

**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**O-DİANİSİDİN VE 3,3'-DİAMİNOBENZİDİN TÜREVLİ
BAZI POLİFOSFAZEN MİKRO/NANO KÜRELERİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Zafer KARAÇIRAY
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı
Doç.Dr. Yasemin SÜZEN DEMİRCİOĞLU**

**BİLECİK, 2019
Ref. No:10281744**



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

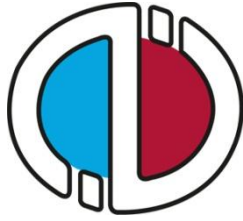
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**O-DİANİSİDİN VE 3,3'-DİAMİNOBENZİDİN TÜREVLİ
BAZI POLİFOSFAZEN MİKRO/NANO KÜRELERİN
SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI**

**Zafer KARAÇIRAY
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı
Doç.Dr. Yasemin SÜZEN DEMİRCİOĞLU**

BİLECİK, 2019



**ESKİŞEHİR
ANADOLU UNIVERSITY**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK
SEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemistry**

**THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME
O-DIANISIDINE AND 3,3'-DIAMINOBENZIDINE
DERIVED POLYPHOSPHAZENE MICRO/NANO
SPHERES**

**Zafer KARACIRAY
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Assoc.Prof.Dr. Yasemin SUZEN DEMIRCIOGLU**

BİLECİK, 2019



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


YÜKSEK LİSANS

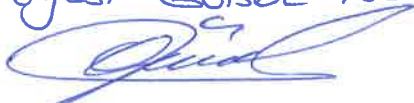
JÜRİ ONAY FORMU


Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 09/08/2019 tarih ve 45-02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/08/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zafer KARAÇIRAY' ın "O-dianisidin ve 3,3'-Diaminobenzidin Türevli Bazı Polifosfazen Mikro/Nano Kürelerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması" başlıklı tez çalışması Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI):

Doç. Dr. Yazarın **SÜBEN DEMİRCİOĞLU**


ÜYE: Dr. Öğr. Üyesi **GÜLSEL YURTDAS KIRIMLIOĞLU**


ÜYE: Dr. Öğr. Üyesi **Gökhan SEVİNÇ**


ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.../.../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanması, uygulanması ve kontrolünü yapan, desteğini esirgemeyen danıőman hocam Sn.Doç.Dr. Yasemin SÜZEN DEMİRCİOğLU'na teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuar ve imkanlarını çalıőmam için aan Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tez çalıőmam boyunca desteğini benden esirgemeyen Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Bilim Dalı yüksek lisans öğrencisi arkadaşım Ebru ALTUN'a çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana maddi, manevi destek olan babam Cengiz KARAÇIRAY, annem Emine KARAÇIRAY, kardeőlerim Yasin ve Bahadır KARAÇIRAY'a teşekkür ederim.

Ve en büyük teőekkürüm hayat arkadaşım, sırrım, manevi destekçim, iyi-kötü günde yanımda olan sevgili eőim Emine KARAÇIRAY'a dır. Son olarak bu süreçte kendisine çok zaman ayıramadığım sevgili oğlum Yunus Emre KARAÇIRAY'a teşekkür ederim.

Zafer KARAÇIRAY

BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

27/08/2019

Zafer KARAÇIRAY

ÖZET

Polifosfazenler fonksiyonel gruplarla kolaylıkla ve çeşitli yöntemlerle reaksiyon verip farklı özellikte bileşikler oluşturabilmektedir.

Polifosfazenlerin kontrollü ilaç salımı, enzim aktiviteleri, cerrahi malzemeler, hidrofob-hidrofil malzemeler, sıvı kristal olarak teknolojik ürünler, sensörler, termal dayanıklı malzemeler, iyon transfer membranlar, katalizör destek vb. uygulamaları bulunmaktadır. Bundan dolayı çalışma alanları zamanla gelişen bileşiklerdir.

Bu çalışmada, o-dianisidin ve 3,3'-diaminobenzidin türevli bazı polifosfazen bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

Çöktürme polimerizasyonu yöntemine göre, o-dianisidin ve 3,3'-diaminobenzidin monomerleri ile trimer ($N_3P_3Cl_6$) ve tetramer'in ($N_4P_4Cl_8$) farklı oranlarda reaksiyonlarından siklomatriks yapıda polifosfazen mikro/nanoküreler elde edilmeye çalışılmıştır. Bunlardan o-dianisidin-trimer (ters oran) denemesi ve 3,3'-diaminobenzidin-tetramer (düz oran) denemeleri dışındaki diğer denemelerden mikro/nanoküreler sentezlenmiştir.

Oluşan ürünlerin yapıları SEM, FT-IR ve XRD spektral yöntemleri ile analiz edilerek karakterizasyonları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Trimer; Tetramer; Çöktürme Polimerizasyonu; Siklomatriks Yapı; Polifosfazen Mikro/Nano Küreler

ABSTRACT

Polyphosphazenes can react with functional groups easily and by various methods to form compounds of different properties.

Controlled drug release of polyphosphazenes, enzyme activities, surgical materials, hydrophobic-hydrophilic materials, technological products as liquid crystals, sensors, thermal resistant materials, ion transfer membranes, catalyst support etc. applications. Therefore, the fields of study are compounds that develop over time.

In this study, the synthesis and structure of some polyphosphazene compounds derived from *o*-dianisidine and 3,3'-diaminobenzidine are aimed.

According to the precipitation polymerization method, it was tried to obtain cyclomatrix polyphosphazene micro/nano spheres in different ratios from the reactions of *o*-dianisidine and 3,3'-diaminobenzidine monomers and trimer ($N_3P_3Cl_6$) and tetramer ($N_4P_4Cl_8$). Of these, microspheres were synthesized from the other experiments except *o*-dianisidine-trimer (reverse ratio) and 3,3'-diaminobenzidine-tetramer (straight ratio).

The structures of the products were analyzed by SEM, FT-IR and XRD spectral methods and their characterizations were made.

Key Words: Trimer, Tetramer, Precipitation Polymerization, Cyclomatrix Structure, Polyphosphazene Micro/Nano Spheres.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR	
BEYANNAME	
ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1. Fosfazen Tarihi.....	2
2.2. Fosfazenlerin Adlandırılması	3
2.3. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı.....	6
2.3.1. Düz zincirli fosfazenler	6
2.3.2. Halkalı fosfazenler	7
2.4. Trimerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri.....	7
2.5. Tetramerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	9
2.6. Fosfazenlerin Sınıflandırılması	10
2.7. Fosfazenlerin Sentezleri	11
2.7.1. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi	11
2.7.2. Halkalı fosfazenlerin sentezi	12
2.7.3. Fosfazen polimerlerinin sentezi	13
2.8. Siklomatriks Polifosfazen Nano/Mikroküreler	16
2.8.1. Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin oluşum mekanizması.....	17
2.9. Fosfazenlerin Reaksiyonları	18
2.9.1. Friedel-Crafts reaksiyonları	18
2.9.2. Hidroliz reaksiyonları.....	19
2.9.3. Fenoliz reaksiyonları	20
2.9.4. Aminoliz reaksiyonları	21
2.10. Fosfazen Bileşiklerinin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması..	22
2.10.1. Infrared Spektroskopisi	22
2.10.2. ¹ H-NMR Spektroskopisi	23
2.10.3. ³¹ P-NMR Spektroskopisi.....	23

2.10.4. ^{13}C -NMR Spektroskopisi	23
2.10.5. X-ışını kırınımı Spektroskopisi	24
2.11. Fosfazen Bileşiklerinin Kullanım-Uygulama Alanları	24
2.11.1. Sıvı kristal özellikleri	25
2.11.2. Gaz sensör-geçirgenlik özelliği	25
2.11.3. Termal dayanıklılık	25
2.11.4. Membran-iyon iletkenlik	25
2.11.5. Tıbbi uygulamalar	26
3. LİTERATÜR TARAMASI	28
4. MATERYAL-METOT (DENEYSEL YÖNTEM)	29
4.1. Kullanılan Monomerler	29
Çizelge 4.1. O-Dianisidin(ODNSD) monomerinin özellikleri.	29
4.2. Kullanılan Materyaller	30
4.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	31
4.4. Metot	32
4.5. Mikro/Nanokürelerin Sentezleri	33
4.5.1. ODNSD mikrokürelerinin trimerden sentezi (düz oran denemesi).....	33
4.5.2. ODNSD mikrokürelerinin trimerden sentezi (ters oran denemesi).....	34
4.5.3. DAB mikrokürelerinin trimerden sentezi (düz oran denemesi)	35
4.5.4. DAB mikrokürelerinin trimerden sentezi (ters oran denemesi)	36
4.5.5. ODNSD mikrokürelerinin tetramerden sentezi (düz oran denemesi)	37
4.5.6. ODNSD mikrokürelerinin tetramerden sentezi (ters oran denemesi)	38
4.5.7. DAB mikrokürelerinin tetramerden sentezi (düz oran denemesi)	39
4.5.8. DAB mikrokürelerinin tetramerden sentezi (ters oran denemesi)	40
5. DENEYSEL BULGULAR.....	41
5.1. ODNSD-Trimer Mikrokürelerinin Düz Oran Denemesi Bulguları	41
5.2. DAB-Trimer Mikrokürelerinin Düz Oran Denemesi Bulguları.....	43
5.3. DAB-Trimer Mikrokürelerinin Ters Oran Denemesi Bulguları	45
5.4. ODNSD-Tetramer Mikrokürelerinin Düz Oran Denemesi Bulguları	47
5.5. ODNSD-Tetramer Mikrokürelerinin Ters Oran Denemesi Bulguları	49
5.6. DAB-Tetramer Mikrokürelerinin Ters Oran Denemesi Bulguları.....	51
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Halkalı bileşiklerde isimlendirme sırası.	3
Şekil 2. 2. IUPAC isimlendirmesi (2,2,4,4,6,6,8,8 oktaklorosiklotetrafosfa - $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$, $8\lambda^5$ -1,3,5,7-tetraen).....	5
Şekil 2. 3. Düz zincirli fosfazenlerde rezonans formülleri.	6
Şekil 2. 4. Halkalı fosfazenlerde rezonans formülleri.	7
Şekil 2. 5. Trimerin bağ açıları.	8
Şekil 2. 6. Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış trimer yapısı.....	8
Şekil 2. 7. Tetramerin yapısı.	9
Şekil 2. 8. Tetramer için K ve T formları.	9
Şekil 2. 9. Halkalı fosfazenlerden düz zincirli fosfazen eldesi.	12
Şekil 2. 10. Halkalı fosfazenlerin sentez mekanizması.....	13
Şekil 2. 11. Trimerin polimerleşme reaksiyonu.	14
Şekil 2. 12. Poli(diklorofosfazen)'in süstitüsyon reaksiyonlarıyla oluşan çeşitli makromoleküller.	14
Şekil 2. 13. $Cl_3PNSiMe_3$ bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi.	15
Şekil 2. 14. Hekzaflorosiklotrifosfazenden poli(diflorofosfazen) sentezi.	15
Şekil 2. 15. a) ADMET yöntemi b) Heck coupling (eşleşmesi) yöntemi ile polifosfazen sentezi.....	16
Şekil 2. 16. Siklomatriks polifosfazen bileşiğinin sentezi.	16
Şekil 2. 17. Siklomatriks fosfazenlerin ağ yapısı (R: Organik yapıli monomer X: Reaksiyona girmeyen klor atomları.	17
Şekil 2. 18. Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin oluşum mekanizması.	18
Şekil 2. 19. Trimerin Friedel-Crafts reaksiyonu için önerilen mekanizma.....	19
Şekil 2. 20. Trimerin hidroliz reaksiyonları.....	20
Şekil 2. 21. Trimerin aminoliz reaksiyonları.	21
Şekil 2. 22. Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları.....	21
Şekil 4.1. Deney aşamalarının şematik gösterimi.	32
Şekil 4.2. ODNŞD mikrokürelerinin trimerden düz oranla sentezi.	33
Şekil 4.3. ODNŞD mikrokürelerinin trimerden ters oranla sentezi.	34
Şekil 4.4. DAB mikrokürelerinin trimerden düz oranla sentezi.....	35

Şekil 4.5.	DAB mikrokürelerinin trimerden ters oranla sentezi.....	36
Şekil 4.6.	ODNSD mikrokürelerinin tetramerden düz oranla sentezi.....	37
Şekil 4.7.	ODNSD mikrokürelerinin tetramerden ters oranla sentezi.....	38
Şekil 4.8.	DAB mikrokürelerinin tetramerden düz oranla sentezi.....	39
Şekil 4.9.	DAB mikrokürelerinin tetramerden ters oranla sentezi.....	40
Şekil 5.1.	ODNSD-trimer düz oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.....	41
Şekil 5.2.	ODNSD-trimer düz oran XRD Spektrumu.....	42
Şekil 5.3.	Trimer, ODNSD, ODNSD-trimer (düz oran) FIT-IR spektrumu.....	42
Şekil 5.4.	DAB-trimer düz oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.....	43
Şekil 5.5.	DAB-trimer düz oran XRD Spektrumu.....	44
Şekil 5.6.	Trimer, DAB, DAB-trimer (düz oran) FIT-IR spektrumu.....	44
Şekil 5.7.	DAB-trimer ters oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 2:1, b) 3:1, c) 4:1.....	45
Şekil 5.8.	DAB-trimer ters oran XRD Spektrumu.....	46
Şekil 5.9.	Trimer, DAB, DAB-trimer (ters oran) FIT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.10.	ODNSD-tetramer düz oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.....	47
Şekil 5.11.	ODNSD-tetramer düz oran XRD Spektrumu.....	48
Şekil 5.12.	Tetramer, ODNSD, ODNSD-tetramer (düz oran) FIT-IR spektrumu.....	48
Şekil 5.13.	ODNSD-tetramer ters oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 2:1, b) 3:1, c) 4:1.....	49
Şekil 5.14.	ODNSD-tetramer ters oran XRD Spektrumu.....	50
Şekil 5.15.	Tetramer, ODNSD, ODNSD-tetramer (ters oran) FIT-IR spektrumu.....	50
Şekil 5.16.	DAB-tetramer ters oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1.....	51
Şekil 5.17.	DAB-tetramer ters oran XRD Spektrumu.....	52
Şekil 5.18.	Tetramer, DAB, DAB-tetramer (ters oran) FIT-IR spektrumu.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Fosfor-Azot bileşik sınıflarına örnekler.....	3
Çizelge 2.2. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler.....	4
Çizelge 2.3. Geminal non-geminal yapılarda izomerlik.	4
Çizelge 2.4. <i>Spiro</i> ve <i>ansa</i> bileşiklerinin yapılarına örnekler.....	5
Çizelge 2.5. <i>Bino</i> ve <i>Dibino</i> bileşiklerine örnekler.....	6
Çizelge 2.6. Trimetrik fosfazen türevlerine ait bağ uzunluk ve açıları.....	9
Çizelge 2.7. Dikloro fosfinil-2,2,2-triklorofosfazen bileşiğinin elde tepkimeleri ve % verimi.	11
Çizelge 2.8. Bazı fosfazen bileşiklerinin P=N titreşim frekansları (cm ⁻¹).....	22
Çizelge 2.9. Bazı fosfazen bileşikleri için belirlenen ³¹ P-NMR kimyasal kayma (ppm) değerleri.	23
Çizelge 2.10. Bazı fosfazen bileşiklerinin X-ışını kırınım verileri.....	24
Çizelge 4.1. O-Dianisidin(ODNSD) monomerinin özellikleri.....	29
Çizelge 4.2. 3,3'-Diaminobenzidin(DAB) monomerinin özellikleri.	30
Çizelge 4.3. Çalışmalarda kullanılan maddeler ve bazı özellikleri.....	31
Çizelge 4.4. Deney aşamasında ve yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar.....	31
Çizelge 4.5. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile artan trimer derişimi denemesi.....	33
Çizelge 4.6. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile azalan trimer derişimi denemesi.	34
Çizelge 4.7. Sabit madde (DAB) mol oranı ile artan trimer derişimi denemesi.....	35
Çizelge 4.8. Sabit madde (DAB) mol oranı ile azalan trimer derişimi denemesi.....	36
Çizelge 4.9. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile artan tetramer derişimi denemesi.	37
Çizelge 4.10. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile azalan tetramer derişimi denemesi.	38
Çizelge 4.11. Sabit madde(DAB) mol oranı ile artan tetramer derişimi denemesi.	39
Çizelge 4.12. Sabit madde(DAB) mol oranı ile azalan tetramer derişimi denemesi.	40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklaması
°K	Kelvin derece
°C	Santigrat derece
gr	Gram
ml	Mililitre
2θ(°)	İkiteta derece
%	Yüzde
σ-π	Sigma-Pi
mmHg	milimetre civa
(°)	Açı
cm ⁻¹	santimetre üzeri eksi bir (Titreşim frekansı)
ppm	Milyonda bir
Å	Angström
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
Kısaltmalar	Açıklaması
ADMET	Asiklik dien metatezi
DAB	3,3'-diaminobenzidin
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
ODNSD	o-dianisidin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
s-TCE	Simetrik tetrakloreten
TEA	Trietilamin
Tetramer	2,2,4,4,6,6,8,8 oktaklorosiklotetrafosfazen
Trimer	2,2,4,4,6,6 heksaklorosiklotrifosfazen
XRD	X-ışınları kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Fosfazen bileşikleri, yapılarındaki fosfor ve azot atomları arasındaki çift bağ ile karakterize edilmekte olup üstün özellikleri nedeniyle yıllardır çalışmalara konu olmuşlardır. 1834 yılında ilk fosfazen bileşiği Rose tarafından amonyak ile fosfor penta klorür'ün reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Rose, 1834). Fosfazenler üç temel yapıya sahiptirler. Bunlar düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerdir (Metinoğlu, 2013).

Polifosfazenler fonksiyonel gruplarla kolayca reaksiyon vermelerinden dolayı çalışma alanı genişleyen bileşiklerdir (Temel, 2015). Elastomerler, yanmaya karşı dayanıklılık, optik uygulamalar, biyomedikal, yakıt pilleri vb. bunlardan bazılarıdır (Karataş vd., 2010).

Polifosfazenler sınıfında siklomatriks fosfazenler bulunmaktadır. Bu türler çapraz bağlı fosfazenlerden olup dayanıklı, sert, yüksek sıcaklık dayanımları olan bileşiklerdir (Allcock, 1972).

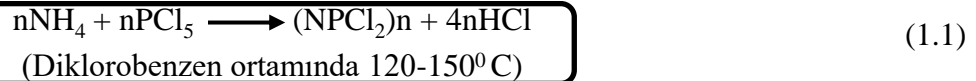
Bu tür polifosfazenler trimerin amin, alkol veya fenoller ile reaksiyonu sonucu çöktürme polimerizasyonu ile elde edilirler. Bu yöntemde çapraz bağlayıcı trimer ile monomerin reaksiyonu sonucu çapraz bağlı nano/mikro boyutta küreler oluşmaktadır. Boyut ve yüzey morfolojisi; trimer-tetramer ve monomerin oran değişimi ile gerçekleştirilebilir (Köhler vd., 2014).

Bu çalışmada trimer ve tetramer gibi çapraz bağlayıcılar ile o-dianisidin ve 3,3'-Diaminobenzidin gibi monomerlerin uygun koşullarda tepkimeleriyle siklomatriks polifosfazen mikro-nanoküre sentezlenmesi amaçlanmıştır. Oluşan ürünler SEM, FT-IR ve XRD analizleriyle karakterize edilmişlerdir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Fosfazen Tarihi

Fosfazen bileşikleri, yapılarındaki fosfor ve azot atomları arasındaki çift bağ ile karakterize edilmekte olup üstün özellikleri nedeniyle yıllardır çalışmalara konu olmuşlardır. 1834 yılında ilk fosfazen bileşiği Rose tarafından amonyak ile fosfor penta klorür'ün reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir (Rose, 1834). Yine aynı tarihte 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından ilk halkalı fosfazen bileşiği amonyum klorür ve fosfor penta klorür reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Ancak bu bileşiğin yapısı o zamanki şartlara göre açıklanamamıştır (Liebig, 1834). 1844 yılında Gerhart ve Lourent yaptıkları çalışma ile fosfazen bileşiğinin amprik (basit) formülünü NPCI_2 olarak açıklamışlardır. 1865 yılına gelindiğinde Gladstone ve Holmes ilk siklofosfazenin molekül formülünü $(\text{NPCI}_2)_3$ olarak belirlemiştirler (Gladstone ve Holmes, 1864). 1899 yılında Stokes, halkalı fosfazen tepkimeleri üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalar ile $(\text{NPCI}_2)_n$ ($n=3-7$) sikloheksatrien homolog yapı serisi ortaya atılmış ancak spektroskopinin gelişmesine kadar fosfazen ile ilgili çalışmalar sınırlı kalmıştır. 1924 yılında Römer ve Schenk halkalı $(\text{NPCI}_2)_3$ ve $(\text{NPCI}_2)_4$ bileşiklerini (1.1)'de yer alan reaksiyona göre sentezlemiştirler (Schenk ve Römer, 1924).



Bu reaksiyon sonucu; halkalı ve düz zincirli bileşiklerin karışımı elde edilmiştir. Halkalı olanların %'leri $(\text{NPCI}_2)_3$ (%40), $(\text{NPCI}_2)_4$ (%20), $(\text{NPCI}_2)_5$ (%20), $(\text{NPCI}_2)_6$ (%15) ve $(\text{NPCI}_2)_6$ (%5) şeklindedir.

1936 yılında, X-ışınları ile bu bileşiklerin yapısı Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından açıklanmıştır (Meyer vd., 1936). 1943 yılında Bright ve Brockway trimer'in (heksaklorosiklotrifosfazen) elektronik yapısı üzerine çalışmalar yapmışlardır. (Brockway ve Bright, 1943). 1959 yılında IR ve Raman spektroskopisiyle yapılan çalışmalar, 1965 yılında Allcock ve Hugel tarafından sentezlenen ilk polifosfazen olan diklorofosfazen ile de polimerik fosfazen alanındaki çalışmalar hız kazanmıştır (Allcock ve Kugel, 1965).

Spektroskopinin gelişmesi ile günümüzde fosfazen bileşikleriyle ilgili çalışmalar devam etmektedir.

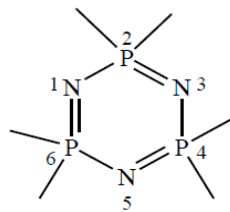
2.2.Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması, organik bileşikler adlandırmada kullanılan yöntemle benzerdir. Bileşikler azot-fosfor atomları bağ sayısından yola çıkılarak adlandırılırlar. N-P gibi tek bağa sahip olan bileşikler alkanlarda olduğu gibi “-an” eki getirilerek fosfazan, N=P gibi çift bağa sahip olan bileşikler alkenlerde olduğu gibi “-en” eki getirilerek fosfazen ve N≡P gibi üçlü bağa sahip olan bileşikler ise alkinlerde olduğu gibi “-in” eki getirilerek fosfazin adını alırlar.

Çizelge 2.1. Fosfor-Azot bileşik sınıflarına örnekler.

Fosfazan	Fosfazen	Fosfazin
H_2N-PH_4 (Aminofosforan)	$HN=PH_3$ (İminofosforan)	$N\equiv PH_2$ (Fosfazin)
H_2N-PH_2 (Aminofosfin)	$HN=PH$ (İminofosfin)	$N\equiv P$ (Fosfornitrit)

İsimplendirmede bileşik halkalı yapıda ise siklo öneki, polimerik yapıdaysa derecesine göre tri, tetra, penta, poli gibi önekler kullanılarak isimlendirme yapılır. Ayrıca isimlendirmede azot atomuna ilk numara verilmelidir (Allcock, 1972).



Şekil 2. 1.Halkalı bileşiklerde isimlendirme sırası.

Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasında Shaw ve arkadaşlarının isimlendirme yöntemi halen kullanılır (Shaw vd., 1962). Önce süstitüentlerin cins ve yerleri belirtilir, sonrasında fonksiyonel grup (-N=P-) sayısına göre di, tri, tetra önekleri

konular ve fosfaza eklenir. Yapı halkalı ise sübstitüentlerin adından sonra -siklo öneki getirilirken çift bağların sayısı ve yeri latince belirtilip -en eki getirilir.

Çizelge 2.2. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler.

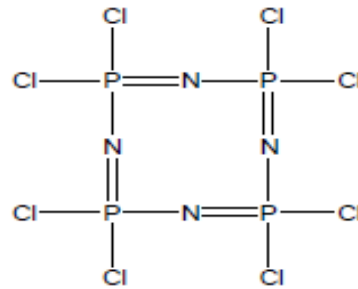
2,2,4,4,6,6,8,8- oktaklorosiklotetrafosfaza-1,3,5,7- tetraen	
2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfaza- 1,3,5-trien	
2,2,4,4,6,6,6-heptaklorotrifosfaza- 1,3,5-trien	

Halkalı bileşiklerde aynı fosfor atomuna bağlı sübstitüentler varsa isimlendirmede geminal, farklı fosfor atomlarına bağlı sübstitüentler varsa non-geminal terimleri kullanılır. Ayrıca non-geminal moleküllerde cis-trans izomerliği de vardır. İsimlendirmede molekül önüne italik olarak belirtilir (Allcock, 1972).

Çizelge 2.3. Geminal non-geminal yapılarda izomerlik.

Geminal	Non-geminal (<i>cis</i> -)	Non-geminal (<i>trans</i> -)

Fosfazen bileşiklerinde $n\lambda^m$ şekli ile isimlendirme IUPAC isimlendirme sistemi olarak bilinir. Burada n;bileşikteki fosfor numarasını, λ ;fosfor atomunun yerini, m ise fosforun yaptığı bağ sayısını ifade eder. En son olarak ta fosfazen terimi eklenir.



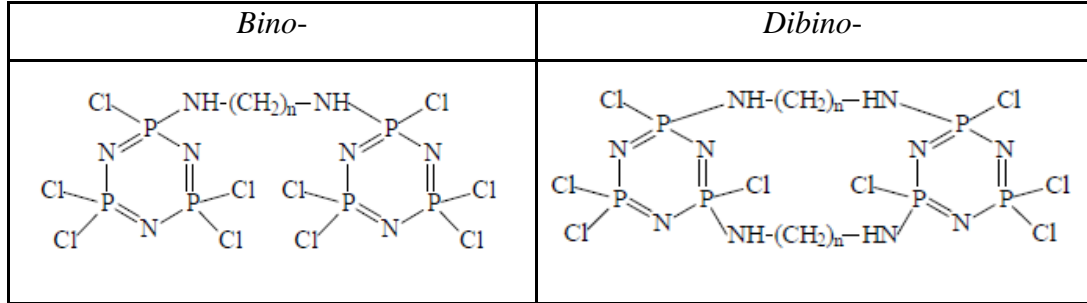
Şekil 2. 2. IUPAC isimlendirmesi (2,2,4,4,6,6,8,8 oktaklorosiklotetrafosfaza - $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$, $8\lambda^5$ -1,3,5,7-tetraen).

İki dişe sahip ligandların bağlı olduğu durumlarda isimlendirme, aynı fosfora bağlanmış ise *spiro-*, farklı fosfora bağlanmış ise *ansa-*, ve farklı olan fosfazenlerin fosfor atomlarından köprü şeklinde bağlanmış ise *bino-*, çift fosfor atomundan bağlanmışsa *dibino-* örnekleri kullanılarak yapılır.

Çizelge 2.4. *Spiro* ve *ansa* bileşiklerinin yapılarına örnekler.

<i>Spiro-</i>	<i>Ansa-</i>

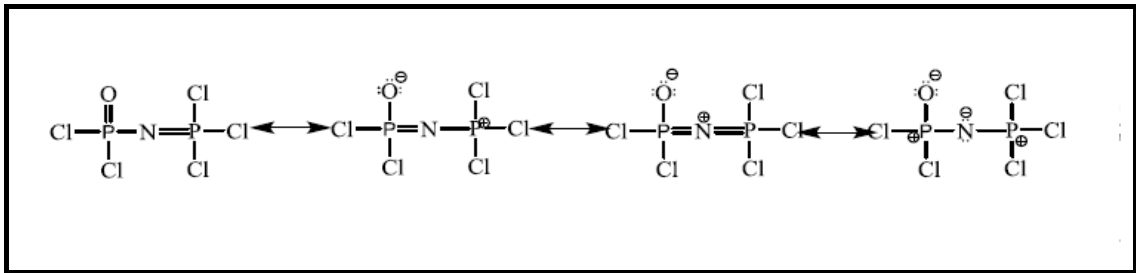
Çizelge 2.5. Bino ve Dibino bileşiklerine örnekler.



2.3. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı

2.3.1. Düz zincirli fosfazenler

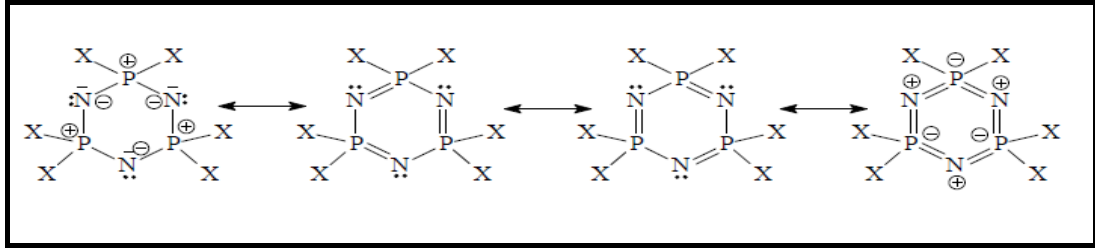
Bu tür moleküllerde sp^3 hibritleşmesi yapan fosfor atomuna karşılık sp^2 hibritleşmesi yapan azot atomu vardır. Fosfor atomları hibrit orbitallerindeki dört elektronu sigma bağı (σ) için kullanılırken 3d orbitallerinde ise bir elektron bulunur. Diğer taraftan azot atomları ise hibrit orbitallerindeki elektronlardan ikisi fosfor atomları ile sigma (σ) bağı için kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitalindeki ortaklanmamış elektron çifti ve bağı yapmamış tek elektronuda p_z orbitalinde bulunur. Fosfor atomundaki d orbitali ile bu p_z orbitallerinin örtüşmesi pi (π) bağı oluşturur. Azotun elektronegatifliği fosfora göre fazla olduğu için elektron yoğunluğu azota doğru olacaktır. Yapılan ölçümlerde azot (-)1,02 yükte iken fosfor (+)0,73 yüktedir (Allen, 1994).



Şekil 2. 3. Düz zincirli fosfazenlerde rezonans formülleri.

2.3.2. Halkalı fosfazenler

Bu tür fosfazenler benzen molekülündeki rezonansa benzer elektron delokalizasyonundan dolayı düz zincirli fosfazenlere göre daha kararlıdır (Dewar vd., 1960; Allen, 1991).



Şekil 2. 4. Halkalı fosfazenlerde rezonans formülleri.

$\pi(\pi)$ bağının azot atomları üzerine polarize olup fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltması rezonans yapısında görülmektedir (Steiner, 2002).

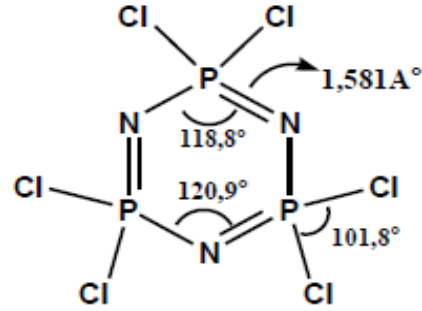
Benzen halkası ile halkalı fosfazen arasında π (π) elektronlarının paylaşımı açısından fark vardır. Benzen halkasında elektronlar yakın ve aynı cins atomlarda eşit paylaşılırken fosfazen halkasında bu durum farklı atom (P ve N arasında) fosfordaki elektron ile azot üzerinde kalan bir elektron paylaşımı-örtüşmesi ile gerçekleşir. Azot-fosfor bağı kısa bir bağıdır. Sigma (σ) bağından da farklıdır. Halka üzerindeki bağı uzunlukları yaklaşık eşit ve 120° 'dir (Lucken, 1969).

2.4. Trimerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

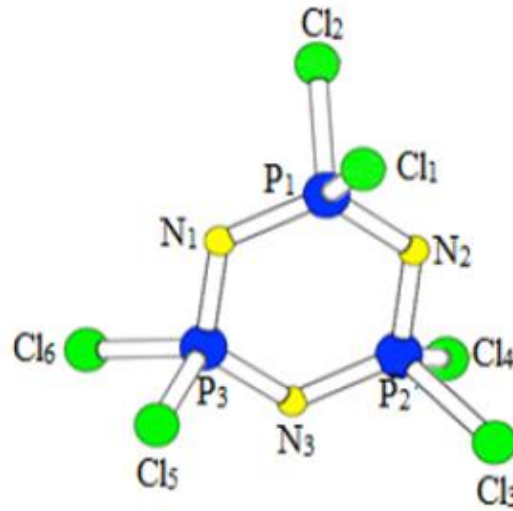
Beyaz kristal yapıda, erime noktası $114,6^\circ\text{C}$, kaynama noktası 256°C olan bir bileşiktir (Liebig, 1834). Kristal yapısı rombiktir. 55°C ve $0,1\text{ mm-Hg}$ basınç değerlerinde süblimleşme özelliği göstermektedir. Kristallenme işlemi için n-hekzan veya petrol eterinde iyi sonuç verir. Yoğunluğu $1,98\text{ gr cm}^{-3}$, açık havada kararlılığı zayıf olup hidrolizi ancak çözelti ortamında mümkündür. Açık havadaki nemden etkilenmemesi için reaksiyondan hemen önce kristallendirilerek kullanılmalıdır (Metinoğlu, 2013).

Brockway ve Bright, trimerin tek kristal X-ışının kırınım yapısında, fosfazen halkası fosfor atomlarının tetrahedral geometriye yakın bir geometridir. Halkadaki azot iki koordineli ve üç değerlikte iken fosfor atomları dört koordineli ve beş değerliktedir. Halkadaki bağı açıları sırasıyla Cl-P-Cl $101,8^\circ$, N-P-N bağı açısı ortalama

118,8° ve P-N-P bağ açısı 120,9°'dir. Bağ uzunluklarına gelindiğindeyse (P-N bağları) birbirine eşit olup 1,581 Å'dur (Brockway ve Bright, 1943).



Şekil 2. 5. Trimerin bağ açıları.



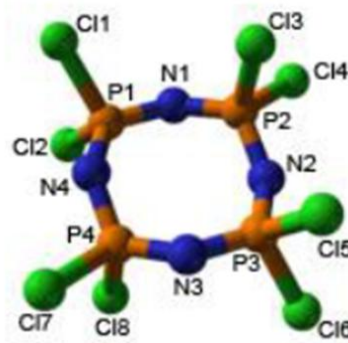
Şekil 2. 6. Tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış trimer yapısı.

Fosfor atomlarına bağlanan grup ya da atomların değişmesi bağ uzunlukları ve açılarının da değişmesine neden olacaktır. Bu durum elektronegatiflikle ilgilidir. Elektronegativitesi yüksek atom-molekül elektronları çekeceğinden bağ kısalırken tersi durumda ise bağ uzar (Allen, 1991). Çizelge 2.6'da fosfor atomlarına bağlı farklı grup ya da atomların bağ açıları ve uzunluklarını nasıl değiştirdiğini göstermektedir (Chaplin vd., 2005).

Çizelge 2.6. Trimetrik fosfazen türevlerine ait bağ uzunluk ve açıları.

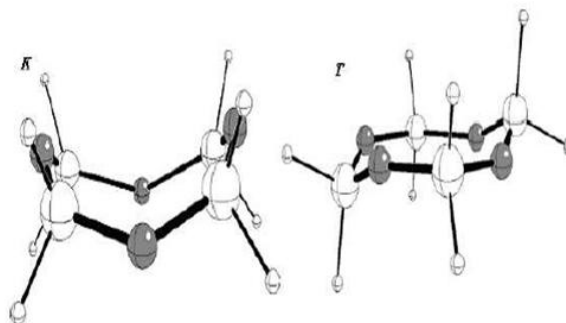
Bileşik	$N_3P_3F_6$	$N_3P_3Cl_6$	$N_3P_3Br_6$	$N_3P_3H_6$	$N_3P_3(NC_2H_4)_6$	$N_3P_3(CH_3)_6$
P-N (Å)	1.576	1.589	1.593	1.606	1.610	1.611
P-X (Å)	1.551	2.040	2.226	1.406	1.688	1.821
N-P-N (°)	119.2	118.7	118.6	118.7	116.7	117.5
P-N-P (°)	120.8	121.3	124.4	121.3	123.2	122.5
X-P-X (°)	98.2	101.6	102.4	101.0	98.9	103.4

2.5. Tetramerin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri



Şekil 2. 7. Tetramerin yapısı.

Beyaz kristal yapıda, erime noktası 123,5 °C olan bir bileşiktir. Kristal yapısı tetragonalıdır. Yoğunluğu 2,18 gr cm⁻³ tür. Trimer gibi düzlemsel değildir. Cl-P-Cl 102,7°, N-P-N bağ açısı 121,6° ve P-N-P bağ açısı 132,8°'dir. P-N bağları 1,56 Å uzunluğundadır. Esnek bağların olması molekülde farklı yapı-konformasyonları meydana getirir. Yapısındaki klor atomlarının yerlerine geçen süstitüentler yapılarını düzlemsel hale getirebilir (Breza, 2000).

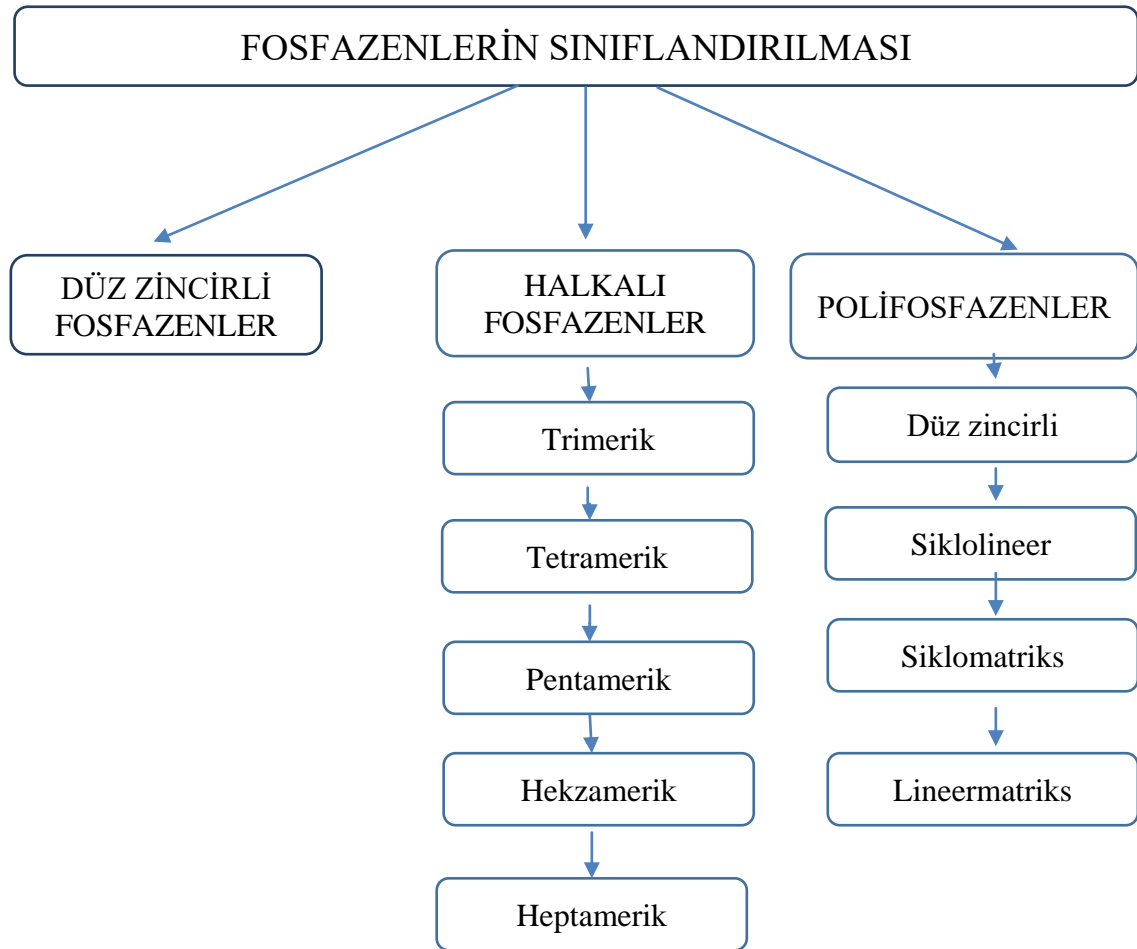


Şekil 2. 8. Tetramer için K ve T formları.

Değişik konformasyonlara sahip olan bu molekül ile ilgili çalışmalar yapan Vos ve Wagner, moleküldeki halkanın sekiz üyeli olmasının moleküle gerginlik kattığını ancak molekülün P-N-P bağlarının esnekliği ile de kararlılık kazandığını belirtmişlerdir. Değişik konformasyonlar kayık, taç, sandalye ve semer şekilleridir. Bunlardan kararlı olan sandalye (T formu) ve az kararlı olan kayık (K formu) formlarıdır (Wagner ve Vos, 1968).

2.6. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler üç temel yapıya sahiptirler. Bunlar düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerdir (Metinoğlu, 2013).



2.7. Fosfazenlerin Sentezleri

2.7.1. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

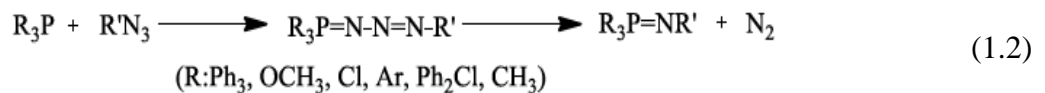
Bu tür fosfazenlerin sentezi için çok sayıda yöntem denenmiştir. Bazı yöntemler uygun verim ya da ekonomik götürüler açısından çok kullanılmamıştır. En çok bilinen örnek olan düz zincirli bileşik olan “1-dikloro fosfinil-2,2,2-triklorofosfazen” molekülüdür.

Çizelge 2.7.’da en yüksek verim (%100) amonyum sülfat ile reaksiyondan sağlanmıştır. Bu verimin elde edilmesinde karışım geri soğutucu ve inert çözücüde (s-TCE) reaksiyona sokulmuş, elde edilen ürün damıtma ile saflaştırılmıştır (Emsley ve Udy, 1971).

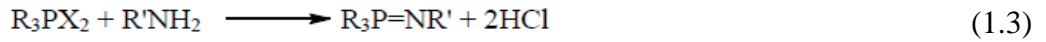
Çizelge 2.7. Dikloro fosfinil-2,2,2-triklorofosfazen bileşiğinin elde tepkimeleri ve % verimi.

Dikloro fosfinil-2,2,2-triklorofosfazen bileşiğinin elde tepkimeleri	
$4 \text{PCl}_3 + 2 \text{N}_2\text{O}_4$	$\longrightarrow \text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (%20) + $2 \text{POCl}_3 + \text{NOCl}$
$\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl} + 2 \text{PCl}_5$	$\longrightarrow \text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (% 60) + 4HCl
$\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{POCl}_3$	$\longrightarrow \text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (% 85) + 4HCl
$3 \text{PCl}_5 + (\text{O})\text{P}(\text{OH})_2\text{NH}_2$	$\longrightarrow \text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (% 88) + $2 \text{POCl}_3 + 4 \text{HCl}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4 \text{PCl}_5$	$\longrightarrow \text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (%100) + $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 8 \text{HCl}$

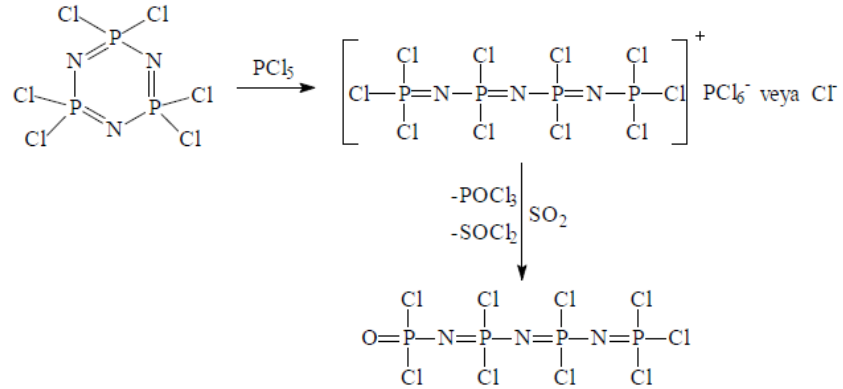
Bir başka düz zincirli bileşik elde yöntemi de fosfora bağlanan büyük sübstitüentler olduğunda kullanılan Staudinger tepkimeleridir (Staudinger ve Meyer, 1919). Staudinger tepkimesi aşağıda gösterilmektedir.



Diğer bir yöntem ise primer aminlerin halojenli fosforanlarla reaksiyonu olan Kirsanov tepkimeleridir. Burada fosfor beş değerlikli olup flor, klor, fenil gibi küçük gruplarla daha büyük sübstitüentler PhSO₂, ArSO₂, Ph, HSO₃ vb. kullanılabilir (Allen, 1994). Kirsanov tepkimesi aşağıda verilmektedir.



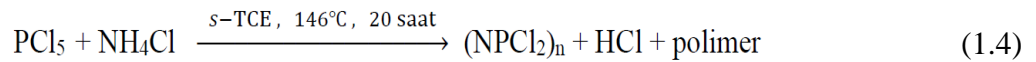
Diğer bir yöntemse halkalı fosfazenlerden halka açılması yöntemi ile elde etmedir. Bu durumda trimer ile PCl_5 5:1 oranında ısıtmayla elde edilirler.



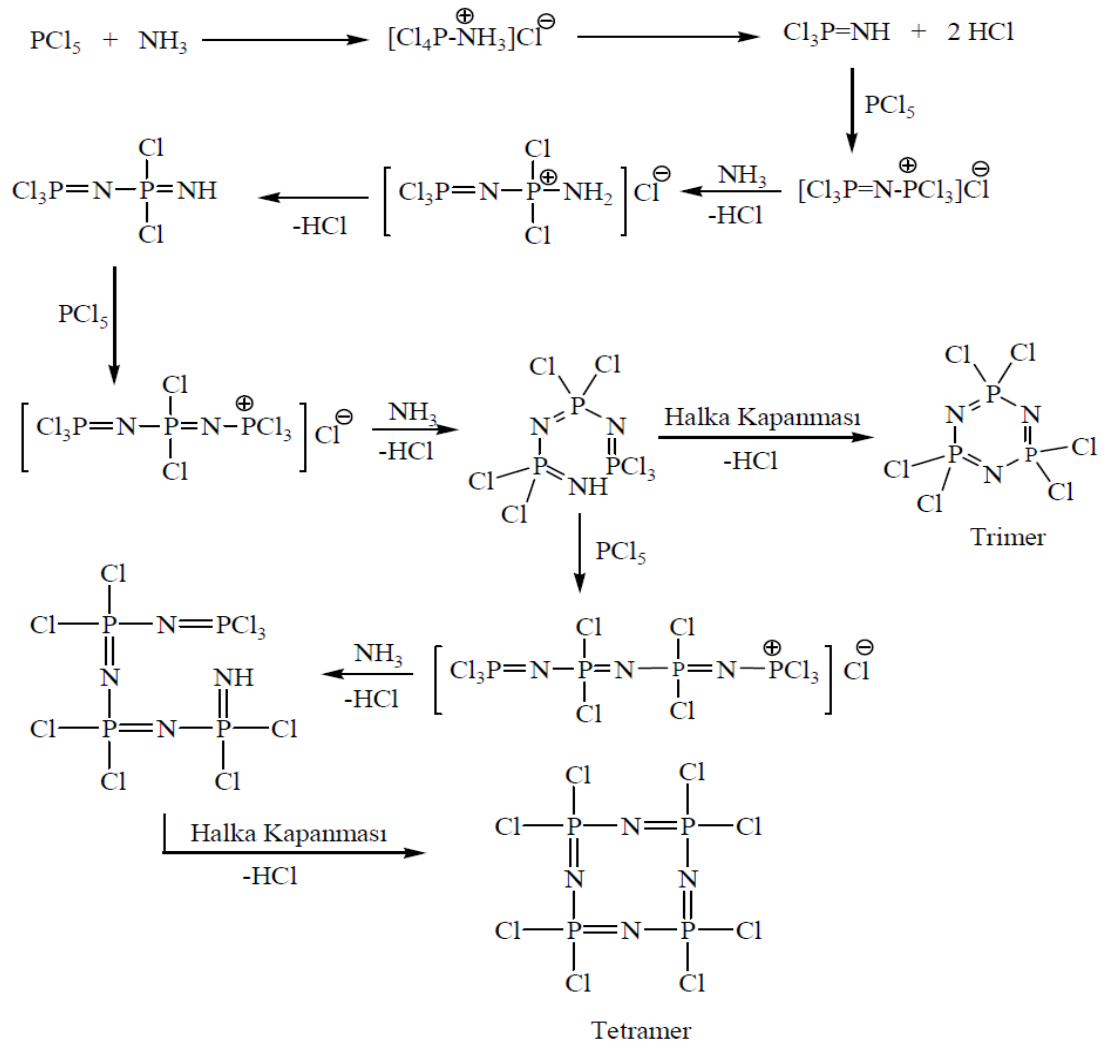
Şekil 2. 9. Halkalı fosfazenlerden düz zincirli fosfazen eldesi.

2.7.2.Halkalı fosfazenlerin sentezi

1800'lü yılların sonunda Stokes tarafından sentezlenen halkalı fosfazen bileşiğinde sentez fosfor pentaklorür ve amonyum klorür tuzlarının s-TCE ve klorbenzen gibi kaynama noktaları yüksek çözücülerdeki reaksiyonundan oluşmuştur.

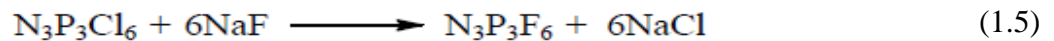


Yukarıda verilen halkalı fosfazen sentez reaksiyonu sonucunda halkalı bileşikler trimer, tetramer ve polimer oluşur. Trimer ve tetramer kararlı bileşikler olup damıtma ile ayrılıp sonrasında da kristallendirilerek saflaştırılırlar. Diğer polimerik karışımlar ise petrol eteriyle çözünürlük farkı ile ayrılırlar (Erdener, 2011).



Şekil 2. 10. Halkalı fosfazenlerin sentez mekanizması.

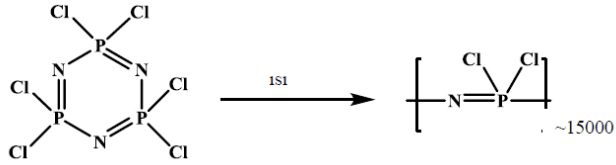
Halkalı fosfazen eldesi yöntemlerinden biride klorofosfazenlerle halojenlerin süstitüsyon reaksiyonlarıdır. Bromo ve iyodofosfazenler aminoanaliz yöntemleriyle elde edilebilirlerse de bunlarla ilgili bilgiler azdır (Chandrasekhar ve Krishnan, 2002). Aşağıda kloro fosfazenin florlanma tepkimesi verilmektedir.



2.7.3.Fosfazen polimerlerinin sentezi

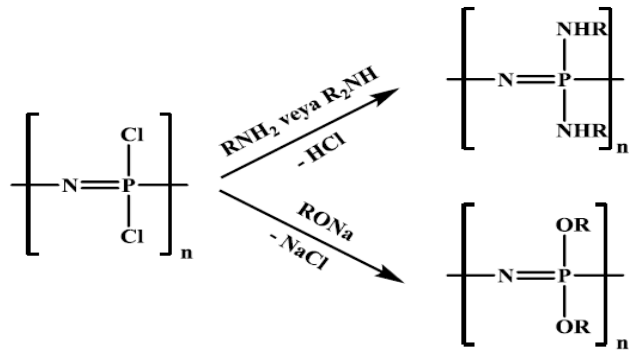
Hekzaklorosiklotrifosfazen ve oktaklorosiklotetrafosfazen bileşikleri 230 °C-300 °C ısıtıldığında lineer ve yüksek mol kütleli polimere dönüşür. Bu reaksiyon Stokes

tarafından bulunsa da verimsizlik nedeniyle kullanılamamışken 1965 yılında Allcock tarafından geliştirilmiştir (Allcock ve Kugel, 1965).



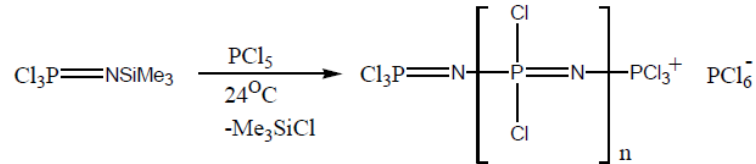
Şekil 2. 11. Trimerin polimerleşme reaksiyonu.

Buradaki olay kapalı kapta (izole ortam şartlarında), vakum ortamında ve bir ya da iki gün süresince devam eden ısıtılma sürecidir. İlk zamanlarda oluşan yapılar organik çözücülerde çözünebilirken süre uzamaya başlayınca gerçekleşen çapraz bağlanmalarla artık daha kararlı moleküller oluşmaya başlamıştır. Neme maruz bırakıldıklarındaysa hidroklorik asite ve amonyağa yavaş yavaş hidroliz olurlar (Allcock, 1972). Sodyum etoksit, sodyum metoksit, sodyum fenoksit, anilin, aminler gibi bileşiklerle reaksiyona giren poli(diklorofosfazen) ile önemli fiziksel ve kimyasal yapıda makromoleküller elde edilebilmektedir (Öztürk, 2016).



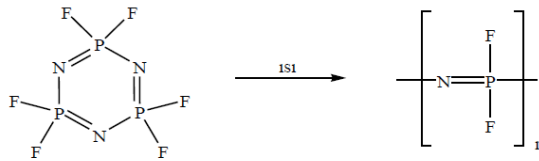
Şekil 2. 12. Poli(diklorofosfazen)'in süstitüsyon reaksiyonlarıyla oluşan çeşitli makromoleküller.

Genelde polifosfazen sentezi poli(diklorofosfazen)' den yola çıkarak olmaktadır. Allcock ve arkadaşları N-sililfosfinimin ve fosfortetraklorürden yola çıkarak poli(diklorofosfazen) bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu durum ilk defa oda sıcaklığında poli(aril-alkilfosfazen) sentezlenmesi açısından çok önemlidir (Allcock vd., 1999).



Şekil 2. 13. Cl₃PNSiMe₃ bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi.

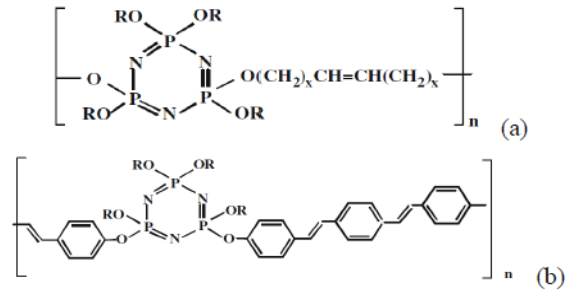
Bir başka polifosfazen eldesi yöntemide Hekzafloro siklotrifosfazen bileşiği iledir. Bu bileşiğin termal polimerizasyonu ile polimer elde edilebilir.



Şekil 2. 14. Hekzaflorosiklotrifosfazenden poli(diflorofosfazen) sentezi.

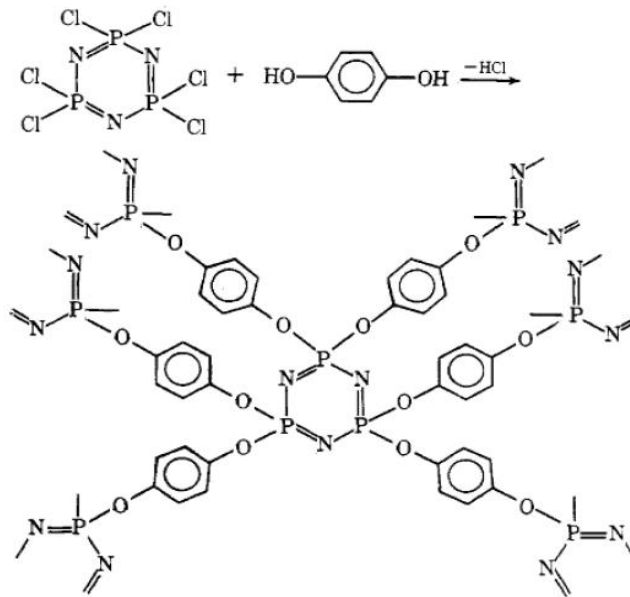
Flor atomu bilinen en elektronegatif atom olduğundan elektronları kendine çeker ve P-N bağı kuvvetli hale gelir. Florlu gruplar içeren bileşikler -P=N- deki fosfora bağlandığında elastik, lif gibi çekilebilen yapıda olmaları, etil metil keton, etil asetat gibi çözücülerde çözünmelerine rağmen birçok organik çözücüde çözünmemeleri ve asitler, su gibi malzemelere dayanıklı olmalarından dolayı fosfazen polimerleri içinde çok önemli bir yere sahiptirler (Gleria ve Jaeger, 2004).

Bir başka yöntemde Allcock' un yaptığı çalışmalarda ADMET ve Heck coupling yöntemidir. Heck coupling (eşleşmesi), siklolineer bileşiklerin halkalı fosfazene bağlanması iken; ADMET, alkoksi süstitüenli fosfazen bileşiğinin organometal katalizörlüğünde fosfazen türevleriyle bağlanmasıdır (Allcock, 2006).



Şekil 2. 15. a) ADMET yöntemi b) Heck coupling (eşleşmesi) yöntemi ile polifosfazen sentezi.

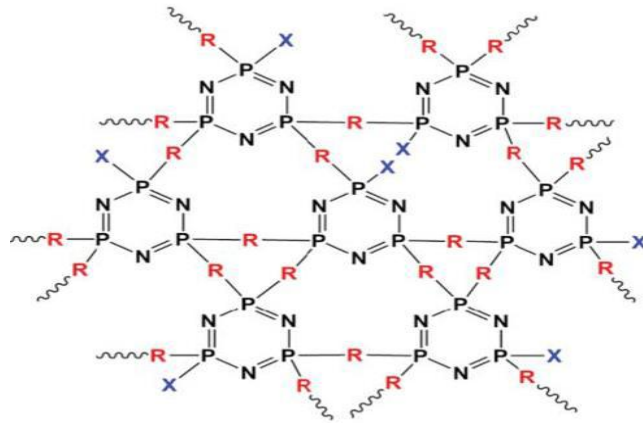
Bir başka yöntem ise aromatik diollerle siklomatriks polifosfazen sentezidir. Bu bileşikler çapraz bağlı fosfazenlerdendir. Bu nedenle bu moleküller dayanıklı, sert, yüksek erime sıcaklığına sahip ve sıcaklığa dayanıklı bileşiklerdir (Allcock, 1972).



Şekil 2. 16. Siklomatriks polifosfazen bileşiğinin sentezi.

2.8.Siklomatriks Polifosfazen Nano/Mikroküreler

Bu tip fosfazenler trimerin amin, alkol veya fenoller ile reaksiyonundan sentezlenir.

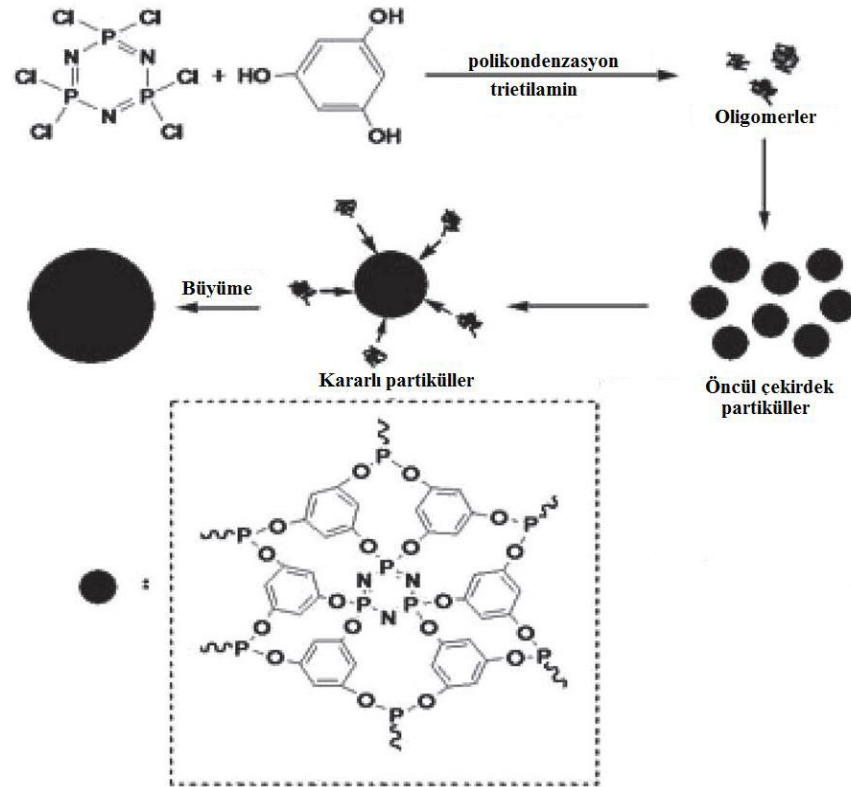


Şekil 2. 17. Siklomatriks fosfazenerin ağ yapısı (R: Organik yapılı monomer X: Reaksiyona girmeyen klor atomları).

Bu tür fosfazener çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle elde edilir. Bu yöntemde trimer ile nükleofillerin süstitüsüyonuyla aynı boyutta, çapraz bağlı kürelerin oluşmasının gerçekleştirilmesi mümkün olur. Partikül boyutu ve yüzey morfolojisinin ayarlanmasını başlangıç maddesinin oran değişimiyle kontrol edilebilir (Köhler vd., 2014). Bu tarz küreler kimyasal, fiziksel ve termal açıdan, fonksiyonellik anlamında geniş uygulama alanlarına sahiptir (Metinoğlu, 2018).

2.8.1. Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin oluşum mekanizması

Çapraz bağlayıcı trimer ile çok fonksiyonel gruba sahip monomerler arasında polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleşmekte ve oligomerik türler oluşmaktadır. Tuz tutucu TEA (triethylamin) kullanılırken TEA.HCl tuzu oluşur. Oligomerler bir araya gelerek büyürler ve öncü çekirdek partiküller oluşur. Bu partiküller hidrojen bağıyla birleşerek daha kararlı partiküller elde edilir, bunlar oligomerlerle birleşip nano/mikroküreleri oluştururlar (Zhang vd., 2009).



Şekil 2. 18. Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin oluşum mekanizması.

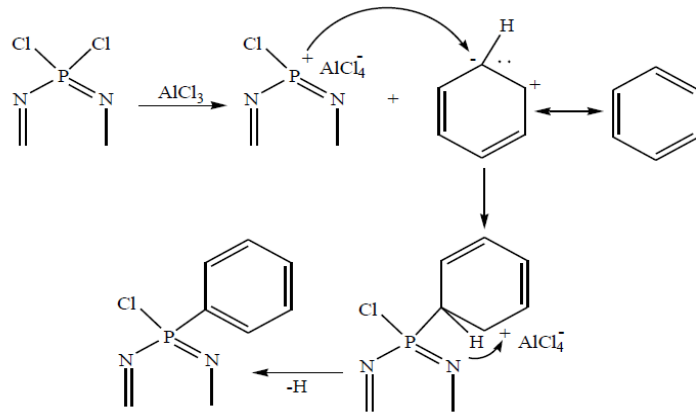
Bu oluşum mekanizmasının yönteminin bazı özellikleri;

- Tek kapta reaksiyonun gerçekleşmesidir.
- Monomer, çözücü cinsi, oran ve sıcaklık değişimi ile geometri ve morfoloji değiştirilebilir.
- Siklopolifosfazen yüzeyleri monomerden kaynaklanan fonksiyonlanabilen-OH, -NH₂, -COOH grupları taşır.
- Kaplama teknolojisi uygulanabilir (Magnetik, karbon, seramik vb.).
- Yüksek sıcaklıkla karbon materyallere dönüşebilirler (Wan ve Huang, 2017).

2.9. Fosfazenlerin Reaksiyonları

2.9.1. Friedel-Crafts reaksiyonları

Alüminyum klorür varlığında halosiklofosfazenler arillenebilmektedir (Allcock, 1972). Burada trimer AlCl₃ ile benzen ortamında reaksiyona girerek 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien bileşiği sentezlenmiştir (Bode ve Bach, 1942).



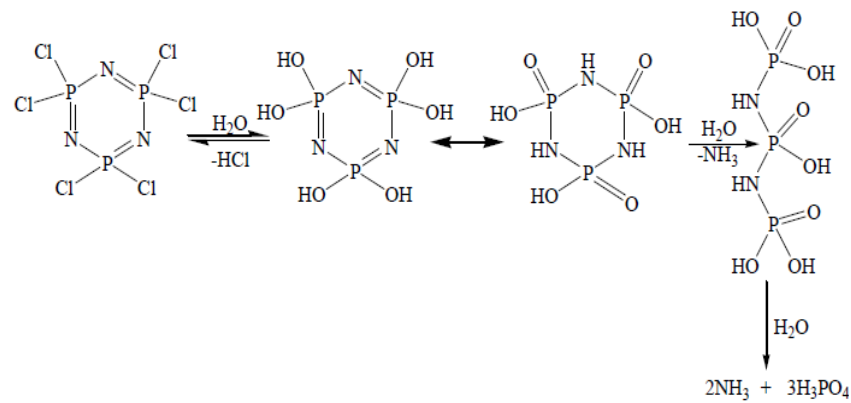
Şekil 2. 19. Trimerin Friedel-Crafts reaksiyonu için önerilen mekanizma.

Yapılan çalışmalarda tetrafenil bileşiğinin yaklaşık 1,5 aylık sürede verim olarak %46 ile, yine aynı sürede hekzafenil bileşiğinin %6 verimle elde edildiği görülmüştür (Allcock ve Siegel, 1964). AlCl_3 katalizörü bu reaksiyonda kullanılmalıdır. Çünkü aksi olursa trimer benzen çözeltisi içerisinde geri kazanılacaktır. Alüminyum klorürün vazifesi, klorun daha kolay uzaklaşmasını sağlamaktır (Coşkun, 2011).

2.9.2. Hidroliz reaksiyonları

Bu tür reaksiyonlar ilk defa Stokes tarafından ortaya atılmıştır. Bununla birlikte fosfazen polimerik bileşikleri ve biyoaktif madde sentez yöntemi temeli atılmış olmaktadır. Bu durum biyomedikal uygulamalar açısından önemli sonuçlar doğurmuştur (Allcock vd, 1982). Halkalı ve polifosfazenlerin hidrolize dayanıklılığı N-P bağlarından kaynaklanmaktadır. Klor atomlarıyla yer değiştirip organik grupların oluşturduğu organofosfazen bileşikleri hidrolize karşı dayanıklıdır. Bu olay şunu ifade eder: Yan grupların oluşturduğu farklı bileşiklerin kararlılığı bu grupların kararlılığı ile orantılıdır. Uzun zaman hidrolize uğrayan halkalı fosfazenler bozulmaktadır (Stokes, 1895).

Asidik, bazik ve nötral çözeltiler içinde halosiklofosfazenler hidroliz olurlar. Bazik ortam en hızlı hidroliz olunacak ortamdır. Hız sırası Brom > Klor > Flor şeklindedir. Klorofosfazenlerden trimer ve tetramer katı iken hidrolize dayanıklıdır ancak çözeltide hidrolize uğrarlar. Trimer, tetramere göre iki yada dört kat daha az hızlı hidroliz olur (Krishnamurthy vd., 1978).

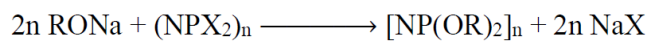
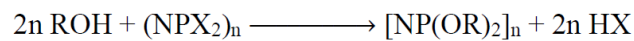


Şekil 2. 20. Trimerin hidroliz reaksiyonları.

Trimer hidrolizinde önce hidroklorofosfazen sonra hidroksfosfazen ve nihayet amonyak ve fosforik asit elde edilir (Chandrasekhar, 2005). Florofosfazenlerin su ile hidrolizleri yavaştır. $N_4P_4F_8$ ' in metanol çözeltisinde hidrolizi gerçekleşir. $N_3P_3F_6$ kapalı ortamda ve $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık civarında reflaks edilip hidrolize uğrarlar (Çetin, 2012). Bununla beraber trimerin klor atomlarıyla yer değiştirmesi ile oluşan alkoksi, alkali, aril ve aminofosfazen türevleri genellikle hidrolize dayanıklıdır.

2.9.3. Fenoliz reaksiyonları

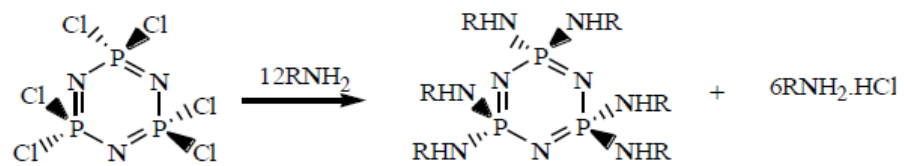
Alkoller ve fenoller ile yer değiştirme reaksiyonlarına "Fenoliz" reaksiyonları denir. NaH veya Na_2CO_3 ile reaksiyonu sonucu oluşan tuz trimerle tepkimeye sokulur. Trimerdeki klor atomları ile NaCl tuzu oluşur (Kumar vd., 1983). Bu reaksiyonda çözücü türü, nükleofilin türü, hidroklorür tutucu bazın cinsi ve sıcaklık etki etmektedir. Çözücü kurutularak kullanılırsa fosfor-halojen bağı hidroliz olmaz. Farklı sübstitüentler kullanıldığında da farklı etkiler gözlenir. $P_3N_3Cl_4Ph_2$ ve $P_3N_3Cl_2Ph_4$ bileşiklerinin metoksi, etoksi ile reaksiyonunda fenil gruplarının fosfor atomlarının reaktivitesi üzerine azaltıcı etkisi görülmüştür (Fitzsimmons vd., 1967). Fosfazenlerin alkol ve alkolatlarla reaksiyonu aşağıda verilmektedir.



(1.6)

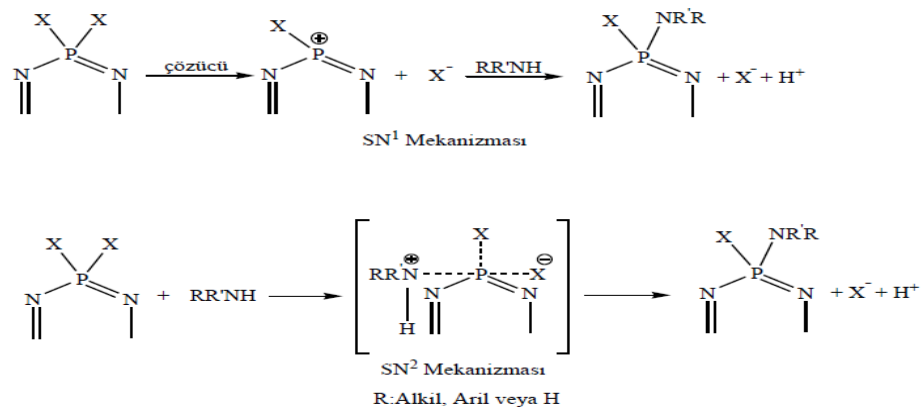
2.9.4. Aminoliz reaksiyonları

Halosiklofosfazen bileşiklerinin halojen atomları ile primer ya da sekonder aminler arasındaki yer değiştirme tepkimeleri ile aminofosfazen elde edilmektedir (Allcock vd., 1972; Grampel, 1992; Chandrasekhar ve Thomas, 1993). Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan HX asidi genelde aminin fazlası yada trietil amin gibi çözücüler kullanılarak tuza dönüştürülür, yani tutulur. Bazı durumlarda da oluşan amin-fosfazen bileşiğinin aminliği fazla olur ve bu durumda amin tuzu değil fosfazen tuzu oluşur. Böylece düzgün bir fosfazen bileşiği oluşumu olmaz.



Şekil 2. 21. Trimerin aminoliz reaksiyonları.

Bu reaksiyonda altı mol halkaya bağlanan amin ile altı mol tuz artar. Amin fazlası trietilamin ile tuza dönüştürülür. Hoffman ve Couldridge tarafından ilk aminoliz reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Çetin, 2012). Bundan sonra da birçok deney yapılmıştır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin S_N^1 ve S_N^2 mekanizmaları ile aminofosfazen bileşiklerini oluşturduğu Allcock tarafından keşfedilmiştir (Allcock, 1972; Lensink vd., 1984).



Şekil 2. 22. Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları.

Aminlerin reaksiyonları farklı ürünler verebilir. Örneğin metilamin, piroolidin, dietilamin, dimetilamin *nongeminal*; N-metilanilin, etilamin, izopropilamin ve benzilamin türevleri *geminal ve nongeminal* ürünler verir (Lensink, 1984).

Bu tür reaksiyonlar asetonitril, benzen, dietileter, kloroform ve toluen gibi organik çözücülerde gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda sulu amin çözeltilerinde de gerçekleştirilebilir fakat hidrolize uğramaları söz konusu olabildiğinden su ve nemden uzak ortam tercih edilmelidir (Emeleus ve Sharpe, 1978).

2.10. Fosfazen Bileşiklerinin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması

2.10.1. Infrared Spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinin (polimerik ve halkalı) FT-IR spektrumlarının incelenmesinde iki karakteristik bant öne çıkmaktadır. Bunlardan P-N-P asimetric titreşim kuvvetli bandı 1200-1400 cm^{-1} aralığında diğeri olan P-N-P simetric titreşim zayıf bandı 700-950 cm^{-1} aralığındadır. Trimer için asimetric titreşim bandı 1218 cm^{-1} , tetramerde 1315 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Trimer için simetric titreşim bandı 885 cm^{-1} , tetramer için ise 895 cm^{-1} 'dir. Polimerde ise bu değer 750 cm^{-1} 'dir (Allcock, 1972).

Çizelge 2.8. Bazı fosfazen bileşiklerinin P=N titreşim frekansları (cm^{-1}).

Bileşik	n:3	n:4
(NPBr_2) _n	1175	1275
(NPClPh) _n	1180	-
(NPPH_2) _n	1190	1213
(NPNMe_2) _n	1195	1265
(NPCl_2) _n	1218	1315
(NP(OMe)_2) _n	1275	1337
(NPF_2) _n	1300	1430

Bağlanan atom ya da moleküllerin elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşim frekanslarını etkilemektedir. Cl, F, CF_3 , OR gibi elektronegativitesi yüksek olanlar P-N bağ titreşim frekansını arttırırken, elektronegativitesi düşük olan NH_2 , CH_3 , Br, Ph gibi süstitüentler bu frekansı düşürürler.

2.10.2. ¹H-NMR Spektroskopisi

Bu yöntem ile fosfazene bağlı yan grupların protonları yapı-geometri anlamında bize bilgi sağlar. Aynı zamanda geminal-nongeminal, cis-trans izomerlerin kimyasal kayma değerleri atomların etkileri hakkında bilgi vermektedir. Örneğin non-geminal etkileşim, geminal etkileşime göre daha büyüktür. Cis-trans izomerliğinde örneğin bis(amino)tetraklorür için değerleri teorikte aynıdır ancak fosfor tarafından protonların üç bağ uzakta perdelenmesiyle ayırt edilebilirler (Krishnamurthy vd., 1978).

2.10.3. ³¹P-NMR Spektroskopisi

Bu yöntem fosfazen bileşiklerinin incelenmesinde çok kullanılan bir yöntemdir. Bağlanan gruplar hakkında önemli bilgiler verir. Tetramer, trimer vb. fosfazenlerdeki fosforlar bize tek bir spektrum piki verecektir. Bu durum fosforların eşdeğer olmalarından kaynaklanmaktadır. Sübstitüsyon tepkimelerinden sonra ise bu fosforlar eşdeğer olmaktan çıkacak ve farklı spektrum pik değerleri vereceklerdir. Başta A_n türü spektrumlar AB, AB₂, ABC, A₂B₂ türü spektrumlara dönüşerek ve yapıya bağlanan sübstitüentler hakkında bağlandıkları fosfora ait bilgiler verirler. Hidrojenle eşleşmiş NMR spektrumlar sübstitüentlerin bağlı olduğu fosforların kimyasal kayma değerlerini bulmada değerli ipuçları vermektedir (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

Çizelge 2.9. Bazı fosfazen bileşikleri için belirlenen ³¹P-NMR kimyasal kayma (ppm) değerleri.

Bileşik	δ (ppm)	Bileşik	δ(ppm)
N ₃ P ₃ [N(CH ₃) ₂] ₆	+ 24.6	N ₄ P ₄ [N(CH ₃) ₂] ₈	+ 9.6
N ₃ P ₃ (OCH ₃) ₆	+ 21.7	N ₄ P ₄ (OCH ₃) ₈	+ 2.8
N ₃ P ₃ Cl ₆	+ 19.3	N ₄ P ₄ Cl ₈	- 6.5
N ₃ P ₃ (OCH ₂ CF ₃) ₆	+ 16.7	N ₄ P ₄ (OCH ₂ CF ₃) ₈	- 2.0
N ₃ P ₃ (OC ₂ H ₅) ₆	+ 14.3	N ₄ P ₄ (OC ₂ H ₅) ₈	- 0.6
N ₃ P ₃ F ₆	+ 13.9	N ₄ P ₄ F ₈	-17.7

Fosfazen bileşiklerinde genelde fosfor üzerine iki grup bağlanmıştır. Bu durumda yapılar AX₂, AB₂ vb. türünde ³¹P-NMR türü spektrumlar verir. Eğer grup sayıları arttırılırsa ABX, ABC vb. türde karmaşık spektrumlar vereceklerdir. Yapının; kimyasal kayma, spin-spin eşleşme değerlerine bakarak cis-trans ve geminal-

nongeminal olduğu anlaşılmaktadır (Davies vd., 2000; Krishnamurthy ve Woods, 1987).

2.10.4. ^{13}C -NMR Spektroskopisi

Bu yöntem bize fosforla etkileşme ve kimyasal kayma değerleri hakkında bilgi verir. Fosfor atomuna iki ya da üç bağ uzaklıktaki karbon atomu ikili pik şeklinde gözlenir (yarılmaktadır). İki bağ uzaklığındaki karbon-fosfor etkileşimi, üç bağ uzaklığındakine göre daha düşüktür (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

2.10.5. X-ışını kırınımı Spektroskopisi

Bu yöntem üzerine yapılan çalışmalar molekülün yapısı, bağ uzunlukları ve bağ açıları hakkında bilgi vermektedir. Birçok halkalı fosfazen bileşiğinin yapısı bu şekilde aydınlatılmıştır (Allcock, 1972).

Bu çalışmalara göre; N_3P_3 yapı iskeletine sahip moleküller genelde düzlemsel yapıda iken N_4P_4 yapı iskeletine sahip moleküller burulmuş yapıdadırlar. Örneğin dörtlü iskelete sahip tetramer ($\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$) kayık ve sandalye şeklinde konformasyona sahiptir. $\text{N}_3\text{P}_3\text{R}_6$ yapısında N-P bağ uzunlukları birbirine eşit ve P-N bağ açıları yaklaşık 120°C 'dir. Buna karşılık süstitüsyon farklı gruplar ile oluşursa bağ uzunluğu ve açı değerleri de birbirinden farklı olacaktır (Özay, 2010).

Çizelge 2.10. Bazı fosfazen bileşiklerinin X-ışını kırınım verileri.

Bileşik	Bağ uzunluğu(A)		Bağ açısı($^\circ$)		İskelet
	P-R(X)	P=N	P-N-P	N-P-N	
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	1.99	1.57	131.3	121.2	Kayık
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	1.98	1.58	121.4	118.4	Düzlemsel
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	1.52	1.51	119	120	Düzlemsel
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_8$	1.58	1.56	133.9	121.1	Kayık
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4)_3$	1.62	1.59	122	117	Düzlemsel

2.11. Fosfazen Bileşiklerinin Kullanım-Uygulama Alanları

Fosfazenler; inorganik, organometalik, organik süstitüsyon reaksiyonları sonucu farklı özellikte maddeler oluşturur ve bu durum farklı uygulama alanlarının ortaya çıkmasını sağlar.

2.11.1. Sıvı kristal özellikleri

Bu tür üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda yoğunlaşmıştır. Sebebi de teknolojik ürünlerin yapılarında kullanılmalarıdır. Bu türe örnek heksakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksisiklotrifosfazen olarak gösterilebilir ki bu bileşik 450-455 °K aralığında sıvı kristal özellik göstermektedir (Mizusaki vd., 1995).

2.11.2. Gaz sensör-geçirgenlik özelliği

Bu tür uygulama alanları atık su, araba egzoz gazı gibi emisyon ölçümlerinde; toprak, hava ve su gibi çevre ölçümlerinde; laboratuvar, kömür ocakları, evler, otel, tünel gibi yerlerde yangın sensörü; anestezi, antiseptik, veterinerlik gibi tıbbi uygulamalarda; uçaklar, evler gibi uygun solunum şartlarında kullanılabilen sensör yada algılayıcı olarak kullanılmalarıdır (Zorlu, 2006).

Poli-bis(trifloroetoksifosfazen) bileşiği bu tür uygulamaya örnek verilebilir. Birkaç gaz karışımından (Oksijen, azot, ksenon, karbondioksit, helyum ve metan gibi) geçirgenlik anlamında en etkili olan CO₂ yüksek geçirgenlik sağlamıştır (Zerbi vd., 1996).

2.11.3. Termal dayanıklılık

Bu tür uygulamalar genelde polimer ve polifosfazen karışımları ile sağlanmaktadır. Poli[bis(karboksilatofenoksi)fosfazen] ve poliüretan karışımı hazırlanıp deneye tabii tutulmuş ve sonuçta %20 civarı poliüretan olan karışımda alev dayanıklılık gözlenmiştir (Reed vd., 2000). Bir başka çalışmada fosforillenen halkalı trimerin polistiren ile karıştırıldığında alev geciktiriciliğini arttırdığı gözlenmiştir (Allcock ve Taylor, 2000). Diğer bir çalışmada fosfonitrilik trimer bileşiğinin yüksek termal kararlılığına sahip olduğu gözlenmiştir. Yine tri(4-nitrofenoksi)tri(fenoksi)siklotrifosfazenin ve hekza(p-nitrofenoksi)siklotrifosfazen'den yola çıkılarak üretilen bir polifosfazen yüksek termal kararlılık ve alev geciktirme özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir (Zhang vd., 2005).

2.11.4. Membran-iyon iletkenlik

Bu tür uygulamalara örnek teşkil eden, fosfazen bileşiklerine süstitüe olan fosfonik ve sülfonik asitli organik türevler oldukça iyi proton iletkenliği sağlamaktadır. Ancak bu maddelerin etanol, metanol gibi çözücüler ile etkileşimleri yüksektir.

Çözücüyü içine alarak şişme özelliği fazla olduğundan dolayı hazırlanmış olduğu yakıt hücrelerinde fiziksel bozulmalara neden olmaktadır (Acosta ve Morales, 1996).

Allcock tarafından yapılan çalışmalarda dietilenglikolmonometillerin süstitüe olmuş fosfazen polimerlerinde lityum iyonlarını iyi ilettiği ancak yalıtkan özellikte gösterdiği gözlemlenmiştir. Ancak elde edilen bu bileşik polimer elektrolit membran üzerinde oluşan kristal yapılar, şarj-deşarj konusundaki problemler nedeniyle ticari olarak kullanılamamaktadır. Fosfazen türevlerinin elektrolit membran olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Allcock, 2006).

2.11.5. Tıbbi uygulamalar

Yapılan araştırmalarda polifosfazenlerin çok sayıda tıbbi ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği bulunmuştur. Örneğin polifosfazenlerden sentezlenen hidrojeller, su tutma kapasiteleri yüksek olup canlı dokulara benzemektedirler. Böylece doku kaplamalarında, yumuşak doku protezlerinde, kalp kapakçıklarının kaplanması kullanılabılırler. Ayrıca biyolojik süreçlerin durdurulmasında, besinlerin hücreye girişlerini sağlamada kullanılabılırler (Mark vd., 2005).

Lahana ve Laberre' nin çalışmalarında polifosfazenlerin tümör oluşmasını engelleyici ajan olarak kullanılabildiği bulunmuştur (Lahana vd., 1980; Labarre vd., 1981).

Polifosfazenler cerrahi amaçla da kullanılabılırler. Tel, dikiş ipliği vb. malzemeler zamanla vücuttan zararsız bir halde parçalanarak atılırlar (Metinoğlu, 2013).

Yapılan çalışmalardan biri de organ nakli uygulamalarıdır. Poli[(etilalanato)(imidazolil) fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyouyumluluk gösterdiği görülmüştür (Palma vd., 1995).

Yapılan çalışmalardan biri de kontakt lens çalışmalarıdır. Yüksek oksijen geçirimi sağlayan fosfazen bileşiklerinden kontakt lens yapımı sağlanmıştır (Kitayama ve Mori, 1989; Kusuda vd., 1992).

Bu tür uygulamalarda belki de en önemli olanı ilaç salımıdır. Burada ilacın yavaş ve kontrol dahilinde salımı amaçlanır. 1 ila 600 mikron mertebesinde mikroküre polimer fosfazenler sentezlenmektedir. Küreler ilacı, aşılarda, gazları ve canlı hücreleri içerisine hapsedebilir. Örneğin poli(karboksifenoksi)fosfazen bileşiği mikroküre hazırlamada kullanılır (Allcock, 2009). Yine hidrofobik ve hidrofil gruplar içeren

kisimlerin bulunduğu polifosfazenler sentezlenebilir. Böylece sulu çözeltide hidrofilik kısmı dışarıda, hidrofob kısmı içerde olacak şekilde kullanılabilirler (Allcock vd., 2006a).

3. LİTERATÜR TARAMASI

Mikro-nanometre küre boyutunda polifosfazen bileşiklerine olan ilgi bu maddelerin çok fonksiyonel olabilmelerinden dolayı zamanla artış göstermiştir. Bu fonksiyonel özellikler özellikle ilaç taşıma sistemleri, termal dayanıklılık, biyomalzeme ve dayanıklı malzeme üretilmesi vb. olmaktadır.

Wang ve arkadaşları çalışmalarında çapraz bağlı polifosfazen küreleri, çöktürme polimerizasyon yöntemi aracılığıyla elde etmişlerdir. Bu çalışmalarında küreler elde edilirken fosfor içeren monomer kullanılmış ve küre boyutları 0,5-4,5 mikrometre aralığındadır. Trimer oran değişimi, sıcaklık ve ultrasonik güç değiştirilerek kürelerin boyutları değiştirilebilir. Analizler SEM, FT-IR ve XRD ile gerçekleştirilmiştir (Wang vd., 2012).

Özay ve arkadaşları çalışmalarında trimer ile TMP (Trimetoprim) reaksiyonundan mikroküreler sentezlenmişlerdir. Bunların boyutları 0,5-1,0 mikrometre arasındadır. Yine madde miktar değişimi ile farklı boyutlarda küreler elde etmişlerdir. SEM, FT-IR ve TG'de analiz yapmışlardır. Bu çalışma daha çok ilaç salımı ile ilgilidir (Özay ve Özay, 2014).

Tao ve arkadaşları çalışmalarında sentezledikleri mikrokürelerin alev geciktiriciliğini sağlayarak termal özelliklerini TG'de analiz etmişler ve başarılı olmuşlardır (Tao vd., 2011).

Chang ve arkadaşları trimer ile resveratrol'den mikroküreleri çöktürme polimerizasyon yöntemi aracılığıyla elde etmişlerdir. Burada da trimer oran değişimi yapılmış ve farklı küre boyutları elde etmişlerdir. Bu mikrokürelerin ilaç taşıma sisteminde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Analizler SEM, FT-IR ve XPS partikül boyut ile yapılmıştır (Chang vd., 2014).

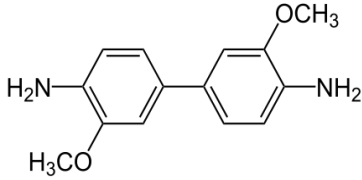
Wie ve arkadaşları çalışmalarında çapraz bağlı hibrit polifosfazen bileşiklerini amin grupları içeren monomerden sentezlenmişlerdir. Analizleri FT-IR, SEM, Floresans ve UV ile yapmışlardır (Wie vd., 2012).

4. MATERYAL-METOT (DENEYSSEL YÖNTEM)

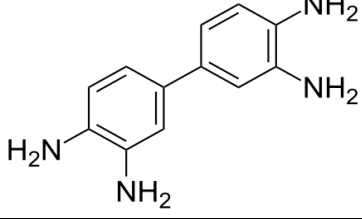
4.1. Kullanılan Monomerler

Deneysel çalışmalarda ODNDS ve DAB olmak üzere iki çeşit monomer kullanılmıştır. Kullanılan monomerlerin özellikleri Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. O-Dianisidin(ODNSD) monomerinin özellikleri.

Madde özellikleri	Açıklama
Kapalı Formül	$C_{14}H_{16}N_2O_2$
Açık Formülü	
Molekül ağırlığı(gr/mol)	244,29
Erime noktası (°C)	138
Kaynama noktası (°C)	356
IUPAC ismi	4-(4-amino-3-metoksifenil)-2-metoksianilin
Çözünürlük	Bir çok organik çözücüde ve lipidlerde çözünür.
Suda çözünürlük (mg/lt)(25°C)	60
Özellikleri	Havaya maruz kaldığında menekşeye dönüşen renksiz, yüksek derecede toksik, kristalin bir bileşiktir. Boya ve pigment üretimi için özel olarak bir ara madde olarak kullanılır. Bu maddeye maruz kalma cilt tahrişine ve hassasiyete neden olur. Deney hayvanlarında kanserojen özellik gösterdiği kanıtlanmıştır.
Kullanım alanları	Yapıştırıcılar, poliüretan elastomerler ve reçinelerde uygulama bulan azo boyaları, pigmentleri ve diizosiyanatın hazırlanmasında ara madde olarak kullanılır. Ayrıca deri, kağıt, plastik, kauçuk ve tekstil gibi çeşitli endüstrilerde kullanılır. Metalleri, tiyosiyanatları ve nitritleri tespit etmek için reaktif olarak işlev görür.
Kullanım amacı	Çapraz bağlı polifosfazenlerde çapraz bağlayıcı ile reaksiyona giren monomer olarak.

Çizelge 4.2. 3,3'-Diaminobenzidin(DAB) monomerinin özellikleri.

Madde özellikleri	Açıklama
Formül	$C_{12}H_{14}N_4$
Açık Formülü	
Molekül ağırlığı(gr/mol)	214.27
Erime noktası (°C)	177
Kaynama noktası (°C)	-
IUPAC ismi	4-(3,4-diaminofenil)benzen-1,2-diamin
Çözünürlük	Birçok organik çözücüde az miktarda çözünür.
Suda çözünürlük (mg/lt)(25°C)	-
Özellikleri	Kahve-gri renkli, yüksek derecede toksisiteye sahip kristalin bir bileşiktir. Bifenil ve anilin sınıfı bir maddedir. Ayrıca boya sınıfındadır.
Kullanım alanları	Peroksidaz substratı ve selenyumun spektrofotometrik tayini için bir reaktif olarak kullanılır. Nükleik asitlerin ve proteinlerin immünokimyasal boyaması için kullanılır. Koyu kahverengi bir boya olarak, göğüs dokusundaki eşleştirilmiş antikoları tanımlamak için antikora özgü bir boyar madde olarak kullanılır. Schiff bazlı koordinasyon polimerlerinin sentezi için de kullanılabilir. Deri, tekstil ürünlerinin üretilmesindeki proseslerde kullanılır.
Kullanım amacı	Çapraz bağlı polifosfazenlerde çapraz bağlayıcı ile reaksiyona giren monomer olarak.

4.2. Kullanılan Materyaller

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, asetonitril, Trietilamin, Trimer, Tetramer, ODSN ve DAB kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bu kimyasal maddelerin bazı özellikleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çalışmalarda kullanılan maddeler ve bazı özellikleri.

Madde	Asetonitril	TEA (Trietilamin)	Trimer	Tetramer	ODNSD	DAB
Formül	C ₂ H ₃ N	C ₆ H ₁₅ N	N ₃ P ₃ Cl ₆	N ₄ P ₄ Cl ₈	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₁₄ N ₄
Molekül ağırlığı (gr/mol)	41,05	101,19	347,66	463,52	244,29	214,27
Erime noktası (°C)	-48	-115	112	124	138	177
Kaynama noktası (°C)	82	88	256	-	356	-
Marka	Sigma- Aldrich	Fisher	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Acros Organics	Acros Organics
% Saflık	99,9	99,5	98	98	97	97

4.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

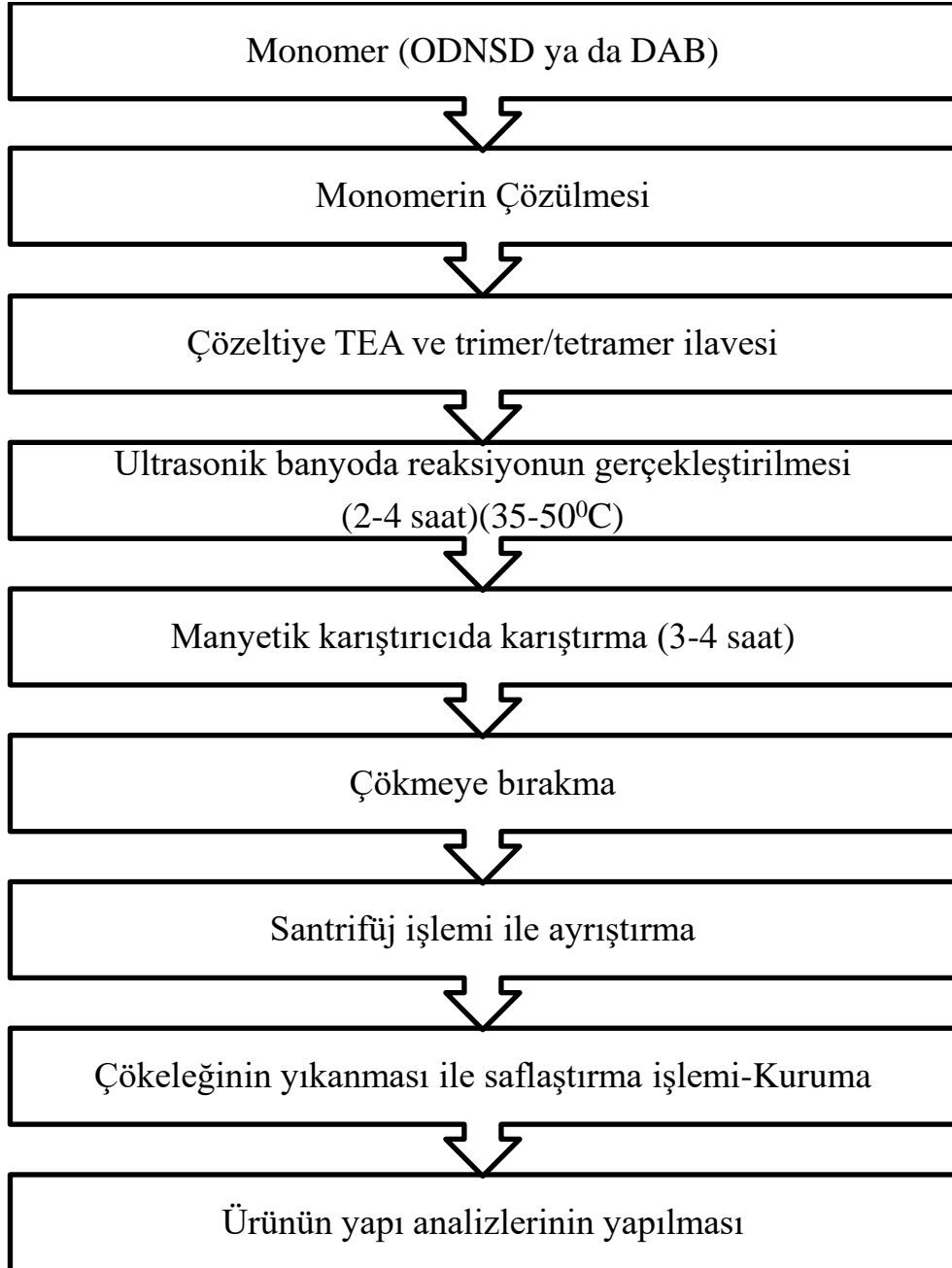
Deneyle aşamasında ve yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Çizelge 4.4.'de marka ve modelleriyle verilmiştir.

Çizelge 4.4. Deney aşamasında ve yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar.

Cihaz	Marka
Terazi	OHAUS
Ultrasonik banyo	KUDOS
Manyetik karıştırıcı	HEIDOLPH MR
Santrifüj	NÜVE NF 1215
Vakum etüvü	NÜVE NF 500
SEM	CARL ZEISS
FT-IR	PERKİN ELMER
XRD	PANALYTICAL

4.4. Metot

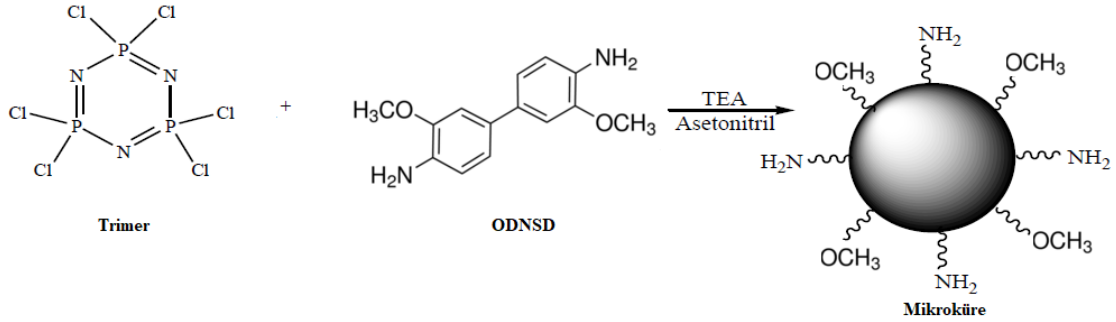
Deneyler belirli aşamalar halinde gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar gerçekleşme sırasına göre Şekil 4.1.'de şematize edilmiştir. ODNSD ve DAB maddelerinin her biri için işlemler aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Deney aşamalarının şematik gösterimi.

4.5. Mikro/Nanokürelerin Sentezleri

4.5.1. ODNSD mikrokürelerinin trimerden sentezi (düz oran denemesi)



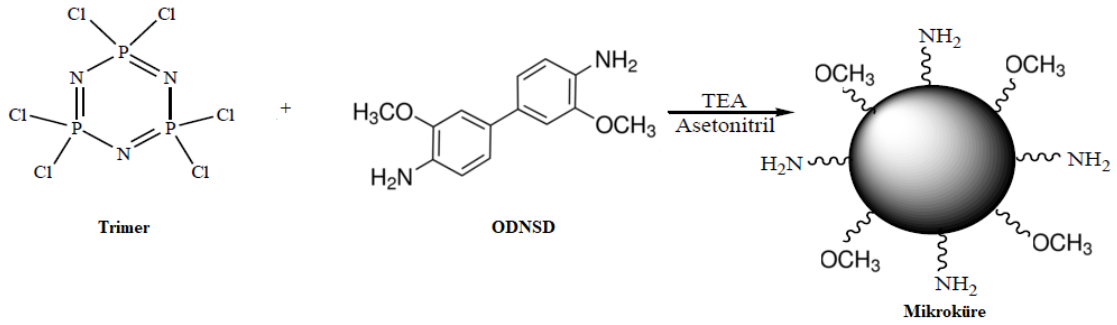
Şekil 4.2. ODNSD mikrokürelerinin trimerden düz oranla sentezi.

0,250 gr (1,023 mmol) ODNSD 250 mL'lik balonda 50 ml asetonitrilde çözüldü. Çözelti ultrasonik banyoya alınarak karışım üzerine TEA 7,13 mL (50,38 mmol) eklendi. Trimer 25ml asetonitrilde çözülerek, ultrasonik güç verilmesinin 10.dakikasında 0,356 gr (1,023 mmol) eklenerek 120 dk. boyunca 35-50 °C aralığında muamele edildi. Ardından, 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında, karıştırma işlemine devam edildi. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme gerçekleşikten sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.5. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile artan trimer derişimi denemesi.

Mol oranı (ODNSD:Trimer)	ODNSD (gr)	Trimer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
1:1	0,250	0,356	07,13	50+25	120	35-50
1:2	0,250	0,712	14,26	50+25	120	35-50
1:3	0,250	1,068	21,40	50+25	120	35-50
1:4	0,250	1,424	28,52	50+25	120	35-50

4.5.2. ODNSD mikrokürelerinin trimerden sentezi (ters oran denemesi)



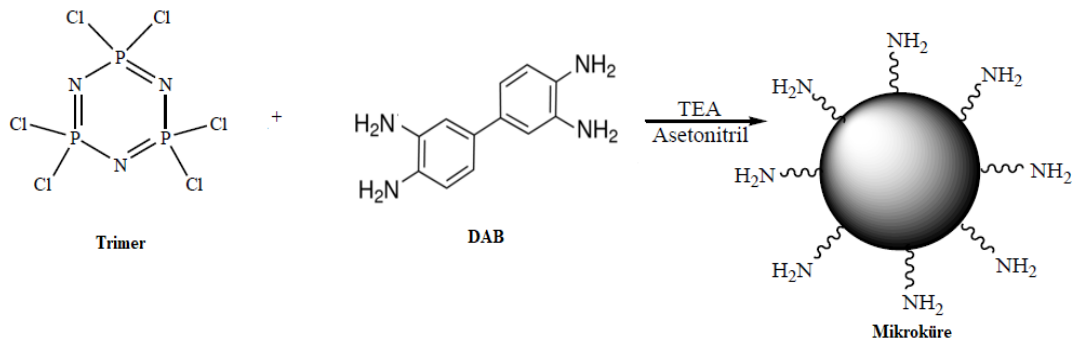
Şekil 4.3. ODNSD mikrokürelerinin trimerden ters oranla sentezi.

0,250 gr (1,023 mmol) ODNSD 250 mL'lik balonda 50 mL asetonitrilde çözüldü. Çözelti ultrasonik banyoya alınarak karışım üzerine TEA 3,60 mL (25,57 mmol) eklendi. Trimer, 25 mL asetonitrilde çözülerek, ultrasonik güç verilmesinin 10.dakikasında 0,177 gr (0,509 mmol) eklenerek 120 dk. boyunca 35-50 °C aralığında muamele edildi. Ardından, 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında, karıştırma işlemine devam edildi. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme gerçekleşikten sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.6. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile azalan trimer derişimi denemesi.

Mol oranı (ODNSD:Trimer)	ODNSD (gr)	Trimer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
2:1	0,250	0,177	3,60	50+25	120	35-50
3:1	0,250	0,118	2,41	50+25	120	35-50
4:1	0,250	0,088	1,80	50+25	120	35-50

4.5.3. DAB mikrokürelerinin trimerden sentezi (düz oran denemesi)



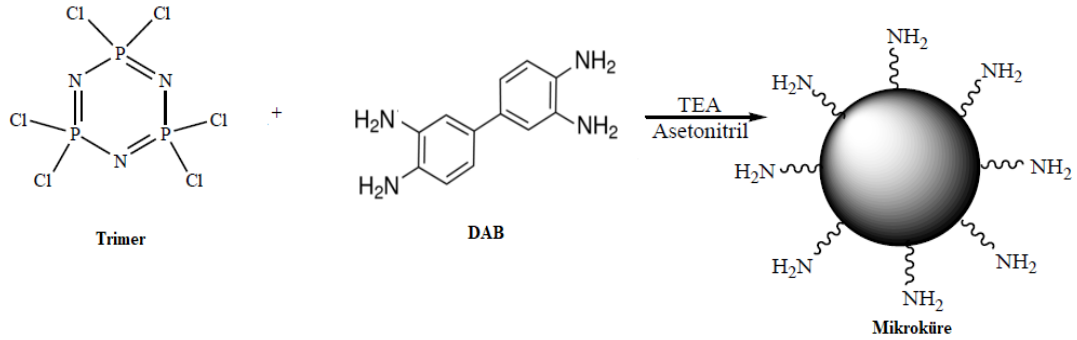
Şekil 4.4. DAB mikrokürelerinin trimerden düz oranla sentezi.

0,250 gr (1,166 mmol) DAB 250 mL'lik balonda 50 mL asetonitrilde çözüldü. Çözelti ultrasonik banyoya alınarak karışım üzerine TEA 8,25 mL (58,21 mmol) ilave edildi. Trimer, 25 mL asetonitrilde çözüldükten sonra, ultrasonik güç verilmesinin 10.dakikasında 0,406 gr (1,167 mmol) eklenerek 210 dk. boyunca 35-50 °C aralığında ultrasonik güce maruz bırakıldı. Bu işlemin ardından, 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında, karıştırma işlemi sürdürüldü. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme gerçekleştikten sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.7. Sabit madde (DAB) mol oranı ile artan trimer derişimi denemesi.

Mol oranı (DAB:Trimer)	DAB (gr)	Trimer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
1:1	0,250	0,406	08,25	50+25	210	35-50
1:2	0,250	0,812	16,49	50+25	210	35-50
1:3	0,250	1,218	24,75	50+25	210	35-50
1:4	0,250	1,624	33,00	50+25	210	35-50

4.5.4. DAB mikrokürelerinin trimerden sentezi (ters oran denemesi)



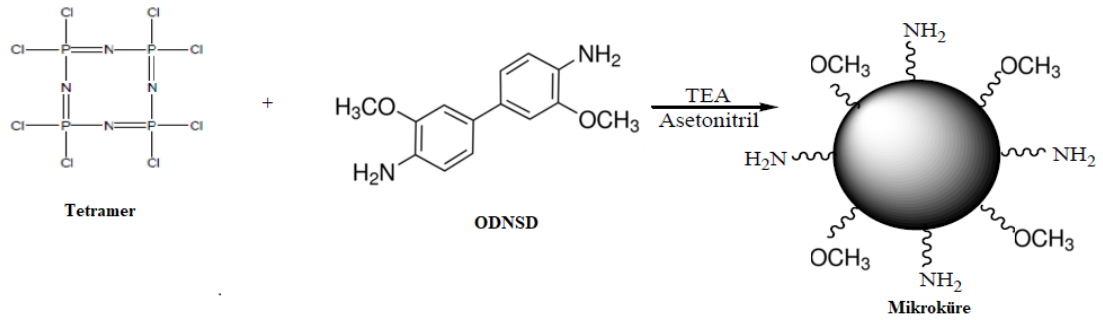
Şekil 4.5. DAB mikrokürelerinin trimerden ters oranla sentezi.

0,250 gr (1,166 mmol) DAB 250 mL'lik balonda 50 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Çözelti ultrasonik banyoya alınarak karışım üzerine TEA 4,12 mL (29,52 mmol) ilave edildi. Trimer, 25 mL asetonitrilde çözülerek, ultrasonik güç verilmesinin 10.dakikasında 0,203 gr (0,584 mmol) eklenerek 210 dk. boyunca 35-50 °C ultrasonik güce maruz bırakıldı. Bu işlemin ardından 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında, karıştırma işlemi sürdürüldü. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme gerçekleştikten sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.8. Sabit madde (DAB) mol oranı ile azalan trimer derişimi denemesi.

Mol oranı (DAB:Trimer)	DAB (gr)	Trimer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
2:1	0,250	0,203	04,12	50+25	210	35-50
3:1	0,250	0,135	02,74	50+25	210	35-50
4:1	0,250	0,102	02,06	50+25	210	35-50

4.5.5. ODNSD mikrokürelerinin tetramerden sentezi (düz oran denemesi)



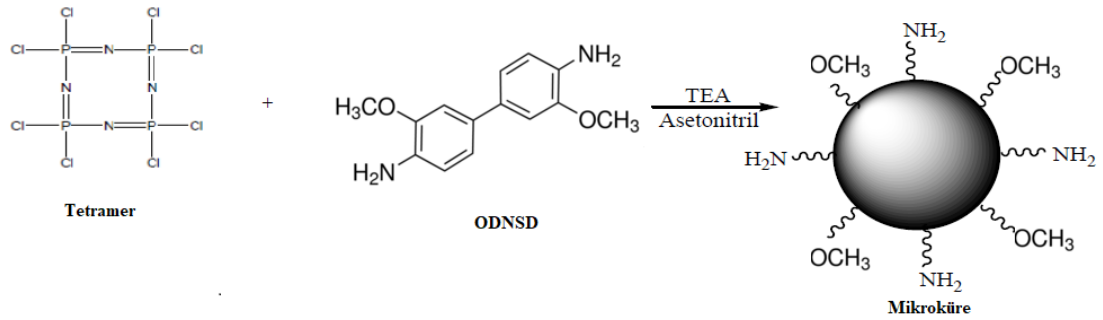
Şekil 4.6. ODNSD mikrokürelerinin tetramerden düz oranla sentezi.

0,250 gr (1,023 mmol) ODNSD 250 mL lik balonda 50 mL asetonitril içerisinde çözülerek, çözelti ultrasonik banyoya alındı. Üzerine TEA 7,12 mL (50,38 mmol) eklendi. Tetramer, 25 ml asetonitril içerisinde çözülerek 10.dakikasında 0,474 gr (1,023 mmol) eklenerek 120 dk. boyunca 35-50 °C ultrasonik güce maruz bırakıldı. Bu işlemin ardından 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında, karıştırma işlemi sürdürüldü. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme tamamlandıktan sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.9. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile artan tetramer derişimi denemesi.

Mol oranı (ODNSD:Tetramer)	ODNSD (gr)	Tetramer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
1:1	0,250	0,474	07,12	50+25	120	35-50
1:2	0,250	0,948	14,24	50+25	120	35-50
1:3	0,250	1,422	21,36	50+25	120	35-50
1:4	0,250	1,896	28,48	50+25	120	35-50

4.5.6. ODNSD mikrokürelerinin tetramerden sentezi (ters oran denemesi)



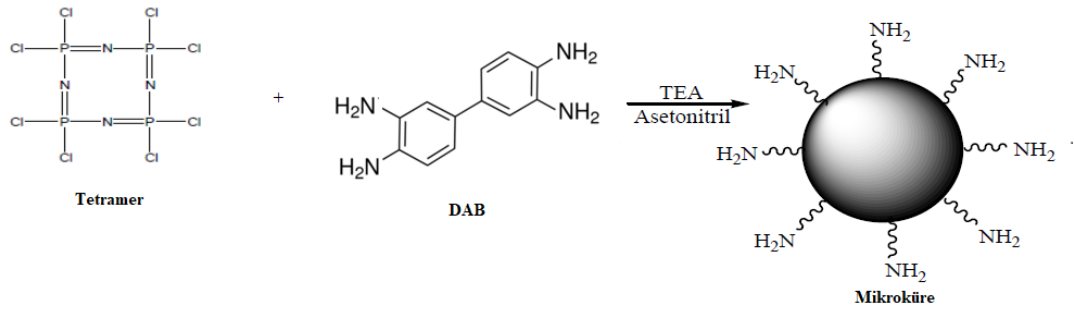
Şekil 4.7. ODNSD mikrokürelerinin tetramerden ters oranla sentezi.

0,250 gr (1,023 mmol) ODNSD 250 mL' lik balonda 50 mL asetonitril içerisinde çözülerek, çözelti ultrasonik banyoya alındı. Üzerine TEA 7,12 mL (50,38 mmol) eklendi. Tetramer, 25ml asetonitril içerisinde çözülerek 10.dakikasında 0,474 gr (1,023 mmol) eklenerek 120 dk. boyunca 35-50 °C ultrasonik güce maruz bırakıldı. Bu işlemin ardından 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırma işlemi sürdürüldü. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme tamamlandıktan sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.10. Sabit madde (ODNSD) mol oranı ile azalan tetramer derişimi denemesi.

Mol oranı (ODNSD:Tetramer)	ODNSD (gr)	Tetramer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
2:1	0,250	0,237	3,56	50+25	120	35-50
3:1	0,250	0,158	2,37	50+25	120	35-50
4:1	0,250	0,118	1,78	50+25	120	35-50

4.5.7. DAB mikrokürelerinin tetramerden sentezi (düz oran denemesi)



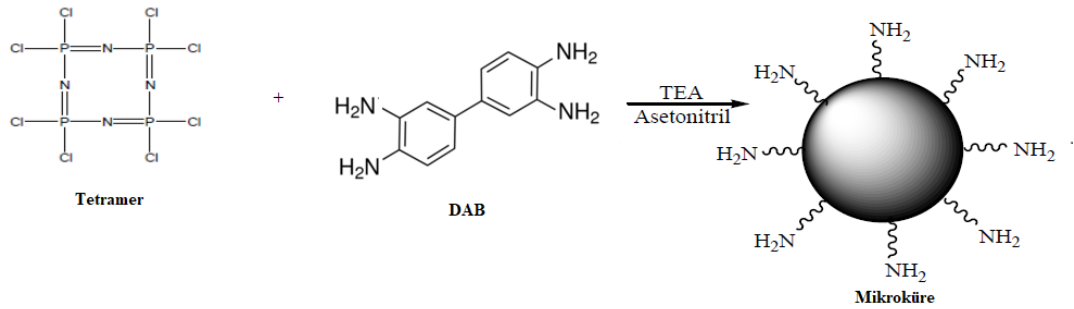
Şekil 4.8. DAB mikrokürelerinin tetramerden düz oranla sentezi.

0,250 gr (1,166 mmol) DAB 250 ml' lik balonda 50 mL asetonitril içerisinde çözülerek, çözelti ultrasonik banyoya alındı. Üzerine TEA 8,13 mL (57,31 mmol) eklendi. Tetramer, 25 mL asetonitrilde çözülerek 10.dakikasında 0,540 gr (1,165 mmol) eklenerek 210 dk. boyunca 35-50 °C ultrasonik güce maruz bırakıldı. Bu işlemin ardından 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırma işlemi sürdürüldü. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme tamamlandıktan sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.11. Sabit madde(DAB) mol oranı ile artan tetramer derişimi denemesi.

Mol oranı (DAB:Tetramer)	DAB (gr)	Tetramer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
1:1	0,250	0,540	08,13	50+25	210	35-50
1:2	0,250	1,080	16,26	50+25	210	35-50
1:3	0,250	1,620	24,36	50+25	210	35-50
1:4	0,250	2,160	32,47	50+25	210	35-50

4.5.8. DAB mikrokürelerinin tetramerden sentezi (ters oran denemesi)



Şekil 4.9. DAB mikrokürelerinin tetramerden ters oranla sentezi.

0,125 gr (0,583 mmol) DAB 250 mL'lik balonda 50 mL asetonitrilde çözülerek, çözelti ultrasonik banyoya alındı. Üzerine TEA 2,03 ml (14,51 mmol) eklendi. Tetramer, 25 ml asetonitrilde çözülerek 10.dakikasında 0,135 gr (0,2912 mmol) eklenerek 210 dk. boyunca 35-50 °C ultrasonik güce maruz bırakıldı. Bu işlemin ardından 3-4 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırma işlemi sürdürüldü. Bu süre sonunda çözelti çökmeye bırakıldı. Çökme tamamlandıktan sonra santrifüjle (3000 rpm'de) ürün, tuz ve reaksiyona girmeyen madde alındı. Ardından, çökelek sırasıyla 30'ar dk. asetonitril, su ve son olarak etil alkol ile yıkanarak saflaştırılma işlemi yapıldı. Son olarak ürün vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

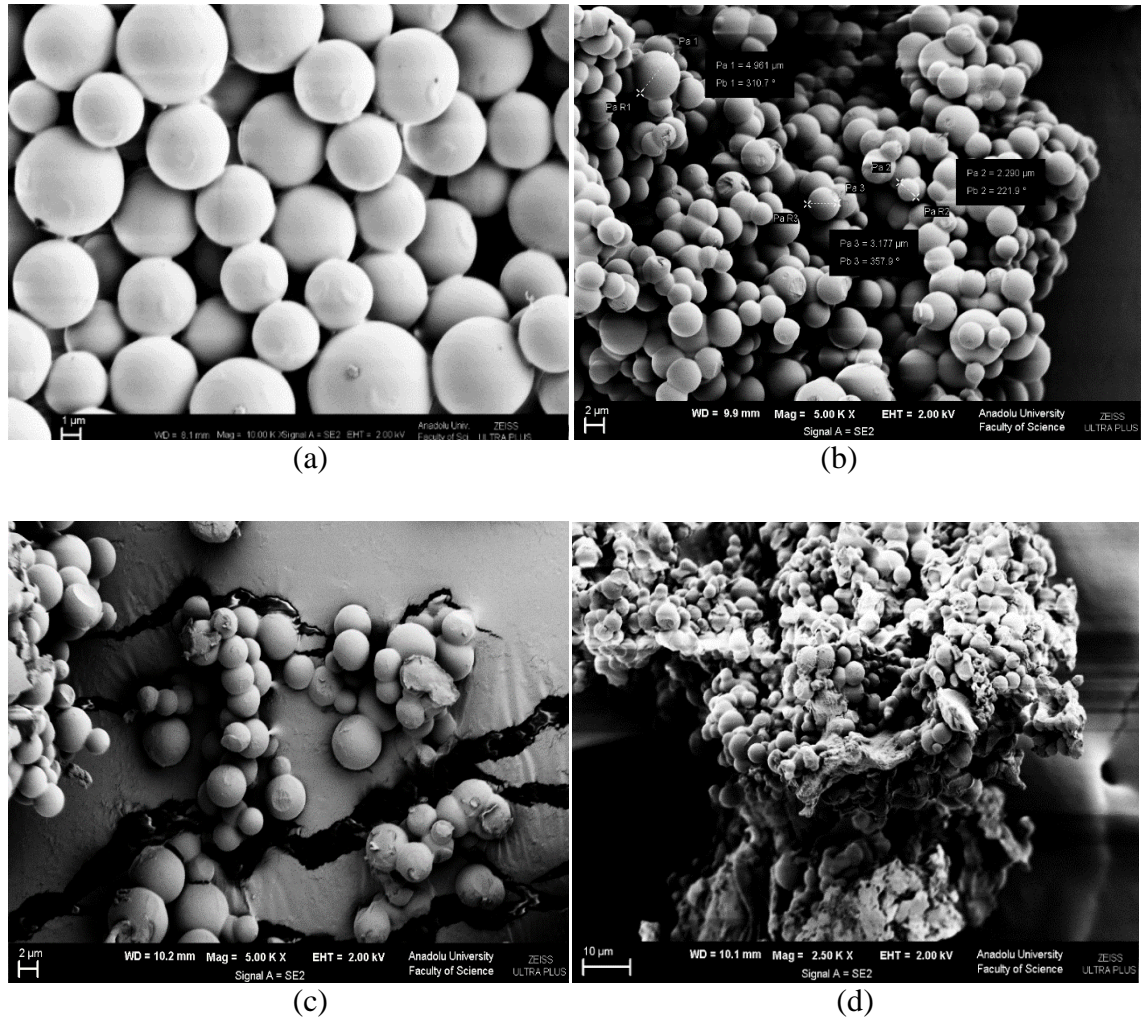
Çizelge 4.12. Sabit madde(DAB) mol oranı ile azalan tetramer derişimi denemesi.

Mol oranı (DAB:Tetramer)	DAB (gr)	Tetramer (gr)	TEA (mL)	Asetonitril (mL)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
2:1	0,125	0,135	2,03	50+25	210	35-50
3:1	0,125	0,090	1,35	50+25	210	35-50
4:1	0,125	0,067	1,02	50+25	210	35-50

5. DENEYSEL BULGULAR

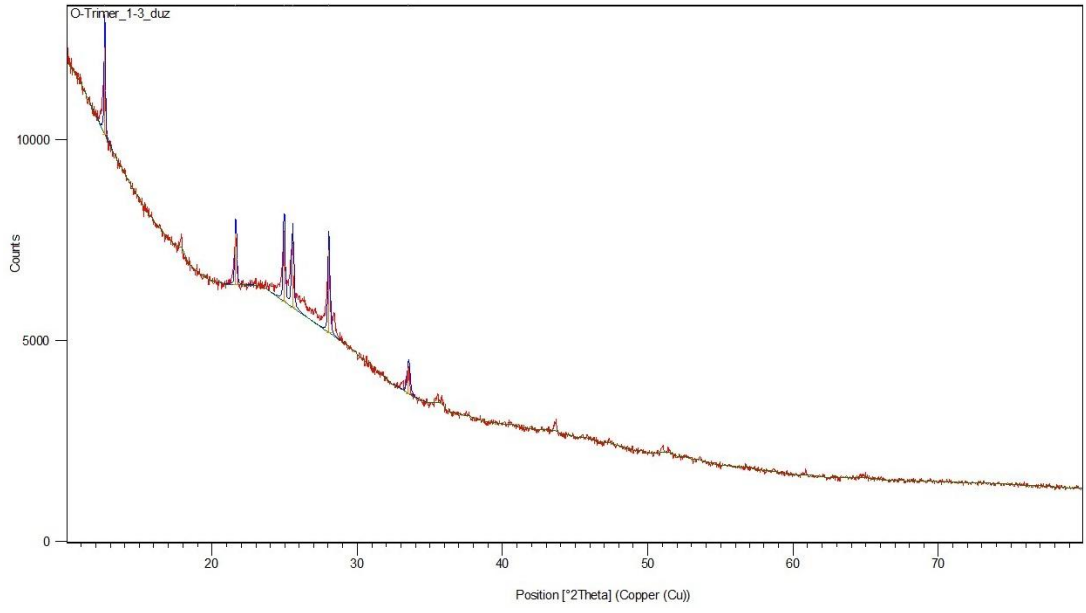
5.1. ODNDS-Trimer Mikrokürelerinin Düz Oran Denemesi Bulguları

ODNSD-trimer düz oran denemesi ile elde edilen mikro-nano kürelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.1.'de verilmiştir.

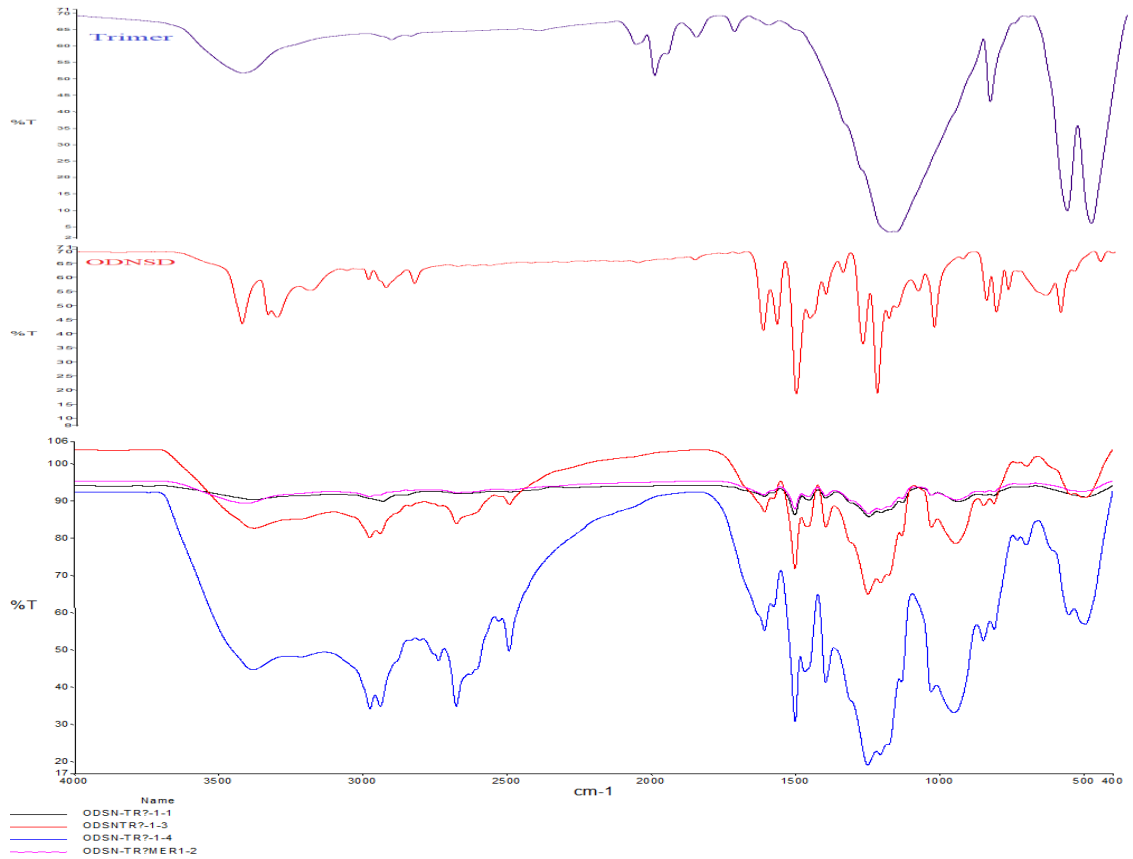


Şekil 5.1. ODNDS-trimer düz oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.

Mikro-nano kürelerinin amorf ya da kristal yapıda olduğunu XRD analizi ile belirlenmektedir. Şekil 5.2'de ODNDS-trimer düz oran XRD Spektrumu verilmiştir. XRD kırınım desenine göre oluşan yayvan pik ürünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



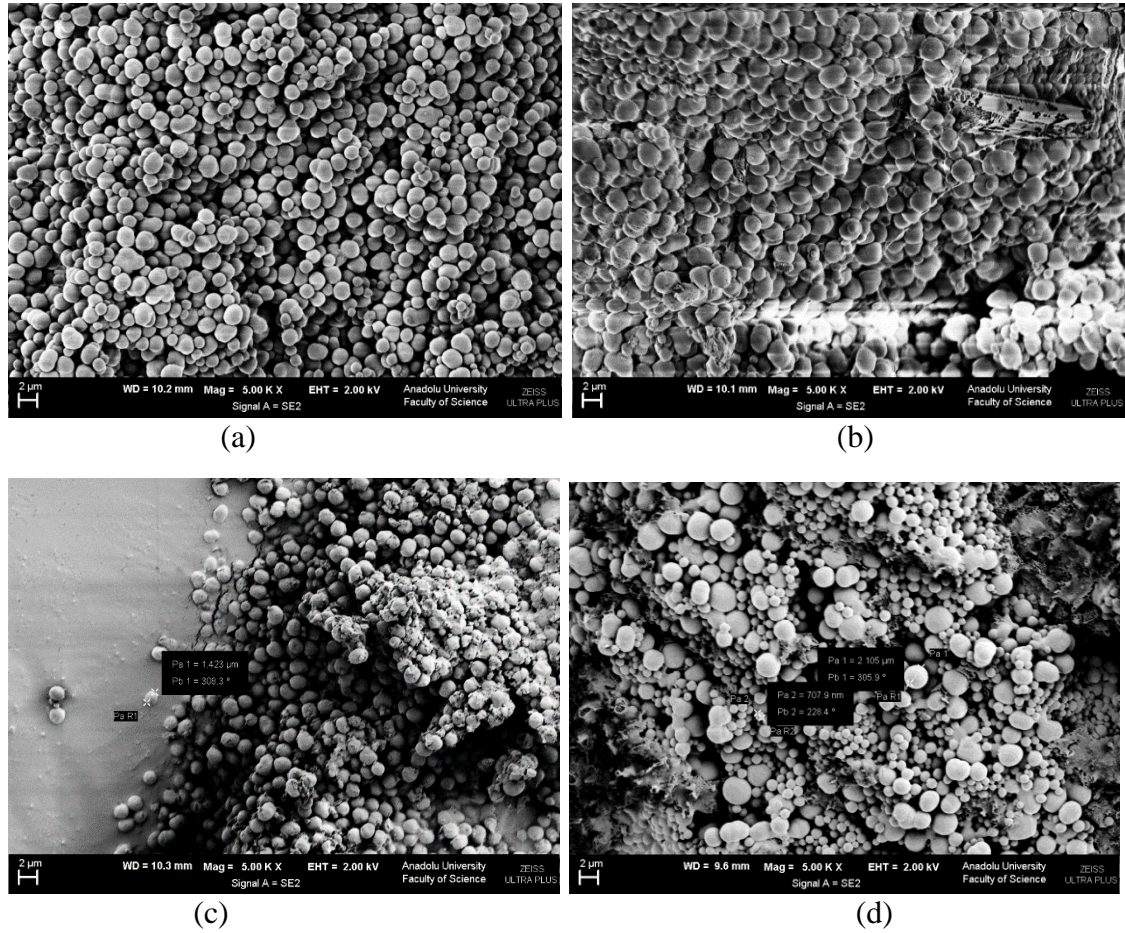
Şekil 5.2. ODNDS-trimer düz oran XRD Spektrumu.



Şekil 5. 3. Trimer, ODNDS, ODNDS-trimer (düz oran) FT-IR spektrumu.

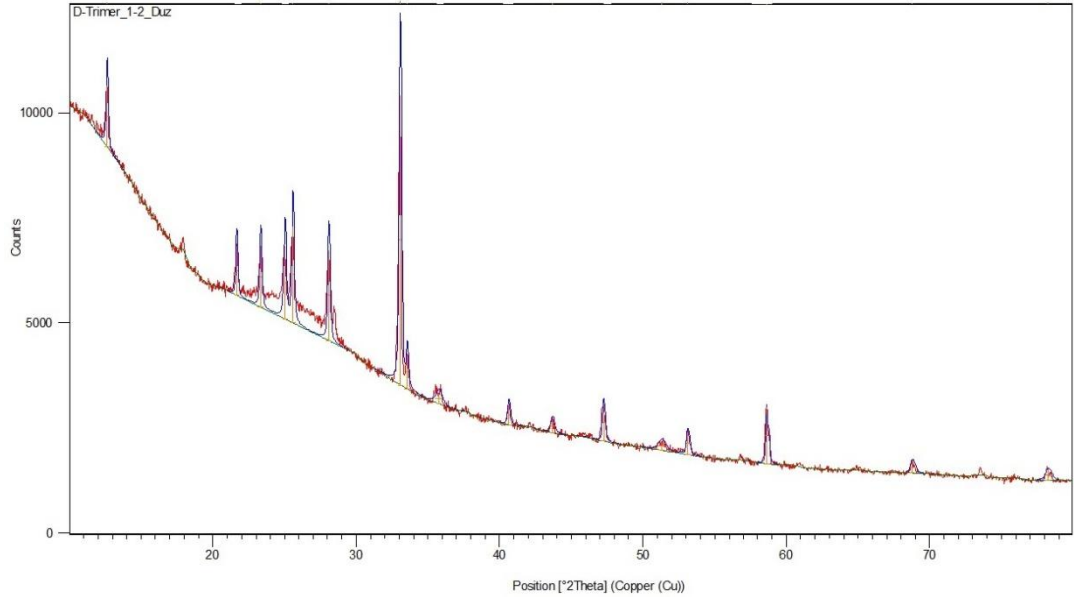
5.2. DAB-Trimer Mikrokürelerinin Düz Oran Denemesi Bulguları

DAB-trimer düz oran denemesi ile elde edilen mikro-nano kürelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.4.'de verilmiştir.

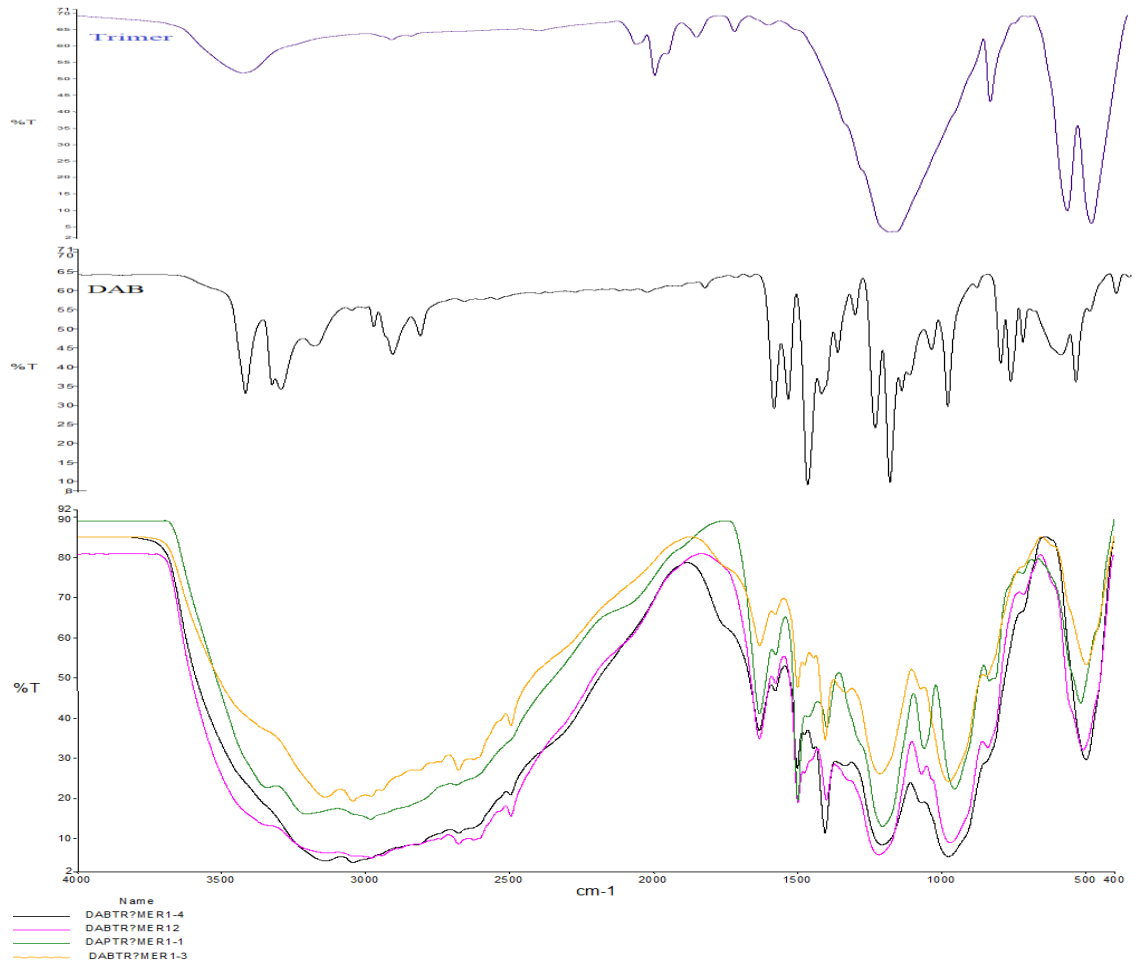


Şekil 5.4. DAB-trimer düz oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.

Mikro-nano kürelerinin amorf ya da kristal yapıda olduğunu XRD analizi ile belirlenmektedir. Şekil 5.5'de DAB-trimer düz oran XRD Spektrumu verilmiştir. XRD kırınım desenine göre oluşan yayvan pik ürünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



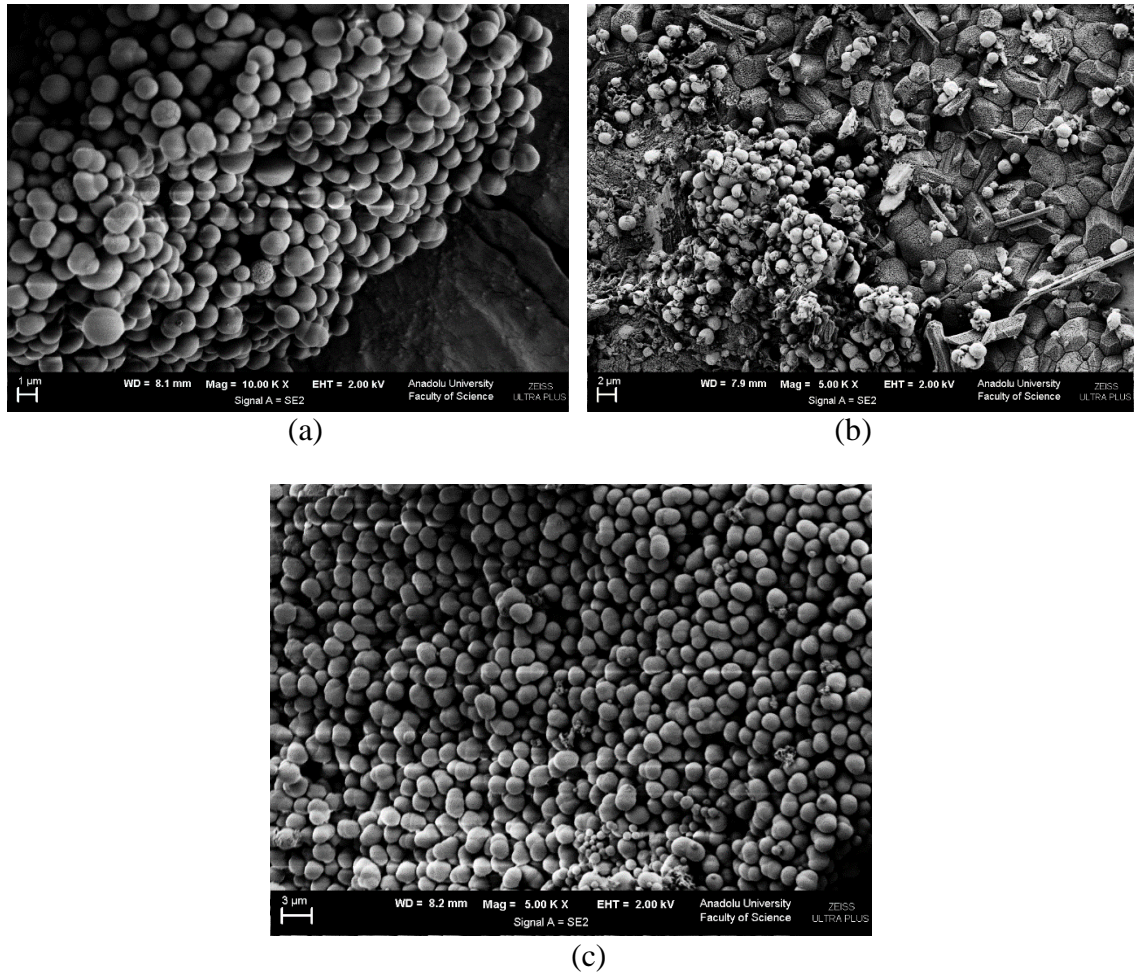
Şekil 5.5. DAB-trimer düz oran XRD Spektrumu.



Şekil 5. 6. Trimer, DAB, DAB-trimer (düz oran) FT-IR spektrumu.

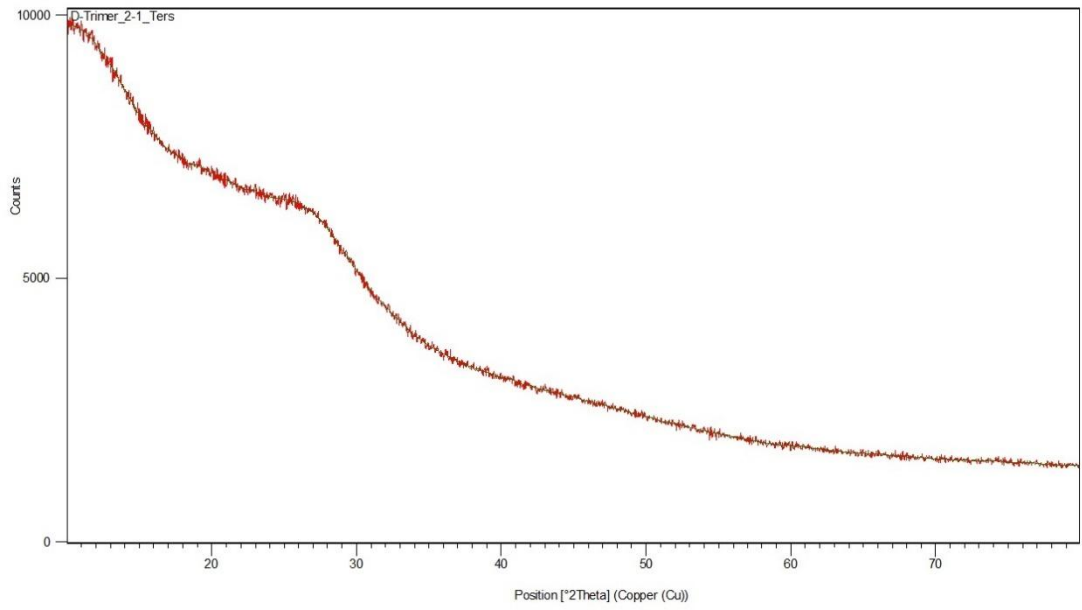
5.3. DAB-Trimer Mikrokürelerinin Ters Oran Denemesi Bulguları

DAB-trimer ters oran denemesi ile elde edilen mikro-nano kürelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.7.'de verilmiştir.

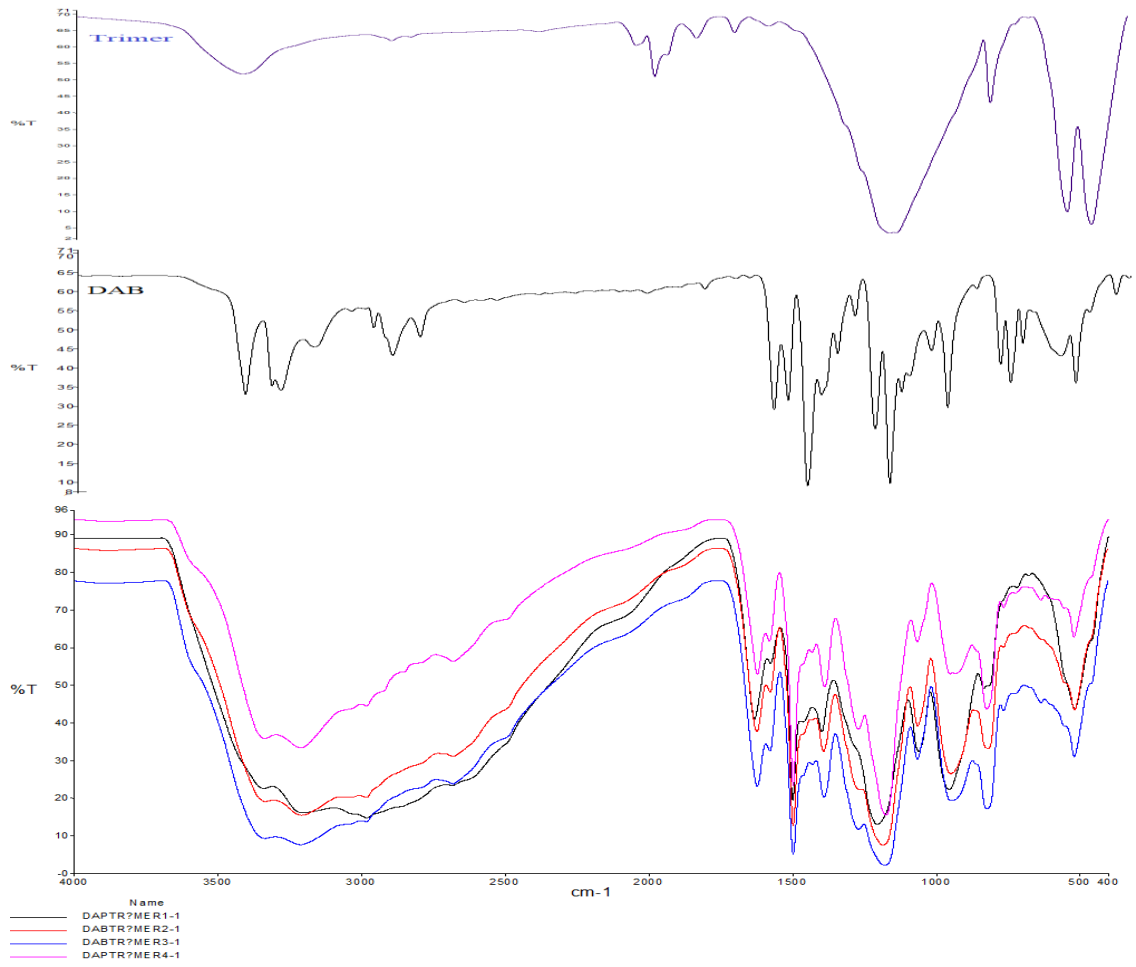


Şekil 5.7. DAB-trimer ters oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 2:1, b) 3:1, c) 4:1.

Mikro-nano kürelerinin amorf ya da kristal yapıda olduğunu XRD analizi ile belirlenmektedir. Şekil 5.8'de DAB-trimer ters oran XRD Spektrumu verilmiştir. XRD kırınım desenine göre oluşan yayvan pik ürünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



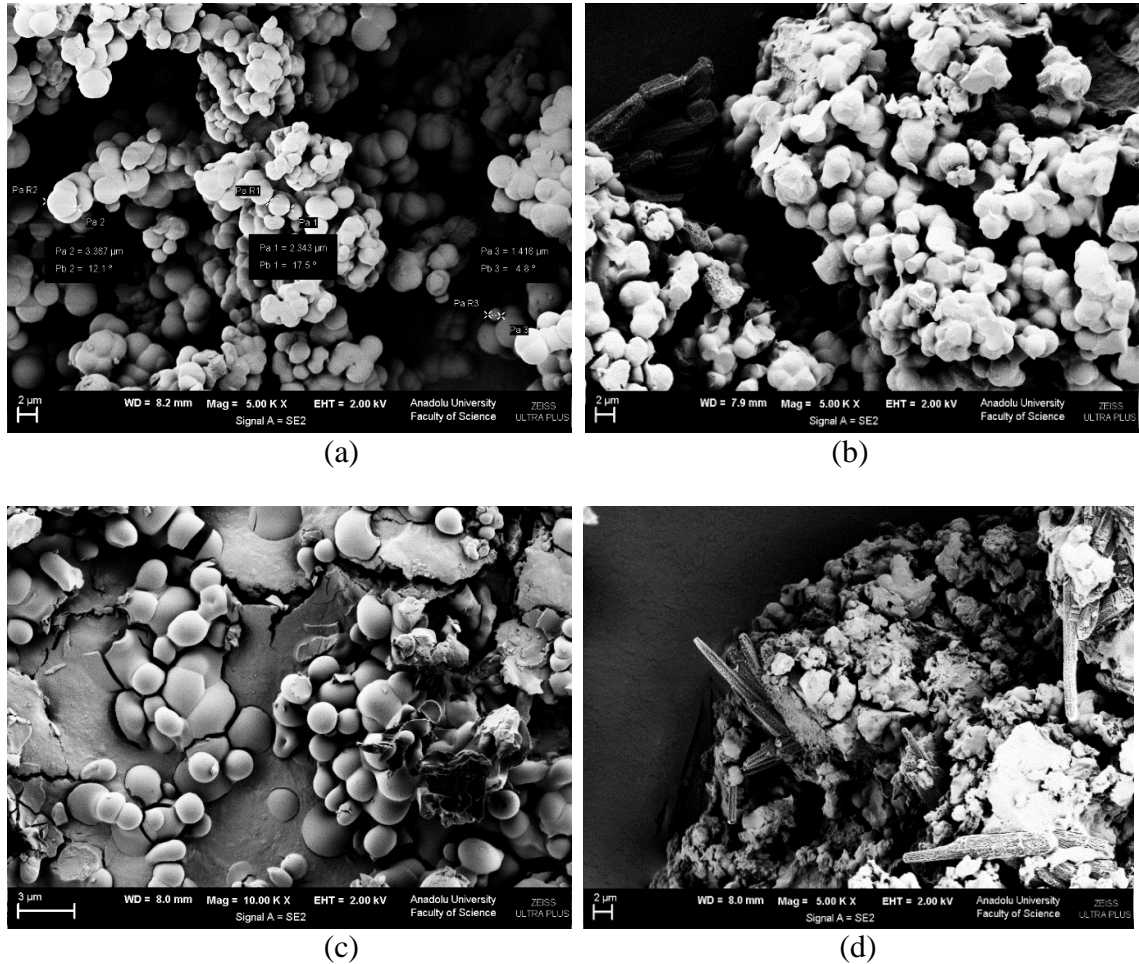
Şekil 5.8. DAB-trimer ters oran XRD Spektrumu.



Şekil 5.9. Trimer, DAB, DAB-trimer (ters oran) FT-IR spektrumu.

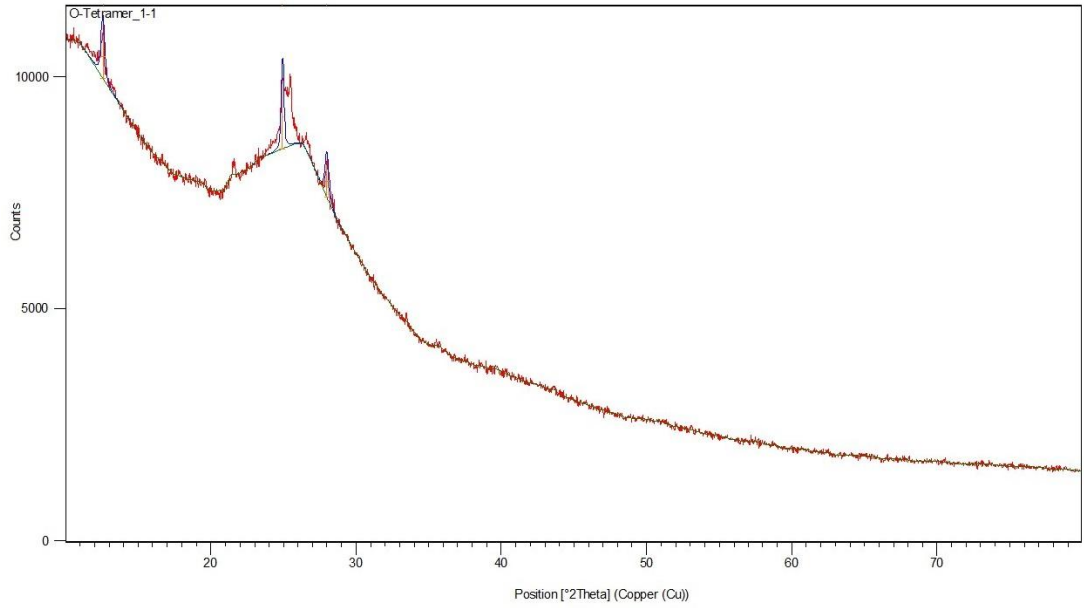
5.4. ODNSD-Tetramer Mikrokürelerinin Düz Oran Denemesi Bulguları

ODNSD-tetramer düz oran denemesi ile elde edilen mikro-nano kürelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.10.'de verilmiştir.

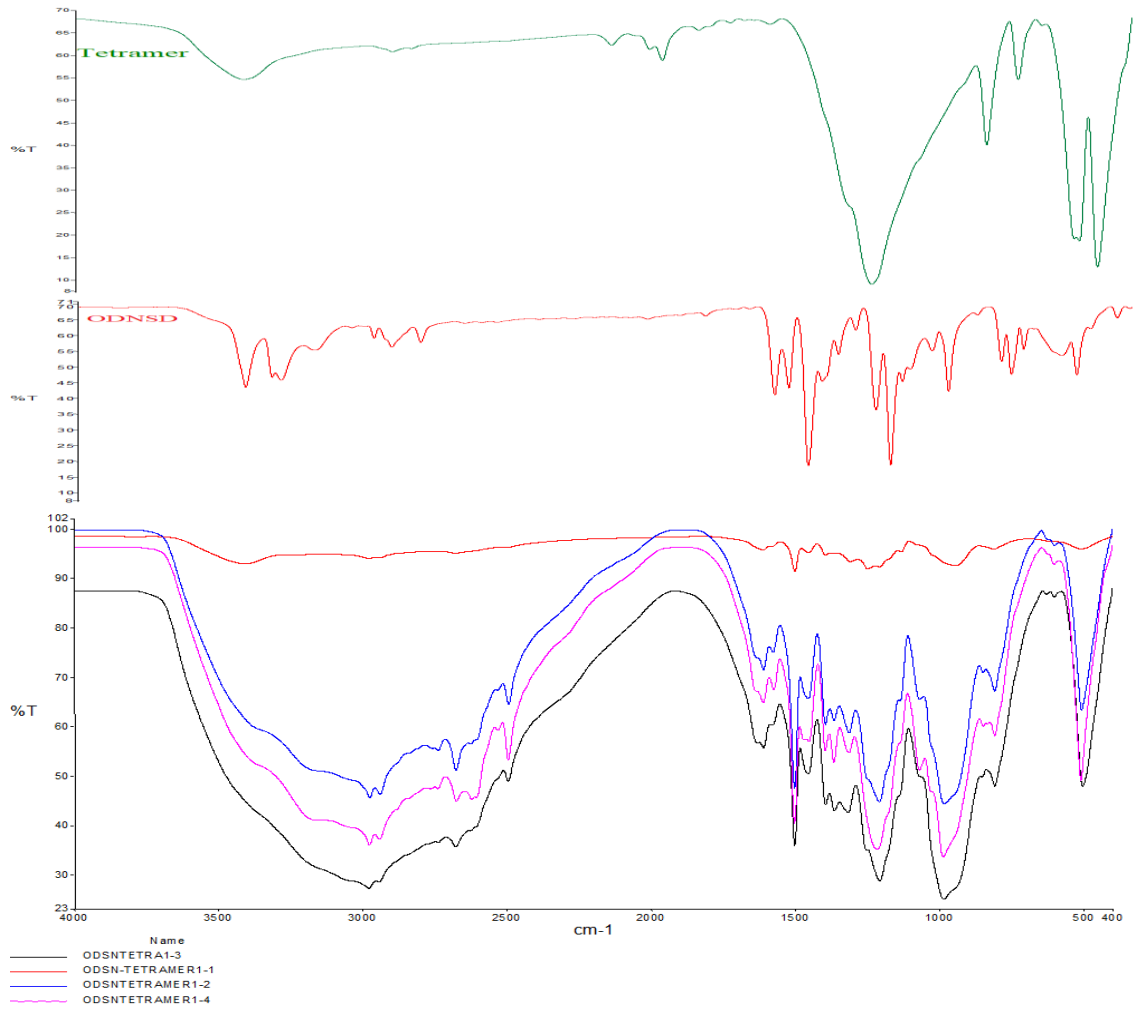


Şekil 5.10. ODNSD-tetramer düz oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4.

Mikro-nano kürelerinin amorf ya da kristal yapıda olduğunu XRD analizi ile belirlenmektedir. Şekil 5.11'de ODNSD-tetramer düz oran XRD Spektrumu verilmiştir. XRD kırınım desenine göre oluşan yayvan pik ürünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



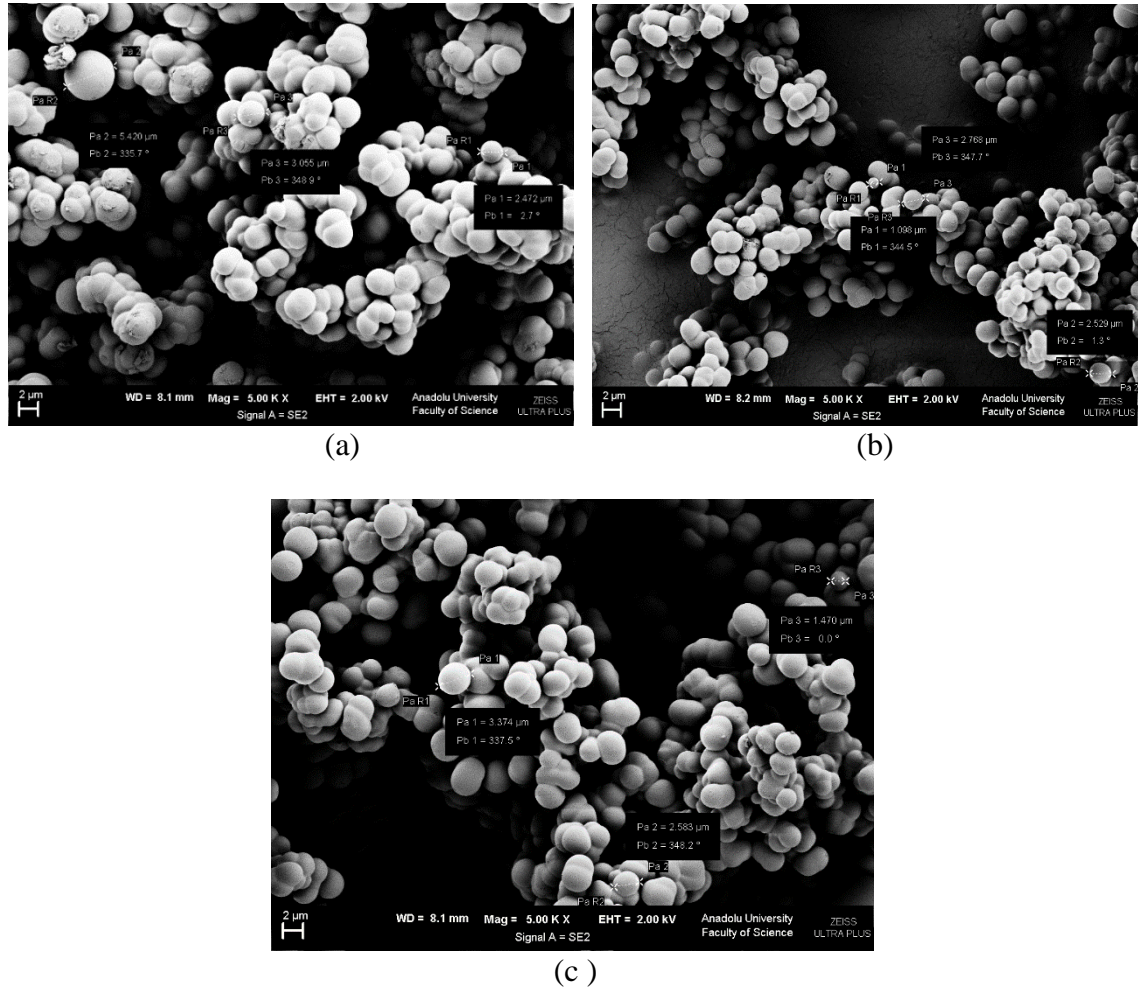
Şekil 5.11. ODNDS-tetramer düz oran XRD Spektrumu.



Şekil 5.12. Tetramer, ODNDS, ODNDS-tetramer (düz oran) FT-IR spektrumu.

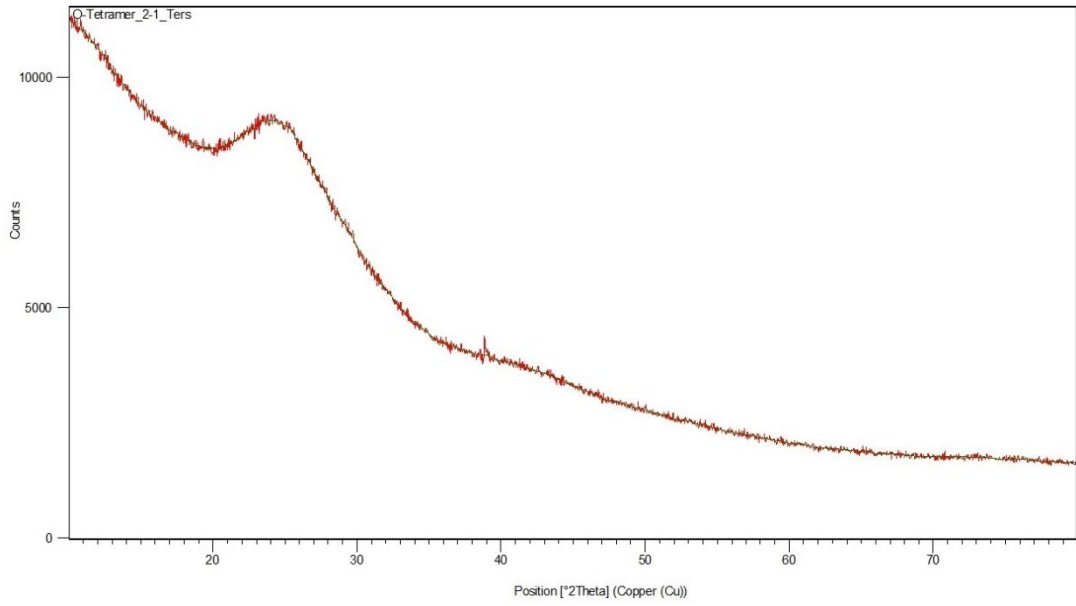
5.5. ODNDS-Tetramer Mikrokürelerinin Ters Oran Denemesi Bulguları

ODNSD-tetramer ters oran denemesi ile elde edilen mikro-nano kürelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.13.'de verilmiştir.

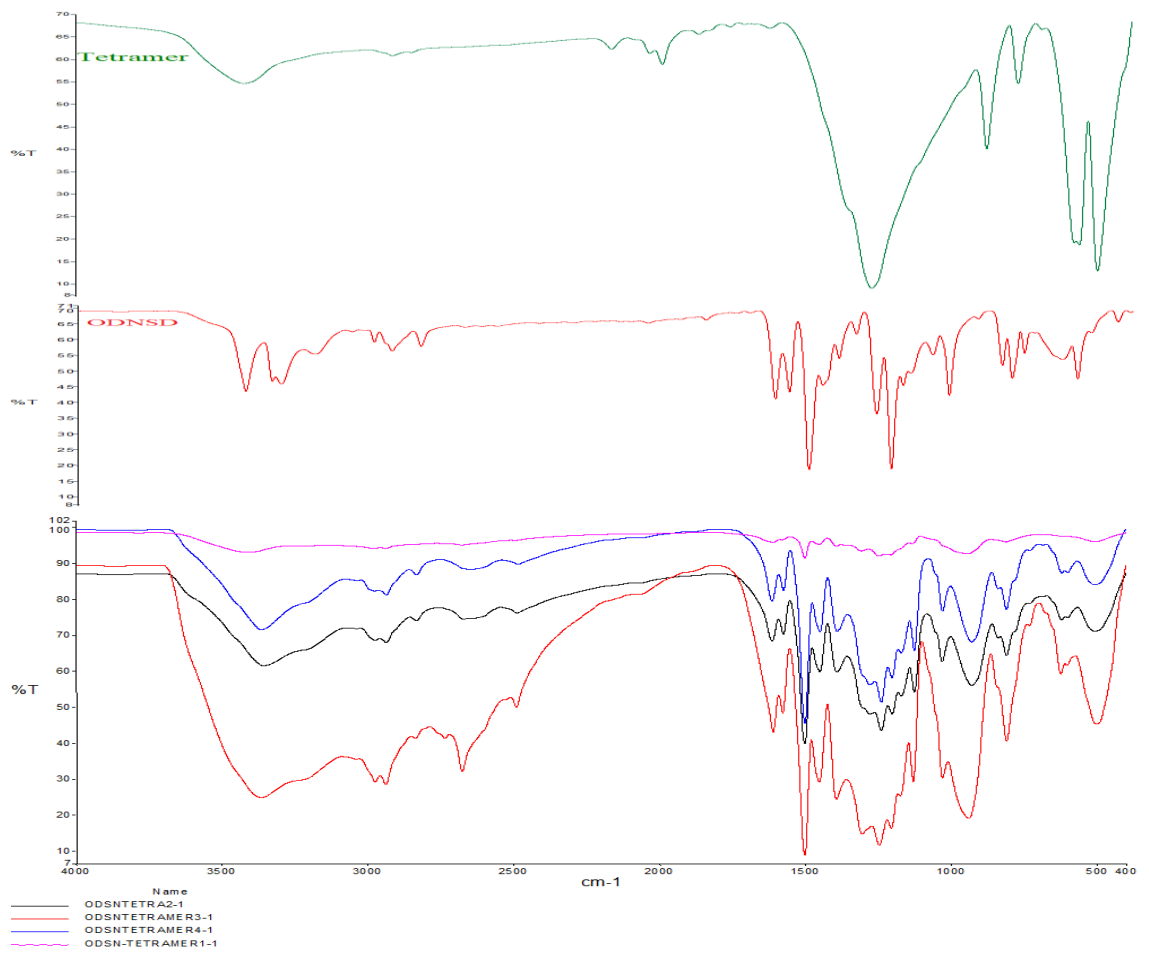


Şekil 5.13. ODNDS-tetramer ters oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 2:1, b) 3:1, c) 4:1.

Mikro-nano kürelerinin amorf ya da kristal yapıda olduğunu XRD analizi ile belirlenmektedir. Şekil 5.14'de ODNDS-tetramer ters oran XRD Spektrumu verilmiştir. XRD kırınım desenine göre oluşan yayvan pik ürünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



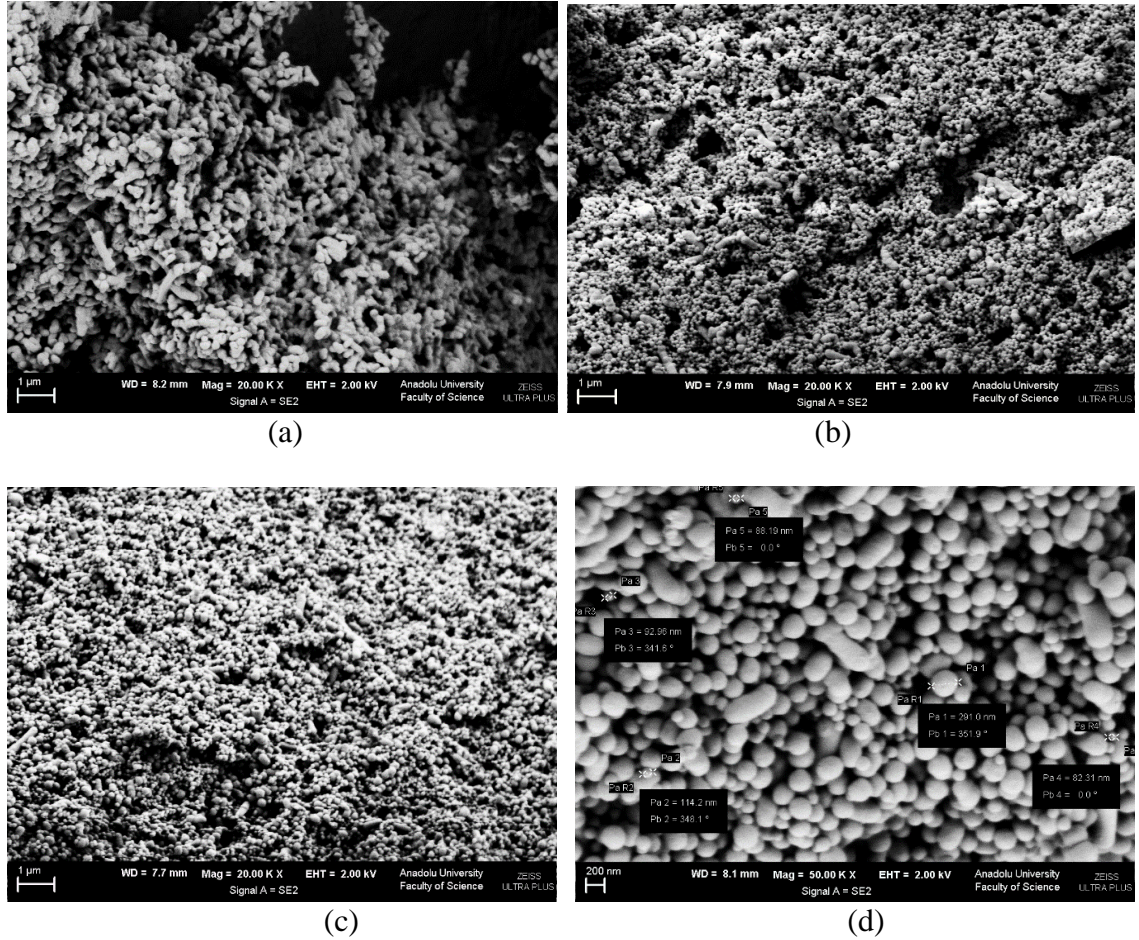
Şekil 5.14. ODNDS-tetramer ters oran XRD Spektrumu.



Şekil 5. 15. Tetramer, ODNDS, ODNDS-tetramer (ters oran) FT-IR spektrumu.

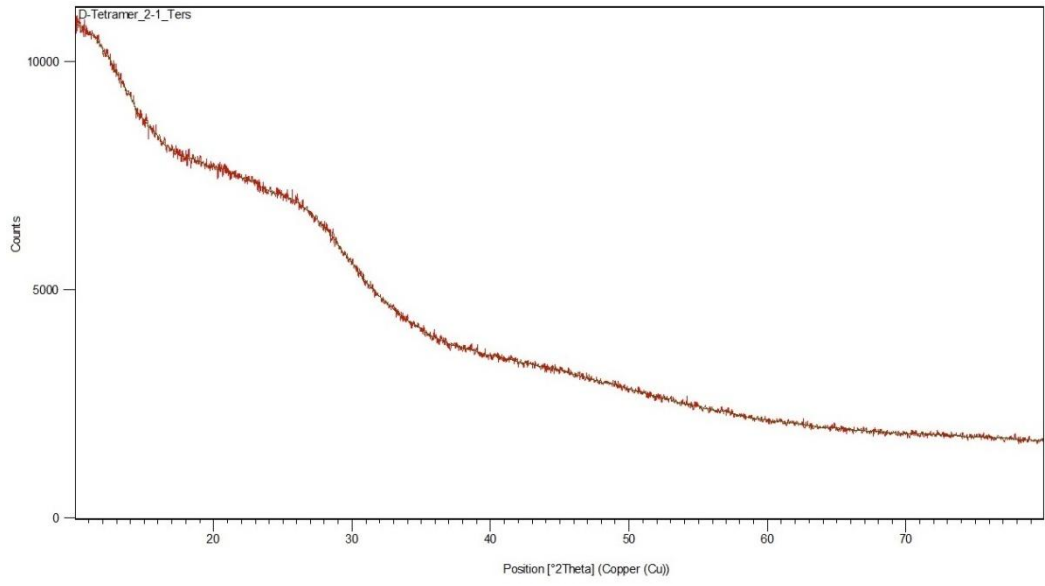
5.6. DAB-Tetramer Mikrokürelerinin Ters Oran Denemesi Bulguları

DAB-tetramer ters oran denemesi ile elde edilen mikro-nano kürelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.16.'da verilmiştir.

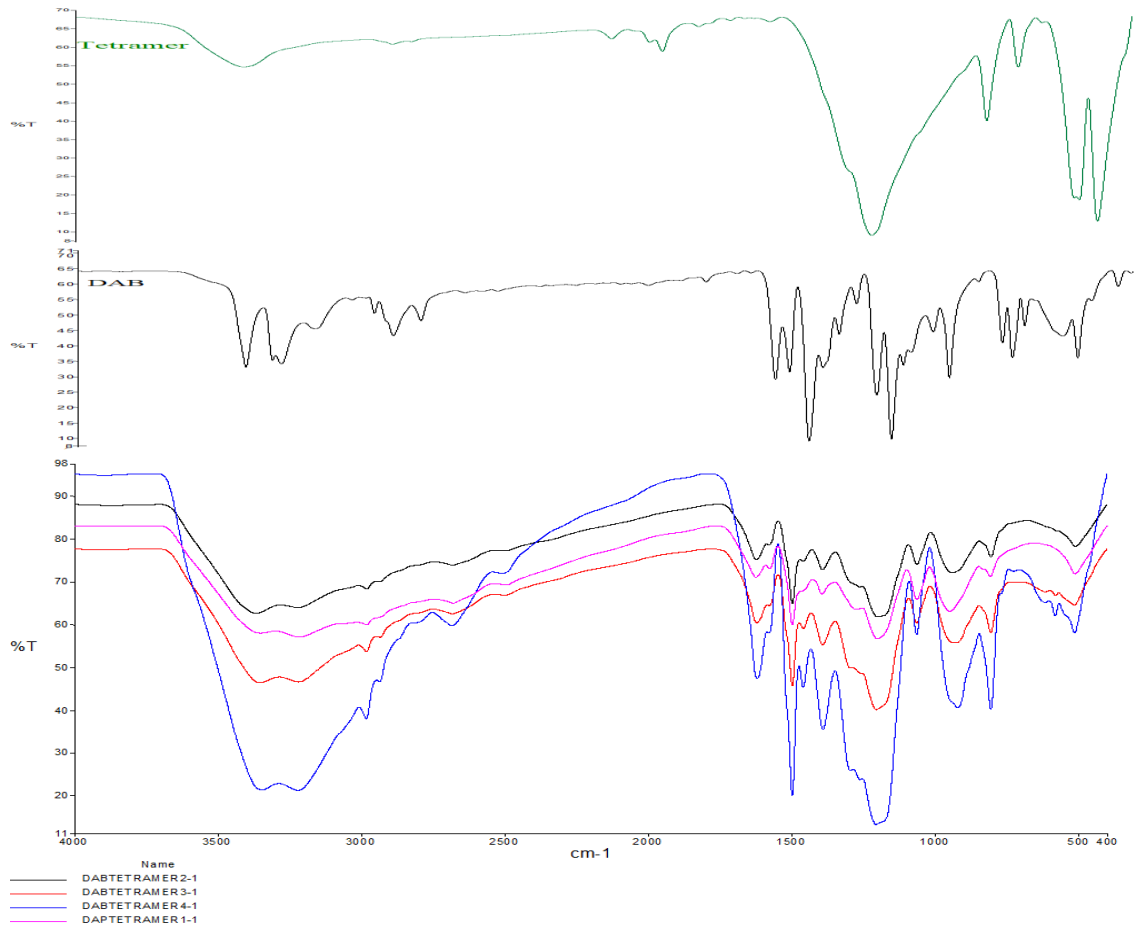


Şekil 5.16. DAB-tetramer ters oran denemesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri: a) 1:1, b) 2:1, c) 3:1, d) 4:1.

Mikro-nano kürelerinin amorf ya da kristal yapıda olduğunu XRD analizi ile belirlenmektedir. Şekil 5.17'de DAB-tetramer ters oran XRD Spektrumu verilmiştir. XRD kırınım desenine göre oluşan yayvan pik ürünün amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.17. DAB-tetramer ters oran XRD Spektrumu.



Şekil 5.18. Tetramer, DAB, DAB-tetramer (ters oran) FT-IR spektrumu.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmalarda sekiz tür farklı çapraz bağlı polifosfazen çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle elde edilmeye çalışılmıştır. Bunlar gerçekleştirilirken çeşitli monomerler (ODNSD ve DAB) ile çapraz bağlayıcılarla (trimer ve tetramer) oran denemeleri yapılmıştır. Bu oran denemeleri yapılırken amaç, düzgün ve homojen küreler elde etmektir. Bazı parametreler özellikle sabit tutulmaya çalışılmıştır. Bunlar çözücü miktarları ve ultrasonik banyonun sıcaklık değerleridir. Ayrıca sürelerde, ODNSD'li karışımın DAB'lı karışıma göre daha çabuk çözünme-çökmeye uğramasının gözlemlenmesiyle reaksiyon süreleri sırasıyla 120 dk. ve 210 dk. olarak belirlenmiştir. Sürelerin belirlenmesinde, ilk yapılan deneyler incelenerek, SEM morfolojileri kullanılmıştır. Her denemede söz konusu parametreler sabit tutulmuştur.

Yapılan farklı oran denemelerinden ODNSD-trimer (ters oran) ve DAB-tetramer (düz oran) denemesinde maddelerin çöktüğü gözlenmesine rağmen çökeltinin zift-kolloidal şeklinde olduğu ve hiçbir analize uygun olmadığı gözlenmiştir. Bu deneyler aynı şartlar ve parametrelerle iki kez denemesine rağmen başarılı sonuç vermemiştir.

SEM görüntülerinden ODNSD-trimer (düz oran) ve ODNSD-tetramer (düz oran) denemeleri için artan çapraz bağlayıcı derişimine göre küre yüzeylerinin bozulduğu gözlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, genel olarak denemelerin nano/mikroküre oluşumu açısından başarılı olduğu ifade edilebilmektedir.

DAB-tetramer (ters oran) denemesinin kürelerinin boyutları nanometre mertebesinde diğer denemelerde ise mikrometre boyutunda olduğu gözlenmiştir. Bu durum DAB-tetramer (ters oran) küreleri hazırlanırken DAB başlangıç miktarının düşük alınmasıyla açıklanabilmektedir.

Çapraz bağlı polifosfazen nano/mikrokürelerinin XRD analizleri yapılmıştır. Bu analizler ürünlerin amorf ya da kristal yapıda olup olmadığını göstermektedir. Buna göre denemelerimizde polimerleşmenin gerçekleştiğini grafiğin 20-30 $2\theta(^{\circ})$ değeri aralığından ve yayvan bir pik olmasından amorf yapıya ulaştığı gözlemlenmiştir. Bazı ürün türleri için gözlenen pikler, reaksiyon sonucu oluşan farklı polimerik olmayan ürünlerin de az miktarda oluştuğu ve/veya ürünlerin saflaştırılması sırasında etkin yıkama yapılmadığının göstergesidir.

FT-IR spektrumları monomer ile çapraz bağlayıcının bağlanma durumlarını göstermektedir. Spektrumlarda, polifosfazen bileşiklerindeki karakteristik (P=N, N-H) pikler gözlenmiştir. Ayrıca trimer ve tetramerdeki P-Cl bağlarının pik değerlerinin şiddeti azalmış veya kaybolmuştur. Kürelerin spektrumlarında monomerlere ilişkin spesifik bantların gözlenmesi bağlanmanın gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

Buna göre, FT-IR spektrumlarında, ODNDS' li nano/mikrokürelerde 3350-3410 cm^{-1} deki bandın N-H gerilmesi, 2932-2987 cm^{-1} bandın C-H alifatik gerilmesi, 1610-1616 cm^{-1} bandın C=N gerilmesi, 1503 cm^{-1} bandının C-O gerilmesi, 1450-1460 cm^{-1} bandın C-C aromatik gerilmesine, 1390 cm^{-1} bandının C=C aromatik gerilmesine, 1240-1245 cm^{-1} bandının P=N gerilmesine, 810-930 cm^{-1} bandının C-H aromatik gerilmesine ve 490-508 cm^{-1} bandının P-Cl gerilmesine ait oldukları düşünülmektedir.

DAB' lı nano/mikrokürelerde 3200-3220 cm^{-1} deki bandın N-H gerilmesi, 2980-2987 cm^{-1} bandının C-H alifatik gerilmesi, 1620-1630 cm^{-1} bandının C=N gerilmesi, 1490-1495 cm^{-1} bandının C-C aromatik gerilmesine, 1460 cm^{-1} bandının C=C aromatik gerilmesine, 1175-1205 cm^{-1} bandının P=N gerilmesine, 940-950 cm^{-1} bandının C-H aromatik gerilmesine ve 510-520 cm^{-1} bandının P-Cl gerilmesine ait oldukları düşünülmektedir.

Sonuç olarak istenilen polifosfazen mikro/nano kürelerin sentezi gerçekleştirilmiş ve bunlar spektral olarak karakterize edilmişlerdir.

KAYNAKLAR

- Acosta, J. L. & Morales, E. (1996). Ionic conductive polymer system based on polyether and polyphosphazene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 1185-1191.
- Allcock, H. R. & Siegel, L. A. (1964). Phosphonitrilic compounds. III. Molecular inclusion compounds of tris (o-phenylenedioxy)phosphonitrile trimer. *Journal of the American Chemical Society*, 86, 5140-5144 .
- Allcock, H. R. & Kugel, R. L. (1965). Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. *Journal of the American Chemical Society*, 87, 4216-4217.
- Allcock, H. R. (1972). Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry, *Chemical Reviews*, 72(4), 315-356.
- Allcock, H. R., Cook, W. J. & Mack, D. P. (1972). Phosphonitrilic compounds, XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes) , *Inorganic Chemistry*, 11, 2584-2590 .
- Allcock, H. R., Fuller, T. J. & Matsumura, K. (1982). Hydrolysis pathways for amino phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 21, 515-521.
- Allcock, H. R., Coleman, M. M., Reed, C. S. & Guigley, K. S. (1999). U.S. Blends of polyurethane and polyphosphazene and their use as flame-retardant foamed compositions. *Patent 5; 965, 627*.
- 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
- Allcock, H. R., Conner, D. A., Welna, D. T. & Chang, Y. (2006). Ionic conductivity of covalently interconnected polyphosphazene-silicate hybrid Networks. *Macromolecules in press*, 177, 569-572
- Allcock, H. R. (2006). Recent developments in polyphosphazene materials science. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 10, 231-240.
- Allcock, H. R., Cho, S. Y., Steely, L. B. (2006a). New amphiphilic Poly [bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene]/poly(propylene-glycol)triblock copolymers: synthesis and micellar characteristics. *Macromolecules*, 39, 8334-8338
- Allcock, H. R. (2009). *Expanding options in polyphosphazene biomedical research. Polyphosphazenes for Biomedical Applications*, (Ed: Alexander K. Andrianov), John Wiley&Sons,Inc, 2, 26-27.
- Allen, C.W. (1991). Regio and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes *Chem.Rev.*, 91(2), 119-135
- Allen, C.W. (1994). Linear Cyclic and Polymeric Phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.* 130, 137-173.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Breza, M. (2000). The electronic Structure of planar phosphazene rings. *Polyhedron*, 19, 389-397.
- Bode, H. & Bach, H. (1942). Über phosphornitril-verbindungen, I. Mitteil. phenylderivate des triphosphornitrilchlorides. *Chem. Ber.*, 75, 215-226.
- Brockway, L. O. & Bright W. M. (1943). The structure of the trimer of phosphonitrile Chloride. $P_3N_3Cl_6$. *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 1551-1554.
- Chandrasekhar V. & Thomas K.R. (1993). Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes. *J. Appl. Organomet.Chem.*, 7, 1-31.
- Chandrasekhar, V. & Krishnan, V. (2002). Advances in the chemistry of cyclophosphazenes. *Adv. Inorg. Chem.*, 53, 159 - 211.
- Chandrasekhar, V. (2005). *Inorganic and Organometallic Polymers*. Springer, Berlin., 207-352.
- Chang, F., Huang, X., Wei, H., Chen, K., Shan, C. & Tang, X. (2014). Intrinsically fluorescent hollow spheres based on organic-inorganic hybrid polyphosphazene material: synthesis and application in drug release. *Materials Letters*, 125, 128-131.
- Chaplin, A. B., Harrison, J. A. & Dyson, P. J. (2005). Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 44, 8407-8417.
- Coşkun, S. (2011). *N/O donörlü sipiro halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi, sterojenik, spektroskopik ve kristalografik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Çetin, A. (2012). *N-sübtitüe-piridilamin bileşiklerinin benzotriazol ile reaksiyonları ve oluşan ürünlerin yapılarının aydınlatılması*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Davies, D. B., Clayton T. A., Eaton E. A. & Shaw R. A. (2000). Chiral Configurations of Cyclophosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(50), 12447-12457.
- Dewar, M. J. S., Lucken, E. A. C. & Whitehead, M. A. (1960). The structure of phosphonitrilic halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 2423-2429.
- Emeleus, H. J. & Sharpe, A. G. (1978). *Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Volume 21*. Academic Press Inc.
- Emsley, J. & Udy. P. B. (1971). Factors Influencing the Preparation of the Cyclic Phosphonitrilic chlorides. *J. Chem. Soc. A*, 768-772.
- Erdener, D. (2011). *Anilino ve fenoksi fosfazen türevlerinin sentezi, yapılarının spektroskopik yöntemlerle incelenmesi*. Doktora Tezi, Çanakkale Onsekizmart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Fitzsimmons, B. W., Hewlet, C., Hills, K. & Shaw, R. A. (1967). Phosphorusnitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some cyclotriphosphazadienes and a cyclotriphosphazene. *J Chem. Soc., A*, 679.
- Gladstone, J. H. & Holmes, J. D. (1864). XXVII.-On chlorophosphuret of nitrogen and its products of decomposition. *Journal of the American Chemical Society*, London 17: 225-237.
- Gleria, M. & Jaeger, R. (2004). *Phosphazenes*. A Worldwide Insight, Nova Science Publishers, New York.
- Grampel, de J.C. (1992). "Selectedchemistry of cyclophosphazenes and cyclothiophosphazenes. *Coordination Chem. Rev.*,112, 247.
- Karataş, Y., Burjanadze, M. & Wiemhöfer, H. D. (2010). Siklik ve polifosfazener:sentez ve potansiyel pil uygulamaları. 24.Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak.
- Kitayama, M. & Mori, S.(1989). The characteristics of cyclic phosphazene and its applications for hard coatings. *Elsevier*, 216, 123-125.
- 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.
- Krishnamurthy, S.S., Sau, A.C. & Woods, M. (1978). Cyclophosphazenes. *Advances in Inorg. Chem. And Radiochem.*, 21, 41-113.
- Krishnamurthy, S. S. & Woods, M. (1987). *Nuclearmagneticresonance of cyclophosphazenes*. AcademicPressInc., London.
- Kumar, D., Fohlen, G.M. & Parker, J.H. (1983). Bis-maleimidophenoxy, tris-maleimidophenoxy and tetrakis-maleimidophenoxy-triphenoxycyclotriphosphazene resins for fire resistand heat-resistant applications. *J. Polym. Sci., Polm.Chem.Ed.*, 21,3155-3167.
- Kusuda, T., Hakozi, S. & Kajiwara, N. (1992). Development of a monoclonal antibody to sphingomyelinase. *Japanese Kokai Tokyo Koho*, 121, 123-125.
- Labarre, J. F., Francois, S., Butour, J. L., Alix, J. P. & Manfait, M. (1981). New designs in inorganic ring systems as anticancer drugs. Antitumor activity of the aziridino (ethyleneimino) derivatives (NPAz2)2NSOX with X = F, Az, Ph, *Elsevier*, 12, 245-250.
- Lahana, R., Labarre, J. F., Sournies, F., Cros. S. & Francois, G. (1980). A theoretical conformational analysis of spiro loops in spirocyclotriphosphazenes. *Journal de Chimie physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1, 77-85.
- Liebig, J. V. (1834). Phosphazene. *Innorganic Chemical II*, 139.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Lensink, C., Bartel, De R. & Grampel, De J. C. (1984). Geminalbis[(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclophosphazenes synthesis: substitution reactions, and nuclear magnetic resonance spectra, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 8, 1521–1526.
- Lucken, E. A. C. (1969). *In Structure and Bonding* (p. Helmmerick et al., eds.), Springer Verlag, Berlin and New York.
- Mark, J. E., Allcock, H. R. & West, R. (2005). *Inorganic Polymers. Second Edition*, Oxford University Press, 125-126.
- Metinoğlu, S. (2013). *Bazı OO ve NO süstitüe spiro,ansa ve bino fosfazen türevlerinin sentezi ve yapılarının karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Metinoğlu Örum, 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.
- Meyer, K.H., Lotmar, W. & Pankow, G. W. (1936). Sur le chlorure de polyphosphonitrile, caoutchouc inorganique. *Helv. Chim. Acta*, 19, 930.
- Mizusaki, H., Moriyama, K., Kato M., Yano S. & Kajiwara M. (1995). Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy)cyclophosphazene. *Liquid Crystals*, 18(5), 795.
- Ozay, H., & Ozay, O. (2014). Synthesis and characterization of drug microspheres containing phosphazene for biomedical applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 450, 99–105.
- Özay, H. (2010). *Halkalı fosfazenlerin aminoliz ve alkoliz reaksiyonlarının incelenmesi*. Doktora Tezi, Çanakkale Onsekizmart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Öztürk, E. (2016). *Trimerik fosfazenin çeşitli mono ve diaminler ile olan reaksiyonlarının incelenmesi*. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 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.
- 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.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Rose, H. (1834). Über eine Verbindung des Phosphos mit dem Stickstoff. *Annalen*, 11, 129-139.
- Schenk, R., & Römer, G. (1924). Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen, (I.). *Chemical*, Berlin, 1343-1355.
- Shaw R. A., Fitzsimmons B. W. & Smith B. C. (1962). The Phosphazenes Phosponitrilic Compounds. *Chem. Rev.*, 62, 242-281.
- Staudinger, H. & Meyer, J. (1919). Über neue organische posphorverbindungen III.phosphinmethylenderivate und phosphinimine. *Helv. Chim. Acta*, 2, 635-646.
- Steiner, T. (2002). The whole palette of hydrogen bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48-76.
- Stokes H. N. (1895) On the Chloronitrides of Phosphorus. *Journal of the american chemical society*, 17, 275-290.
- Tao, K., Li, J., Xu L., Zhao, X., Xue, L., Fan, X. & Yan, Q. (2011). A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: Design, synthesis and application in flame retardant polylactide. *Polymer Degradation and Stability* , 96, 1248-1254.
- Temel, M. (2015). *Bazı daimin ve dihidroksi türevli, ağ yapılı polifosfazen mikrokürelerin sentezi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Wagner, A.J. & 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.
- Wan, C. & Huang, X. (2017). Cyclomatrix polyphosphazenes frameworks (Cyclo-POPs) and the related nanomaterials: synthesis, assembly and functionalisation. *Mater. Today. Commun.*, 11, 38-61.
- Wang, Y., Mu, J., Li, L., Shi, L., Zhang, W. & Jiang, Z. (2012). Preparation and properties of novel fluorinated cross-linked polyphosphazene micro-nano spheres. *High Performance Polymers*, 24(3), 229–236 .
- Wei, W., Huang, X., Chen,K., Tao, Y. & Tang, X. (2012). Fluorescent organic–inorganic hybrid polyphosphazene microspheres for the trace detection of nitroaromatic explosives. *RSC Advances*, 2, 3765–3771.
- Zerbi, G., Sbervegliere, G., Gallazi, M.C., Faglai, G. & Anchisini, R. (1996). Polyphosphazene membrane as a very sensitive resistive and capacitive humidity sensor. *Int. Meeting on Chem. Sensors*, 8th.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Zhang, T., Cai, Q., Wu, D.Z. & Jin, R.G. (2005). Phosphazene cyclomatrix network polymers: Some aspects of the synthesis, characterization, and flame-retardant mechanisms of polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 880.
- Zhang, P., Huang, X., Fu, J., Huang, Y., Zhu, Y. & Tang, X. (2009). A one-pot approach to novel cross-linked polyphosphazene microspheres with active amino groups. *Macromol. Chem. Phys.*, 210, 792-798.
- 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.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Zafer KARAÇIRAY
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir-01.09.1980



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya bölümü
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : Özel 21.yüzyıl koleji(İnegöl-BURSA)
Projeler :
Çalıştığı Kurumlar : MEB Özel dershaneleri(İnegöl-BURSA)
Sançim Bilecik Çimento Fabrikası(BİLECİK)
Ekobord Yeni Nesil Levha(BİLECİK)

İletişim

Adres :Ertuğrulgazi mah. Kaynak cad. Elit sitesi No:15/A Daire:3 Merkez/BİLECİK
E-Posta Adresi :zaferxf@gmail.com

Akademik Çalışmaları

- 1) VII. INORGANIC CHEMISTRY CONGRESS Hitit Üniversitesi-ÇORUM
(Poster sunumu-34)-2019

Tarih:27/08/2019