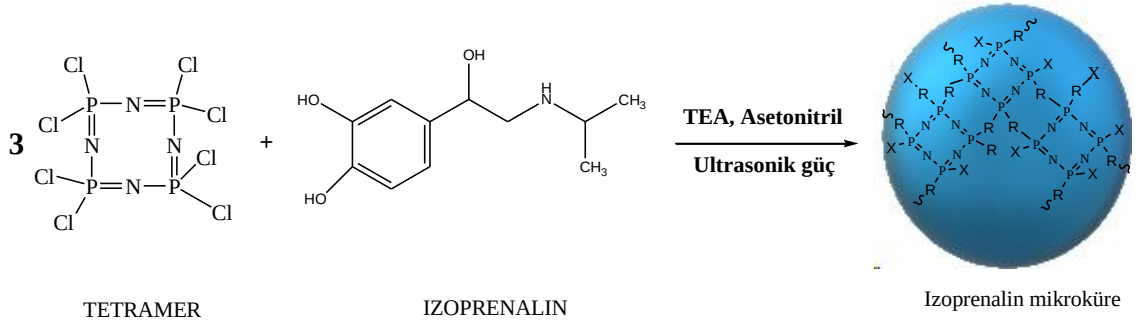
Mol oranı (İzoprenalin:Tetramer)	İzoprenalin(g)	Tetramer(g)	TEA(mL)	Asetonitril(mL)
(1:1)	0,035	0,065	0,97	55
(1:0,50)	0,035	0,032	0,50	55
(1:0,33)	0,035	0,021	0,32	55



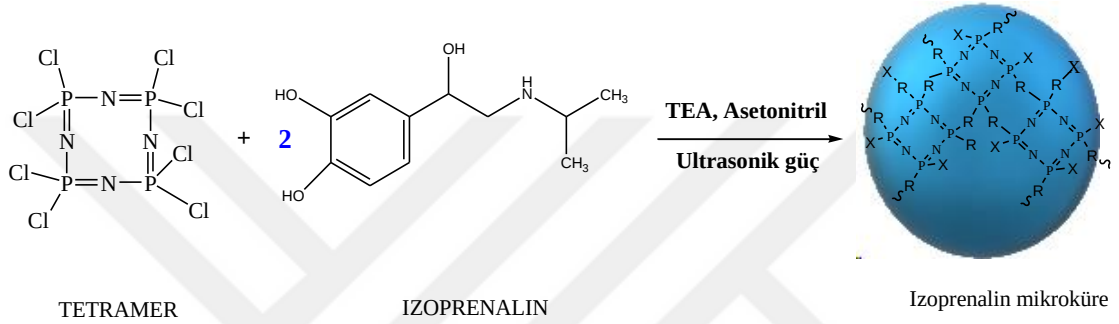
Şekil 4.20. İzoprenalin mikrokürelerin (1:1) oranda reaksiyonu



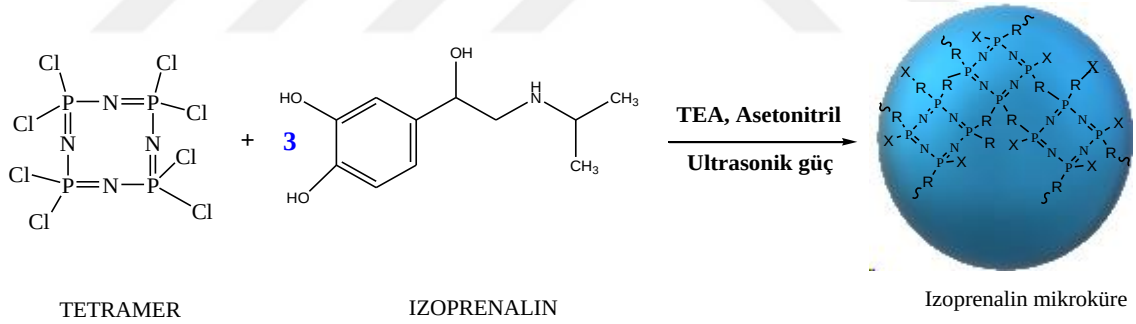
Şekil 4.21. İzoprenalin nano/mikrokürelerin (1:2) oranda reaksiyonu



Şekil 4.22. İzoprenalin mikrokürelerin (1:3) oranda reaksiyonu



Şekil 4.23. İzoprenalin mikrokürelerin (2:1) oranda reaksiyonu



Şekil 4.24. İzoprenalin mikrokürelerin (3:1) oranda reaksiyonu

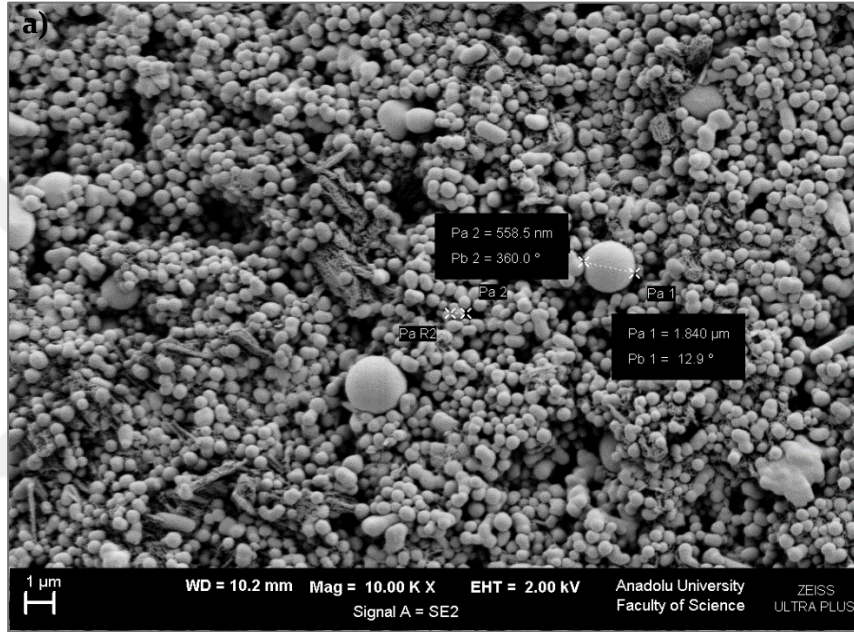
Bu monomer için *spiro*-, *ansa*- ve *ansa-spiro*- ve OH üzerinden mono sübtitüe yapıların elde edildiği düşünülmektedir. Reaksiyonlar için önerilen bazı olasılıklar EK-1 de verilmektedir.

5. ARAŞTIRMA, BULGULAR VE KARAKTERİZASYON

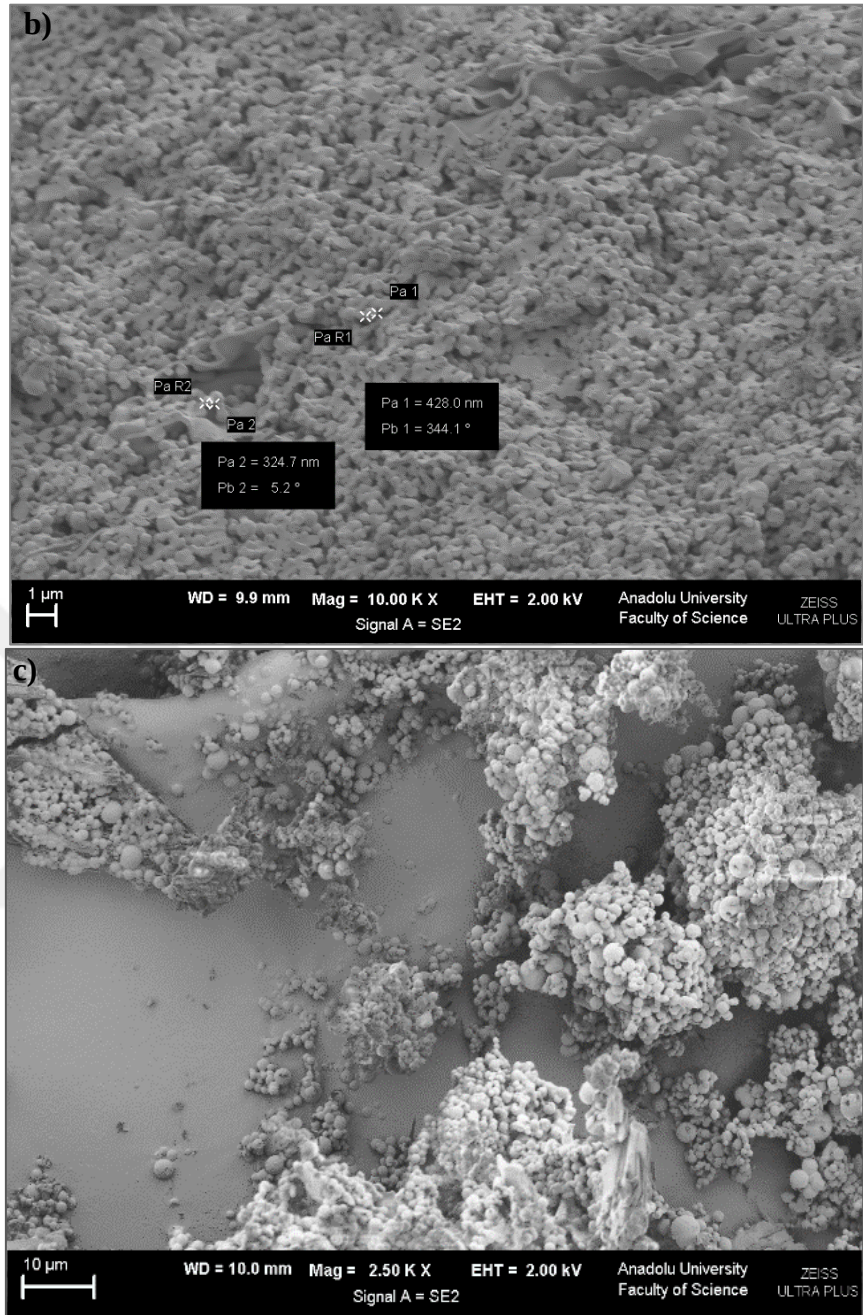
5.1. Nano/Mikrokürelerin Karakterizasyonu

5.1.1. Oktapamin nano/mikrokürelerin karakterizasyonu

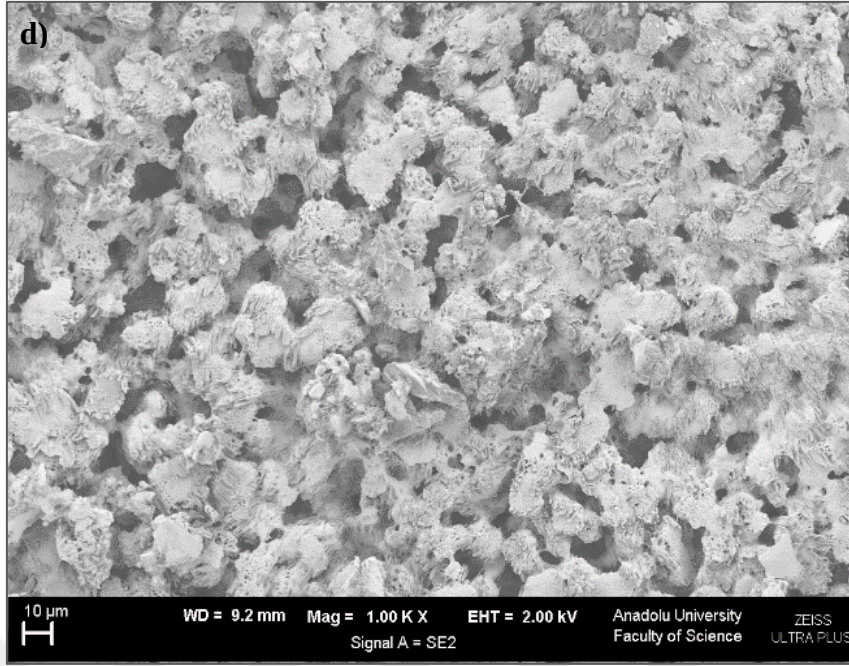
Oktapamin ve tetramerin çeşitli mol oranlarını alarak kurulan deneyler sonucunda elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir ve morfolojileri incelenmiş, şekilleri hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 (a), (b), (c) ve (d)'de oktapamin:tetramer mol oranı kullanılarak elde edilen partiküllerin görüntüleri verilmiştir:



Şekil 5.1. (oktapamin:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4

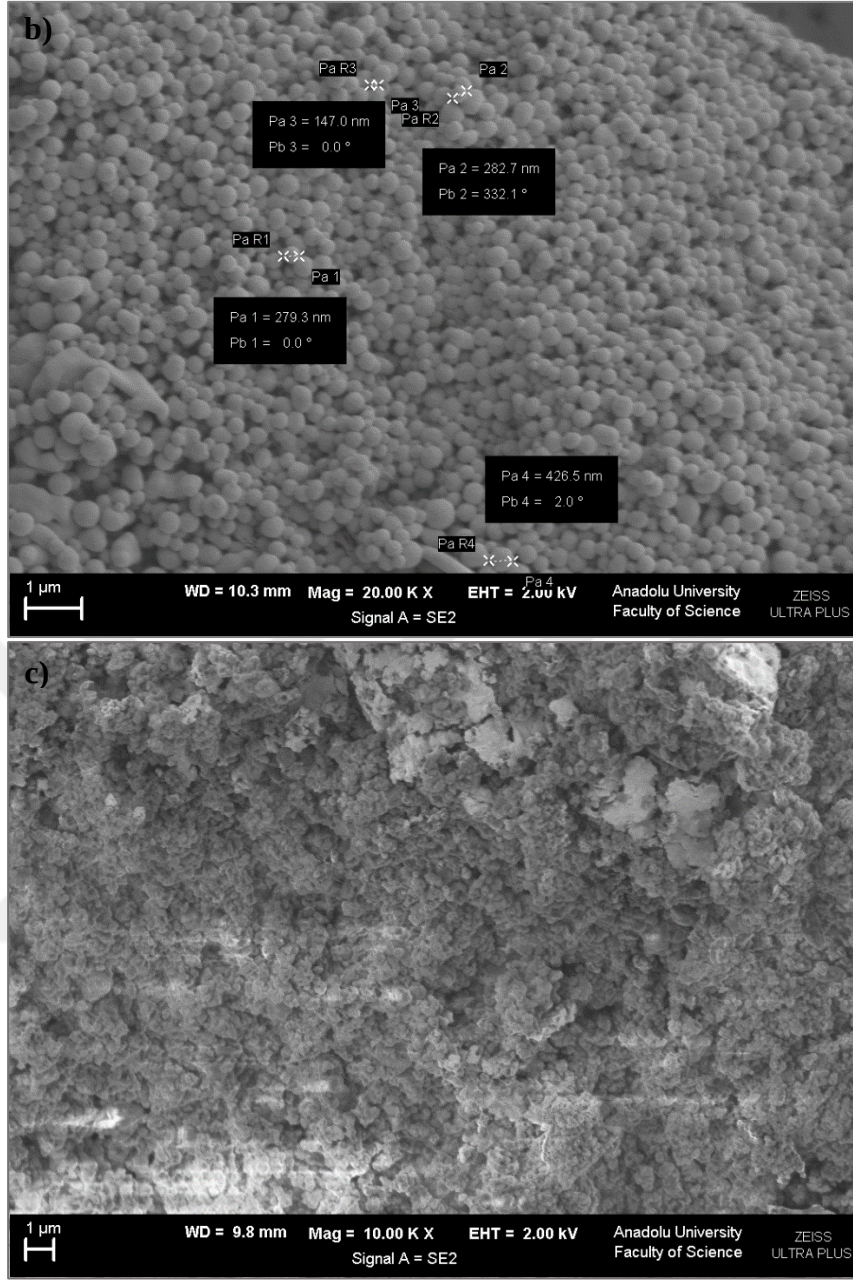


Şekil 5.1. (devam) (oktapamin:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4

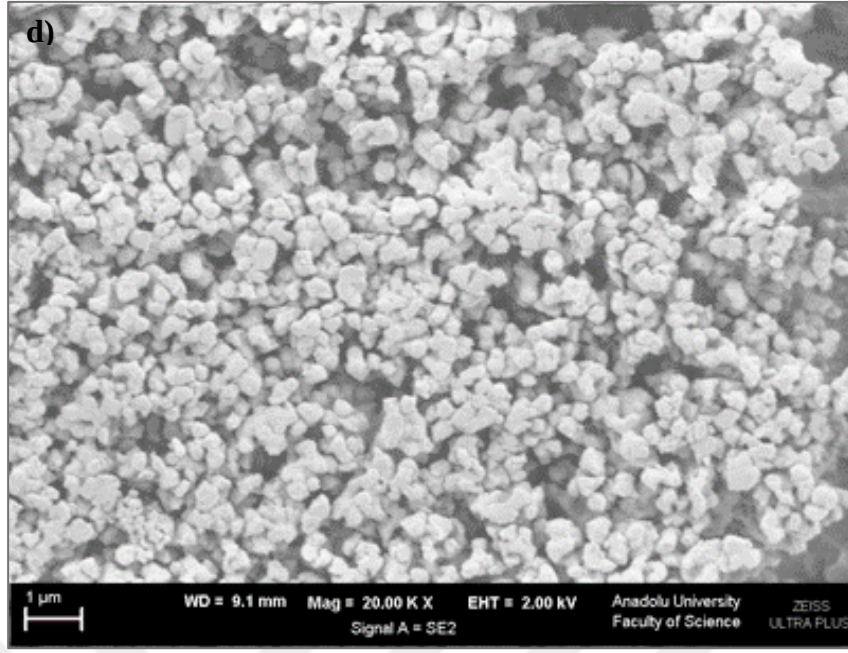


Şekil 5.1. (devam) (*oktapamin:tetramer*) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4

Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (1:1) oranının nano/mikrokürelerini meydana getirdiği fakat (1:2) ve (1:3) oranları incelendiğinde elde edilen kürelerin homojen olmadığı görülmektedir. (1:4) oranının olumlu sonuç vermediği yani tamamen kürelerin bozulmaya uğradığı görülmektedir. Sonuç olarak, bu kurulan seri mol oranlarının en iyi küresel yapıyı veren mol oranı olarak 1:1 (*oktapamin:tetramer*) belirlenmiştir.



Şekil 5.2. (oktapamin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1

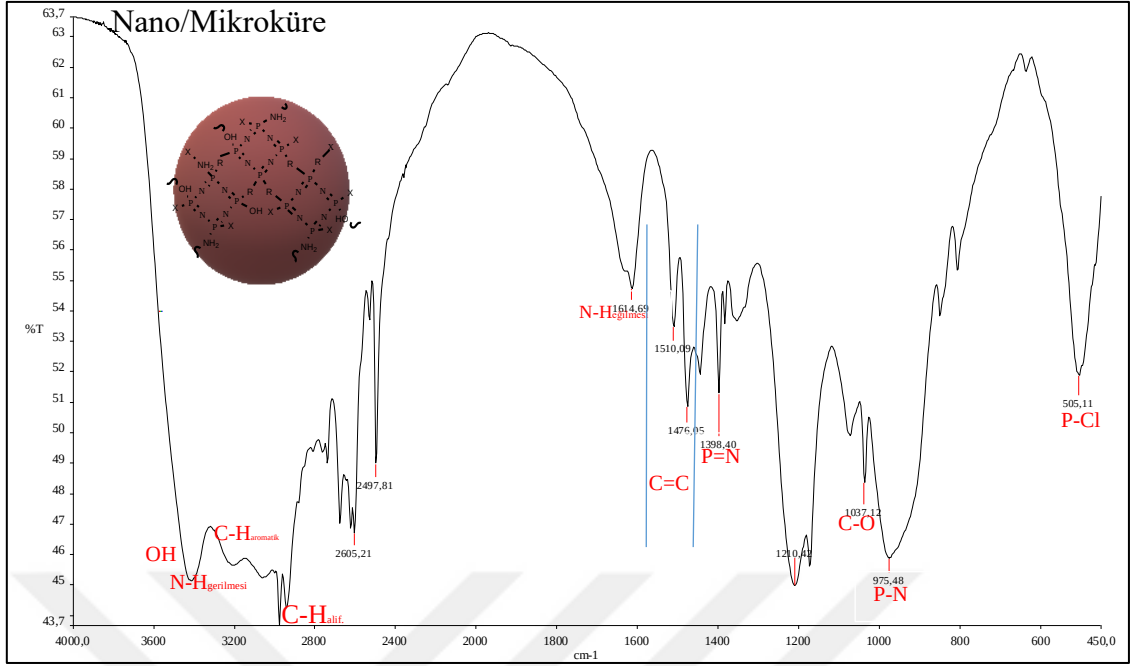


Şekil 5.2. (devam) (oktapamin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1

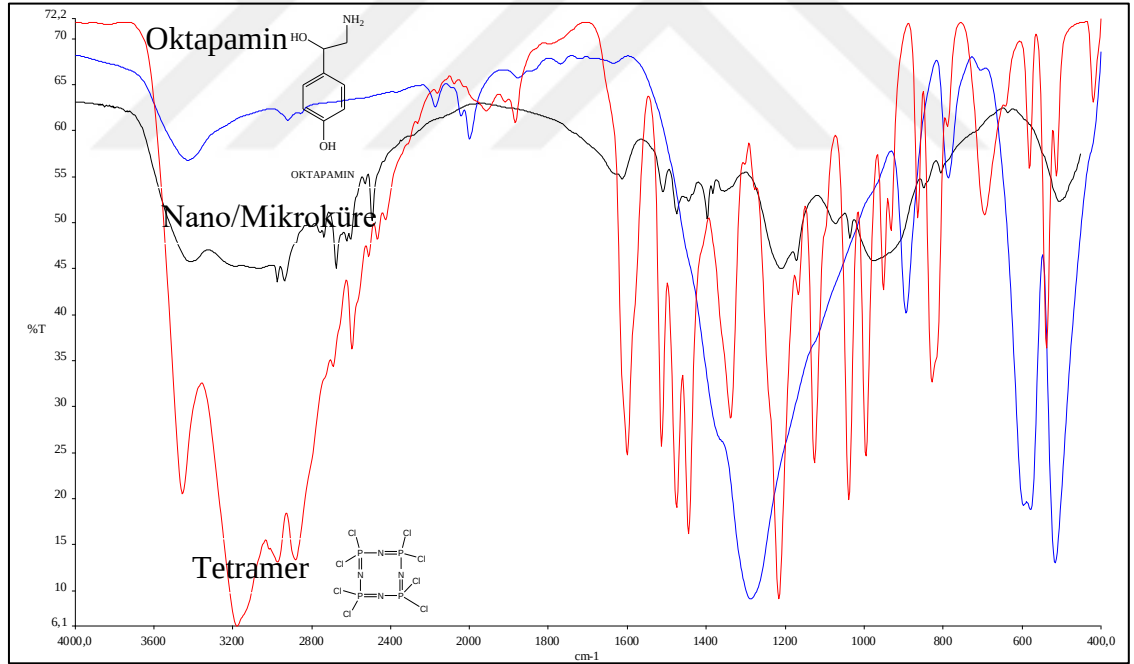
Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (2:1) oranının nanokürelerini meydana getirdiği fakat (3:1) ve (4:1) oranlarının olumlu sonuç vermediği yani tamamen kürelerin bozulmaya uğradığı görülmektedir. Sonuç olarak, bu kurulan seri mol oranlarının en iyi küresel yapıyı veren mol oranı olarak 2:1 (oktapamin:tetramer) belirlenmiştir.

Oktapamin nano/mikrokürelerin en iyi morfolojide elde edilmesi amacıyla, farklı mol oranlarında denemeler yapılmıştır ve sentezlenen partiküllerin SEM görüntüleri alınarak morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.2 (b)'de görüldüğü gibi 2:1 mol oranında elde edilen partiküllerin diğer mol oranlarına kıyasla genel olarak en iyi morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

Oktapamin:tetramer mol oranlarının FT-IR spektrumu incelendiğinde; farklı mol oranlarıyla elde edilen siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin spektrumları sırasıyla aşağıda incelenmek üzere verilmiştir ve karşılaştırılması yapılmıştır. IR bölgesinde moleküllerin titreşme ve dönme düzeyleri uyarılır. IR ışımaya enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yeterli değildir, elektronik uyarı da yapamaz; ama bağların gücüne, molekül geometrisine ve atomların kütlelerine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini yükseltmektedir.

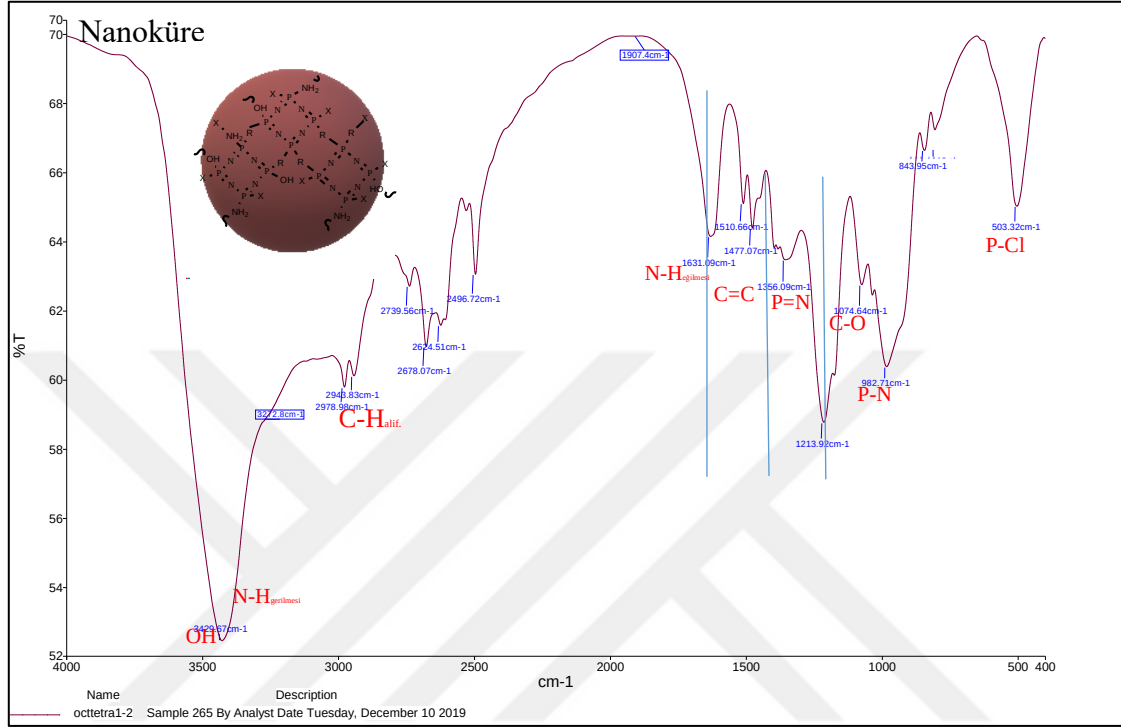


Şekil 5.3. Oktapamin-tetramer (1:1) nano/mikrokürelerinin FT-IR spektrumu

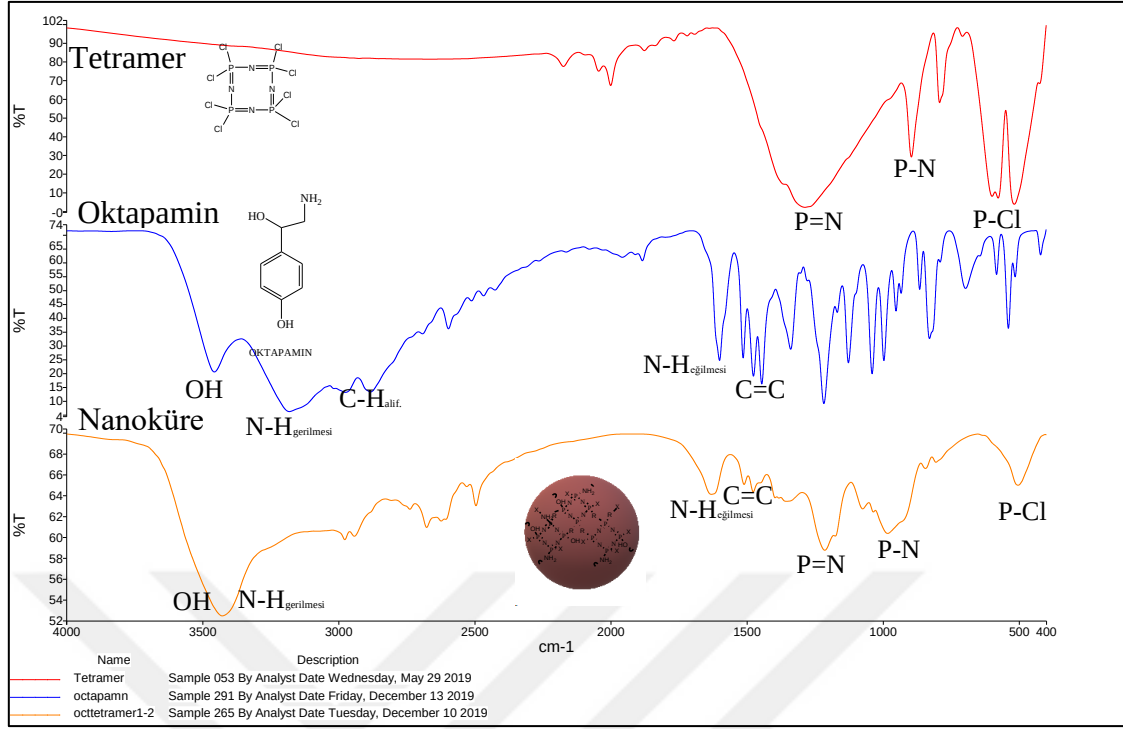


Şekil 5.4. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (1:1) nano/mikrokürelerinin FT-IR spektrumları

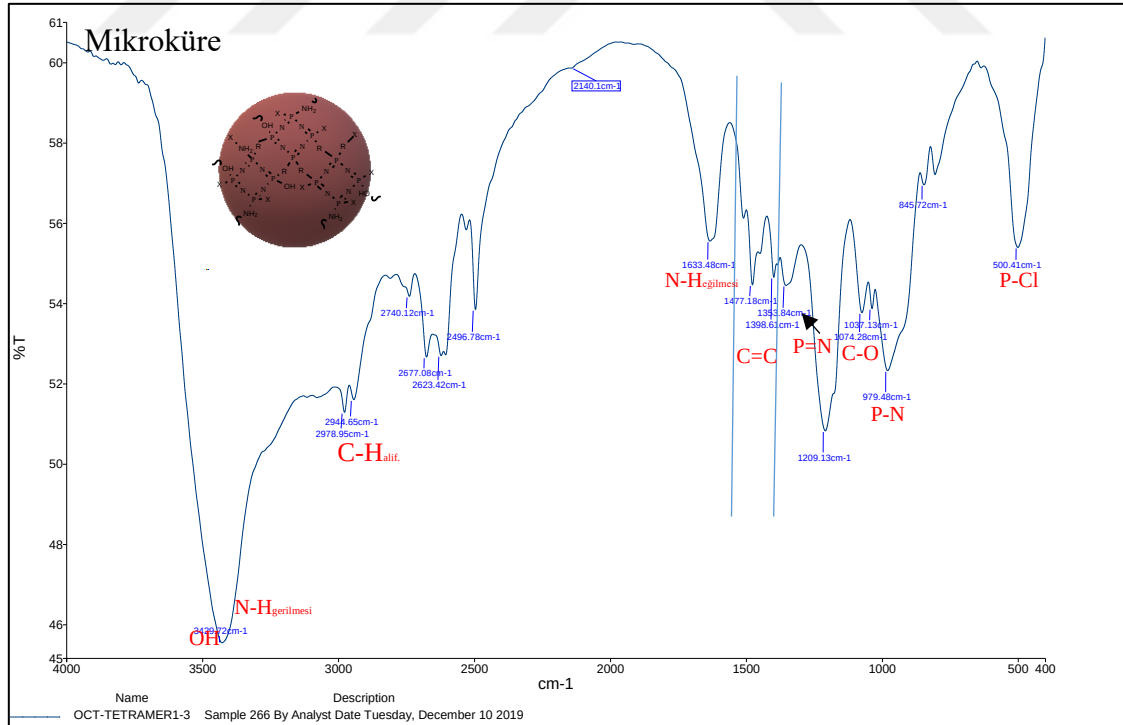
Şekil 5.4'te ve Şekil 5.10'da verilen karşılaştırma spektrumlarında, kullanılan IR programı nedeniyle bantlarda bu şekilde karşılaştırma yapılmıştır ve pikler üst üste geldiği için pikler üzerinde gruplar gösterme yapılamamıştır.



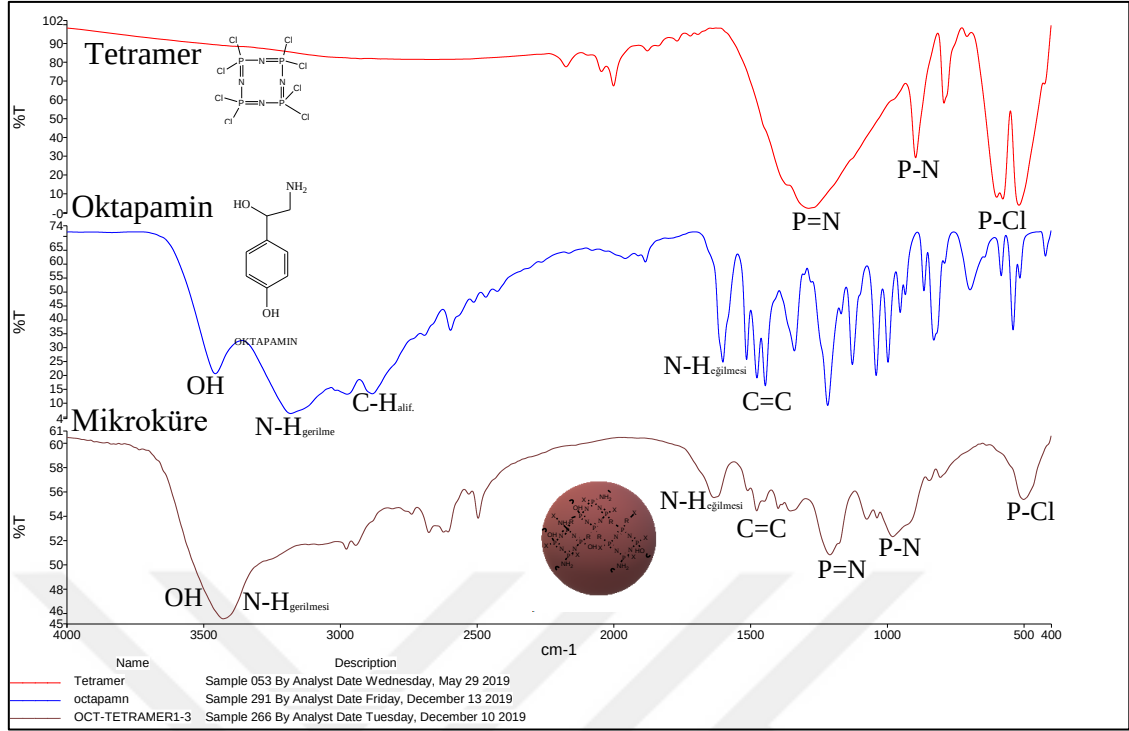
Şekil 5.5. Oktapamin-tetramer (1:2) nanokürelerinin FT-IR spektrumu



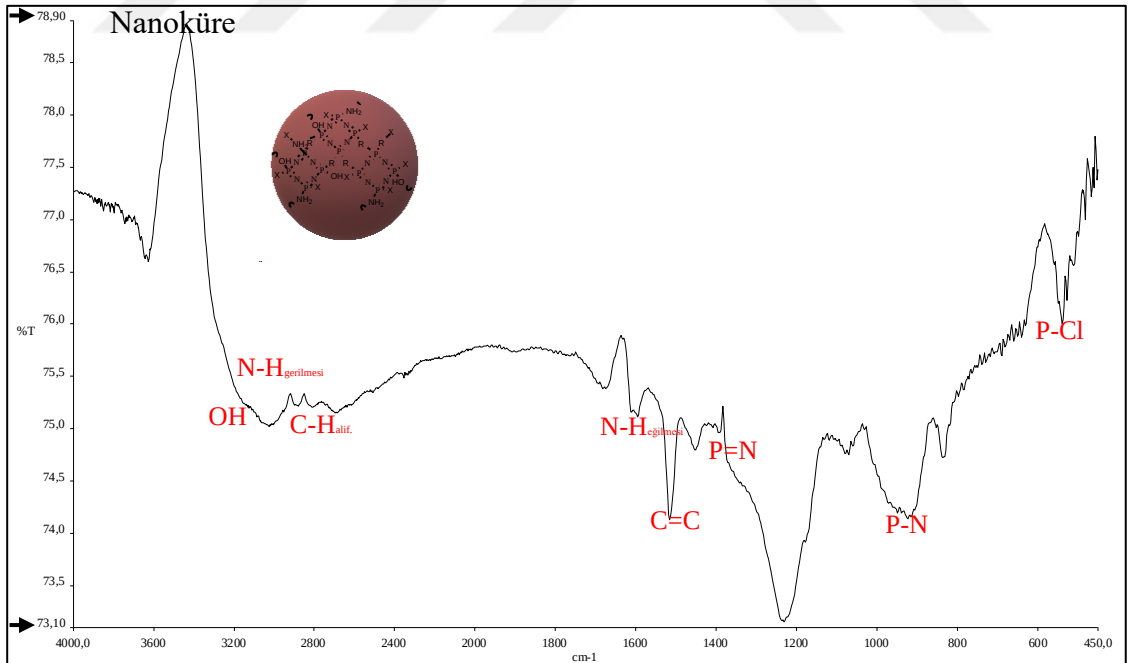
Şekil 5.6. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (1:2) nanokürelerinin FT-IR spektrumları



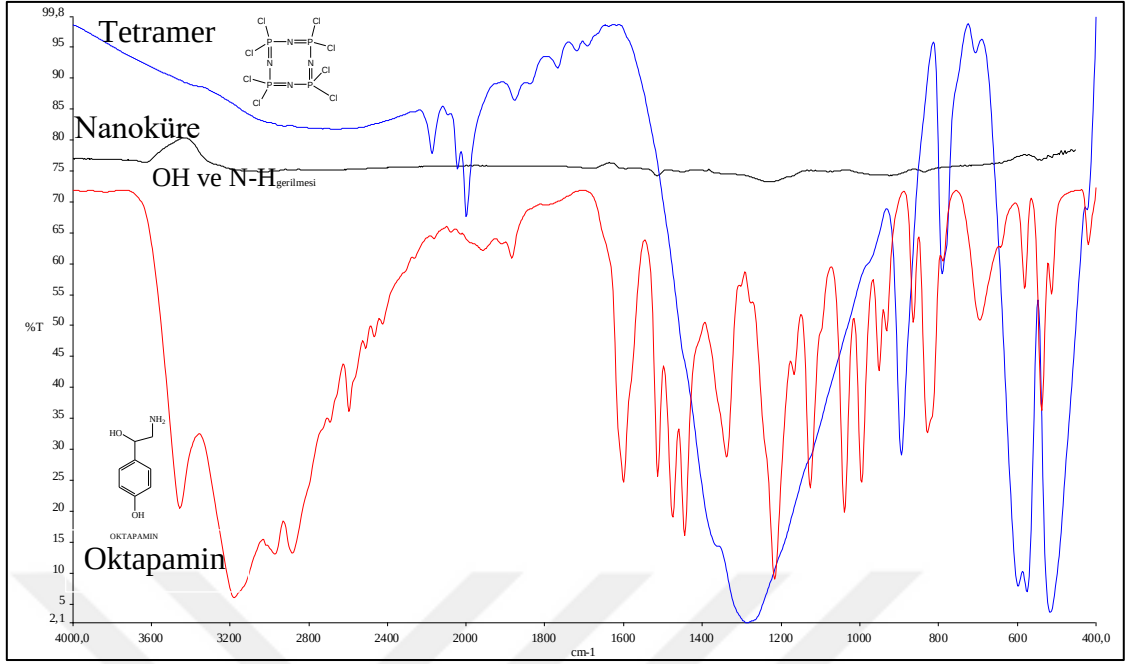
Şekil 5.7. Oktapamin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.8. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



Şekil 5.9. Oktapamin-tetramer (2:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.10. Tetramer, Oktapamin ve Oktapamin-tetramer (2:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumları

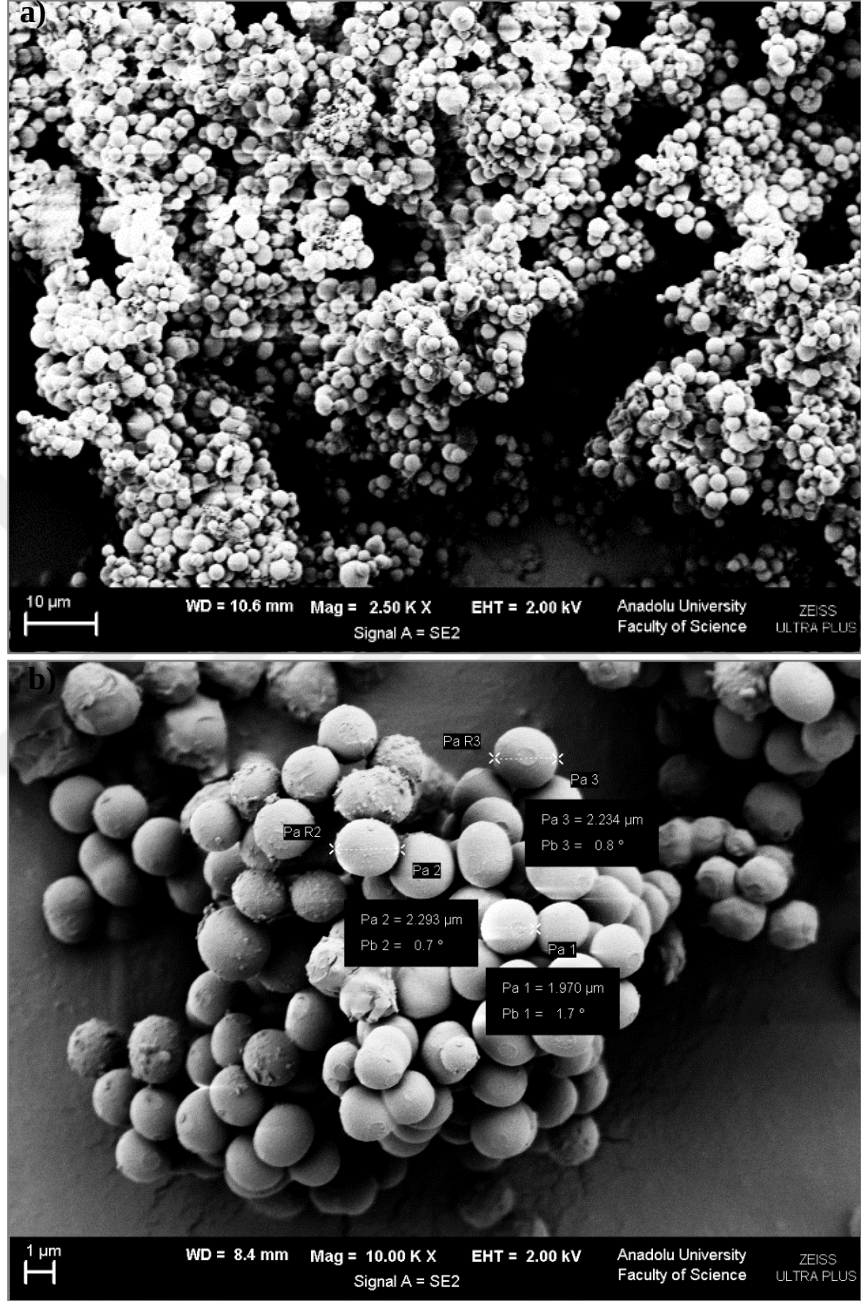
Şekil 5.10'da gösterilen nanokürenin spektrum bandının %T'si, Şekil 5.9'da 75,10-78,90 aralığında pikler daha anlaşılır olması nedeniyle verilmiştir. Yapı, çok fazla oranda kompleks yapı içermesinden kaynaklı bantlar üst üste binebilmektedir.

Bu FT-IR spektrumları incelendiğinde; oktapamin için spektrumda 1400 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasında bulunan C=C gerilmesine ait 4 bant ile $3040\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen karakteristik C-H gerilme bandı maddenin aromatik halka olduğu anlaşılmaktadır. -OH ise geniş bir pik olarak $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında vermektedir. Ayrıca diğer geniş bir pik veren -NH grubu $3350\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ arasında kendini göstermektedir. Tetramer için karakteristik 1315 cm^{-1} civarı P=N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan Cl, F gibi elementler P-N bağ titreşim frekanslarını arttırmaktadır; tetramerdeki P-N grubuna ait bant 895 cm^{-1} ve P-Cl grubuna ait bant ise $500\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir.

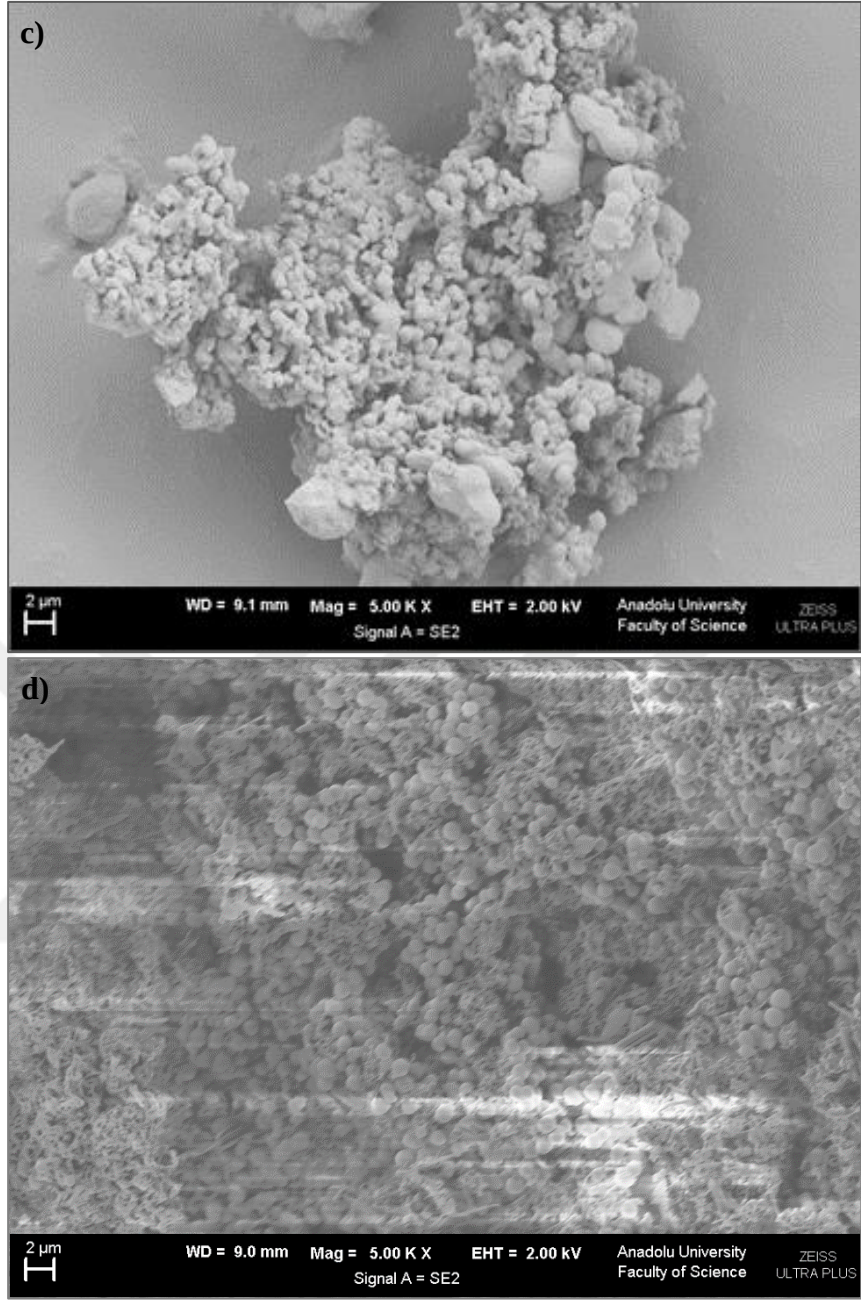
5.1.2. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin karakterizasyonu

4,7-DHF (4,7-dihidroksi izoflavon) ve tetramerin çeşitli mol oranlarını alarak kurulan deneyler sonucunda elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir ve morfolojileri incelenmiş, şekilleri hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 5.11 ve Şekil 5.12

(a), (b), (c) ve (d)'de 4,7-DHF:tetramer mol oranı kullanılarak elde edilen partiküllerin görüntüleri verilmiştir:

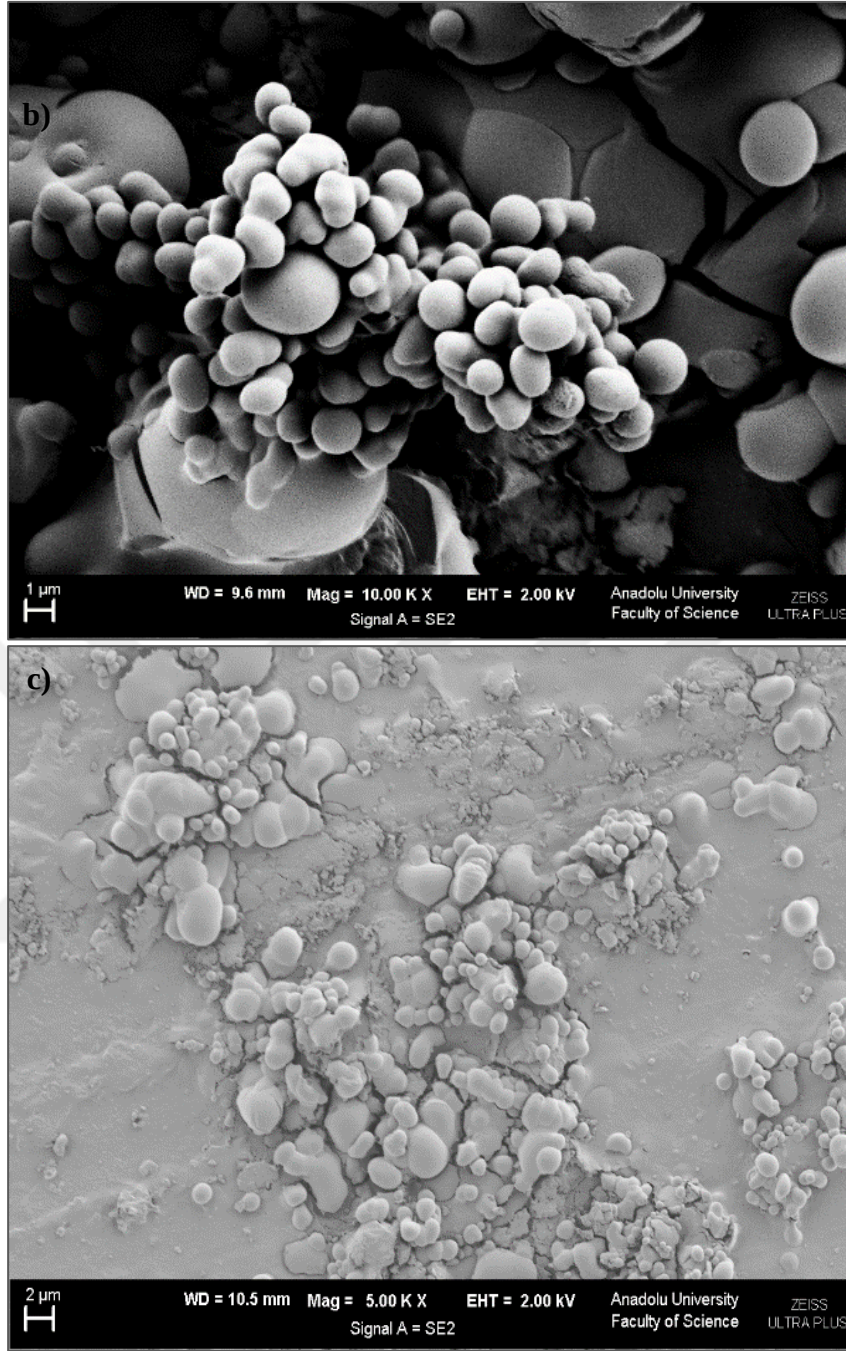


Şekil 5.11. (4,7-DHF:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4

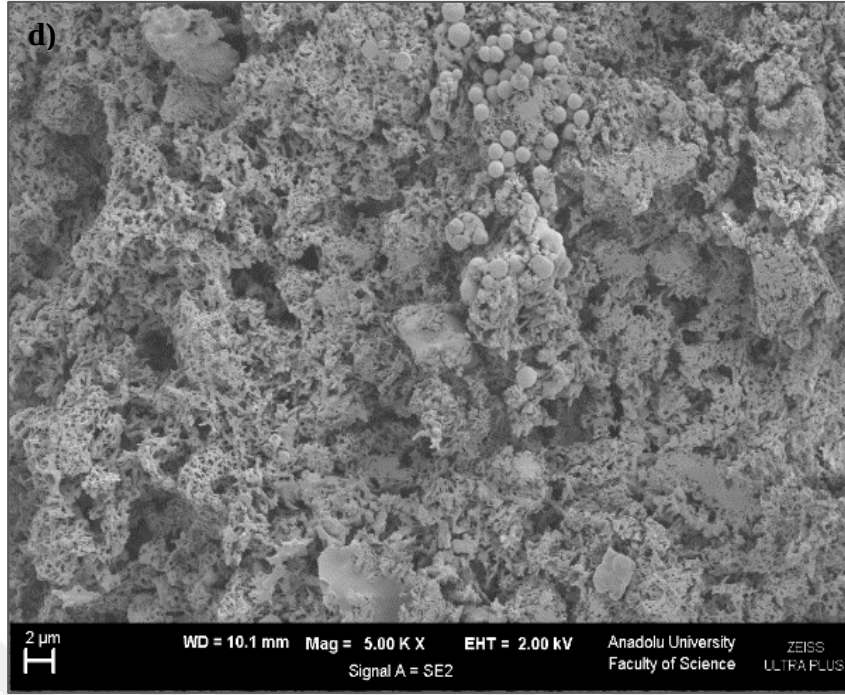


Şekil 5.11. (devam) (4,7-DHF:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4

Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (1:1) ve (1:2) oranlarının mikrokürelerini meydana getirdiği fakat (1:3) ve (1:4) oranlarının küreleri homojen morfolojiye sahip olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.12. (4,7-DHF:tetramer) b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1

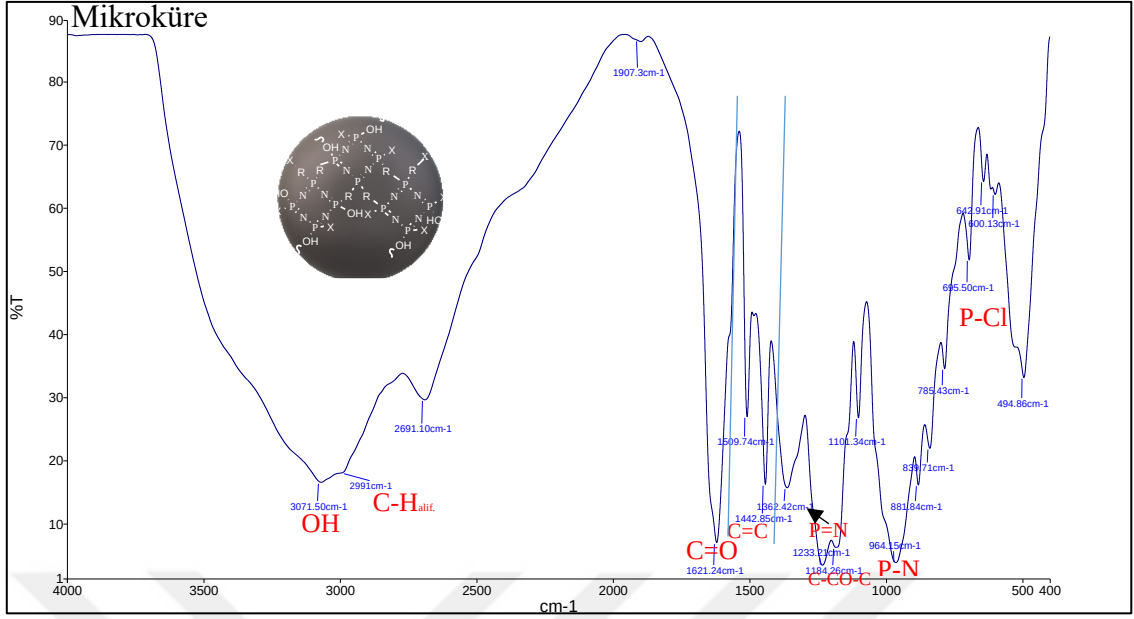


Şekil 5.12. (devam) (4,7-DHF:tetramer) b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1

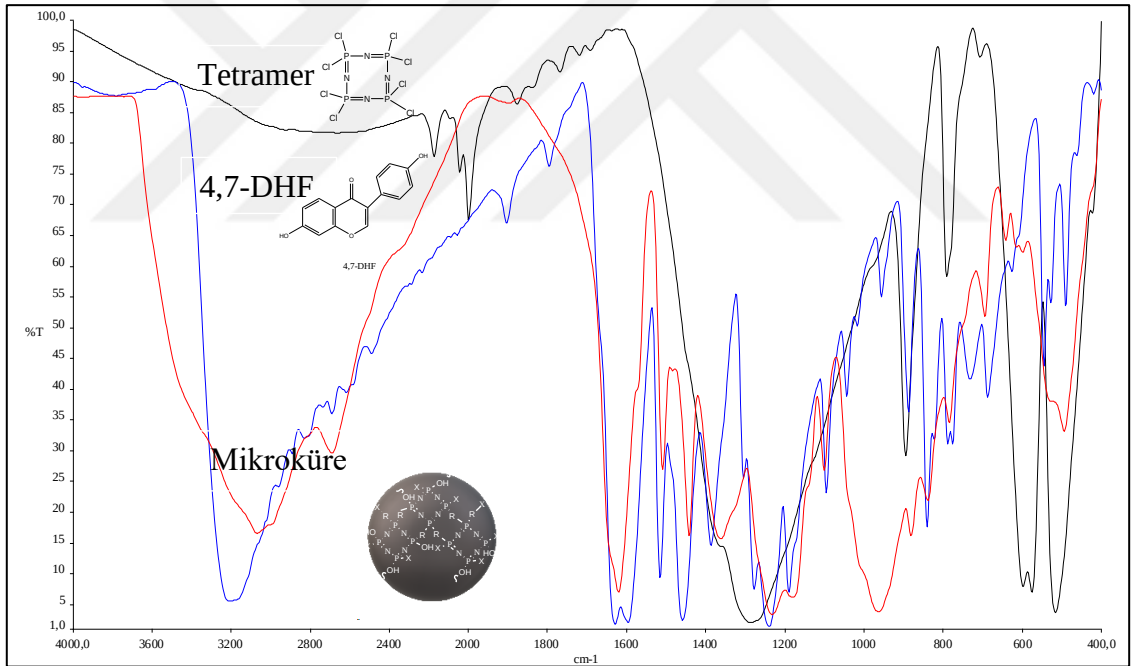
Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (2:1) oranının mikrokürelerini meydana getirdiği fakat (3:1) ve (4:1) oranlarının küreleri homojen morfolojiye sahip olmadığı görülmektedir.

4,7-dihidroksi izoflavon mikrokürelerin en iyi morfolojide elde edilmesi amacıyla, farklı mol oranlarında denemeler yapılmıştır ve sentezlenen partiküllerin SEM görüntüleri alınarak morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.11 (b)'de görüldüğü gibi 1:2 mol oranında elde edilen partiküllerin diğer mol oranlarına kıyasla en iyi morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

4,7-DHF:tetramer mol oranlarının FT-IR spektrumu incelendiğinde; elde edilen mikrokürelerin spektrumları sırasıyla aşağıda incelenmek üzere verilmiştir ve karşılaştırılması yapılmıştır.

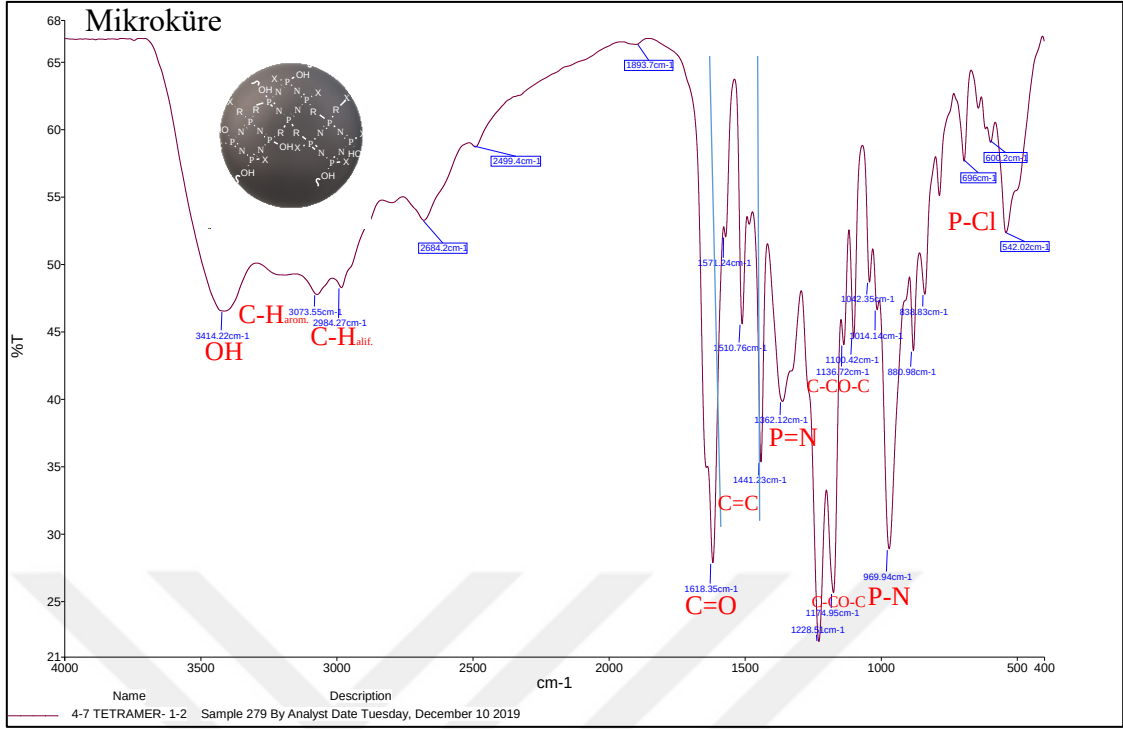


Şekil 5.13. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu

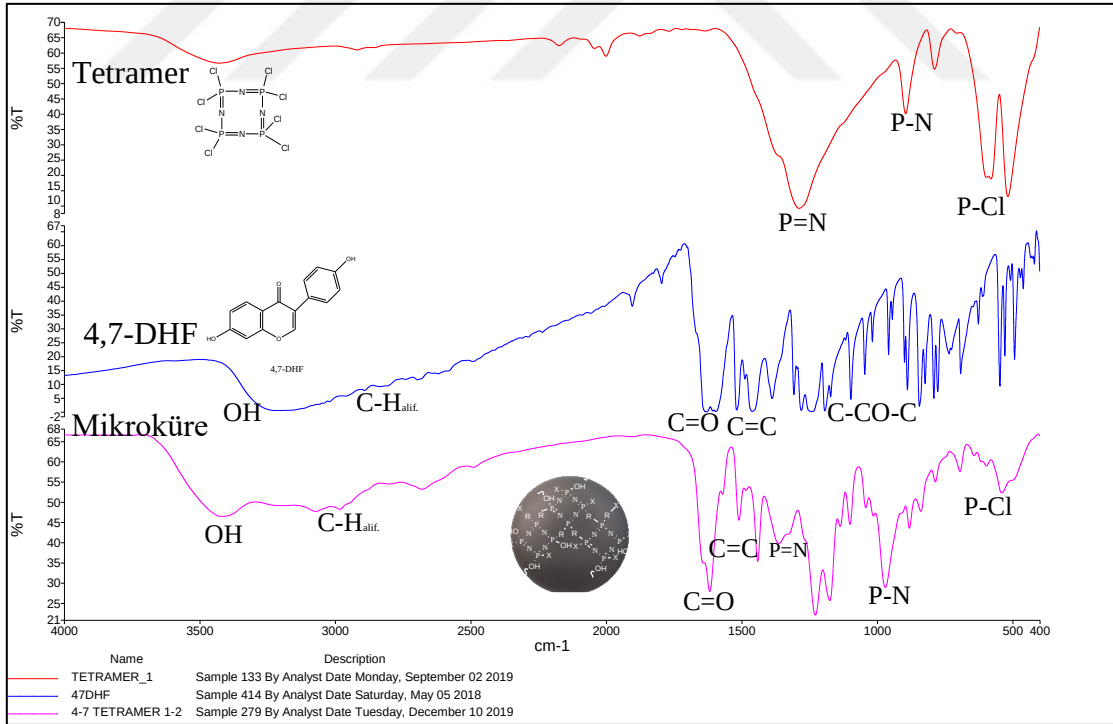


Şekil 5.14. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları

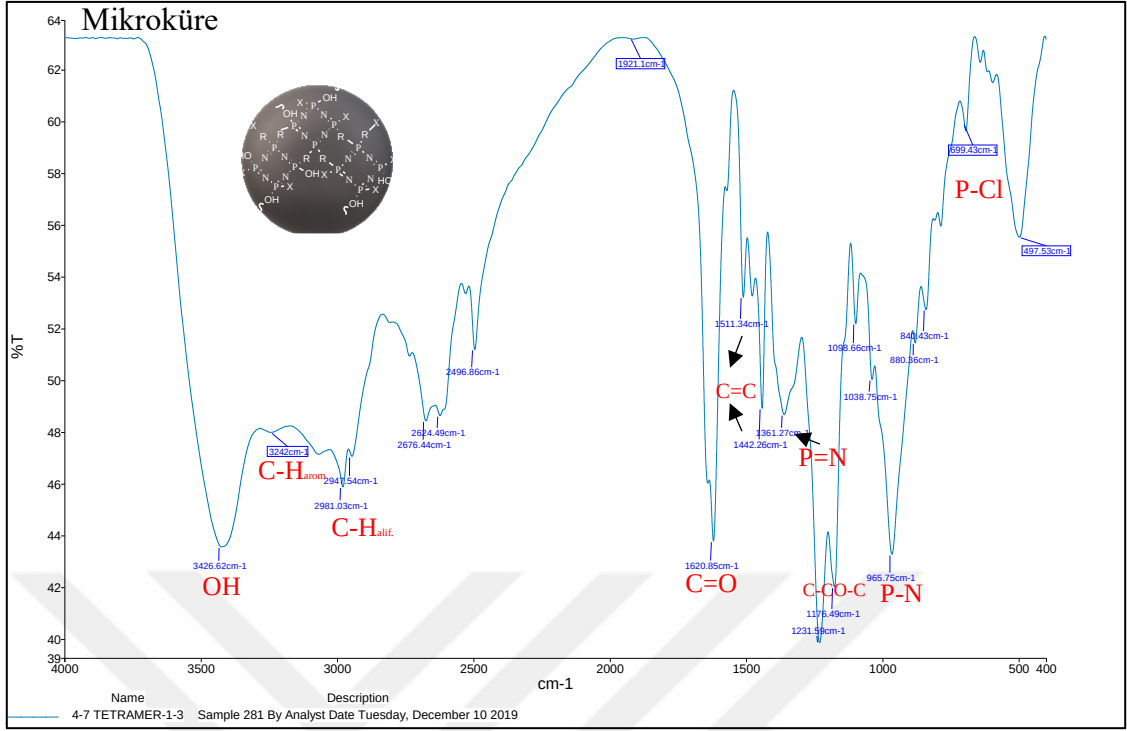
Şekil 5.14'te ve Şekil 5.26'da verilen karşılaştırma spektrumlarında kullanılan IR programı nedeniyle bantlarda bu şekilde karşılaştırma yapılmıştır ve pikler üst üste geldiği için pikler üzerinde gruplar gösterme yapılamamıştır.



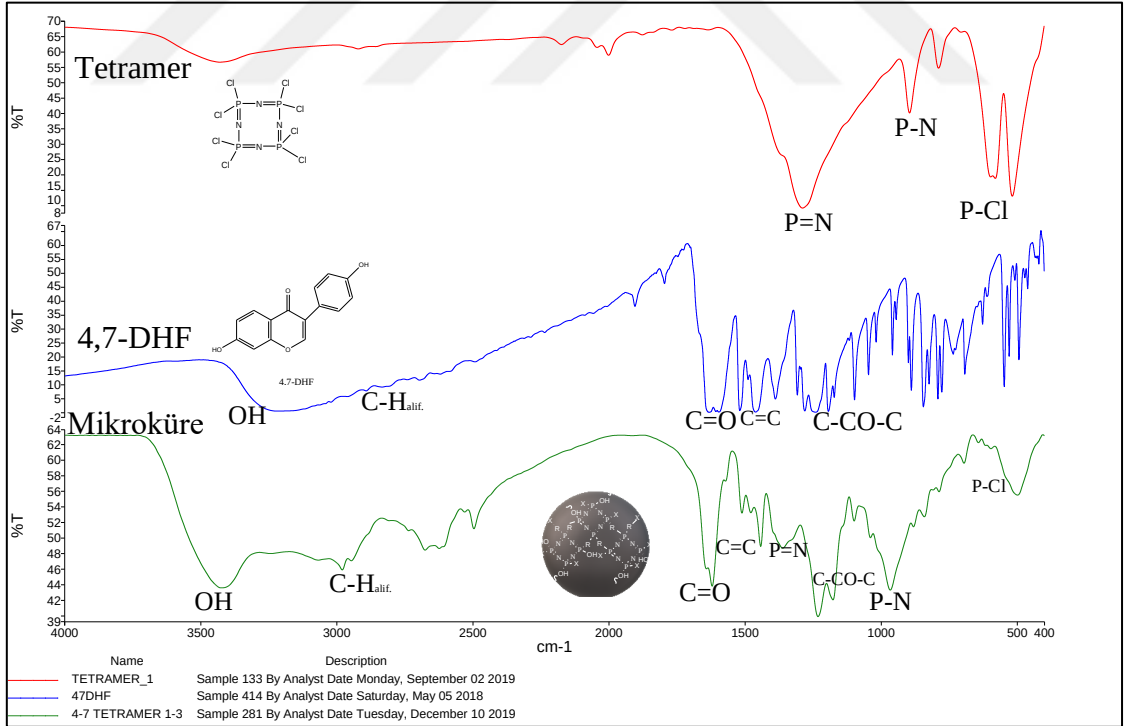
Şekil 5.15. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:2) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



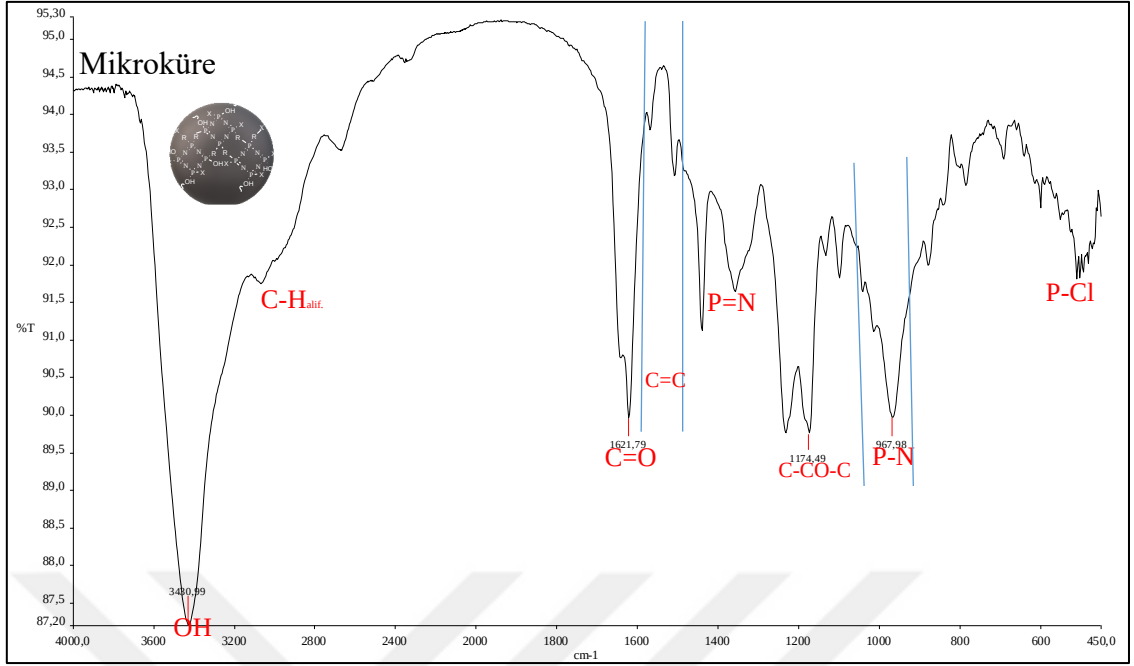
Şekil 5.16. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:2) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



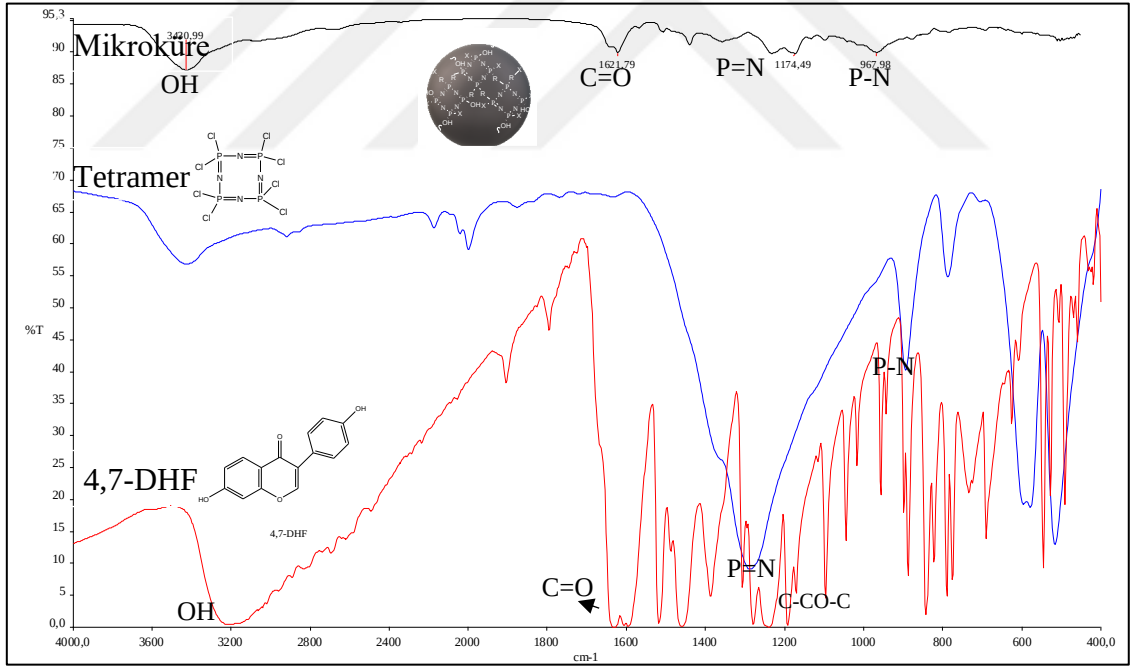
Şekil 5.17. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



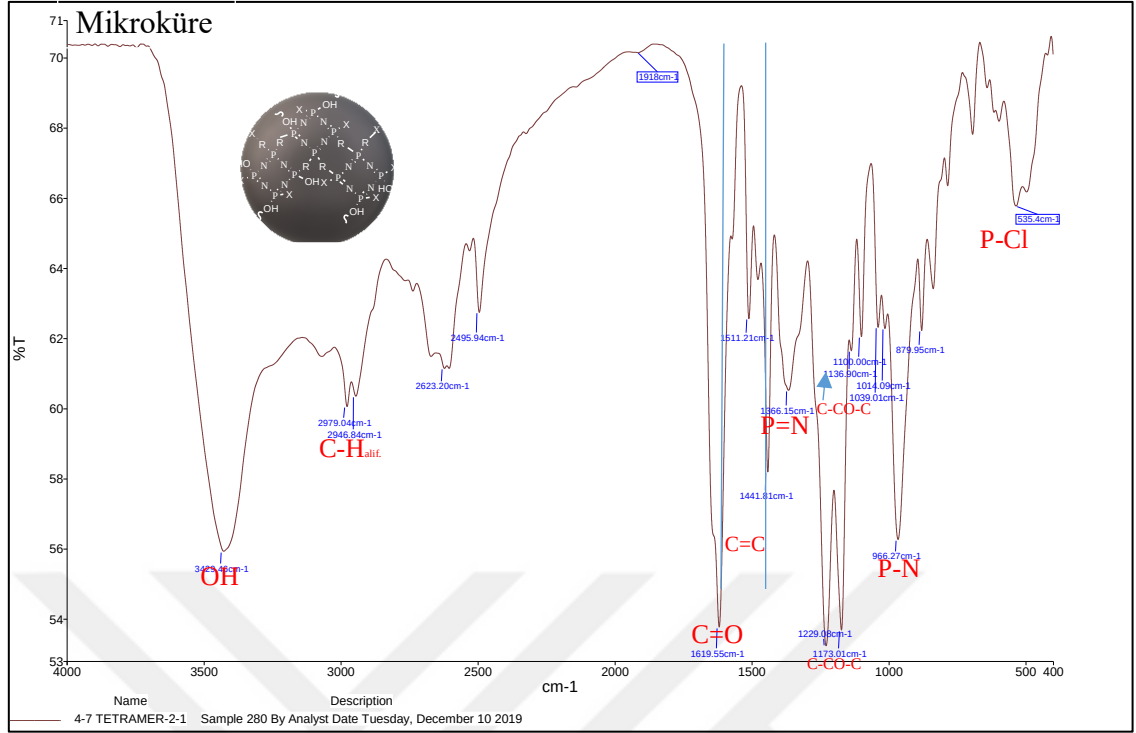
Şekil 5.18. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



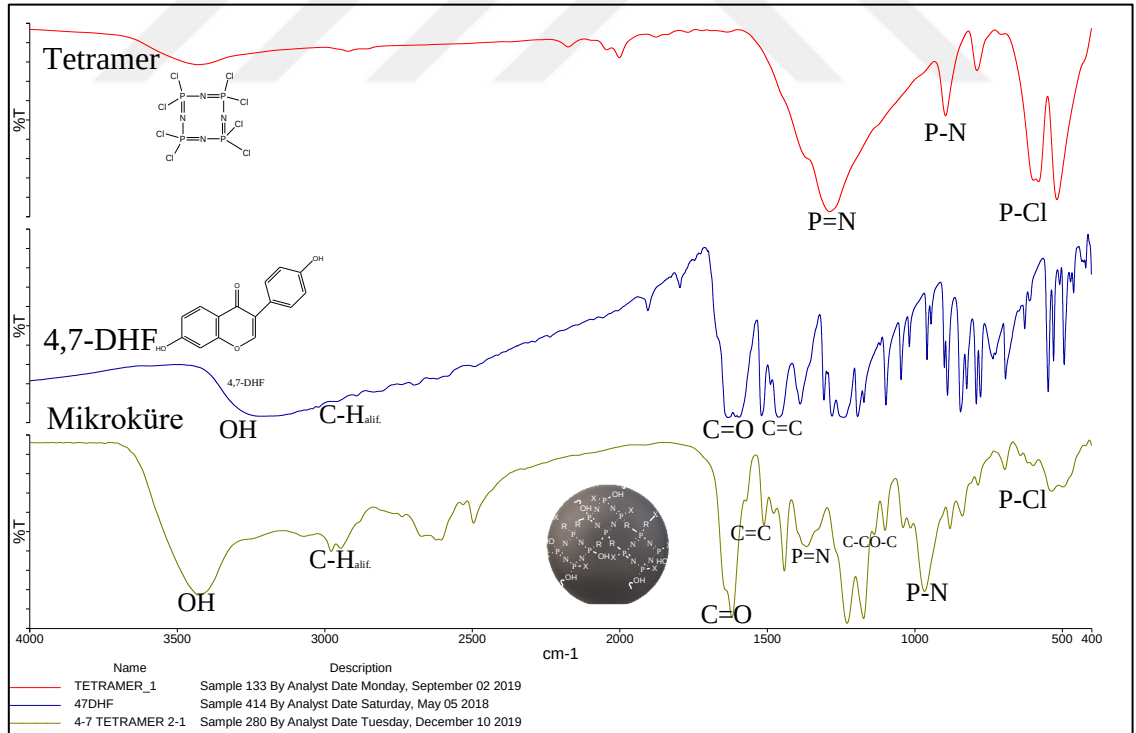
Şekil 5.19. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:4) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



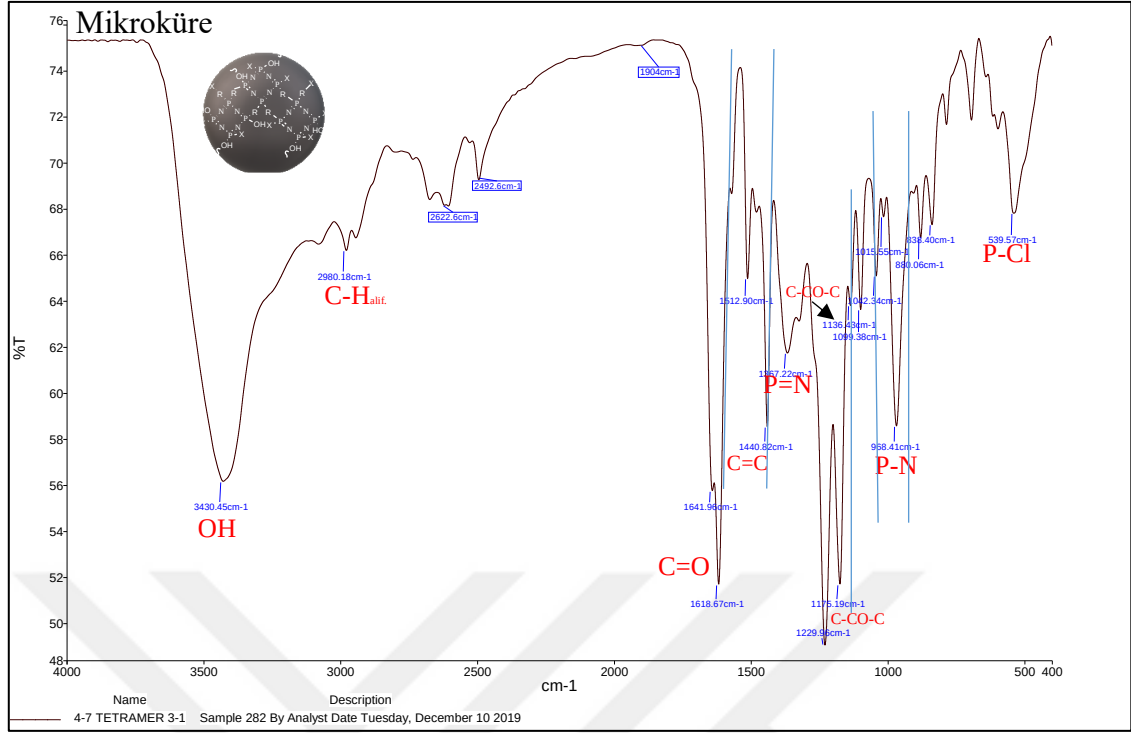
Şekil 5.20. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (1:4) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



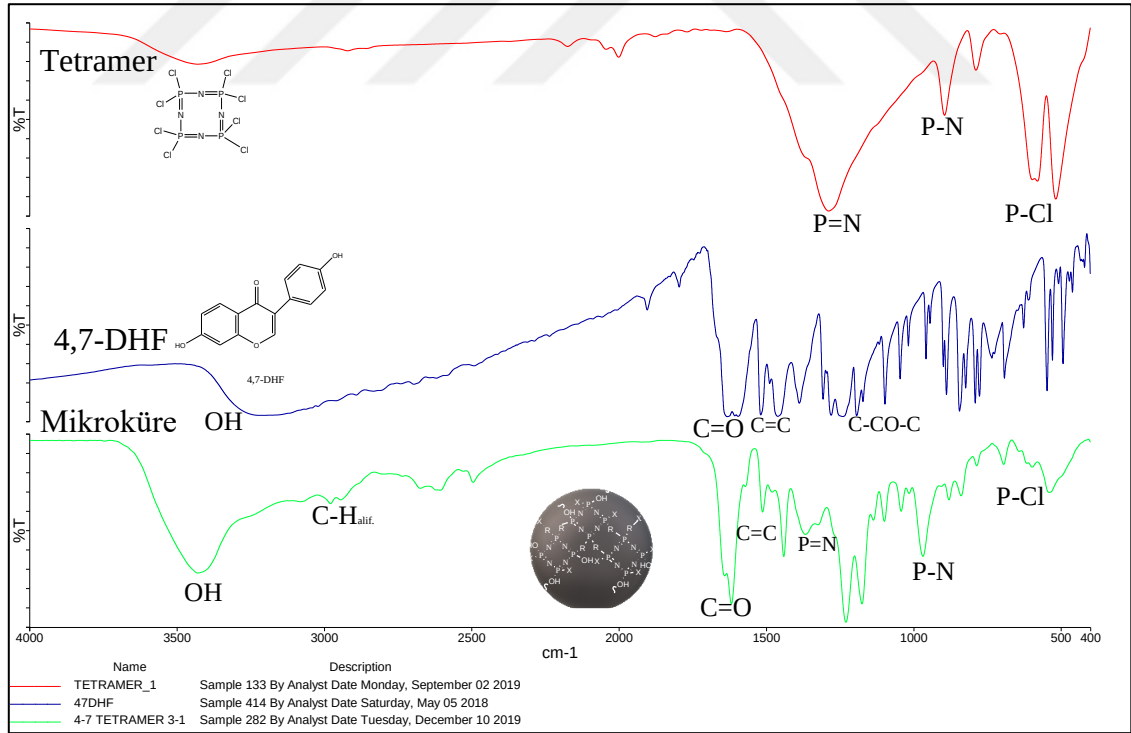
Şekil 5.21. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



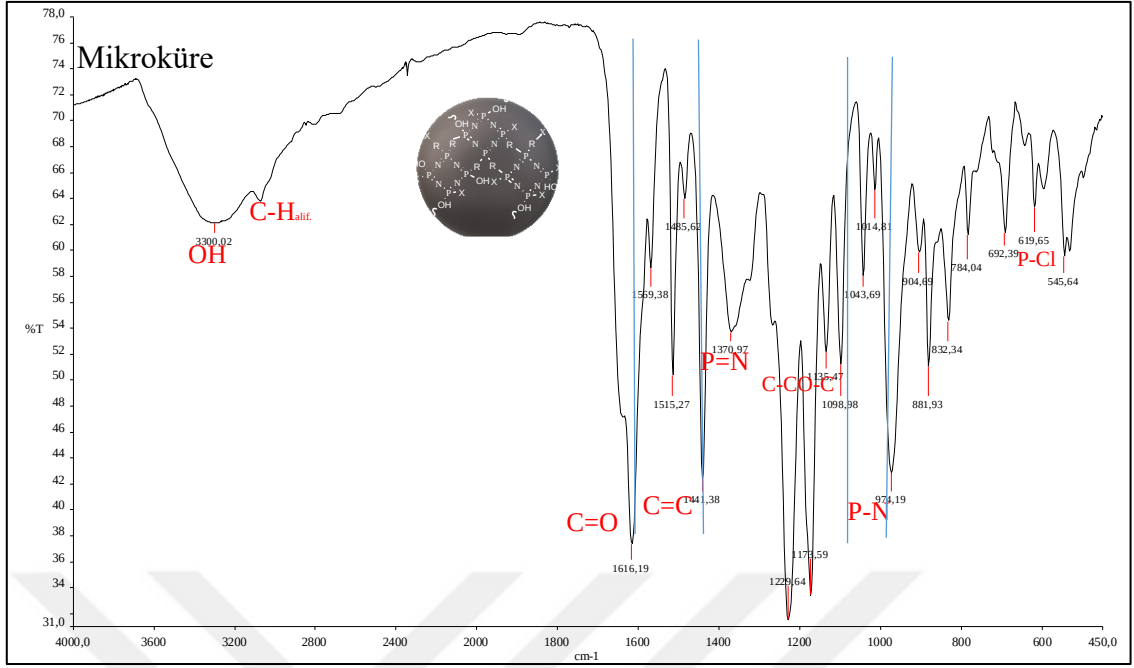
Şekil 5.22. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



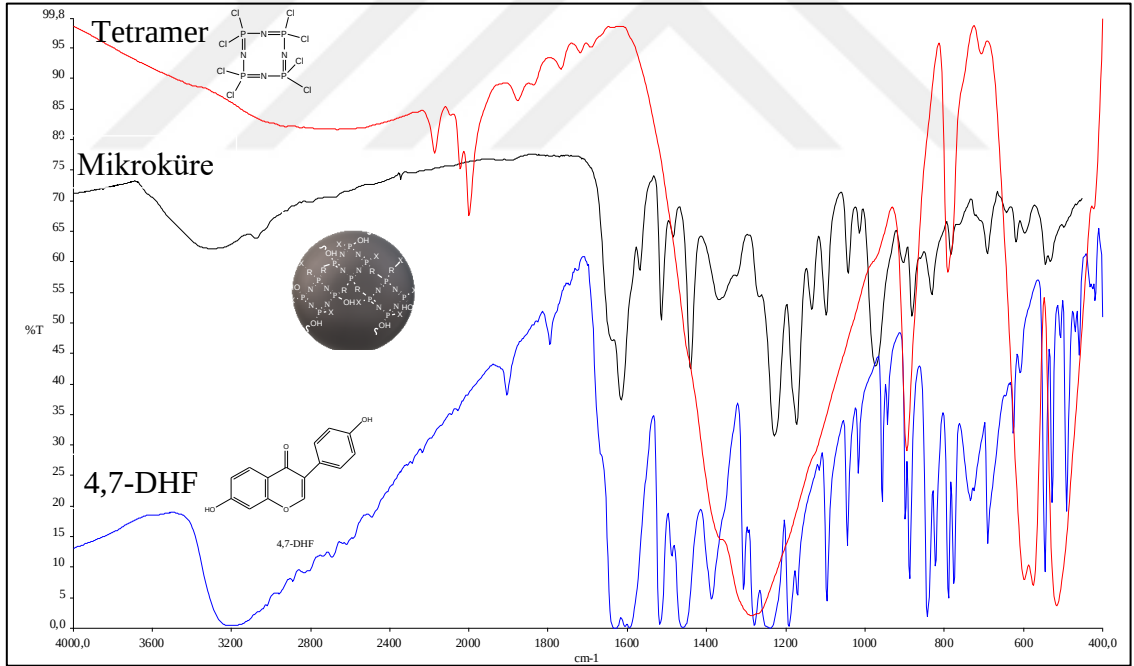
Şekil 5.23. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (3:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.24. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (3:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



Şekil 5.25. 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (4:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.26. Tetramer, 4,7-Dihidroksi izoflavon ve 4,7-Dihidroksi izoflavon-tetramer (4:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları

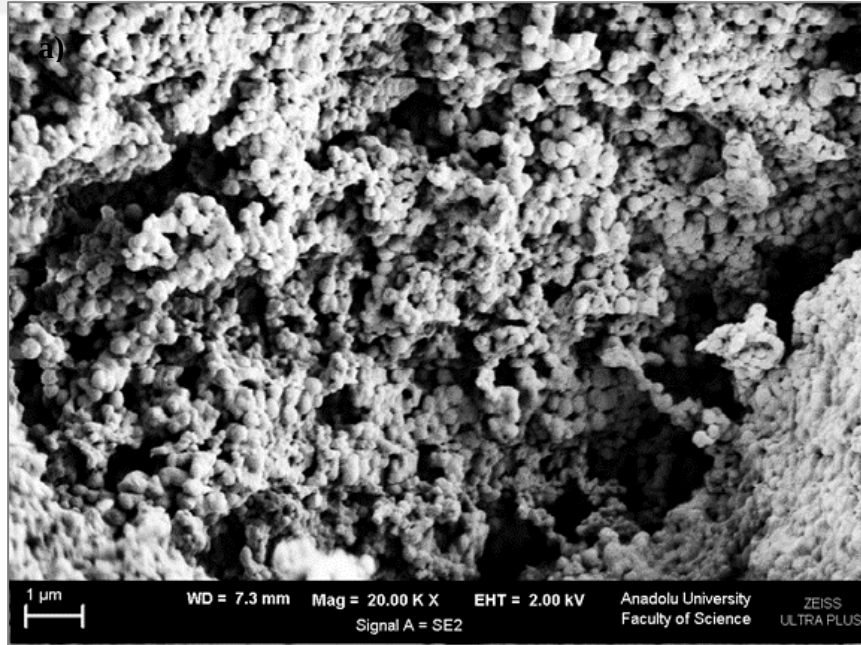
Bu FT-IR spektrumları incelendiğinde; 4,7-dihidroksi izoflavon için spektrumda 1400 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasında bulunan C=C gerilmesine ait 4 bant ile aromatik halka

olduğu anlaşılmaktadır. -OH ise geniş bir pik olarak $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ arasında vermektedir. $1450-1600\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bantlar aromatik halka C-C gerilme titreşimlerin en tipik göstergesidir. İlaveten $3040-3085\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen bantlar karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $1680-1850\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant ise C=O grubunu göstermektedir. Tetramer için 1315 cm^{-1} civarı P=N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan Cl, F gibi elementler P-N bağ titreşim frekanslarını arttırmaktadır; tetramerdeki P-N grubuna ait bant 895 cm^{-1} ve P-Cl grubuna ait bant ise $500-580\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir.

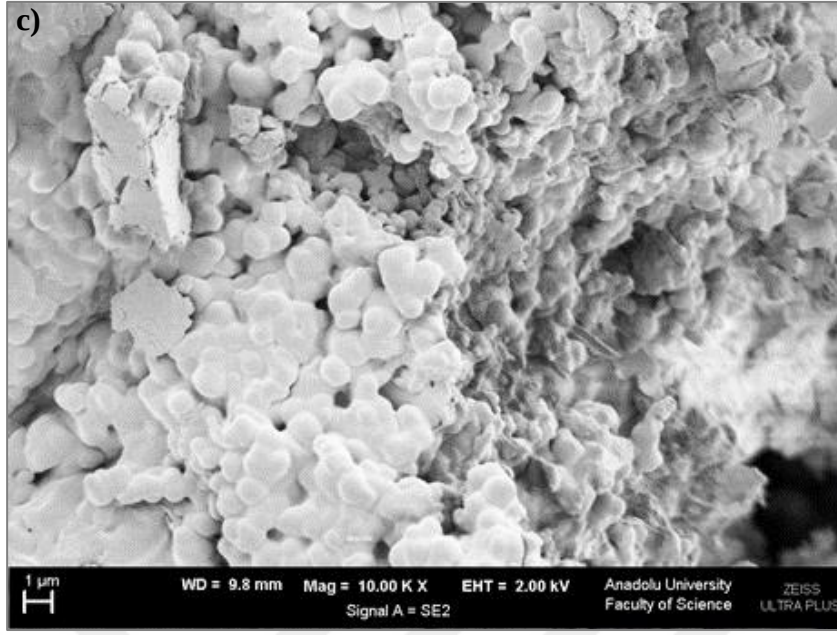
5.1.3. Kersetin nano/mikrokürelerin karakterizasyonu

Kersetin ve tetramerin çeşitli mol oranlarını alarak kurulan deneyler sonucunda elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir ve morfolojileri incelenmiş, şekilleri hakkında bilgi edinilmiştir. (1:2), (1:4) ve (4:1) oranlarının analizi, kullanılan cihaz problemi nedeniyle yapılamamıştır.

Şekil 5.27 ve Şekil 5.28 (a), (b) ve (c) kersetin:tetramer mol oranı kullanılarak elde edilen partiküllerin görüntüleri verilmiştir:

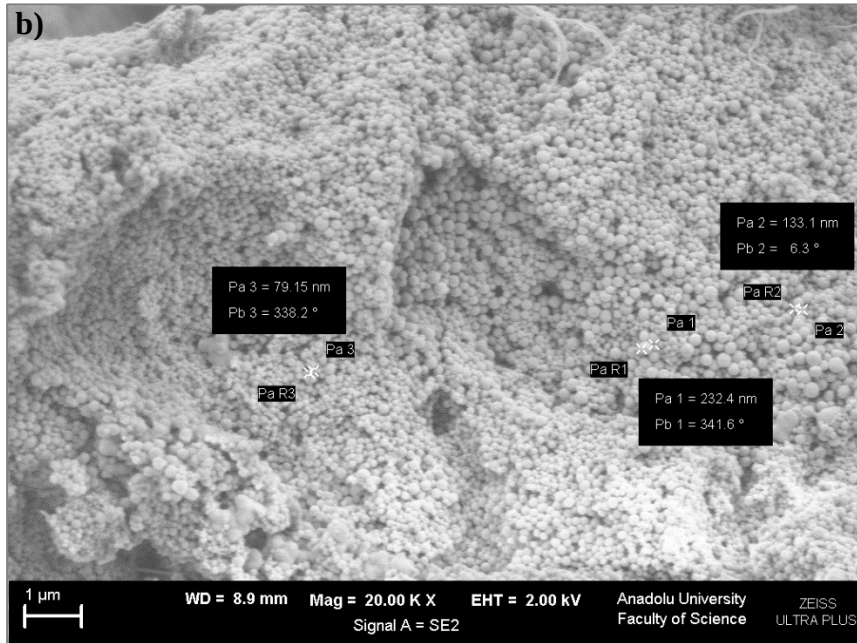


Şekil 5.27. (kersetin:tetramer) a) 1:1, c) 1:3

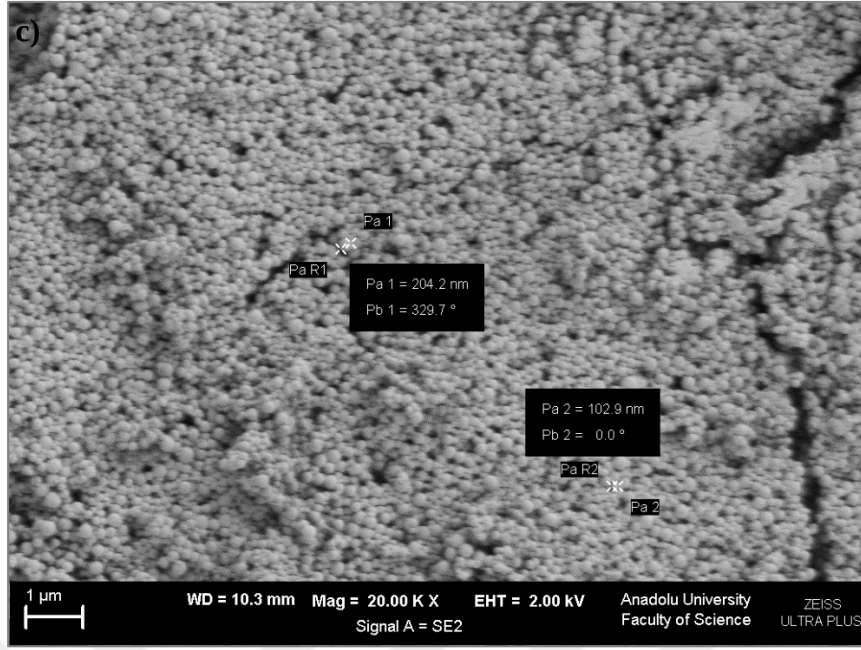


Şekil 5.27. (devam) (kersetin:tetramer) a) 1:1, c) 1:3

Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (1:1) ve (1:3) oranlarının mikrokürelerini meydana getirdiği görülmektedir. (1:2) ve (1:4) oranlarının analizi, kullanılan cihaz problemi nedeniyle SEM görüntüsü bulunmamaktadır.



Şekil 5.28. (kersetin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1

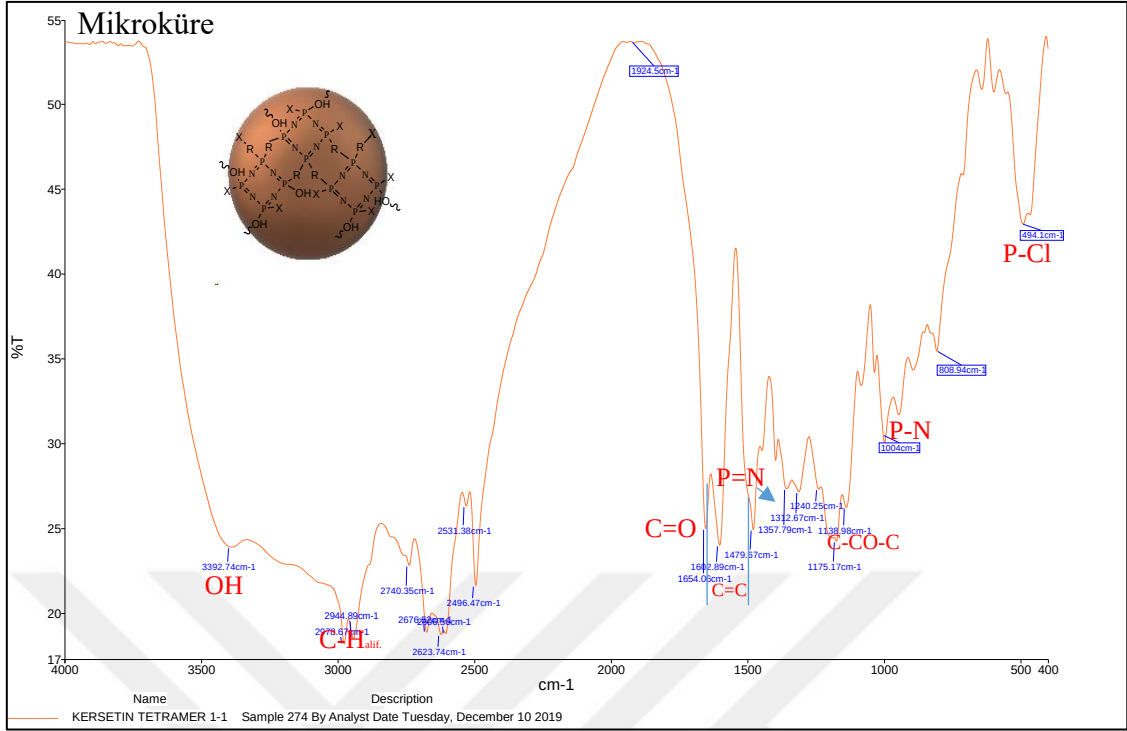


Şekil 5.28. (devam) (kersetin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1

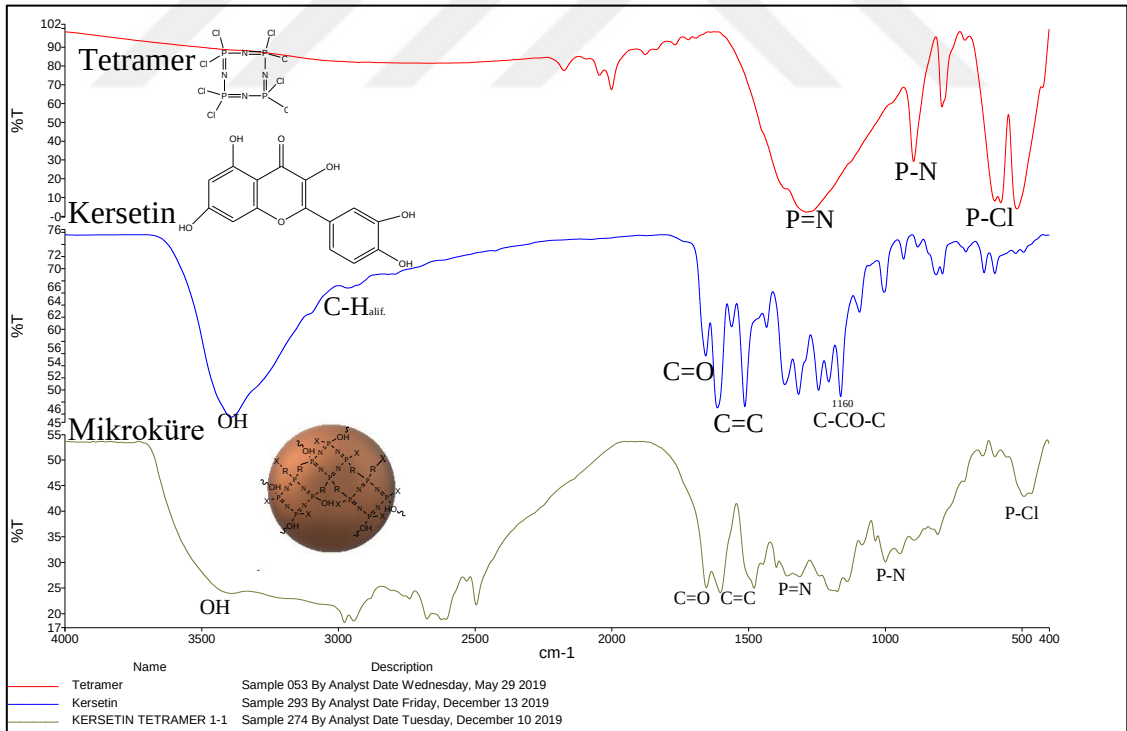
Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (2:1) ve (3:1) oranlarının nanokürelerini meydana getirdiği görülmektedir. (4:1) oranının kullanılan cihaz problemi nedeniyle SEM görüntüsü bulunmamaktadır.

Kersetin nano/mikrokürelerin en iyi morfolojide elde edilmesi amacıyla, farklı mol oranlarında denemeler yapılmıştır ve sentezlenen partiküllerin SEM görüntüleri alınarak morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.28 (b)'de görüldüğü gibi 2:1 mol oranında elde edilen partiküllerin diğer mol oranlarına kıyasla en iyi morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

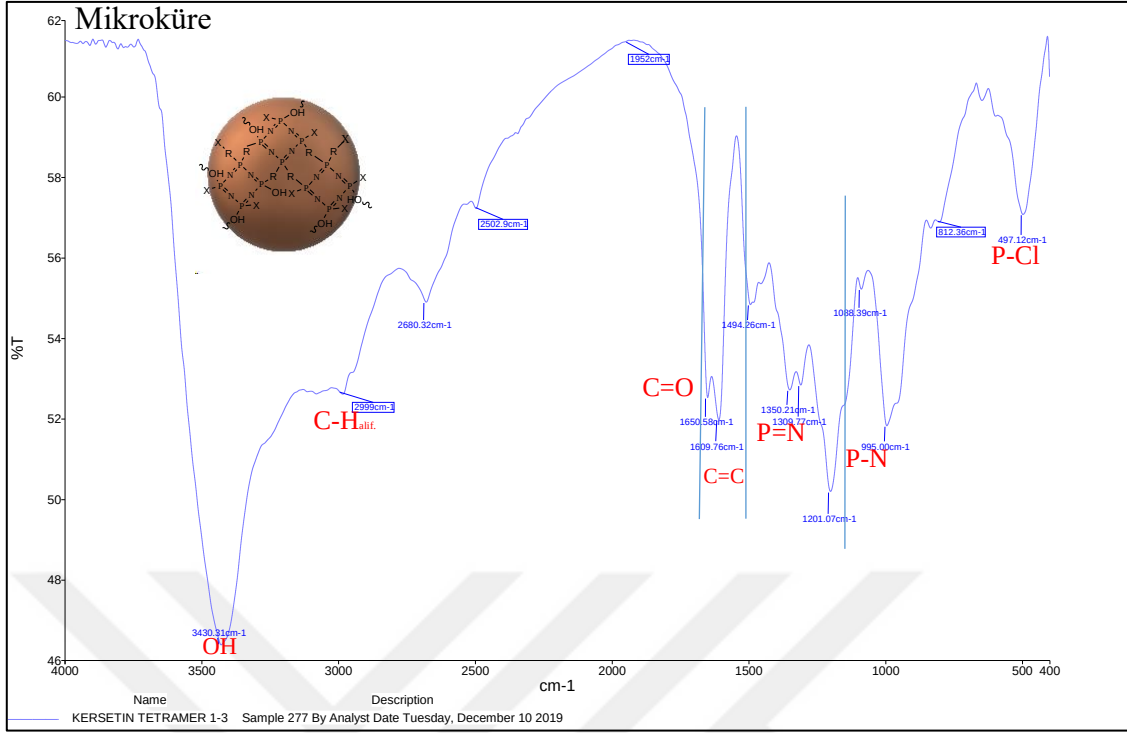
Kersetin:tetramer mol oranlarının FT-IR spektrumu incelendiğinde; elde edilen nano/mikrokürelerinin spektrumları sırasıyla aşağıda incelenmek üzere verilmiştir ve karşılaştırılması yapılmıştır.



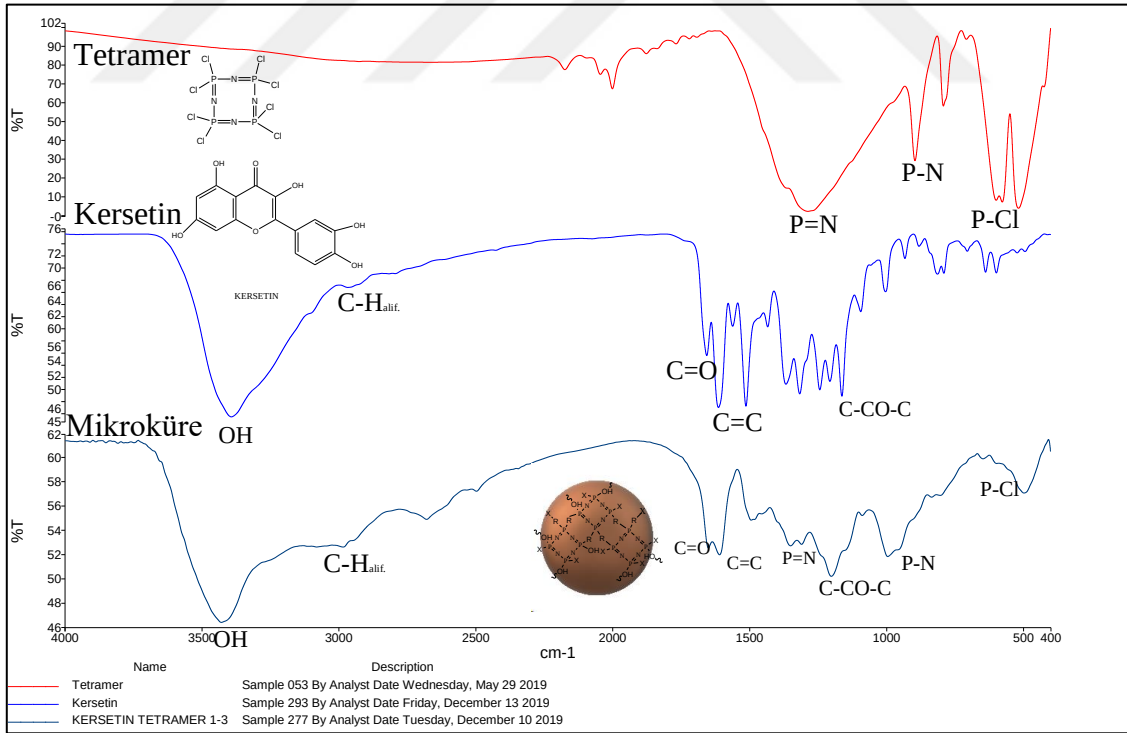
Şekil 5.29. Kersetin-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



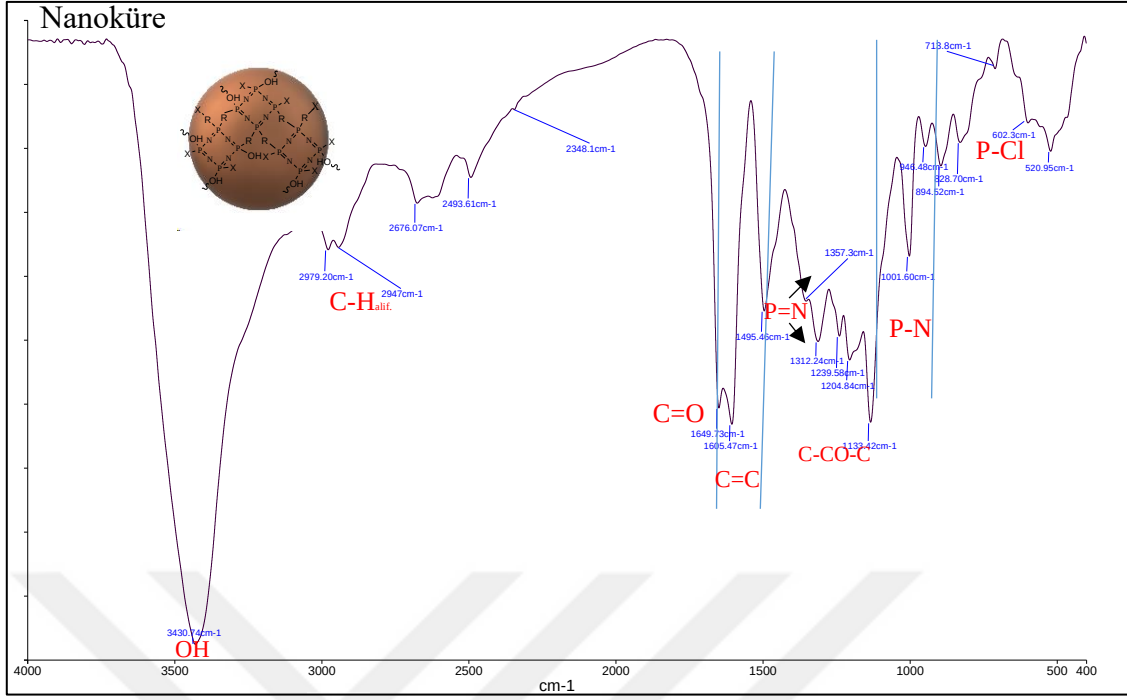
Şekil 5.30. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



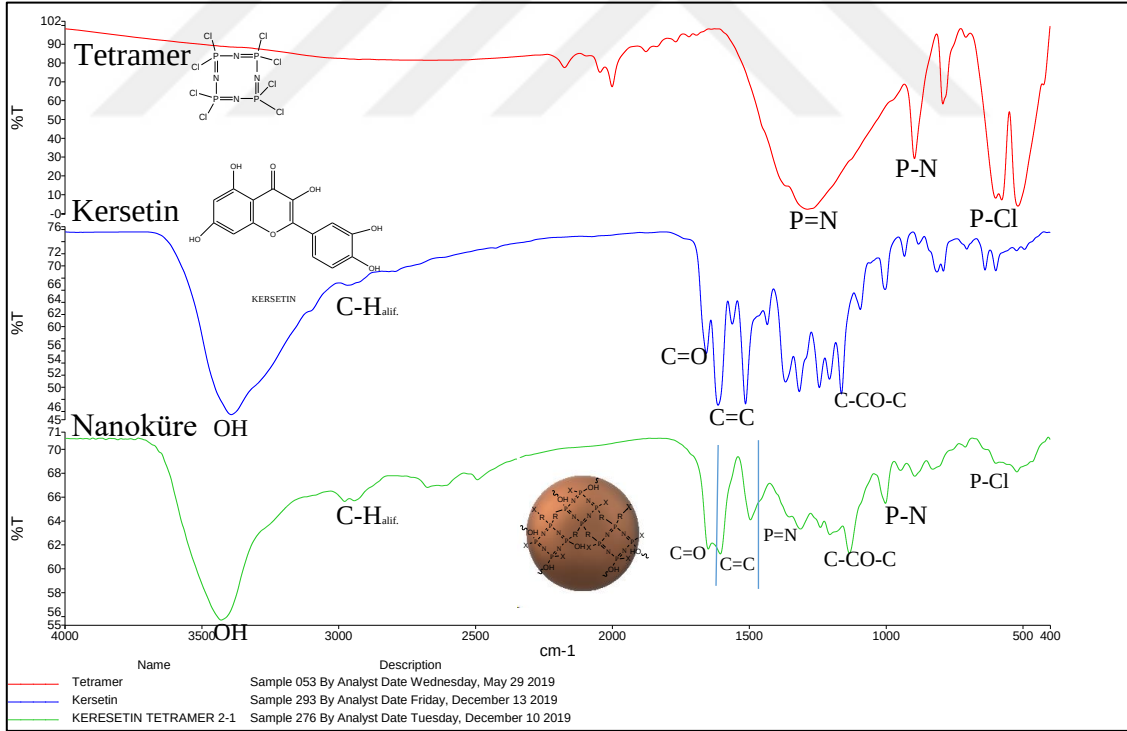
Şekil 5.31. Kersetin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



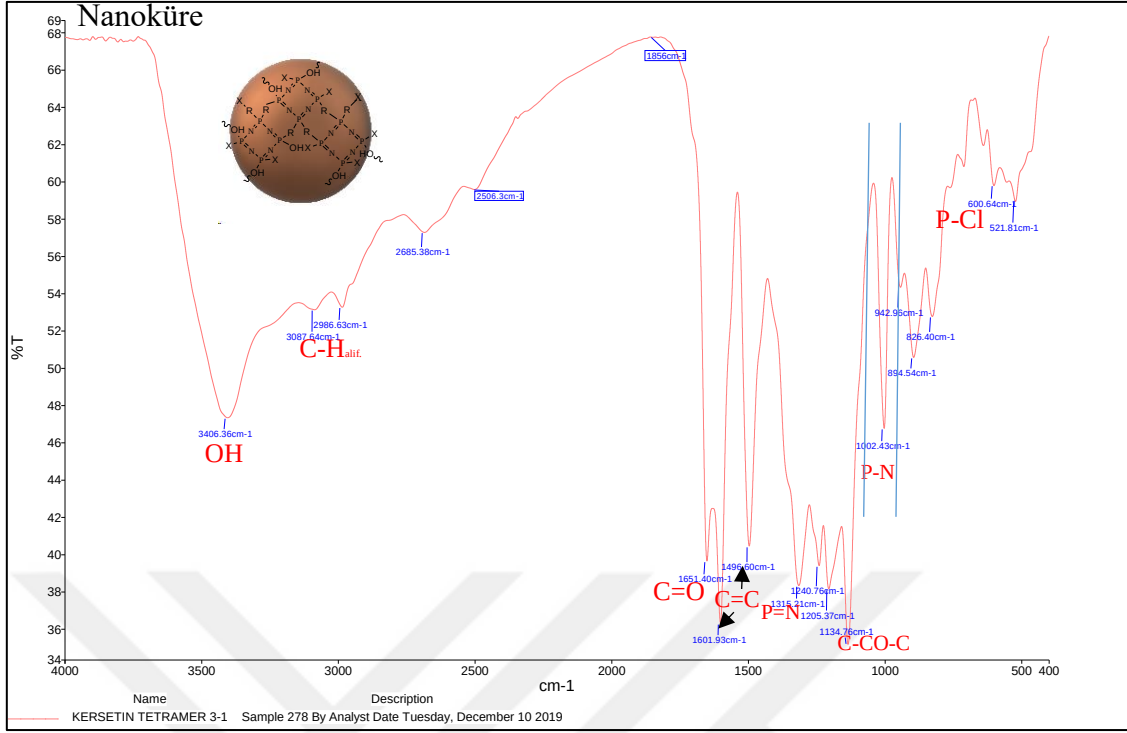
Şekil 5.32. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



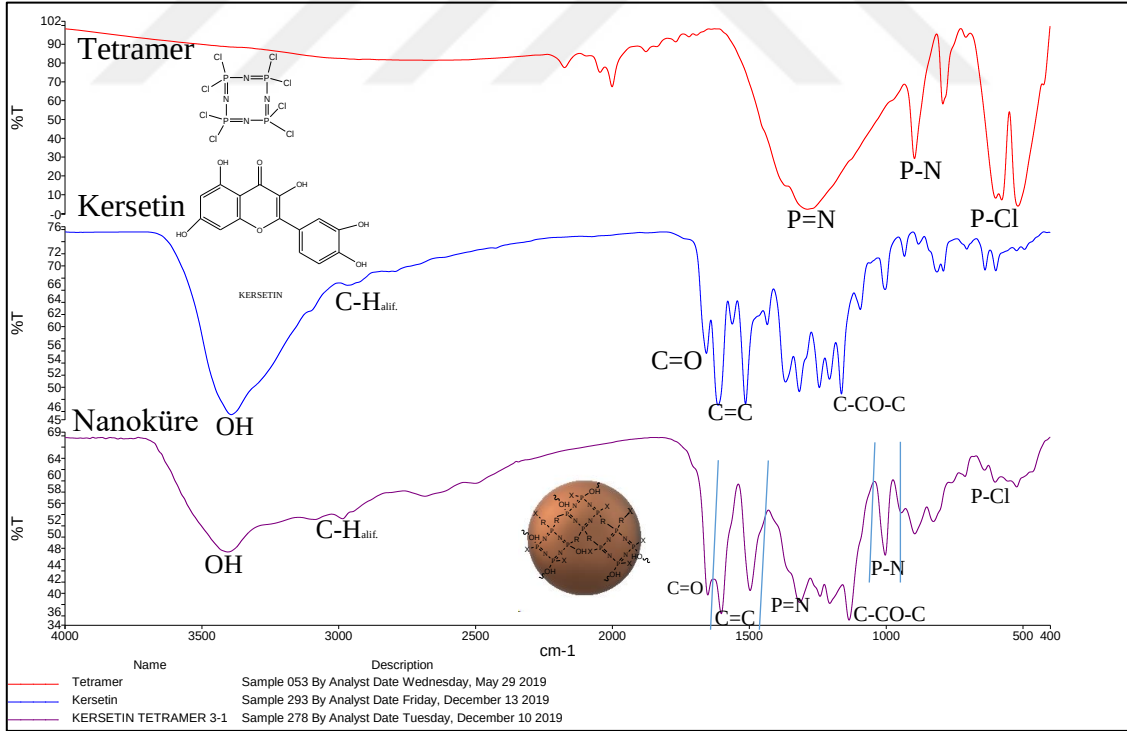
Şekil 5.33. Kersetin-tetramer (2:1) nanoküresinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.34. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (2:1) nanoküresinin FT-IR spektrumları



Şekil 5.35. Kersetin-tetramer (3:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumu



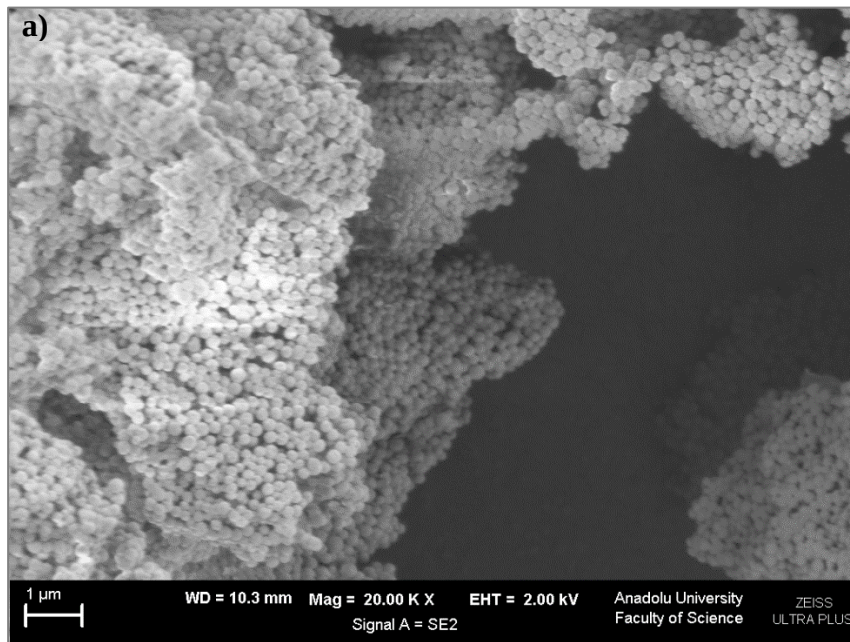
Şekil 5.36. Tetramer, Kersetin ve Kersetin-tetramer (3:1) nanokürelerinin FT-IR spektrumları

Bu FT-IR spektrumları incelendiğinde; kersetin için spektrumda 1500 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasında bulunan C=C gerilmesine ait olan bant aromatik halka yapısına sahip olduğunu göstermektedir. -OH ise geniş bir pik olarak $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında vermektedir. $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bantlar aromatik halka C-C gerilme titreşimlerin en tipik göstergesidir. 3000 cm^{-1} civarı görülen bantlar karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $1680\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant ise C=O grubunu göstermektedir. Tetramer için 1315 cm^{-1} civarı P=N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan Cl, F gibi elementler P-N bağ titreşim frekanslarını arttırmaktadır; tetramerdeki P-N grubuna ait bant 895 cm^{-1} ve P-Cl grubuna ait bant ise $500\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ görülmektedir.

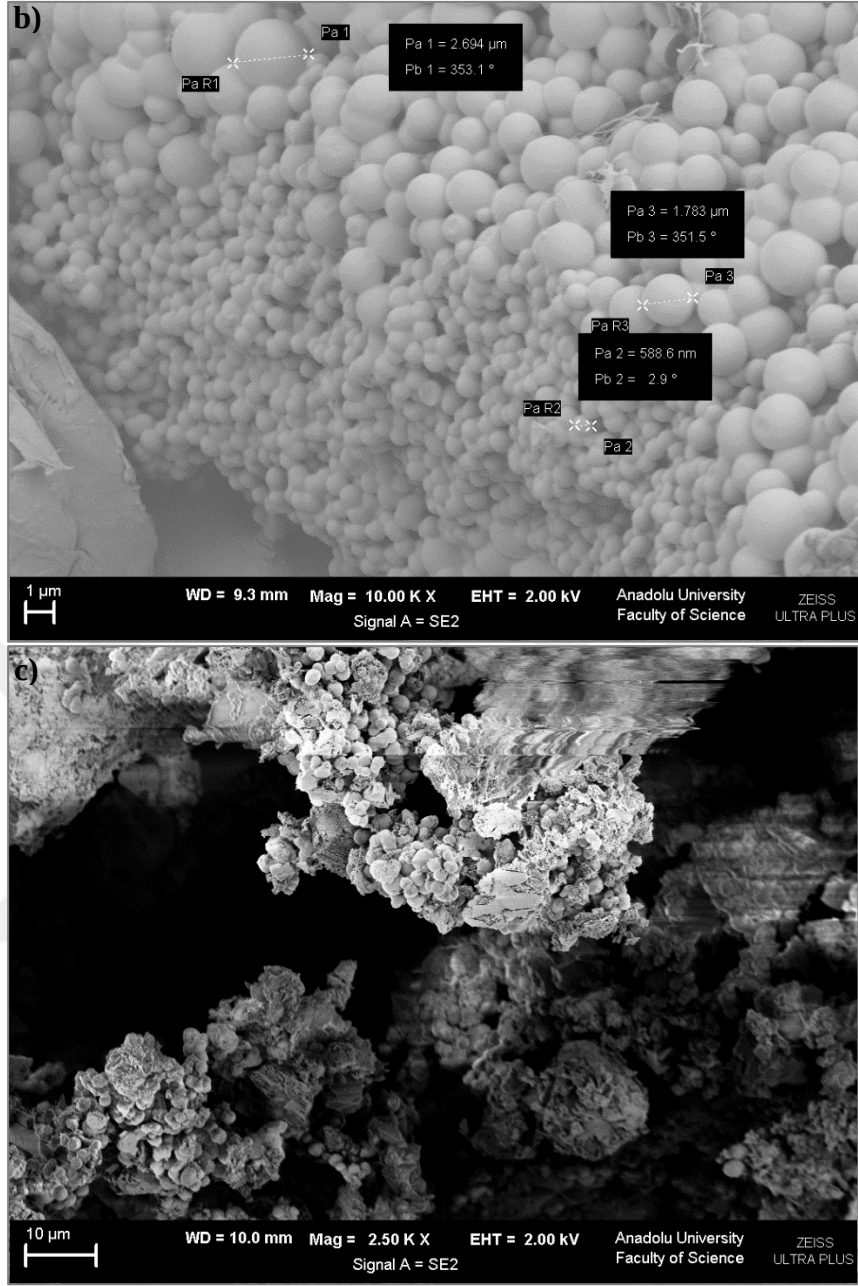
5.1.4. İzoprenalin nano/mikrokürelerin karakterizasyonu

İzoprenalin ve tetramerin çeşitli mol oranlarını alarak kurulan deneyler sonucunda elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir ve morfolojileri incelenmiş, şekilleri hakkında bilgi edinilmiştir. (1:4) ve (4:1) oranlarının analizi, kullanılan cihaz problemi nedeniyle yapılamamıştır.

Şekil 5.37 ve Şekil 5.38 (a), (b) ve (c)'de izoprenalin:tetramer mol oranı kullanılarak elde edilen partiküllerin görüntüleri verilmiştir:

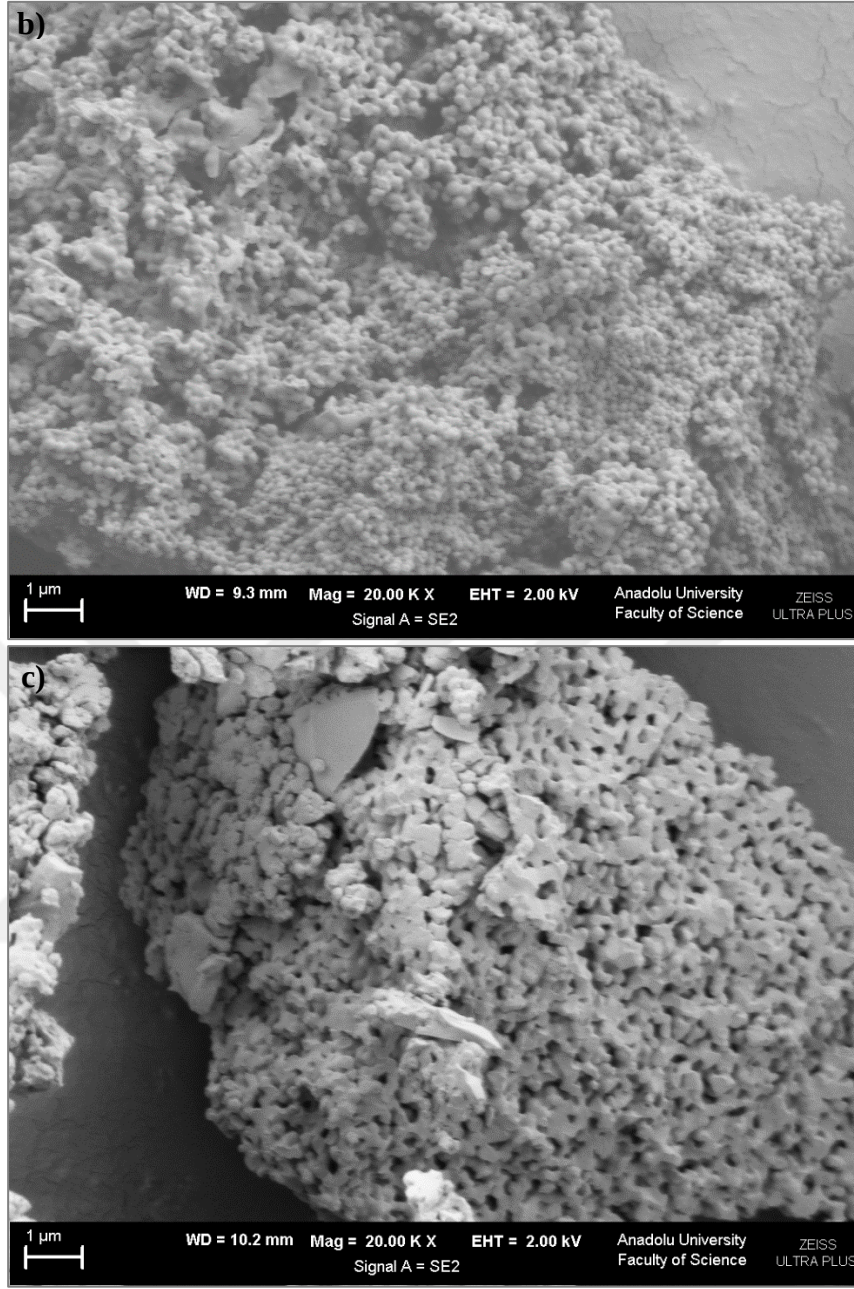


Şekil 5.37. (izoprenalin:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3



Şekil 5.37. (devam) (izoprenalin:tetramer) a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3

Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (1:1) ve (1:2) oranlarının nano/mikrokürelerini meydana getirdiği fakat (1:3) oranının kürelerin bir kısmının bozulduğu görülmektedir. (1:4) oranının analizi, kullanılan cihaz problemi nedeniyle SEM görüntüsü bulunmamaktadır.



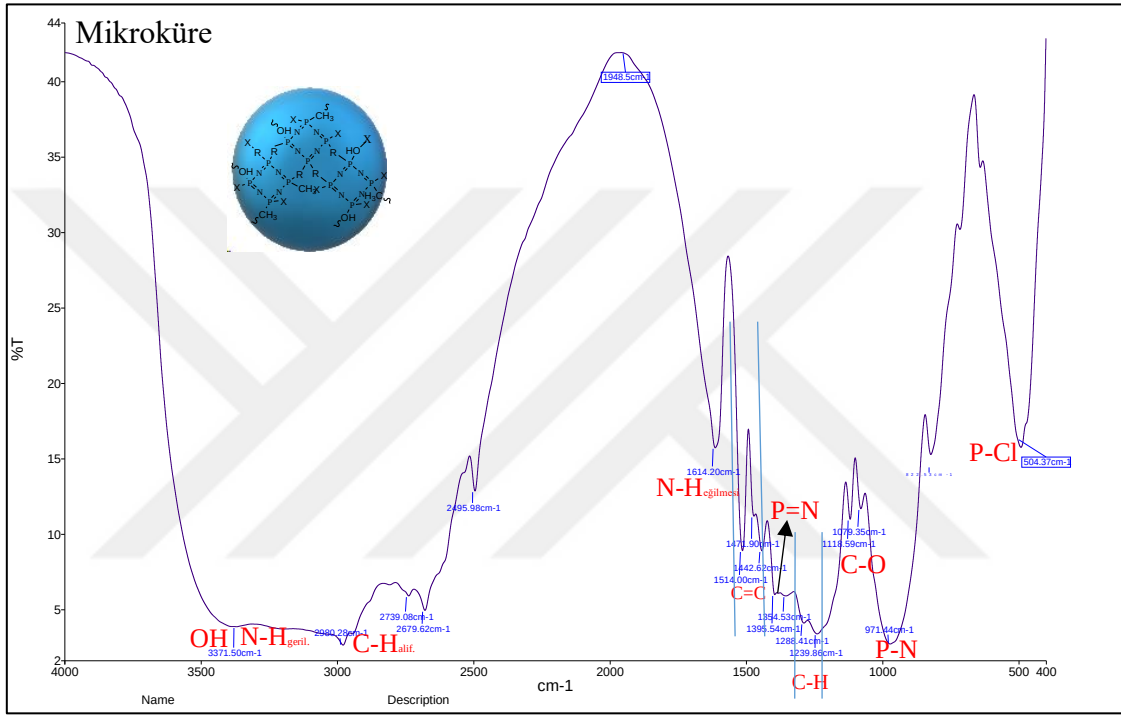
Şekil 5.38. (izoprenalin:tetramer) b) 2:1, c) 3:1

Mol oranlarının SEM görüntüleri incelendiğinde; (2:1) oranının mikrokürelerini meydana getirdiği fakat (3:1) oranın mikrokürelerinin tamamı bozulmuş olduğu görülmektedir. (4:1) oranının analizi, kullanılan cihaz problemi nedeniyle SEM görüntüsü bulunmamaktadır.

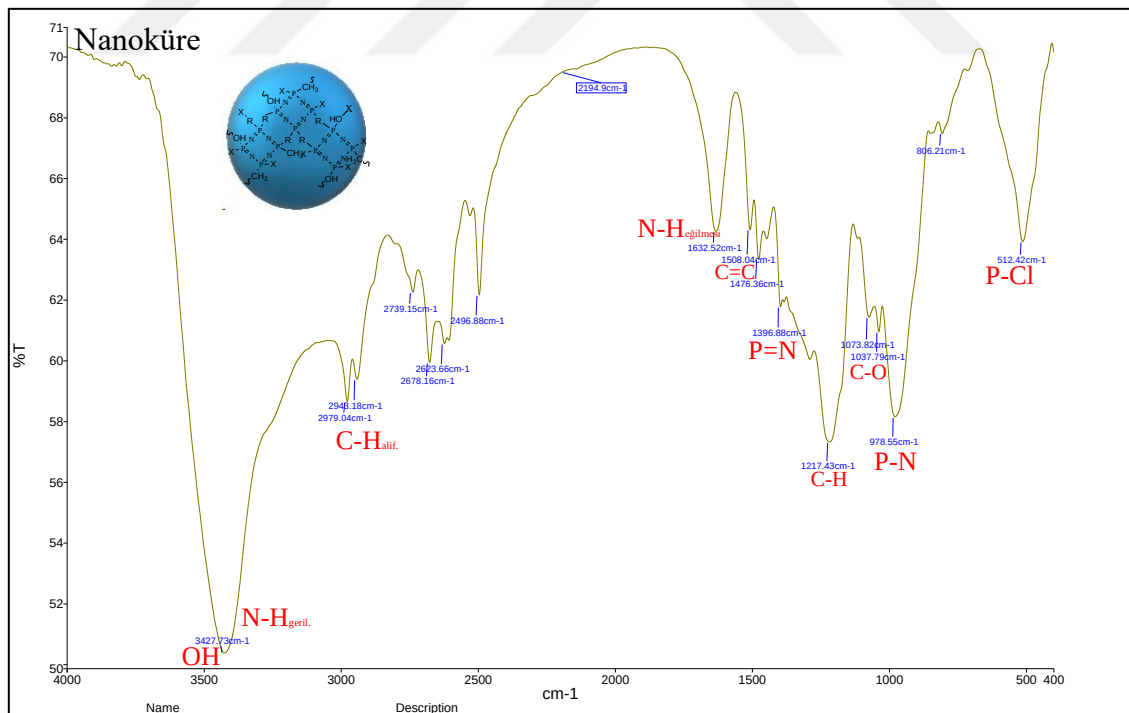
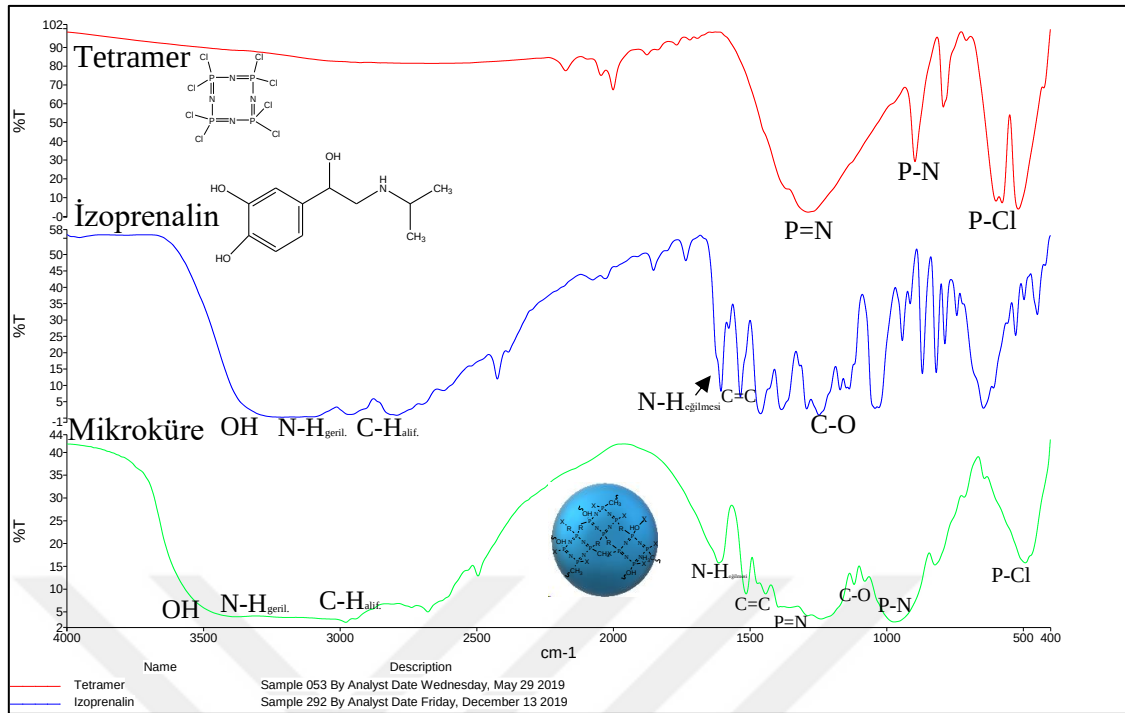
İzoprenalin nano/mikrokürelerin en iyi morfolojide elde edilmesi amacıyla, farklı mol oranlarında denemeler yapılmıştır ve sentezlenen partiküllerin SEM görüntüleri

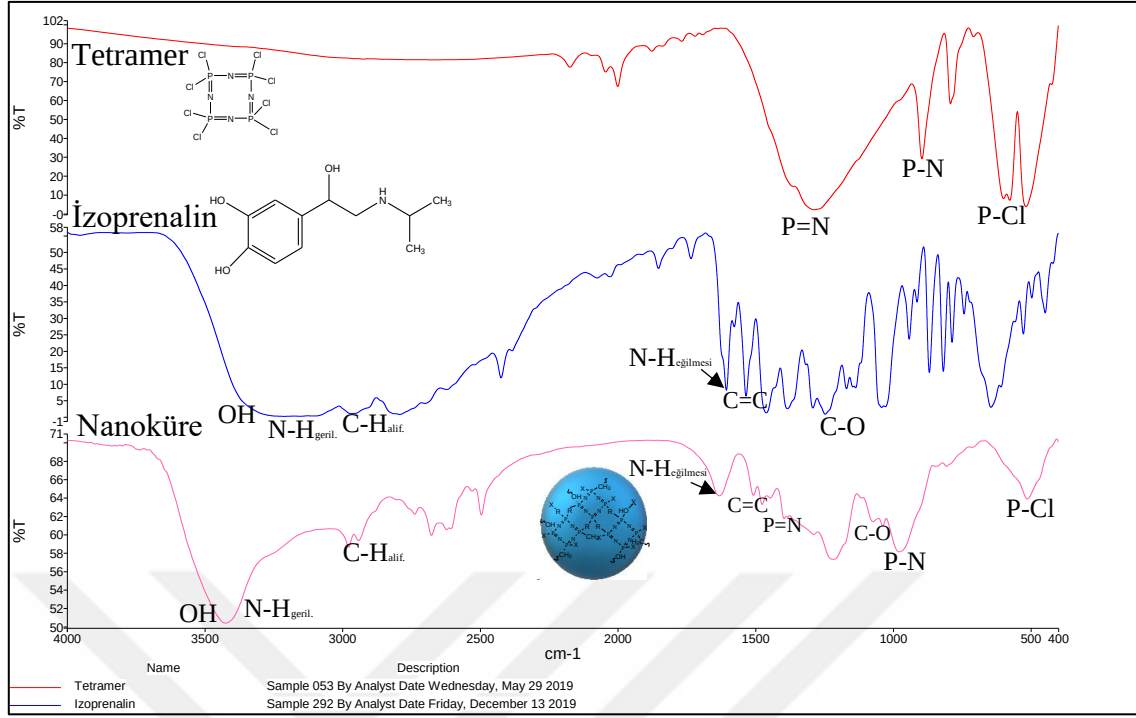
alınarak morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.37 (b)'de görüldüğü gibi 1:2 mol oranında elde edilen partiküllerin diğer mol oranlarına kıyasla en iyi morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

İzoprenalin:tetramer mol oranlarının FT-IR spektrumu incelendiğinde; elde edilen nano/mikrokürelerin spektrumları sırasıyla aşağıda incelenmek üzere verilmiştir ve karşılaştırılması yapılmıştır.

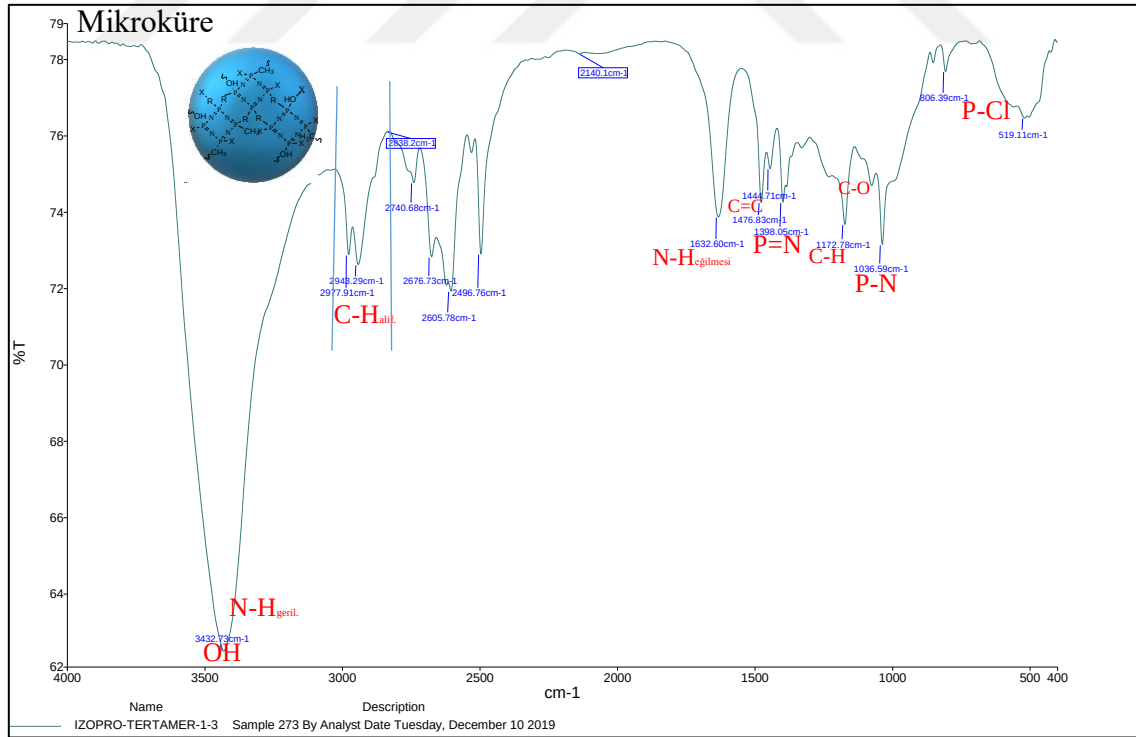


Şekil 5.39. İzoprenalin-tetramer (1:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu

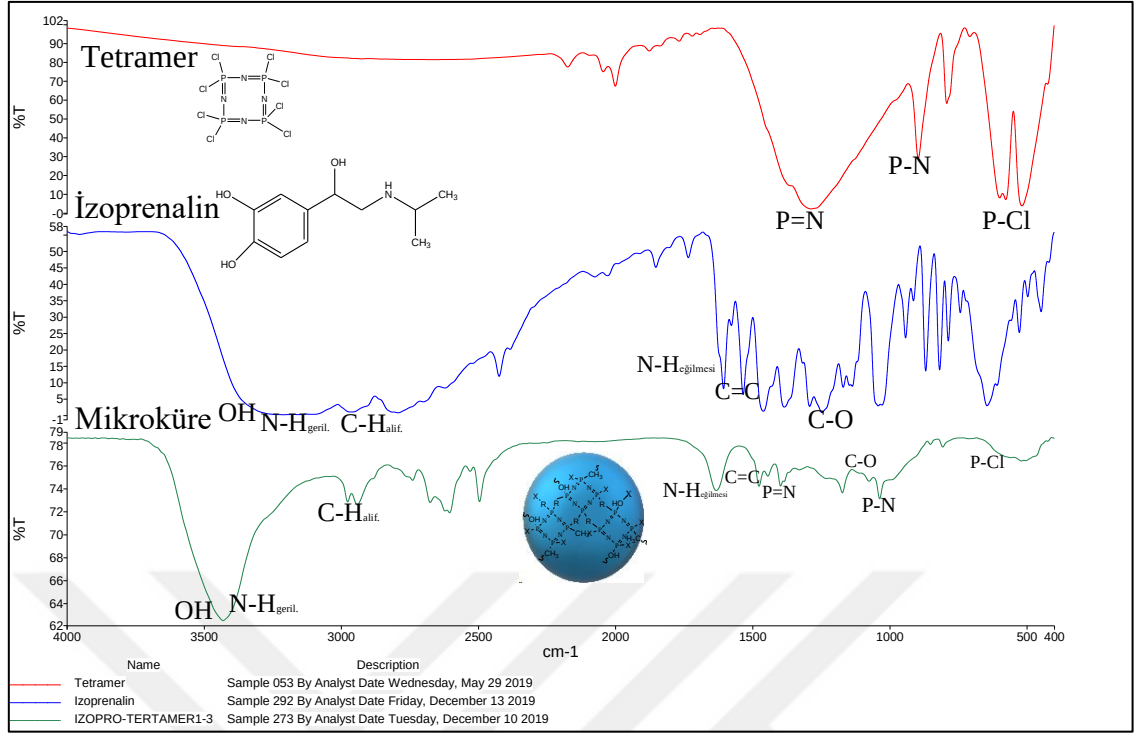




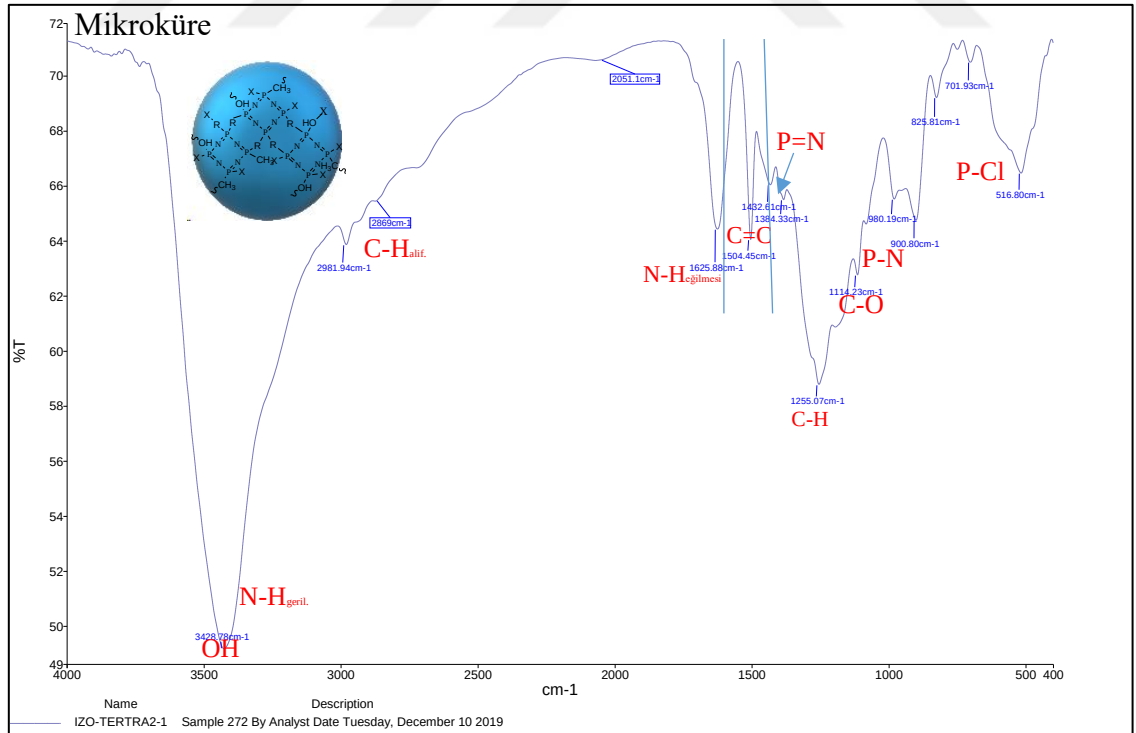
Şekil 5.42. Tetramer, İzoprenalin ve İzoprenalin-tetramer (1:2) nano/mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



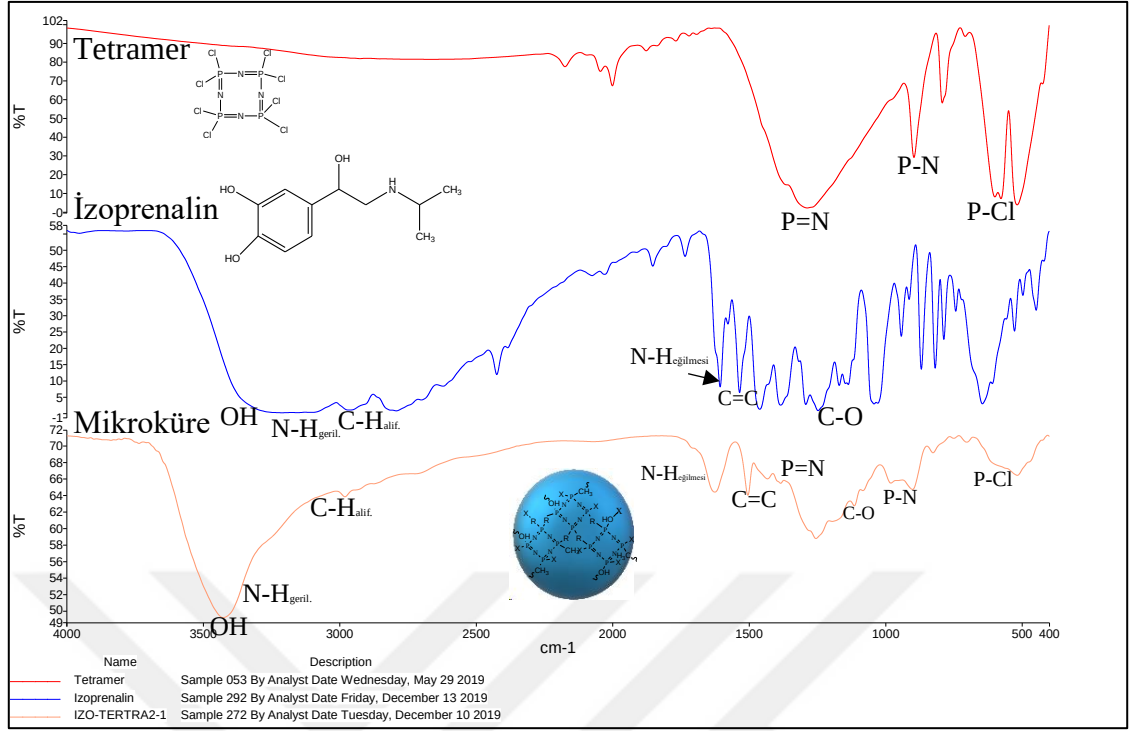
Şekil 5.43. İzoprenalin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.44. Tetramer, İzoprenalin ve İzoprenalin-tetramer (1:3) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları



Şekil 5.45. İzoprenalin-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumu

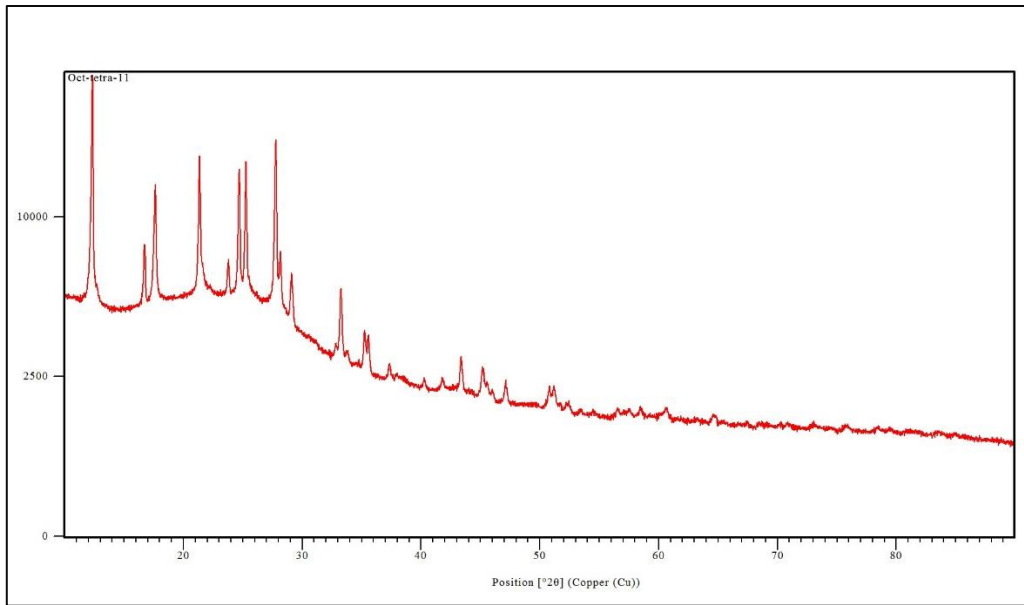


Şekil 5.46. Tetramer, İzoprenalin ve İzoprenalin-tetramer (2:1) mikrokürelerinin FT-IR spektrumları

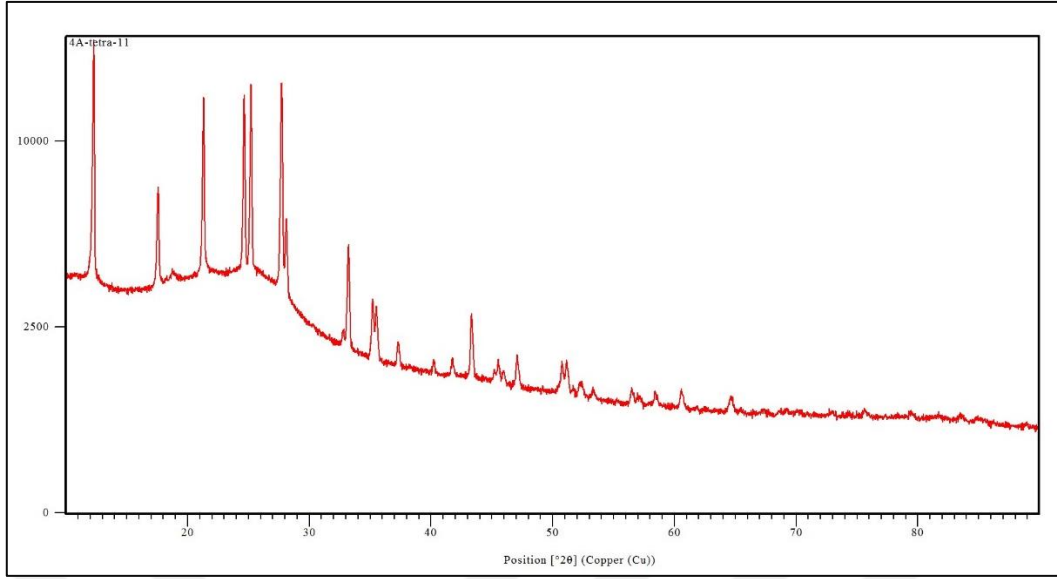
Bu FT-IR spektrumları incelendiğinde; izoprenalin için spektrumda karbonil grubuna ait 1650-1700 cm⁻¹ arasında bant görülmektedir. -OH ise 3200-3600 cm⁻¹ civarında geniş bir pik vermektedir. 1500 cm⁻¹ ve 1600 cm⁻¹ arasında C=C gerilmesine ait olan bant aromatik halka yapısına sahip olduğunu göstermektedir 14500-1600 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar aromatik halka C-C gerilme titreşimleri bulunur. 3000 cm⁻¹ civarı görülen bantlar karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Aynı zamanda alifatik C-H gerilme titreşimleri 2960-3000 cm⁻¹ arasında bant olarak görülmektedir. -NH- grubuna ait bant ise 3350-3500 cm⁻¹ arasına karşılık gelmektedir. Tetramer için 1315 cm⁻¹ civarı P=N gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan Cl, F gibi elementler P-N bağ titreşim frekanslarını arttırmaktadır; tetramerdeki P-N grubuna ait bant 895 cm⁻¹ ve P-Cl grubuna ait bant ise 500-580 cm⁻¹ arasında görülmektedir.

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın, kendine has atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzende kırmasına dayanmaktadır. Amorf yapılarda ise bu kristal fazın en az olduğu veya hiç olmadığı kırınım beklenir. Düzensiz yapıda yani kristal yapılmayan yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açı ile çarpar ise kırınım gerçekleşmez. Çünkü, kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları değişik olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler ve sonucunda keskin pik gözlenmez.

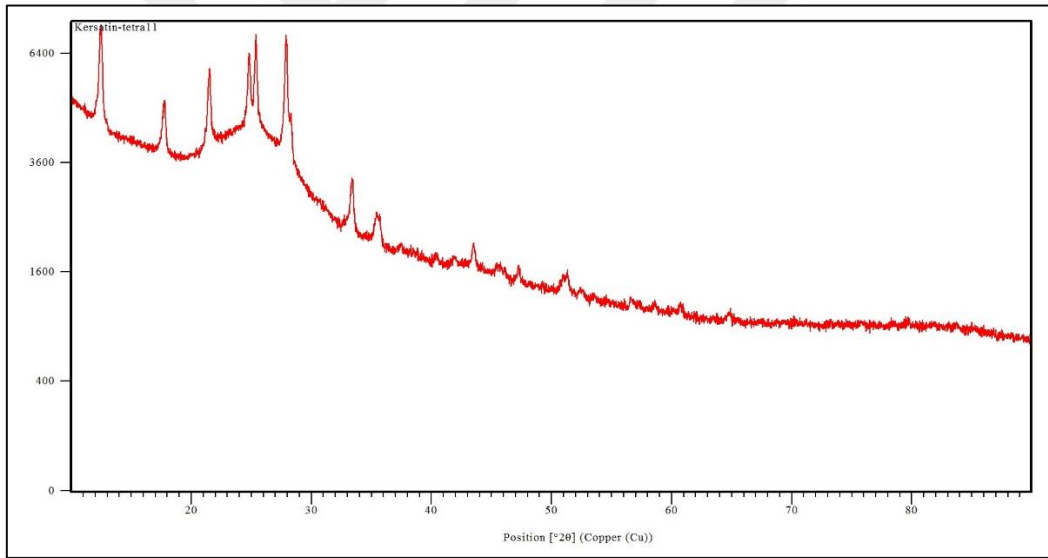
Deneyler sonucunda elde edilen siklomatriks ağ yapılı polifosfazen nano/mikrokürelerin çeşitli oran denemelerinden tetramer:monomer 1:1 oran denemesi için XRD (X-ışınları kırınım yöntemi) analizi ile amorf veya kristal yapıları hakkında bilgi edinilmiştir [124]. XRD ve ^{31}P -NMR analizinde sadece (1:1) oranının kullanılması eşit molar hacimde alınan ilgili iki bileşiğin (tetramer:monomer) yapısını öncelik olarak incelemektir. İmkanlar dahilinde diğer oran denemelerinde elde edilen siklomatriks ağ yapılı polifosfazen kürelerin XRD ve ^{31}P -NMR analizi yapılamamıştır. Sırasıyla oktapamin:tetramer (1:1), 4,7-dihidroksi izoflavon:tetramer (1:1) ve kersetin:tetramer (1:1) nano/mikrokürelerinin oranlarına asit XRD ve ^{31}P -NMR spektrumları görülmektedir.



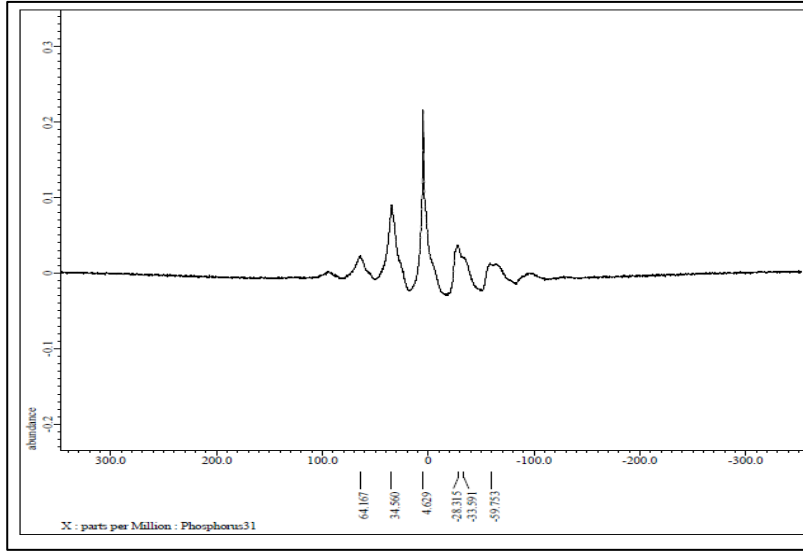
Şekil 5.47. Oktapamin nano/mikrokürelerin XRD spektrumu



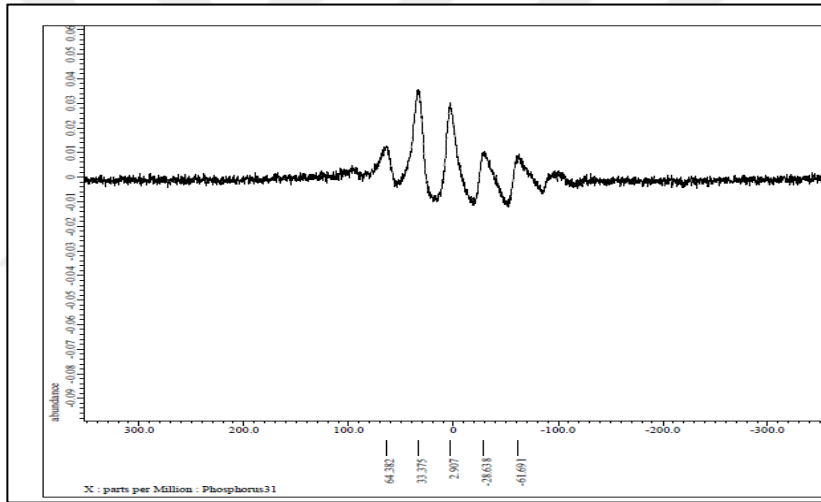
Şekil 5.48. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin XRD spektrumu



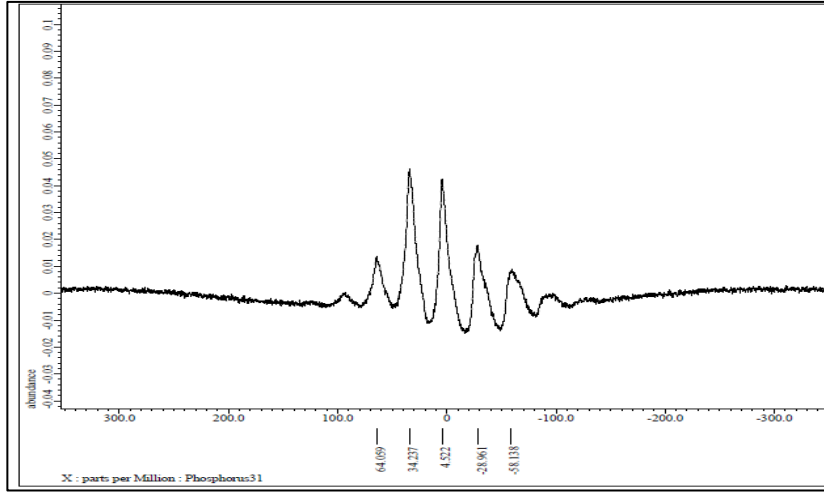
Şekil 5.49. Kersetin mikrokürelerin XRD spektrumu



Şekil 5.50. Oktapamin nano/mikrokürelerin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 5.51. 4,7-Dihidroksi izoflavon mikrokürelerin ^{31}P -NMR spektrumu



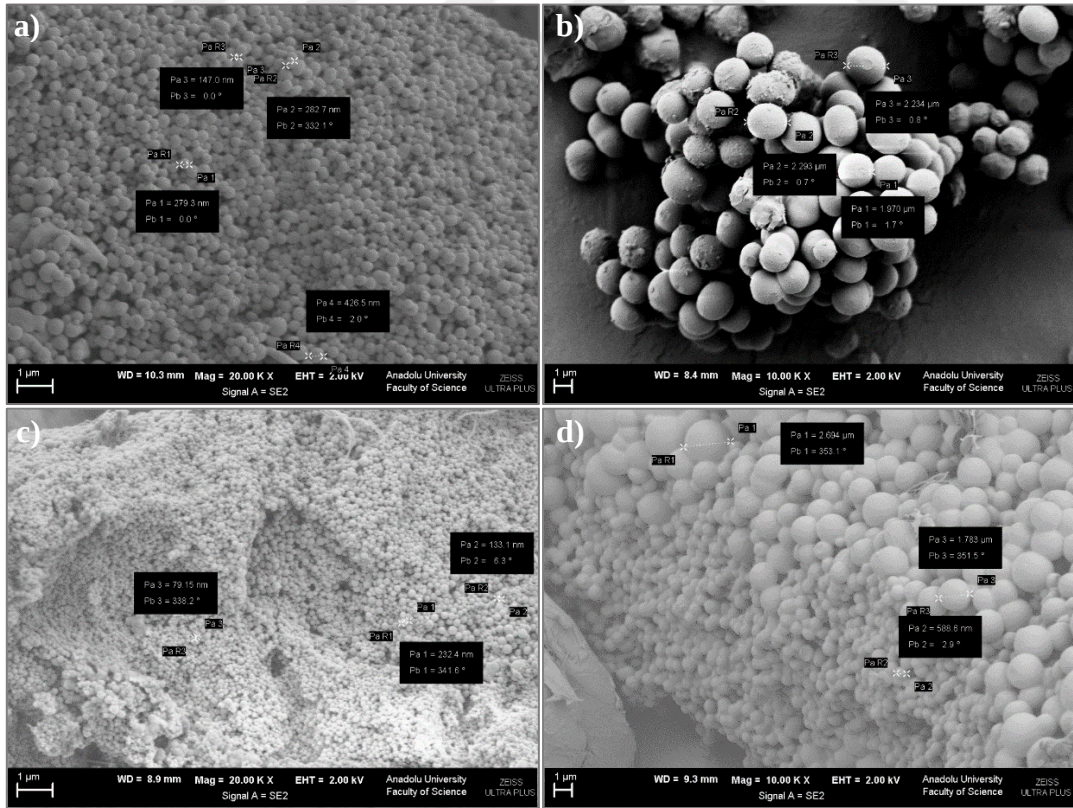
Şekil 5.52. Kersetin mikrokürelerin ^{31}P -NMR spektrumu

6. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

6.1. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada çapraz bağlayıcı olarak tetramer ile çeşitli monomerlerin (oktapamin, 4,7-dihidroksi izoflavon, kersetin ve izoprenalin) ultrasonik güç kullanılarak polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sekiz tür farklı siklomatriks ağ yapılı polifosfazen küre elde edilmiştir. Sentezlenen kürelerin karakterizasyonları SEM, FT-IR, XRD ve ^{31}P -NMR teknikleriyle yapılmıştır.

Sentezlenen bütün siklomatriks ağ yapılı polifosfazen kürelerin sentezi sırasında değişen tetramer:monomer mol oranlarıyla deneme yapılarak SEM görüntüleri alınıp morfolojik olarak en iyi küresellik veren oran belirlenmiştir. Bu oran denemeleri yapılırken homojen ve düzgün küreler sentezlemek amacı doğrultusunda, oktapamin kürelerin ve kersetin kürelerin 2:1 (tetramer:monomer), 4,7-dihidroksi izoflavon kürelerin ve izoprenalin kürelerin ise 1:2 (tetramer:monomer) mol oranı alınarak sentezlendiğinde en iyi küresel morfolojiyi verdiği SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Şekil 6.1 a), b), c) ve d)'de en iyi mol oranı SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.1. a)Oktapamin, b)4,7-DHF, c)Kersetin ve d)İzoprenalin kürelerin SEM görüntüleri

Sentezlenen siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin FT-IR spektrumlarından yararlanılarak tetramer ile kullanılan monomerlerin bağlanmaları incelenmiştir. Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin FT-IR spektrumlarında, fosfazen bileşiklerinde gözlenmekte olan karakteristik P=N ve P-N pikler gözlenmesi ve tetramer halkalarında yer alan P-Cl bağlarına ait piklerin şiddetinde azalma görülmesi, ayrıca polifosfazen kürelerin spektrumlarında kullanılan ilgili monomerlere ait piklerinde bulunması bağlanmaların gerçekleştiğini göstermektedir.

Elde edilen oktapamin nano/mikrokürelerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3429 cm^{-1} 'de geniş bir bant bulunmaktadır ve bu geniş pikin nano/mikrokürelerde bulunan -OH ve -NH₂ gruplarına ait olması fakat piklerin üst üste binip çakışma ile birbirini örttüğü düşünülmektedir. Oktapamin molekülüne ait -NH₂ grubu eğilmesi 1631-1614 cm^{-1} aralıklarında bantlar vermiştir. Alifatik -CH gruplarına ait titreşim piki 2978-2943 cm^{-1} 'de ve 1510-1477 cm^{-1} 'de aromatik C=C gruplarına ait titreşim bantları bulunmaktadır. C-O gruplarına ait titreşim bantları ise 1037-1074 cm^{-1} 'de görülmektedir. Tetramer molekülüne ait yapısında bulunan karakteristik P=N ve P-N gruplarına ait titreşim bantları oktapamin nano/mikrokürelerde sırasıyla, P=N gruplarına ait pikler 1356-1398 cm^{-1} 'de, P-N gruplarına ait pikler ise 982-979 cm^{-1} 'de görünmektedir. Oktapamin nano/mikrokürelerde P=N ve P-N gruplarına ait piklerin var olması ve bu piklere ait frekanslar kayma olması, gözlenen bu piklere göre tetramer ile oktapamin molekülleri arasında bağlanma meydana geldiğini göstermektedir. Tetramer halkasındaki P-Cl grubuna ait piklerin nano/mikrokürelerde 494-699 cm^{-1} frekans aralıklarına kayması, tetramer halkasındaki fosfor atomlarıyla oktapamin molekülünün bağ yaptığıının fakat reaksiyon sonucunda reaksiyona girmeden kalan bir miktar klor atomunun var olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.1'de kullanılan oran denemeleri de göz önüne alınarak oktapamin kürelerine ait titreşim frekans aralıkları verilmiştir.

Çizelge 6.1. Oktapamin nano/mikroküre, oktapamin ve tetramere ait titreşim frekansları

Frekans (cm ⁻¹)	Oktapamin Nano/Mikroküre	Oktapamin	Tetramer
VO-H	3429	3600-3400	-
VC-H (alifatik)	2943-2978	2900-2800	-
VN-H (eğilmesi)	1631-1614	1614	-
VN-H(gerilmesi)	3272	3350-3200	-
VC-O	1037-1074	1170-1110	-
VC=C	1477-1510	1400-1600	-
VP=N	1356-1398	-	1315
VP-N	982-979	-	895
VP-Cl	494-699	-	500-580

Elde edilen 4,7-dihidroksi izoflavon (4,7-DHF) mikrokürelerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3414-3430 cm⁻¹'de geniş bir bant bulunmaktadır ve bu geniş pikin –OH grubuna ait olduğu görülmektedir. 4,7-DHF molekülüne ait karbonil grubunun 1618-1621 cm⁻¹'de bant verdiği ve aromatik C=C grubuna ait bantlar ise 1441-1571 cm⁻¹ arasında görülmektedir. Tetramer halkasına ait P=N gruplarının bantları 1361-1370 cm⁻¹ de ve P-N gruplarının bantları ise 964-974 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sonunda P-Cl bağlarına ait 497-542 cm⁻¹ frekanslarına kayma göstererek reaksiyona girmeden kalan klor atomları bulunmaktadır. Çizelge 6.2'de kullanılan oran deneyleri de göz önüne alınarak 4,7-DHF kürelerine ait titreşim frekans aralıkları verilmiştir.

Çizelge 6.2. 4,7-DHF mikroküre, 4,7-DHF ve tetramere ait titreşim frekansları

Frekans (cm ⁻¹)	4,7-DHF Mikroküre	4,7-DHF	Tetramer
VO-H	3414-3430	3600-3400	-
VC=O	1618-1621	1680-1850	-
VC=C	1441-1571	1400-1600	-
VP=N	1361-1370	-	1315
VP-N	964-974	-	895
VP-Cl	497-542	-	500-580

Elde edilen kersetin nano/mikrokürelerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3430 cm^{-1} 'de görülen geniş bant ise OH grubuna ait banttır. Kersetine ait karbonil grubunun 1649-1651 cm^{-1} 'de bant verdiği görülmektedir. Tetramer halkasına ait P=N ve P-N bağlarına ait piklerin sırasıyla 1312-1357 cm^{-1} ve 942-1004 cm^{-1} arasında geldiği anlaşılmıştır. 1605-1495 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise aromatik C=C bağlarına aittir. C-CO-C bağına ait titreşim piki 1133-1138 cm^{-1} 'de görülmektedir. 494-600 cm^{-1} de görülen geniş bantlar reaksiyon sonunda bir miktar reaksiyona girmeyen P-Cl bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Çizelge 6.3'te kullanılan oran denemeleri de göz önüne alınarak kersetin kürelerine ait titreşim frekans aralıkları verilmiştir.

Çizelge 6.3. Kersetin nano/mikroküre, Kersetin ve tetramere ait titreşim frekansları

Frekans (cm^{-1})	Kersetin Mikroküre	Kersetin	Tetramer
VO-H	3430	3500-3300	-
VC-H (alifatik)	2943-2978	2900-2800	-
VC=O	1649-1651	1680-1850	
VC-CO-C	1133-1138	1160	-
VC=C	1605-1495	1600-1400	-
VP=N	1312-1357	-	1315
VP-N	942-1004	-	895
VP-Cl	494-600	-	500-580

Elde edilen izoprenalin nano/mikrokürelerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3326-3371 cm^{-1} 'de görülen geniş yayvan bandın -OH ve -NH₂ gruplara ait olduğu ve bantların üst üste binip çakışma ile birbirini örttüğü düşünülmektedir. 2838-2981 cm^{-1} arasında görülen bantlar alifatik C-H gruplarına aittir. İzoprenalin molekülüne ait -NH₂ eğilmesi grupların 1614-1632 cm^{-1} 'de bantlar verdiği gözlenmiştir ve aromatik C=C grubuna ait titreşim bantları ise 1432-1514 cm^{-1} arasında gözlenmiştir Ayrıca C-O grubuna ait bantlar ise 1073-1114 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Tetramer halkasına ait P=N ve P-N gruplarına ait bantlar nano/mikrokürelerde 1354-1398 cm^{-1} ve 971-1036 cm^{-1} arasında görülmektedir. Reaksiyona girmeden kalan az miktarda da P-Cl gruplarına ait titreşim bandı 504-701 cm^{-1} arasında verdiği anlaşılmaktadır. Çizelge 6.4'te kullanılan

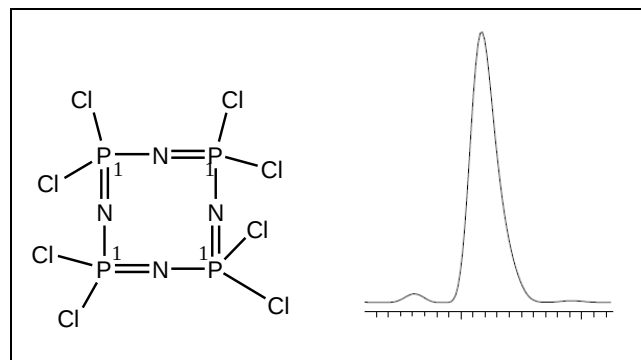
oran denemeleri de göz önüne alınarak izoprenalin kürelerine ait titreşim frekans aralıkları verilmiştir.

Çizelge 6.4. *İzoprenalin nano/mikroküre, İzoprenalin ve tetramere ait titreşim frekansları*

Frekans (cm ⁻¹)	İzoprenalin Nano/Mikroküre	İzoprenalin	Tetramer
VO-H	3326-3371	3600-3400	-
VC-H (alifatik)	2838-2981	2900-2800	-
VN-H (eğilmesi)	1614-1632	1614	-
VN-H(gerilmesi)	3326-3371	3350-3500	-
VC-O	1073-1114	1170-1110	-
VC=C	1432-1514	1500-1600	-
VP=N	1354-1398	-	1315
VP-N	971-1036	-	895
VP-Cl	504-701	-	500-580

Siklomatriks ağ yapılı polifosfazenlere ait XRD spektrumları karakteristik yayvan bir bant vermektedir ve bu çalışmada sentezlenen siklomatriks ağ yapılı polifosfazen nano/mikrokürelerin yayvan bantı vermekte, yapının kristal değil amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Safsızlık etkeni ile daha başlangıç seviyedeki kristallenmeye ait piklerin varlığı söz konusu olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 6.2’deki tetramer gibi benzer fosfazen bileşiklerinde fosforların tamamı eşit durumda bulunmaları nedeniyle ³¹P-NMR spektrumlarında tek pik verir ve bu spektrumlar A₄ spin sisteminde olmaktadır.



Şekil 6.2. *Tetramer'in ³¹P-NMR spektrumu*

Nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri sonucunda fosforlar eşitlikten uzaklaşmaktadır ve ^{31}P -NMR spektrumları değişmektedir. Sentezlenen çapraz bağı polifosfazen kürelerinin katı ^{31}P -NMR spektrumları incelendiğinde, çapraz bağlayıcının (tetramer) ilgili monomer (oktapamin, 4,7-DHF, kersetin ve izoprenalin) ile reaksiyonları sonunda tetramerdeki fosforlar üzerinden farklı tür bağlanmalardan dolayı iç içe geçmiş farklı tür fosforlar içerdiği düşünülmektedir ve bu nedenle de multiplet pikler gözlenmiştir. Bu bilgi ve sonuçlara dayanarak, bu fosfor atomlarının farklı kimyasal çevreye sahip oldukları belirlenmiştir.

6.2. Öneriler

1. Oktapamin siklomatriks polifosfazen küreleri, heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile reaksiyonundan sentezlenebilir.
2. İzoprenalin siklomatriks polifosfazen küreleri, heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile reaksiyonundan sentezlenebilir.
3. Sentezlenen siklomatriks ağ yapılı polifosfazen kürelerinin, bazı türevleri ve komplekslerin biyolojik aktiviteleri, bir takım ilaç yükleme ve salım çalışmaları araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Gleria, M. and Jaeger, R. 2001. Aspects of phosphazene research. J. Inorg. and Organometal. Polymers, 11; 1-45.
- [2] Allen, C. W., (1962), "The sunspot-activity in the years 1610 - 1960: M.Waldmeier Zurich Schulthess Zurich 1961", Planetary and Space Science, 9:7-68.
- [3] Mark, J., (1992), Reactions, Mechanisms, and Structure, John Wiley and Sons, Advanced Organic Chemistry, New York.
- [4] Allcock, H.R., (1972), "Phosphorus-Nitrogen Compounds; cyclic, linear, and high polymeric systems", Academic Press, New York ve London.
- [5] Allen, C.W., (1991), "Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes", Chemical Rev., 91:119-135.
- [6] Jaeger, R. ve Gleria, M.; (1998), "Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications", Prog. Poly. Sci., 23:179-276.
- [7] Azhakar, R., Chandrasekhar, V. ve Pandian, M.B., (2007), "Synthesis, Structure and Metallation of spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N)_4$: A heptacoordinate Co(II) in the Molecular Structure of $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N)_4.Co(NO_3)_2$ ", Polyhedron, 27:255-262
- [8] Gleria, M.; De, J. R.; Editors. Phosphazenes: A Worldwide Insight; Nova Science Publishers, Inc., 2004, p 1047 pp.
- [9] (a) Allcock, H. R. Chemistry and Applications of Polyphosphazenes; John Wiley & Sons: New Jersey, 2003; (b) Allcock, H. R. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2004, 179, 661-671.
- [10] Allcock, H. R., Mang, M. N., Mc Donnell, G. S., Parvez, M., (1987), "Transition Metal Derivatives of Polyphosphazenes: Syntheses of Polyphosphazenes and Cyclic Model Compounds with Iron Cyclopentadienyl Carbonyl Side Groups", Macromolecules, 20:2060-2067.
- [11] Ö. M. Gırgıç, (2012), Yeni Hibrit Fosfazen Polimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [12] M. Craven, R. Yahya, E. Kozhevnikova, R. Boomishankar, C.M. Robertson, A. Steiner, I. Kozhevnikov, Chem. Commun. 49 (2013) 349.

- [13] Digdem Erdener Cıralı a,†, Osman Dayan a, Namık Ozdemir b, Nurcihan Hacıoglu c, “A new phosphazene derivative, spiro-N₃P₃[(O₂C₁₂H₈)₂(OC₆H₆N⁻³)₂], and its Ru(II) complex: Syntheses, crystal structure, catalytic activity and antimicrobial activity studies.” Polyhedron 88 (2015) 170–175
- [14] Allcock, H.R. ve Walsh, E.J., (1972), “Phosphonitrilic Compounds .XIV. Basic Hydrolysis of Aryloxy and Spiroarylenedioxy Cyclophosphazanes“, J.AM. Chem. Soc., 94:4538 4545.
- [15] Allen, C.W. (1994), “Linear, cyclic and polymeric phosphazenes“, Chem.Rev., 130:137- 173
- [16] Kılıç, A. (2000) “The Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatrien” Journal of Qufqaz University, 3, 1, 133-148.
- [17] Allen, C. W. (1991), “ Regio- and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes”, Chem. Rew. , 91, 119-135.
- [18] Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Materials. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-411497-5.00021-7>
- [19] H.R. Allcock, R.L. Kugel, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4216.
- [20] M. Gleria, R. De Jaeger, J. Inorg. Organomet. Polym. 11 (2001) 1.
- [21] R. De Jaeger, M. Gleria, Prog. Polym. Sci. 23 (2) (1998) 179.
- [22] M. Gleria, R. De Jaeger, Top. Curr. Chem. 250 (2005) 165.
- [23] M.A. Abid, L. Wang, J. Wang, H. Yu, J. Huo, J. Gao, A. Xiao, Des. Monomers Polym. 12 (2009) 357.
- [24] E. Cil, M.A. Tanyildizi, F. Ozen, M. Boybay, M. Arslan, A.O. Gorgulu, Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 345 (2012) 476.
- [25] H. Akbas_, A. Okumus_, Z. Kılıç, T. Hokelek, Y. Suzen, L.Y. Koc, L. Acık, Z.B. Celik, Eur. J. Med. Chem. 70 (2013) 294.
- [26] T. Yıldırım, K. Bilgin, G.Y. Ciftci, E.T. Ecik, E. S_enkuytu, Y. Uludag~, L. Tomak, A. Kılıc, Eur. J. Med. Chem. 52 (2012) 213.
- [27] M. Siwy, D. Sek, B. Kaczmarczyk, J. Wietrzyk, A. Nasulewicz, A. Opolski, Anticancer Res. 27 (2007) 1553.
- [28] Q. He, H. Dai, X. Tan, X. Cheng, F. Liu, C. Tschierske, J. Mater. Chem. C 1(2013) 7148.

- [29] J. Jimenez, I. Pintre, E. Gascon, C. Sanchez- Somolinos, R. Alcala, E. Cavero, J. Luis Serrano, L. Oriol, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 1551.
- [30] P.K. Khatri, S.L. Jain, *Catal. Lett.* 142 (2012) 1020.
- [31] T. Nishimoto, T. Yasuda, S.Y. Lee, R. Kondo, C. Adachi, *Mater. Horiz.* 1 (2014) 264.
- [32] R. Kağıt, M. Yıldırım, O. Ozay, S. Yesil, H. Ozay, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 2144.
- [33] Ozay, H. And Ozay O. (2014) Synthesis and characterization of drug microspheres containing phosphazene for biomedical applications. *Colloid. Surface A.*, 450, 99-105.
- [34] J. Sun, Z. Yu, X. Wang, D. Wu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014) 231.
- [35] H. R. Allcock, *Chemical Reviews*, 1972, Vol. 72, No. 4
- [36] E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 4, 291 (1967).
- [37] H. R. Allcock, *Chem. & Eng. News* 46, 68 (1968)
- [38] Allen, C.W., (1994), *In the Chem. of Inorganic Homo and Heterocycles*, Academic Pres, London.
- [39] Emsly J., Moore J. ve Udy P. B., 1971. A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride. *J. Chem. Soc. (A)*, 2863-2864.
- [40] L. Öztürk , T. Hökelek , H. Dal ve Z. Kılıç, *Açta Cryst.* (2002). E 58 , o20-o23
- [41] Chandrasekhar V., 2005. *Inorganic and Organometallic Polymers*. Springer, Berlin. 352 p.
- [42] Richard T. Oakley, Steven J. Rettig, Norman L. Paddock ve James Trotter *Amerikan Kimya Derneği Dergisi* 1985 107 (24), 6923-6936
- [43] Keçin, İ., (2010), 1,10-Fenantrolin İçeren Fenoksisiklofosfazen Türevinin ve Ru(II) Kompleksinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- [44] Steiner A., Zacchini S., Richards I. P., *Coordination Chemistry Reviews* Volume 227, Issue 2, 15 April 2002, Pages 193-216
- [45] Wagner, A.J. and Vos, A. 1968. The crystal structure of compounds with (N-P)_n rings IV. The stable modification (T Form) of tetrameric phosphonitrilic chloride, N₄P₄Cl₈. *Acta Cryst.*, B24; 707-713.

- [46] Sulkowski W. W., 2004. Some Aspects of Synthesis and Investigation of Poly(diorganoxyphosphazene)s, Pages 69-107.
- [47] Jianwei Fu, Zhonghui Chen, Xuechen Wu, Minghuan Wang, Xuzhe Wang, Jinghui Zhang, Jianan Zhang, Qun Xu, Chemical Engineering Journal 281 (2015) 42–52.
- [48] Chaplin, A.B., Harrison, J.A. and Dyson, P.J. 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 44; 8407-8417.
- [49] Allen, C. W. 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, 130; 137-173.
- [50] Bullen, G. J. 1971. An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilicchloride). *J. Chem. Soc.(A)*, 1450-1453.
- [51] Bartlett S. W., Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., İbişoğlu H., Kılıç A., Shaw R.A. ve Ün İ., 2006. Investigations of Phosphorus-Nitrogen Compounds 7. Relationships Between Physical Properties, Electron Densities, Reaction Mechanisms and Hydrogen-Bonding Motifs of $N_3P_3Cl(6-n)(NHBut)_n$ Derivatives. *Act. Cryst. B*, 62(2): 321-329.
- [52] Allen, C.W., (1994), In the Chem. of Inorganic Homo and Heterocycles, Academic Pres, London.
- [53] Allen, C.W., (1991), “Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes”, *Chemical Rev.*, 91:119-135.
- [54] Corbridge, D.E.C., (1974), “The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds”, Elsevier, 333-365.
- [55] Chaplin, A.B., Harrison, J.A. and Dyson, P.J. 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 44; 8407-8417.
- [56] Bullen, G. J. 1971. An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilicchloride). *J. Chem. Soc.(A)*, 1450-1453.
- [57] Barton, D., R., H., Hall, B., M., Lin, Z. and Parekh, S., I. 1993. Structure and bonding in cyclic tetrameric selenium-nitrogen and phosphorus-nitrogen systems. A comparative view. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(3), 955 - 958.

- [58] Tümer, Y., (2008), “Bazı fosfazen bileşiklerinin ve geçiş metal komplekslerinin sentezlenerek yapılarının aydınlatılması” ,Doktora Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun, 90 s.
- [59] Shaw R. A., Firtzsimmons B. W. ve Smith B. C., 1962. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chem. Rev.*, 62: 242-281.
- [60] Walker B. J., 1972. *Organophosphorus Chemistry*. Penguin Boks Ltd., England. 120-124.
- [61] Allcock, H. R. 2006a. Recent developments in polyphosphazene materials science. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 10; 231-240.
- [62] Allcock, H. R. and Kugel, R.L. 1965. Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87; 4216-4217.
- [63] Lakshmi, S., Katti, D. S. and Laurencin, C. T. 2003. Biodegradable polyphosphazenes for drug delivery applications. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 55(4), 467 - 482.
- [64] Allcock, H.R., Coleman, M.M., Reed, C.S. ve Guigley, K.S. U.S., (1999), “Blends of polyurethane and polyphosphazene and their use as flame-retardant foamed compositions”, Patent 5: 965, 627.
- [65] Honeyman, C.H., Manners, I., Morrissey, C.T. and Allcock, H. R. 1995. Ambient temperature synthesis of poly(dichlorophosphazene) with molecular weight control. *J. Am. Chem. Soc.*, 117; 7035-7036.
- [66] Allcock, H.R., Crane, C.A., Morrissey, C.T., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H. and Manners, I. 1996. “Living” cationic polymerization of phosphoranimines as an ambient temperature route to polyphosphazenes with controlled molecular weights. *Macromolecules*, 29; 7740-7747.
- [67] Allcock, H.R. *J Inorg Organomet Polym* (2006) 16: 277. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9052-9>
- [68] Tang, X. and Huang, X. 2011. Synthesis and Assembly Chemistry of Inorganic Polymers. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, 295 – 320.
- [69] Li, Z., Wang, G., Zhang, A., An, L. and Tian, Y. (2016). One-pot synthesis of Mono dispersed phosphazene-containing microspheres with active amino groups. *J.Appl.Polym.Sci.*, 133 (17), 43336-43343.

- [70] Zhang, P., Huang, X., Fu, J., Huang, Y., Zhu, Y. and Tang, X. (2009). A one-pot approach to novel cross-linked polyphosphazene microspheres with active amino groups. *Macromol. Chem. Phys.*, 210, 792-798.
- [71] Wang, Y., Mu, J., Li, L., Shi, L., Zhang, W. and Jiang, Z. (2012). Preparation and properties of novel fluorinated cross-linked polyphosphazene micro-nano spheres. *High. Perform. Polym.*, 24(3), 229-236.
- [72] Köhler, J., Kühl, S., Keul, H., Möller, M. & Pich A. (2014). Synthesis and characterization of polyamine-based cyclophosphazene hybride microspheres. *J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem.*, 52, 527-536.
- [73] Ali, S., Zuhra, Z., Butler, I.S., Dar, S.U., Hameed, M.U., Wua, D., Zhang, L. And Wua, Z.(2017). High-throughput synthesis of cross-linked poly(cyclotriphosphazene-co- bis(aminomethyl)ferrocene) microspheres and their performance as a superparamagnetic, electrochemical, fluorescent and adsorbent material. *Chem. Eng. J.*, 315, 448–458.
- [74] Liu, W., Huang, X, Wei, H., Chen, K., Gao, J. and Tang, X. (2011). Facile preparation of hollow crosslinked polyphosphazene submicrospheres with mesoporous shells. *J. Mater.Chem.*, 21, 12964-12968.
- [75] Sun, L., Liu, T., Li, H., Yang, L., Meng, L., Lu, Q., and Long, J. (2015). Fluorescent and cross-linked organic-inorganic hybrid nanoshells for monitoring drug delivery. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 7, 4990–4997.
- [76] Wang, Y., Mu, J., Li, L., Shi, L., Zhang W. and Jiang Z. (2012). Preparation and properties of novel fluorinated cross-linked polyphosphazene micro-nano spheres. *High Perform. Polym.*, 24 (3), 229–236.
- [77] Zhang, P., Huang, X., Fu, J., Huang, Y., Zhu, Y. and Tang, X. (2009). A one-pot approach to novel cross-linked polyphosphazene microspheres with active amino groups. *Macromol. Chem. Phys.*, 210, 792-798.
- [78] Pan, T., Huang, X., Wei, H., Wei, W. and Tang X. (2012). Intrinsically fluorescent microspheres with superior thermal stability and broad ultraviolet-visible absorption based on hybrid polyphosphazene material. *Macromol. Chem. Phys.*, 213, 1590–1595.

- [79] Zhu Y., Fu J., Zhu L., Tang X. and Huang X. (2008). Preparation of novel hybrid inorganic–organic hollow microspheres via a self-template approach. *Polymer International. Polym Int* 57:449–453
- [80] Shaw R. A., Firtzsimmons B. W. ve Smith B. C., 1962. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chem. Rev.*, 62: 242-281.
- [81] Ozay, H. (2010). Halkalı fosfazenlerin aminoliz ve alkoliz reaksiyonlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Çanakkale Onsekizmart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- [82] Lensink C. Bartelld De R. ve Grampel De J. C., 1984. Geminal Bis-[(tripheylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes; Synthesis, Substitution Reactions, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1521-1526
- [83] Hacivelioglu F., (2007). Fenil Sübstitüe Fosfazenlerin Bazı Reaktiflerle Reaksiyonları ve Oluşan Ürünlerin Yapılarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [84] El Bakılı A., Castera P., Faucher J. P. Sournies F. ve Labarre J. F., 1989. An Answer to the Spiro Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphaenes. *J. Mol. Struc.*, 19: 21-31.
- [85] Friedel C., Crafts J.M., *Compt.Rend.*,1877,84,1392; *Brit.Chem Abst.*,30,725
- [86] Solomons T.W.G., Fryhle C.B., *Organic Chemistry*, 7th edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000, Ch.15, 661-713
- [87] Chandrasekhar, V. and Venkatasubbaiah, K. 2002. Advances in the chemistry of cyclophosphazenes. *Adv. Inorg. Chem.*, 53; 159-211.
- [88] Allcock, H.R., Fuller T.J. (1981). Synthesis and hdyrolysis of hexakis (imidazolyl) cyclotriphosphazene. *Journal of the American Chem. Society* 103 (9), 2250-2256.
- [89] Krishnamurthy, S. S., Sau, A. C. and Woods, M. 1978. Cyclophosphazenes. *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, 21; 41-113.
- [90] Sournies F., El Balkı A. Labarre J. F. ve Perly B., 1989. An Answer to the Spiro Versus Ansa Dilemma in Cicylophosphazenes: Part XII. The First Mega-Spiro and Mega-Ansa Species from Trioxodiamines. *J. Mol. Struc.*, 196: 201-206.
- [91] Hökelek T., Akduran N., Yıldız M., Dal H. ve Kılıç Z., 2000. 2,4-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)] 2,4,6,6-tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5-triphosphazatriene (ansa). *Acta Cryst. C*, 56: 90-92.

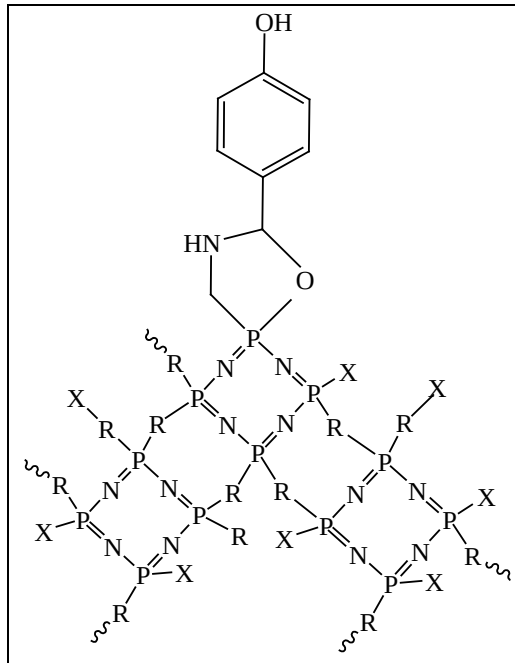
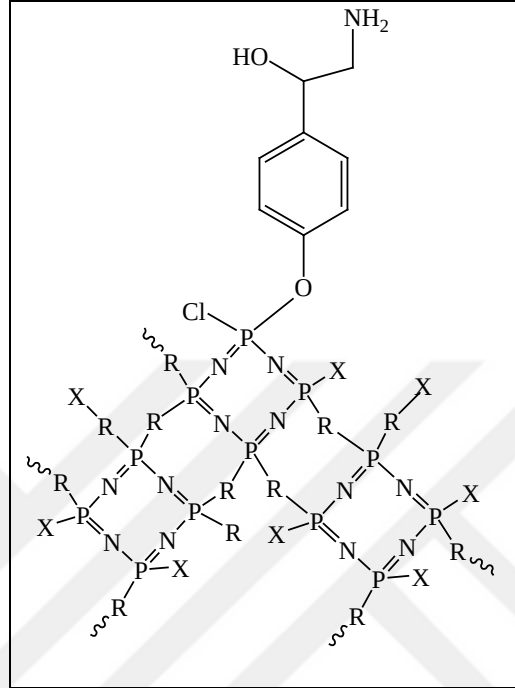
- [92] Hökelek T., Dal H. ve Kılıç Z., 2001. cis-ansa-2,4-Dichloro-2,4-[2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy)]-6,6-diphenylcyclo-2λ5,4λ5,6λ5-triphosphazatrien. Acta Cryst. Sec. E, 57: O1063-O1066.
- [93] Yıldız M., Erdener D., Ünver H. ve İskeleli N. O., 2005. Synthesis and Characterization of Phenoxyposphazenes. Structure of 2,2-[2,2'-methylenebis(4-chlorophenoxy)]-4, 4, 6,6-tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5-triphosphazatriene (spiro). J. Mol. Struc., 753: 165-172.
- [94] Dumanoğulları, F.M., (2006). BiS (Fenoksi) Fosfazen Türevlerinin Sentezi ve Yapıları. Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [95] Brandt, K., Porwolik, I., Olejnik, A., Shaw, R.A., Davies, D.B., Hursthouse, M.B., and Sykara, G.D. 1996. Regioselective Sodium Cation-Assisted Synthesis of the First Bis-Transannular Cyclotriphosphazatriene Derivatives of a Chiral Ligand Type. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 4496-4497
- [96] Brandt, K., Czomperlik, I.P., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R.A., Ture, S., Clayton, A., Davies, D.B., Hursthouse, M.B. and Sykara, D.G. 1999. A regioselective route to new polytopic receptors by diaminolysis of chlorocyclotriphosphazatriene-containing crown ethers. J. Org.Chem., 64; 7299
- [97] Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, E.R., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, D.G., Czomperlik, I.P., Siwy, M. and Brandt, K. 2000. Chiral configurations of cyclophosphazenes. J. Am. Chem. Soc., 122; 12447-12457.
- [98] Hertzsch, T., Budde, F., Weber, E. and Hulliger, J. 2002. Supramolecular- wire confinement of I₂ molecules in channels of the organic zeolite tris-(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene. Angew. Chem. Int. Edn., 41; 2281.2284.
- [99] Nair, L., Bhattacharyya, S., Bender, J.D., Greish, Y.E., Brown, P.W., Allcock, H.R. and Laurencin, C.T. 2004. Fabrication and optimization of methylphenoxy substituted polyphosphazene nanofibers for biomedical applications biomacromolecules, 5; 2212-2220.
- [100] Greish, Y. E., Bender, J. D., Lakshmi, S., Brown, P. W., Allcock, H. R. and Laurencin, C. T. 2005. Low temperature formation of hydroxyapatitepoly (alkyloxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications. Biomaterials, 26; 1-9.

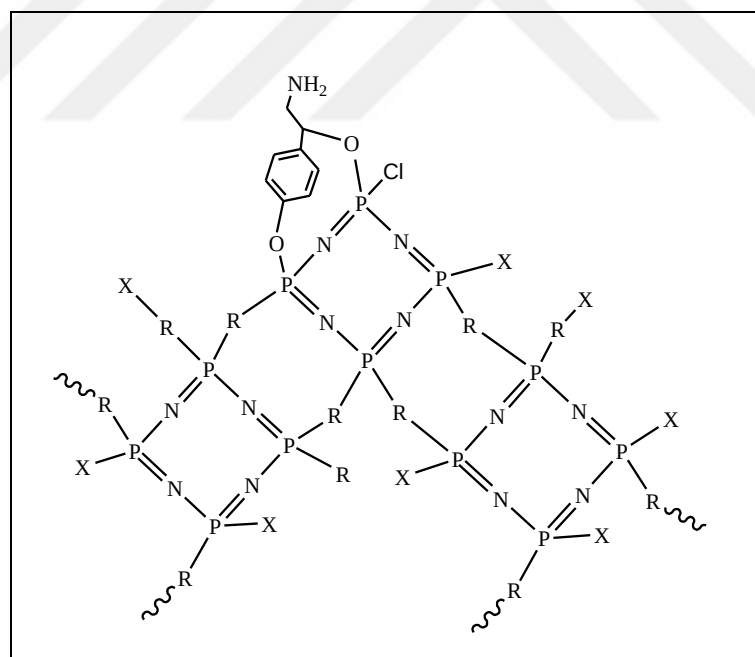
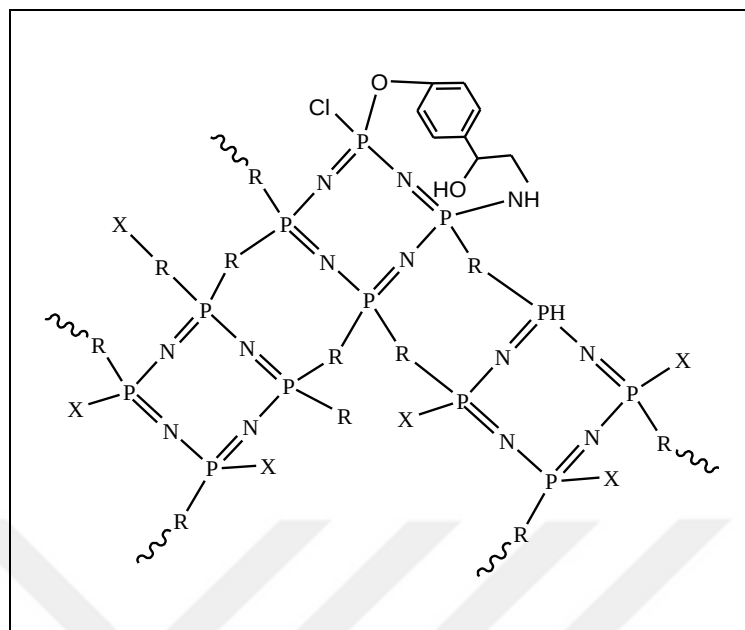
- [101] Rao, M. R., Gayatri, G., Kumar, A., Sastry, G. N. and Ravikanth, M. 2009. Cyclophosphazenering as a platform for multiporphyrin assemblies. *Chem. Eur. J.*, 15; 3488-3496.
- [102] Zerbi G.; Sbervegliere G.; Gallazi M.C.; Faglai G.; Anchisini R.; Int. Meeting on Chem.Sensors, 8 th ,1996
- [103] Zorlu.,Y. (2006)., *Spermin türevi siklotrifosfazatrienlerin monofonksiyonlu tiyol ve alkoller ile reaksiyonları*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze
- [104] Moriya, K., Mususaki, H., Kato, M., Yano, S. ve Kajiwarra, M., (1995), “Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene“, *Liquid Crystals*, 18:795-800.
- [105] Mizusaki, H., Moriyama, K., Kato M., Yano S. & Kajiwarra M. (1995). Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy) cyclotriphosphazene. *Liquid Crystals*, 18(5), 795.
- [106] Atkins, E. D. T., Jaglowski, J. A., Singler, R. E., (1995), “Liquid Cryst. Behavior of Poly[(((6-(4-phenylphenoxy) hexyl)oxy) (trifluoroethoxy) phosphazene]”, *Macromolecules*, 28:1668-1672.
- [107] Cheprakov, A.V., Beletskaya, İ.P.; (2004), “Metal Complexes as catalysts for C--C Crosscoupling Reactions”, *Comprehensive Coordination Chem.II*, 9:305-368.
- [108] Allcock, H. R. & Taylor, J.P. (2000). Phosphorylation of phosphazenes and its effects on thermal properties and fire retardant behavior. *Polymer Engineering Science*, 40, 1177
- [109] Reed, C.S., Taylor, J.P., Guigley, K.S., Coleman, M.M. & Allcock, H.R. (2000). Polyurethane/Poly[bis- (carboxylatophenoxy)phosphazene] Blends and Their Potential as Flame-Retardant Materials. *Polymer Engineering Science*, 40, 465.
- [110] Lahana, R.; Labarre, J. F.; Sournies, F.; Cros.S.; Francois, G.; *J.Chim. phys. Phys Chim. Biol.*; 77, (1),85,1980
- [111] Labarre,J.F.; Francois,S.; Butour, J.L.; Alix,J.P.; Manfait, M.; *J.Mol. Struct.*, 71, 39,1981
- [112] Kilgore, W. W., Gadallah, A. I., Painter, R. R., (1972), *İnt. Congr. Etamol 13th California U.S.A.*

- [113] Wunsch G. ; Kiener V.; Adolp, H.; C.A. ,Vol 82, 165912e, *Ger.Offen* 2. 334. 917,1975
- [114] Türkmen, B. (2008). *Yüzen Mikroküre Formülasyonlarından Etkin Madde Çıkışını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- [115] Sözmen, N. (2008). *Biyomedikal Uygulamalarında Akıllı Polimer Kullanılması Ve Karakterizasyon Yönteminin Kuartz Kristal Mikro Dengeleyici Sistemler ile Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [116] Ohashi M.; Anzai M.; C.A.(Vol 102, 191109z) *Shika Zairyo, Kikai*,(3), 401, 1984
- [117] Kitayama, M. & Mori, S.(1989). The characteristics of cyclic phosphazene and its applications for hard coatings. *Elsevier*, 216, 123-125.
- [118] Palma, G., Valenti, F., Parnigotto, P. P., Calicet, P., Veronese, F. M., Lora, S. & Langone, F. (1995). Mechanical Properties and Osteocompatibility of Novel Biodegradable Alanine Based Polyphosphazenes. *Biomaterials* 16, 347.
- [119] Sullivan J. M.; Medina R.;C.A. (Vol 133,177559k) *Def. Publ. U.S. Pat. Off* .T.S.105,605 ,1984
- [120] Ratz, R.; (1962), “A New Class of Stable Phosphonitric Acid Esters. Poly fluoroalkyl Phosphonitrites“, J. Am. Chem. Soc., 84, 551.
- [121] Lederle, H.; Kober, E., Ottmann, G., (1966), “Fluoroalkyl Phosphonitrites: A New Class of Potential Fire-Resistant Hydraulic Fluids and Lubricants“, J. Chem. Eng. Data 11, 221 228
- [122] Breza M., *Polyhedron*, 19,389, 2000
- [123] Luana V.,A.M.Pendas,A.Costales, *J.Phys.Chem.A*,105,5280,2001
- [124] Metinoğlu Örü, S. (2018). Çapraz bağlı polifosfazen nano/mikro kürelerin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve ilaç taşıma sistemi olarak kullanımının araştırılması. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

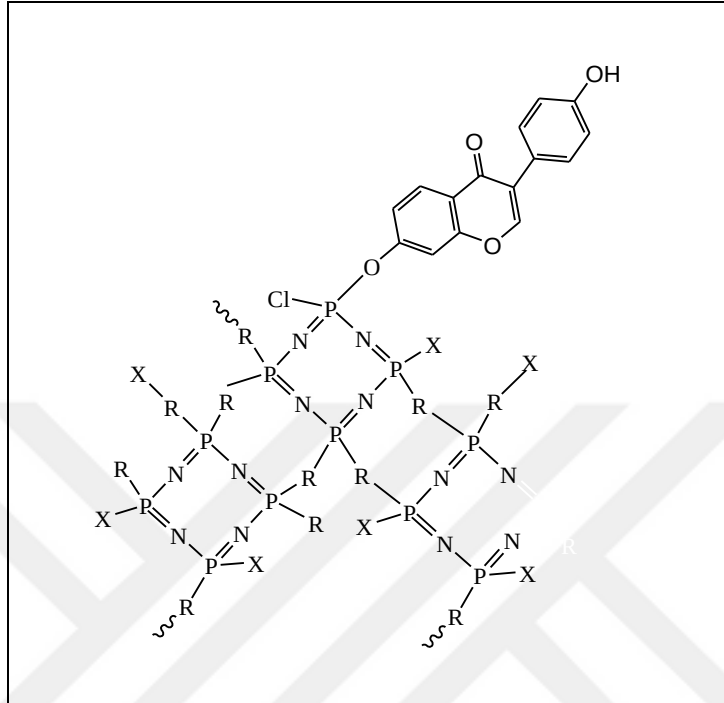
EK-1. Tetramer ile Monomerlerin Yapıları

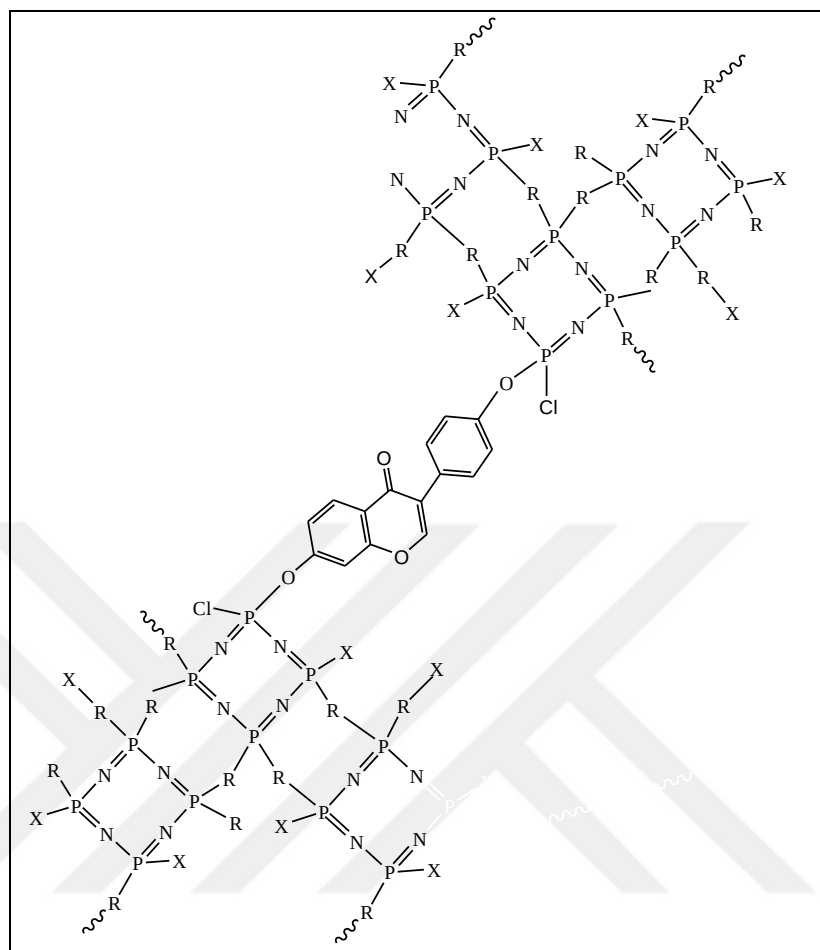
1.1. Oktapamin Nano/Mikrokürelerin Olası Yapıları İçin Öneriler



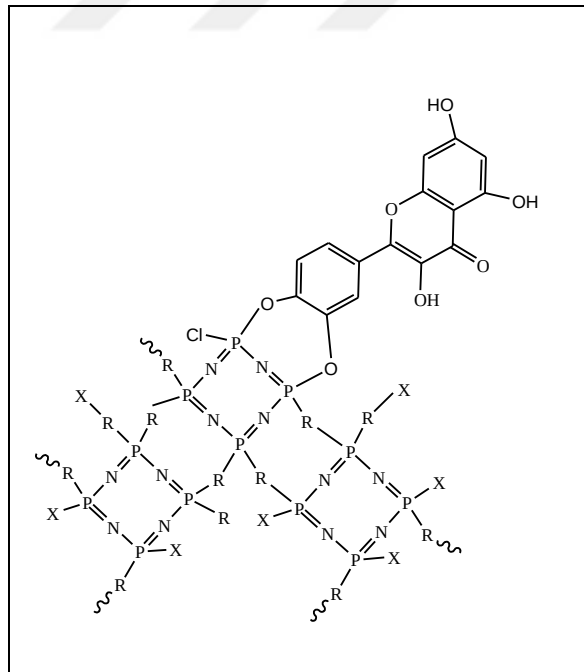
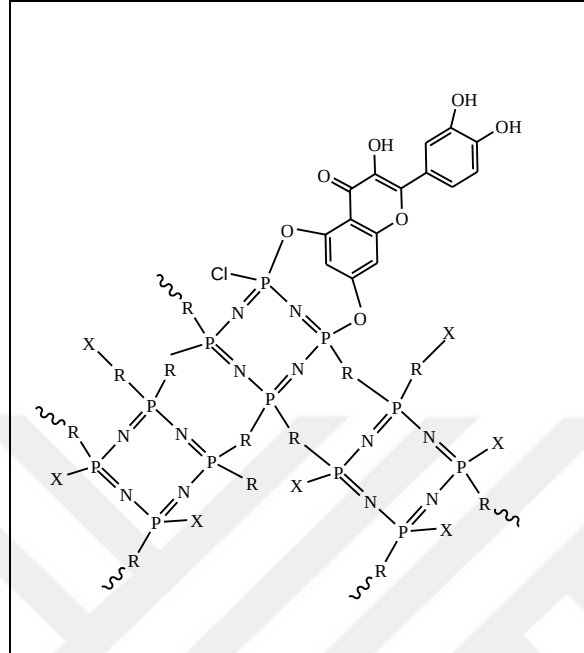


1.2. 4,7-Dihidroksi izoflavon Mikrokürelerin Olası Yapıları İçin Öneriler

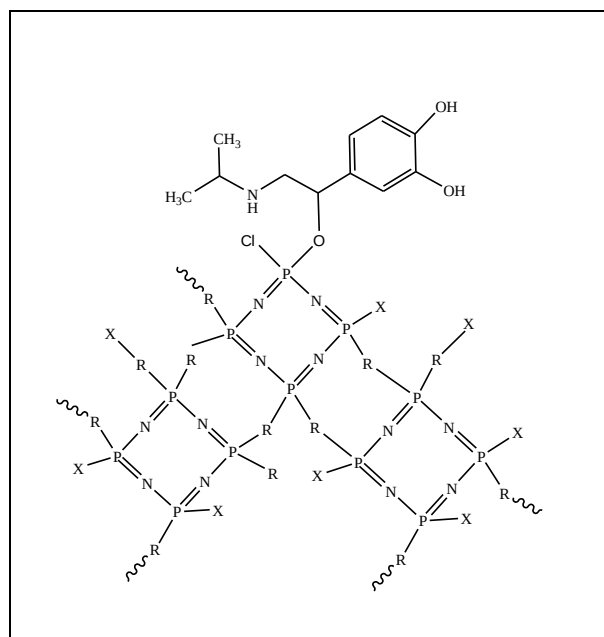
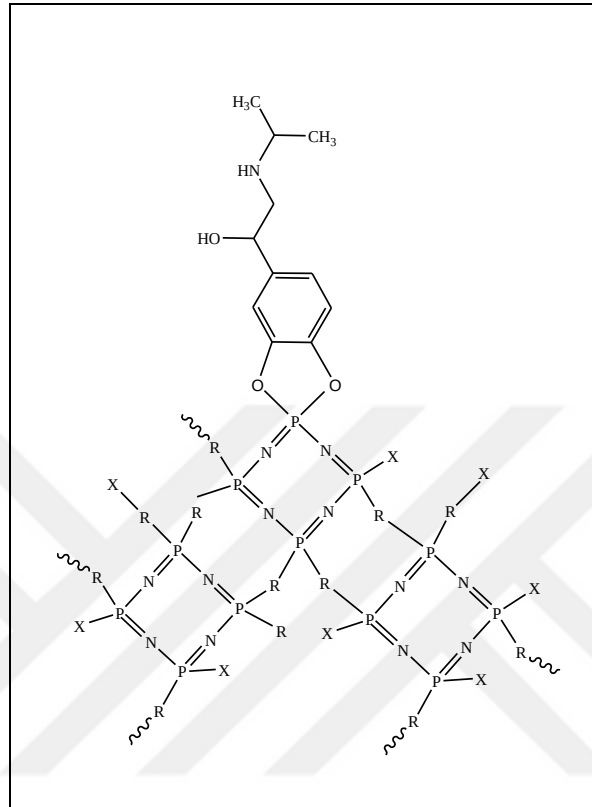




1.3. Keretin Nano/Mikrokürelerin Olası Yapıları İçin Öneriler



1.4. İzoprenalin Nano/Mikrokürelerin Olası Yapıları İçin Öneriler



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ebru ALTUN
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : İstanbul / 1991
E-Posta : ebru291@eskisehir.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2018, Görev, Anadolu Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kısmi Zamanlı Öğrenci Çalışan.
- 2018, Anadolu Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Pedagojik Formasyon Sertifika Eğitimi Programı.
- 2017, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi.
- 2012, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Lisans Programı mezunu.