

**ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

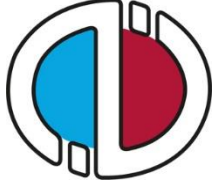
**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**BAZI DİAMİN VE DİHİDROKSİ TÜREVLİ, AĞ YAPILI  
POLİFOSFAZEN MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE  
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Merve TEMEL  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Hakan DAL**

**BİLECİK, 2015  
Ref. No: 10082984**



**ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**BAZI DİAMİN VE DİHİDROKSİ TÜREVLİ, AĞ YAPILI  
POLİFOSFAZEN MİKROKÜRELERİN SENTEZİ VE  
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Merve TEMEL  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Hakan DAL**

**BİLECİK, 2015**



**ANADOLU UNIVERSITY**



**BILECIK SEYH EDEBALI  
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences  
Department of Chemistry**

**INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND STRUCTURAL  
PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYPHOSPHAZENE  
MICROSPHERES DERIVED FROM SOME  
DIHYDROXY AND DIAMINE**

**Merve TEMEL  
Master's Thesis**

**Thesis Advisor  
Prof. Dr. Hakan DAL**

**BILECIK, 2015**



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS  
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .....tarih ve ..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10.07.2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Merve Temel'in "Bazı Diamin ve Dihidroksi Türevli, Ağ Yapılı Polifosfazen Mikrokürelerin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması Anorganik Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hakan DAL

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Yasemin SÜZEN

ÜYE : Doç. Dr. Erdal EREN

KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANI:

Doç. Dr. Erdal EREN

ONAY

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

İMZA/ MÜHÜR

## TEŞEKKÜR

Bilimsel çalışmalara başlangıç adımım olan bu tez çalışmamın planlanması, uygulanması ve kontrol aşamalarını titizlikle yürüten danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hakan DAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımını esirgemeyen sevgili hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Yasemin SÜZEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve önerilerinden sıkça faydalandığım, laboratuvarında ve laboratuvar dışında her zaman yakın ilgisini gördüğüm, tüm çalışmam boyunca yanımda olan sevgili Arş. Gör. Simge METİNOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca kimyasal madde ve cihaz olanaklarından yararlanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı ve Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Her an yanımda desteğini hissettiğim yüksek lisans öğrencisi sevgili arkadaşım Aslı PANDURU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen ve bana olan güvenleriyle hep yanımda olan babam Hüseyin TEMEL'e annem Fatma TEMEL'e abim Faruk TEMEL'e ve Merve MERT'e teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Bu çalışmada, çöktürme polimerizasyonu yöntemi ile üç farklı siklomatriks yapıda polifosfazen mikroküre elde edilmiştir. Trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ), sırasıyla 3-bromo-2,5-diaminopiridin, 2,6-diaminopiridin ve 2,2'-dihidroksibifenil ile uygun deney koşullarında reaksiyona sokularak poli(siklotrifosfazen-ko-3-Bromo-2,5-diaminopiridin) (M1), poli(siklotrifosfazen-ko-2,6-diaminopiridin) (M2) ve poli(siklotrifosfazen-ko-2,2'-dihidroksibifenil) (M3) mikroküreleri sentezlenmiştir. Elde edilen polifosfazen mikrokürelerin analizleri SEM-EDX, FT-IR, Floresans, UV-Vis, XRD, ZETA parçacık boyutu ölçümü ve TGA yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler** : Trimer; polifosfazen mikroküre; siklomatriks

## ABSTRACT

In this study, three different cyclomatrix polyphosphazene microspheres were obtained by using precipitation polymerization. method trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ) was reacted with 3-brom-2,5-diaminopyridine 2,6-diaminopyridine and 2,2-dihydroxybiphenyl at the appropriate experimental conditions and those poly(cyclotriphosphazene-co-3-Bromo-2,5-diaminopyridine) (M1), poly(cyclotriphosphazene -co-2,6-diaminopyridine) (M2) and poly(cyclotriphosphazene-co-2,2'-dihydroxybiphenyl) (M3) molecules were synthesized. The analyzes of the microspheres were made by means of SEM-EDX, FT-IR, fluorescence, UV-Vis., XRD, zeta particle size measurement and TGA techniques.

**Key Words:** Trimer; Polyphosphazene microspheres; cyclomatrix

## İÇİNDEKİLER

<b>TEŞEKKÜR</b>	
<b>JÜRİ ONAY SAYFASI</b>	
<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>	<b>ix</b>
<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>3</b>
2.1.Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi.....	3
2.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması .....	4
2.3 Fosfazenlerin Adlandırılması .....	5
2.4. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı.....	7
2.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)’ in yapısı ve fiziksel özellikleri .....	9
2.4.2.Tetramerin yapısı ve fiziksel özellikleri.....	10
2.5 Fosfazenlerin Sentezi .....	11
2.5.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.....	11
2.5.2 Halkalı fosfazenlerin sentezi .....	14
2.5.3. Polifosfazenlerin Sentezi.....	15
2.6. Fosfazenlerin Reaksiyonları .....	18
2.6.1. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları.....	18
2.6.2. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları .....	19
2.6.3. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile eeaksiyonları .....	20
2. 6. 4. Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları.....	21

2.7. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi .....	22
2.7.1. Kırmızı ötesi spektroskopisi.....	22
2.7.2. <sup>31</sup> P-NMR spektroskopisi.....	23
2.7.3. <sup>1</sup> H-NMR spektroskopisi.....	24
2.7.4. X-ışınları kristallografisi .....	25
2.8.Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları.....	26
2.8.1.Sıvı kristal .....	26
2.8.2.Gaz geçirgenliği .....	26
2.8.3.Gaz sensör .....	26
2.8.4. İyon transfer membran .....	27
2.8.5.Katalizör destek.....	28
2.8.6.Tıbbi uygulama alanları .....	29
2.8.7. Fosfazenlerin alev geciktirici ve termal duyarlılık uygulamaları .....	30
2.9.Mikroküreler .....	31
2.9.1. Mikrokürelerin tanımı ve özellikleri .....	31
2.9.2. Mikroküre hazırlanmasında kullanılan polimerler.....	32
2.9.3. Mikroküre hazırlama yöntemleri.....	35
2.9.4. Mikrokürelerden etkin maddenin salımı .....	36
2.9.5. Çöktürme polimerizasyonu .....	37
<b>3. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>38</b>
3.1. Polifosfazen Mikroküreler ile İlgili Literatür Çalışmaları .....	<b>38</b>
<b>4. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>39</b>
4.1. Materyal .....	39
4.2. Metot .....	41
4.3. Mikrokürelerin Sentezi .....	42
4.3.1. Poli(siklotrifosfazen-ko-3-Brom-2,5-diaminopridin) sentezi (M1).....	42

4.3.2. Poli(siklotrifosfazen-ko-2,6-Diaminopridin) sentezi (M2).....	44
4.3.3. Poli(siklotrifosfazen-ko-2,2'-dihidroksibifenil) sentezi (M3) .....	46
<b>5. DENEYSEL BULGULAR .....</b>	<b>47</b>
5.1.Poli(siklotrifosfazen-ko-3-Bromo-2,5-diaminopridin)'in Karakterizasyon Çalışmaları (M1) .....	47
5.2. Poli(siklotrifosfazen-ko-2,6-diaminopridin)'in Karakterizasyon Çalışmaları(M2) .....	54
5.3.Poli(siklotrifosfazen-ko-2,2'-dihidroksibifenil) Karakterizasyon Çalışmaları(M3) .....	61
<b>6.TARTIŞMA .....</b>	<b>66</b>
<b>7.SONUÇLAR .....</b>	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>70</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Çizelge 2.1:</b> Fosfor azot bileşiklerinin sınıflandırılması.....	5
<b>Çizelge 2.2:</b> Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması.....	6
<b>Çizelge 2.3:</b> Trimerik fosfazen türevleri için önemli geometrik parametreler .....	10
<b>Çizelge 2.4:</b> Trimer ve tetramerin fiziksel özellikleri.....	11
<b>Çizelge 2.5:</b> Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri .....	11
<b>Çizelge 2.6:</b> Bazı fosfazen türevlerinin $\nu(\text{P}=\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri .....	22
<b>Çizelge 2.7:</b> Bazı fosfazen bileşiklerinin $^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kayma değerleri .....	24
<b>Çizelge 2.8:</b> Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri.....	25
<b>Çizelge 2.9:</b> Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler .....	33
<b>Çizelge 2.10:</b> Biyolojik olarak parçalanmayan polimerler .....	34
<b>Çizelge 2.11:</b> Mikrokürelerin hazırlanma yöntemleri .....	35
<b>Çizelge 2.12:</b> Mikrokürelerden ilaç salımını etkileyen faktörler.....	36
<b>Çizelge 4.1:</b> Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri. ....	39
<b>Çizelge 4.2:</b> Kullanılan cihazlar ve özellikleri .....	40
<b>Çizelge 4.3:</b> Sentezlenen ligantların açık yapıları ve adları .....	41
<b>Çizelge 4.4:</b> Artan trimer derişimi ile M1 için uygun mol oranı denemesi.....	43
<b>Çizelge 4.5:</b> M1 için uygun ultrasonik güç denemesi.....	43
<b>Çizelge 4.6:</b> M1 için uygun reaksiyon süresi denemesi .....	44
<b>Çizelge 4.7:</b> Artan trimer derişimi ile M2 için uygun mol oranı denemesi.....	45

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Fosfazenlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2: Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi .....	5
Şekil 2.3: Geminal ve nongeminal fosfazen türevleri.....	6
Şekil 2.4: Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N Bağlanmaları. ....	7
Şekil 2.5: Benzen halkasındaki $p\pi - p\pi$ örtüşmesi.....	8
Şekil 2.6: Fosfazen halkasındaki $d\pi-p\pi$ örtüşmesi.....	8
Şekil 2.7: Fosfazen halkasındaki $d\pi-p\pi$ örtüşmesi.....	8
Şekil 2.8: Trimerin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış yapısı. ....	9
Şekil 2.9: Hekzaklorosiklotrifosfazen'in atomları arası açıları ve bağ uzunlukları .....	9
Şekil 2.10: a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu. ....	10
Şekil 2.11: Staudinger reaksiyonu mekanizması.....	12
Şekil 2.12: Düz zincirli fosfazenlerin sentezi .....	13
Şekil 2.13: Halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi.....	15
Şekil 2.14: Poli(diklorofosfazen)'in trimerden sentezi.....	16
Şekil 2.15: $Cl_3PNSiMe_3$ bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi .....	15
Şekil 2.16: Hekzaflorosiklotrifosfazenden poli(diflorofosfazen) sentezi.....	16
Şekil 2.17: Poli[bis(trifloroetoksi)fosfazen] .....	17
Şekil 2.18: Fosfazen polimerinin sentezi ve reaksiyonlarının özeti.....	18
Şekil 2.19: Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu .....	18
Şekil 2.20: Fosfazenlerin genel aminoliz reaksiyonları.....	19
Şekil 2.21: Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları.....	20
Şekil 2.22: Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları .....	20
Şekil 2.23: Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması.....	21
Şekil 2.24: Çöktürme polimerizasyonunun şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.1: (M1) Mikroküresinin sentezi.....	42
Şekil 4.2: (M2) Mikroküresinin sentezi.....	44
Şekil 4.3: (M3) Mikroküresinin sentezi.....	46
Şekil 5.1: Artan trimer konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen polifosfazen mikrokürelerin (M1) SEM görüntüleri: (a) 0,19 g (b) 0,37 g (c) 0,55 g (d) 0,74 g .....	47

<b>Şekil 5.2:</b> Artan ultrasonik güce bağlı olarak elde edilen polifosfazen mikrokürelerin SEM görüntüleri: (a) 40 W (b) 60 W (c) 80 W (d) 100 W .....	48
<b>Şekil 5.3:</b> Artan reaksiyon süresine bağlı olarak elde edilen polifosfazen mikrokürelerin SEM görüntüleri: (a) 1 sa (b) 2 sa (c) 3 sa (d) 4 sa .....	49
<b>Şekil 5.4:</b> (M1)'e ait EDX spektrumu ve sonuçları .....	50
<b>Şekil 5.5:</b> (a) trimer (b) 3-bromo-2,5-diaminopiridin (c) M1 FTIR spektrumu .....	50
<b>Şekil 5.6:</b> M1'in XRD spektrumu.....	51
<b>Şekil 5.7:</b> M1'in parçacık boyutu dağılım grafiği .....	52
<b>Şekil 5.8:</b> (a) 3-brom-2,5-diaminopridin (b) M1 UV-Vis spektrumu.....	52
<b>Şekil 5.9:</b> M1'in floresans spektrumu.....	53
<b>Şekil 5.10:</b> M1'İN termal analiz eğrileri. ....	54
<b>Şekil 5.11:</b> Artan trimer konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen polifosfazen mikrokürelerin (M2) SEM görüntüleri: (a) 0,80 g (b) 1,59 g (c) 2,39 g (d) 3,18 g .....	55
<b>Şeki 5.12:</b> M2'nin 20000 büyütme SEM görüntüleri (a) 15.00 kv , (b) 5.00 kv.....	56
<b>Şekil.5.13:</b> (M2)'ye ait EDX spektrumu .....	56
<b>Şekil 5.14:</b> (a) 2,6-diaminopiridin (b) M2 (c) trimer FTIR spektrumu .....	57
<b>Şekil 5.15:</b> M1'in XRD spektrumu.....	57
<b>Şekil 5.16:</b> M2'nin parçacık boyutu dağılım grafiği .....	58
<b>Şekil 5.17:</b> (a) 2,6-diaminopridin (b) M2 UV-VİS spektrumu.....	58
<b>Şekil 5.18.</b> M2'nin floresans spektrumu .....	59
<b>Şekil 5.19.</b> M2'nin termal analiz eğrileri. ....	60
<b>Şekil 5.20.</b> Aseton içerisinde hazırlanan M3'ün farklı büyütme SEM görüntüleri (a) 10000 (b) 20000 (c) 30000 (d) 50000 .....	61
<b>Şekil 5.21.</b> (M3)'e ait EDX spektrumu ve sonuçları .....	62
<b>Şekil 5.22.</b> (a) Trimer (b) M3 (c) 2,2'-dihidroksibifenil FTIR spektrumu .....	62
<b>Şekil 5.23.</b> M3'ün XRD spektrumu .....	63
<b>Şekil 5.24.</b> M3'ün parçacık boyutu dağılım grafiği.....	63
<b>Şekil 5.25.</b> (a) 2,2'-dihidroksibifenil (b) M3 UV-Vis spektrumu.....	64
<b>Şekil 5.26.</b> M3'ün floresans spektrumu .....	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\text{\AA}$	: Angström
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat
$\text{cm}^3$	: Santimetreküp
$e.n$	: Erime noktası
$g$	: Gram
$kv$	: Kilovolt
$mmHg$	: Milimetre civa
$ml$	: Mililitre
$n$	: Mol
$nm$	: Nanometre
$sa$	: Saat
$W$	: Watt
$\lambda_{max}$	: Maksimum dalgaboyu
$\mu m$	: Mikrometre
$2\theta (^{\circ})$	: İkiteta derece
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi
<b>M1</b>	: Poli(siklotrifosfazen-ko-3-Bromo-2,5-diaminopiridin)
<b>M2</b>	: Poli(siklotrifosfazen-ko-2,6-diaminopiridin)
<b>M3</b>	: Poli(siklotrifosfazen-ko-2,2'-dihidroksibifenil)
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>Trimer</b>	: 2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfazen
<b>UV-GÖR</b>	: Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektrofotometresi
<b>XRD</b>	: X-Işınları Difraktometresi
<b>ZETA</b>	: Parçacık Boyutu Ölçüm Cihazı

## 1.GİRİŞ

Polifosfazenler, sadece birkaç farklı zincir yapısına sahip olmalarına rağmen, kolay bir şekilde fonksiyonel grupların bağlanabilmesi nedeniyle, inorganik polimerler üzerinde en çok çalışılan sınıfı oluşturmaktadırlar. Bu özelliklerinden dolayı polifosfazenlerin sentezi yıllardır birçok farklı araştırma grubunun ilgisini çekmekte, uygulamalarının yanı sıra yeni ve verimi yüksek sentez metotları geliştirilmeye çalışılmaktadır (Allcock, 2013).

Polimer zinciri üzerinde bulunan fosfor-klor bağları aşırı reaktif olduklarından, birçok fonksiyonel grupla kolay bir şekilde nükleofilik olarak yer değiştirebilmekte, böylece farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerler elde edilebilmektedir . Böylece iletken yalıtkana, amorf kristale, hidrofilden hidrofoba değişik özelliklere sahip polimerler sentezlenmiştir ( Karataş, vd., 2010).

Sentez yelpazesinin çok geniş olması ayrıca polifosfazenlere birçok farklı potansiyel uygulama alanlarında da kullanılma yolunu açmıştır. Farklı özelliklere sahip bu polimerler, elastomer film ve kaplama; yanmaz polimerler; optik ve elektro-optik uygulamalarda fiber olarak; biyomedikal uygulamalarda; polimer elektrolit, hidrojen yakıt pilleri, sensör v.b. birçok uygulamada membran olarak ve daha birçok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır ( Karataş, vd., 2010).

Özellikle polifosfazen yapıları nano veya mikro boyutlarda kürelerin sentez ve uygulamasına yönelik çalışmalar hızlanmıştır. Mikroküreler, çapları 1 µm ile bir kaç yüz µm arasında değişen, monolitik yapıda etkin maddeleri vücut içinde belirli bölgelere taşıyabilme potansiyeline sahip olan, katı, küresel mikro taşıyıcı sistemlerdir (Gürsoy, 2002).

Literatürde ilaç salımı ile ilgili pek çok çalışmada bozunabilen mikroküre polimerleri üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Bu tür sistemler aracılığıyla ilacın verilmesi avantajlıdır; mikroküreler oral yolla ve enjeksiyon yoluyla alınabilir, istenilen

serbest salım profilleri için uygun olabilir ve bazı durumlarda organ hedefli salım sağlayabilir (Kawaguchi, H., 2000; Edlund, U., 2002).

Mikrokürelerin uygulama alanları oldukça geniştir; Mikrokürelerin kullanım amacına göre, boyut ve boy dağılımı, yoğunluğu, yüzey veya yığın yapısı, gözenekliliği ve biyouyumluluğu uygulama alanı seçiminde önemli ölçütlerdir (Gürsoy, 2002).

İnorganik-organik hibrit polifosfazenler, yapılarında inorganik yapılu trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ) molekülü ile organik bir grup taşıyan polimerlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan trimerin fosfor atomlarına bağlı klor atomlarının yapıdan ayrılması ile uygun donör atomlu moleküller fosfor atomlarına bağlanmakta ve reaksiyon sonucu siklomatriks ağ yapılı polimerik küreler elde edilmektedir. Sentezlenen küreler nano veya mikro boyutta oluşabilmektedir (Tingjun, P., vd., 2012; Yan, W., vd., 2012). Elde edilen nano/mikrokürelerin katalizör, ısı yalıtımı, gibi pek çok uygulaması bulunmaktadır. Özellikle ilaç taşıma sistemi olarak kullanımı günümüzde en çok ilgi gören uygulamasıdır (Passi, P., vd., 2000; Caliceti, P., vd., 2000).

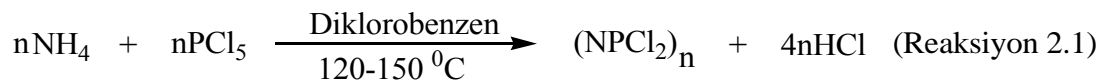
Bu çalışmada, trimer sırasıyla 3-bromo-2,5-diaminopridin, 2,6-diaminopridin ve 2,2'-dihidroksibifenil ile uygun deney koşullarında reaksiyona sokularak 3 farklı, yeni polifosfazen mikroküre sentezlenmiştir. Elde edilen mikroküreler SEM-EDX, FT-IR, Floresans, UV-GÖR, XRD, ZETA Parçacık boyutu ölçümü ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1.Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Fosfazenlerin tarihsel geçmişine bakıldığında fosfazenler ilk olarak 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından amonyum klorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmiştir (Liebig,1834). O yılların kısıtlı imkanlarından dolayı Liebig ve Wöhler kristallendirdikleri bu bileşiğin yapısını açıklayamamışlardır. 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından fosfazenlerin ampirik formülü  $\text{NPCl}_2$  olarak açıklanmış ve 1865 yılında Gladstone ve Holmes siklofosfazen bileşiğinin molekül formülünün  $(\text{NPCl}_2)_3$  şeklinde olduğu kanıtlanmıştır (Gladstone ve Holmes, 1865).

1895-1898 yılları arasında Stokes'ın yaptığı çalışmalarda,  $(\text{NPCl}_2)_n$  yapısındaki bu bileşiklerden  $n= 4, 5, 6$  ve  $7$  olan bileşikler ayırmış ve bunların halkalı yapıda olduklarını, ısıtıldıklarında ise elastomerik polimerlere dönüştüklerini gözlemlemiştir. 1924 yılında Schenck ve Römer günümüzde de kullanılan yöntem olan amonyum klorür ve fosfor pentaklorürden yola çıkarak halkalı  $(\text{NPCl}_2)_3$  ve  $(\text{NPCl}_2)_4$  bileşiklerini elde etmeye başlamıştır (Reaksiyon 2.1) (Schenck ve Romer, 1924).

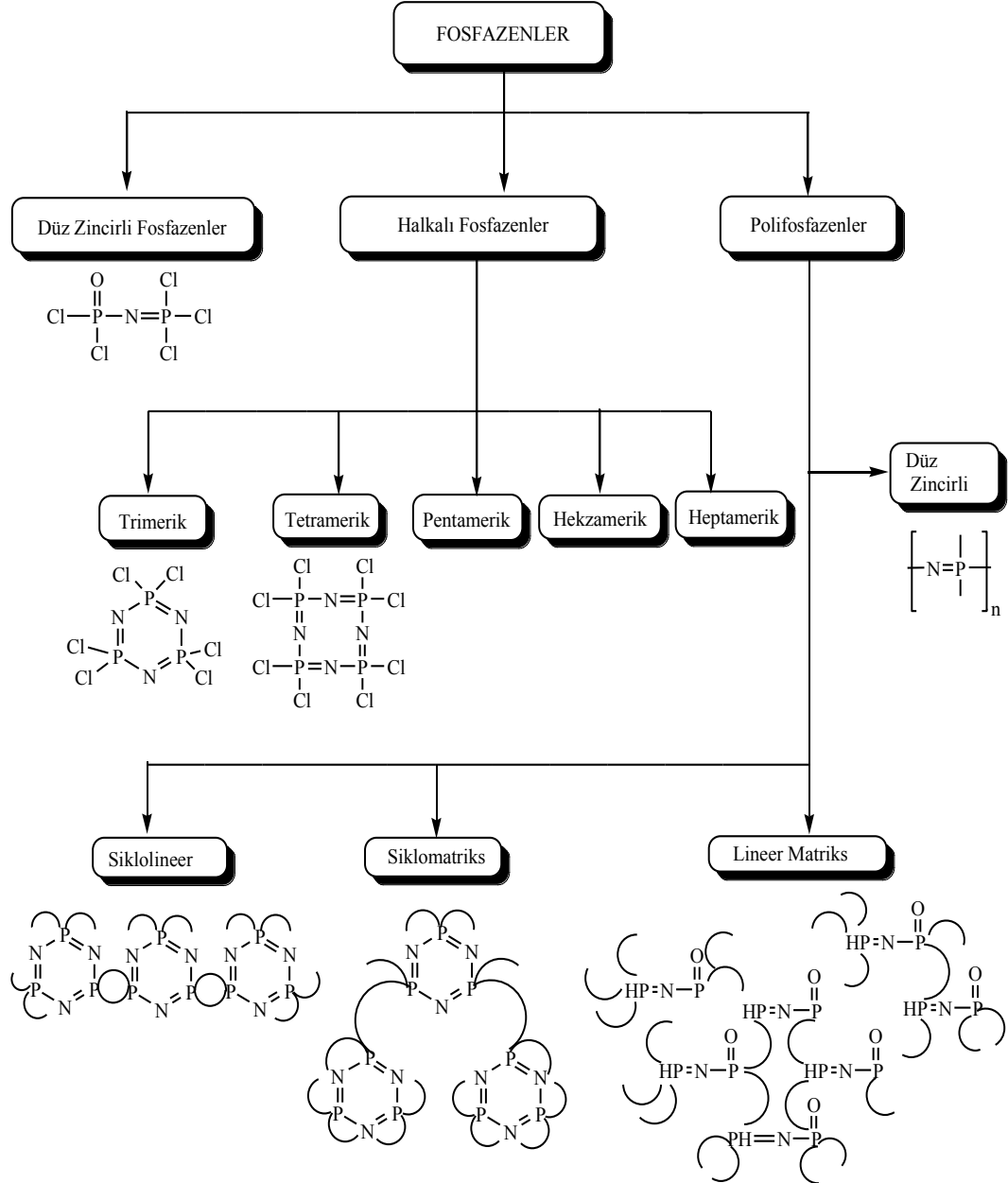


Gelişen teknolojik cihazlar sayesinde siklofosfazenlerin yapısı ilk olarak 1936 yılında X-ışını kırınım metre yöntemi ile Meyer ve arkadaşları tarafından aydınlatılmıştır (Meyer, vd., 1936). 1943 yılında Brockway ve Bright, heksaklorosiklotrifosfazenin  $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6)$  elektron-difraksiyonu üzerine çalışmalar yapmıştır. (Allcock, 1972). Daha sonra 1959 Yılında infrared ve Raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır (Bartell, 1959).

İlk polifosfazen bileşiği olan poli(diklorofosfazen)'in 1965 yılında Allcock ve Kugel tarafından sentezlenmesi ile fosfazen polimerleri üretilmeye başlanmış ve bu bileşiklerin polimerleri konusunda çalışmalar hız kazanmıştır (Allcock ve Kugel, 1965). Siklofosfazenlerin -P=N- zincirlerinden dolayı organik çözücülerde çözünebilmesi ve özellikle son yıllarda halkalı yapıdaki fosfazen bileşiklerinin kiral özellik gösterdiğinin kanıtlanması bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır (Davies, vd., 2000; Bilge, vd., 2004).

## 2.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler düz zincirli, halkalı ya da polimerik olmak üzere üç temel yapıda bulunurlar. Halkalı fosfazenler yapılarındaki fosfor ve azot sayısına göre trimerik, tetramerik, pentamerik gibi yapılarda bulunabilirken, polifosfazenler, düz zincirli, siklolineer, siklomatriks, lineer matriks yapılarda olabilir.



Şekil 2.1. Fosfazenlerin sınıflandırılması.

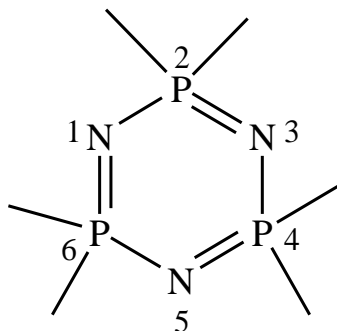
### 2.3 Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfor azot bileşiklerinin adlandırılmasında karbon-karbon bileşikleri örnek alınmıştır. N-P tek bağlı bileşiklere alkanlarda olduğu gibi -an son eki getirilerek fosfazan adı verilirken, çift bağlı olanlar alkenlerde olduğu gibi -en son eki getirilerek fosfazen adını alırlar, üç bağ içerenler ise alkinlerde olduğu gibi -in son eki getirilerek fosfazin olarak isimlendirilmektedirler (çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1.** Fosfor azot bileşiklerinin sınıflandırılması.

<b>Fosfazan</b>	$H_2N-PH_4$ (aminofosforan)	$H_2N-PH_2$ (aminofosfin)
<b>Fosfazen</b>	$HN=PH_3$ (iminofosforan)	$HN=PH$ (iminofosfin)
<b>Fosfazin</b>	$N\equiv PH_2$ (fosfazin)	$N\equiv P$ (fosfornitrit)

Halkalı yapılar siklo, polimerleşme derecesi ise tri, tetra, penta,....., poli önekleri ile ifade edilir. Numaralandırmaya azot atomundan başlanır (Allcock, 1972 a) (Şekil 2.2.).



**Şekil 2.2.** Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi.

Fosfazenler adlandırılırken önce süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir, daha sonra (-N=P-) grubu sayısına bağlı olarak di, tri ve tetra ön eki konulup fosfaza terimi eklenir. Çift bağların yerleri ve sayısı Latince olarak belirtildikten sonra -en son eki ilave edilir. Halkalı fosfazenlerde substituentlerin adından sonra -siklo ön eki getirilir. Çizelge 2.2'de fosfazen bileşiklerinin adlandırılması gösterilmektedir.



Fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için substituentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra  $n\lambda^m$  ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çift bağ sayısı Latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir.

$n\lambda^m$  ifadesinde;

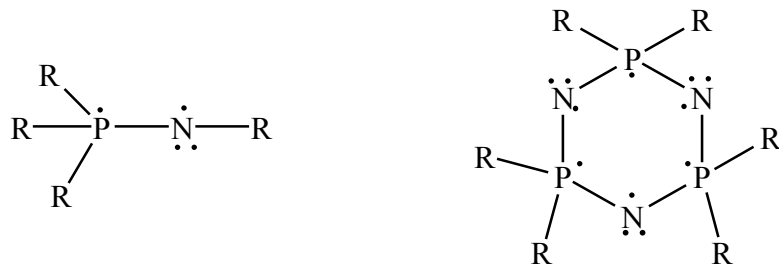
i. n, bileşikteki fosforun numarasını,

ii.  $\lambda$ , fosfor atomlarının yerini,

iii. m, fosforun yaptığı bağ sayısını belirtmek için kullanılır (Çizelge 2.2 )

#### 2.4. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı

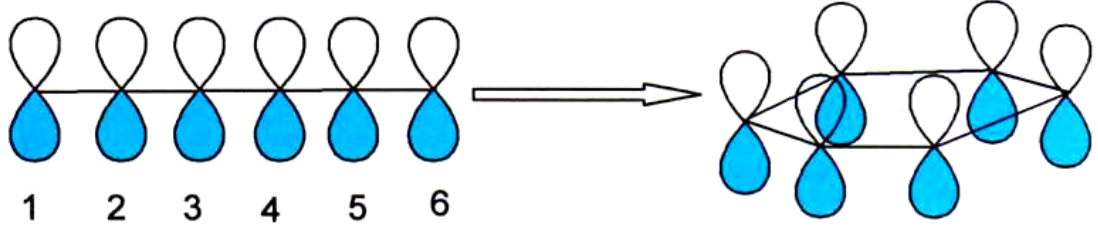
Düz zincirli ve halkalı yapıdaki fosfazenler, fosfor ile azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu,  $sp^3$  hibritleşmesi yapmaktadır. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile  $\sigma$  bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitallerinde bulunur. Azot atomları  $sp^2$  hibritleşmesi yapar, bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile  $\sigma$  bağı yapmakta kullanır, diğer  $sp^2$  hibrit orbitali üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur ve diğer bağ yapmamış tek elektronunu da  $p_z$  atomik orbitali üzerinde bulundurur. Fosforun d orbitallerindeki bir elektron ile azot atomlarının  $p_z$  atomik orbitalleri üzerindeki elektronlar  $\pi$  bağlarını oluşturur (Şekil 2.4).  $\pi$  bağlarının varlığı X-ışınları kırınımı çalışmalarında fosfor-azot bağ uzunluklarının, (1.58 Å), tek bağ uzunluğundan (1.77Å) daha kısa bulunması ile de desteklenmiştir (Corbridge, 1974).



Şekil 2.4. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları.

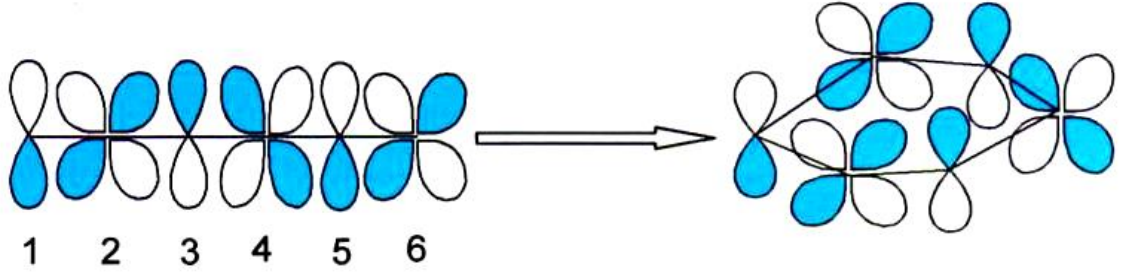
Hekzaklorosiklotrifosfazen halkalı yapıdadır ve altı tane  $\pi$  elektronu vardır. Hückel kuralına uyar ve aromatik olması beklenir fakat benzendeki gibi bir aromatiklik

yoktur. Benzende  $p_\pi - p_\pi$  etkileşimi vardır ve atomik orbitallerin uygun simetride örtüşmesi ile elektron delokalizasyonu sağlanmaktadır (Şekil 2.5).



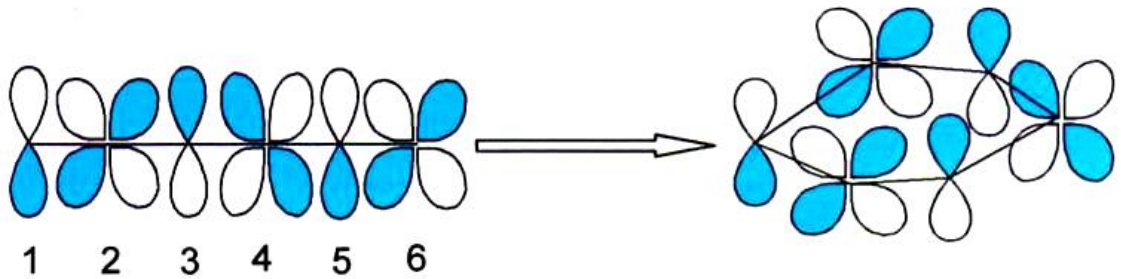
Şekil 2.5. Benzen halkasındaki  $p_\pi - p_\pi$  örtüşmesi.

Fosfazenlerde ise,  $d_\pi - p_\pi$  etkileşimi vardır ve altı üyeli trimer halkasında  $d$  ve  $p$  orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için elektron delokalizasyonu yeterince sağlanamamaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Fosfazen halkasındaki  $d_\pi - p_\pi$  örtüşmesi.

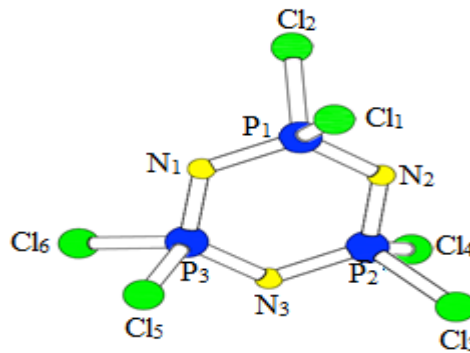
Fosfazenlerde ise,  $d_\pi - p_\pi$  etkileşimi vardır ve altı üyeli trimer halkasında  $d$  ve  $p$  orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için elektron delokalizasyonu yeterince sağlanamaz (Şekil 2.7).



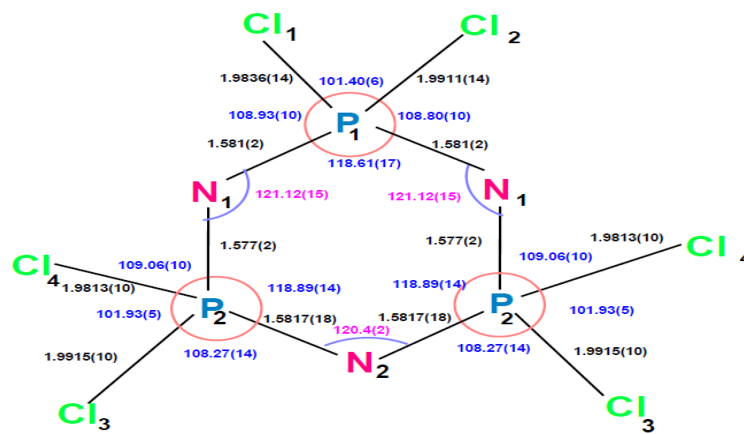
Şekil 2.7. Fosfazen halkasındaki  $d_\pi - p_\pi$  örtüşmesi.

### 2.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)' in yapısı ve fiziksel özellikleri

Trimer beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir. Erime noktası 114,6 °C, kaynama noktası 256 °C'dir. 55 °C de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir. Yoğunluğu 1,98 g/cm<sup>3</sup> olup, kristal yapısı rombiktir. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz. Trimerin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.8). Buna göre fosfazen halkası, fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Trimerde fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ve 1.581 Å dur. N-P-N bağ açısı 118,4° ve P-N-P bağ açısı 121,4°, dış bağ açısı Cl-P-Cl, 101,4° dir (Şekil 2.9). Trimer D<sub>3h</sub> nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi  $\sigma_h$  ayna düzlemi olarak alınır (Breza, 2000).



Şekil 2.8. Trimerin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.



Şekil 2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Atomları Arası Açılı ve Bağ Uzunlukları.

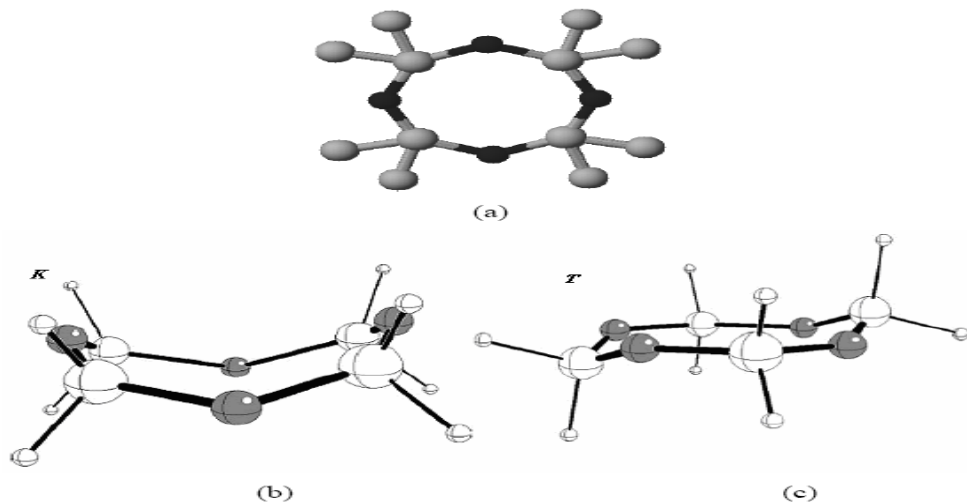
**Çizelge 2.3.** Trimerik fosfazen türevleri için önemli geometrik parametreler ( Bağ uzunluğu Å, Bağ açısı ° ).

Bileşik	P-N	P-N-P	N-P-N	P-X	X-P-X
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]	1,606	121,3	118,7	1,406	101,0
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ]	1,576	120,8	119,2	1,551	98,2
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> ]	1,589	121,3	118,7	2,040	101,6
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Br <sub>6</sub> ]	1,593	124,4	118,6	2,226	102,4
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	1,611	122,5	117,5	1,821	103,4
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	1,593	120,1	119,8	1,887	103,9
[N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]	1,597- 1,610	123,2	116,7	1,688	98,9

#### 2.4.2. Tetramerin yapısı ve fiziksel özellikleri

Tetramer, trimer gibi beyaz kristal yapılı, erime noktası 123.5°C, yoğunluğu 2,18g/cm<sup>3</sup> olan bir bileşiktir. Tetramer, trimere göre düzlemsellikten daha çok sapmıştır. Bunun nedeni sekiz üyeli tetramerik yapıda atomların birbirleriyle bağ oluşturmasıdır. P-N-P bağındaki esneklik tetramerin iki farklı formda kristallenmesine neden olur. Bunlar; kararlı olan sandalye (T formu) ve kararlılığı az olan kayık formu (K formu) dur (Şekil 2.10). (Wagner ve Vos, 1968).

Tetramer halkasındaki klor atomları yerine flor atomları bağlandığında P-N bağ uzunlukları ve açıları önemli derecede değişmektedir ve yapı düzleme yakın bir hal almaktadır. (Breza, 2000).



**Şekil 2.10.** a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu.

Trimer ve tetramere ait fiziksel ve çözünürlük özellikleri sırası ile Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5’de verilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Trimer ve tetramerin fiziksel özellikleri.

	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	E.N (°C)	Kristal yapı
<b>Trimer</b>	1,98	114,6	Rombik
<b>Tetramer</b>	2,18	123,5	Tetragonal

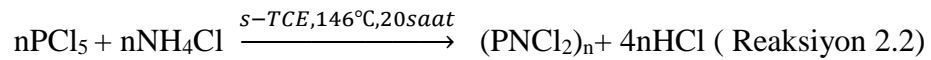
**Çizelge 2.5.** Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri.

	Eter	Dioksan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>
<b>Trimer</b>	46,37	29,55	55,01	47,30	38,85	27,90	38,88	52,05
<b>Tetramer</b>	12,40	8,23	21,42	17,80	13,85	8,39	16,55	22,00

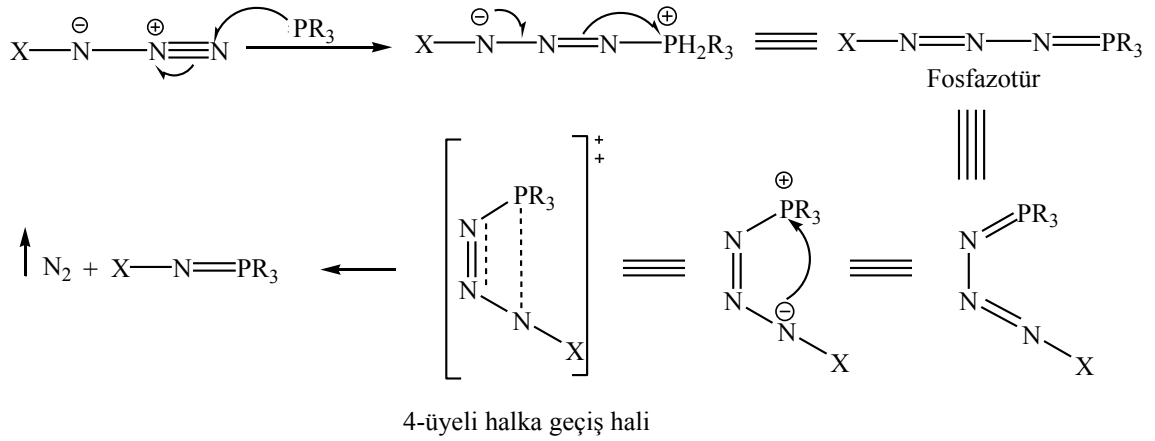
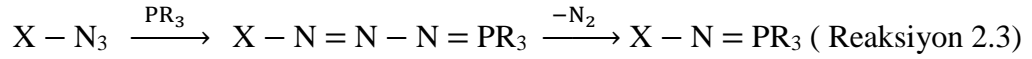
## 2.5 Fosfazenlerin Sentezi

### 2.5.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

Düz zincirli fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün s-tetrakloreten gibi kaynama noktası yüksek olan çözücülerdeki reaksiyonundan elde edilir (Reaksiyon 2.2) (Emsley et al, 1971). Reaksiyon sonucunda oluşan bileşiklerin %5’i düz zincirli fosfazenler %95’i halkalı fosfazenlerdir. Halkalı fosfazenin %40’ı trimer ve %20’si tetramerdir. Halkalı bileşiklerin birbirinden ayrılması için petrol eterinden fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon, derişik sülfirik asit ile n-heptan veya petrol eterinden ekstraksiyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır (Allcock, vd., 1972).

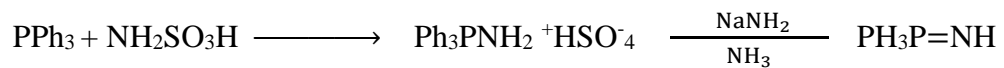


Düz zincirli fosfazenlerin eldesinde kullanılan diğer bir yöntem ise organik azotürler ile tersiyer fosfinlerin (örneğin, Ph<sub>3</sub>P) reaksiyonu ile fosfazo bileşiklerinin (örneğin, iminofosfaranlar) elde edildiği Staudinger reaksiyonudur (Reaksiyon 2.3) (Li, 2009). Reaksiyonun mekanizması şekil 2.11’de gösterilmiştir.



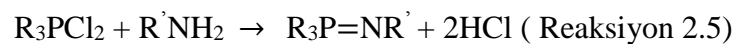
**Şekil 2.11.** Staudinger reaksiyonu mekanizması.

Staudinger reaksiyonları ile koordinasyon sayısı üçten küçük olan fosfor (III) türevlerinden, koordinasyon sayısı dörtten küçük olan fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Diğer taraftan amonyumfosfazenyum iyonu elde edilerek monofosfazen elde etmek mümkündür (Reaksiyon 2.4) (Zanin, vd., 1991).



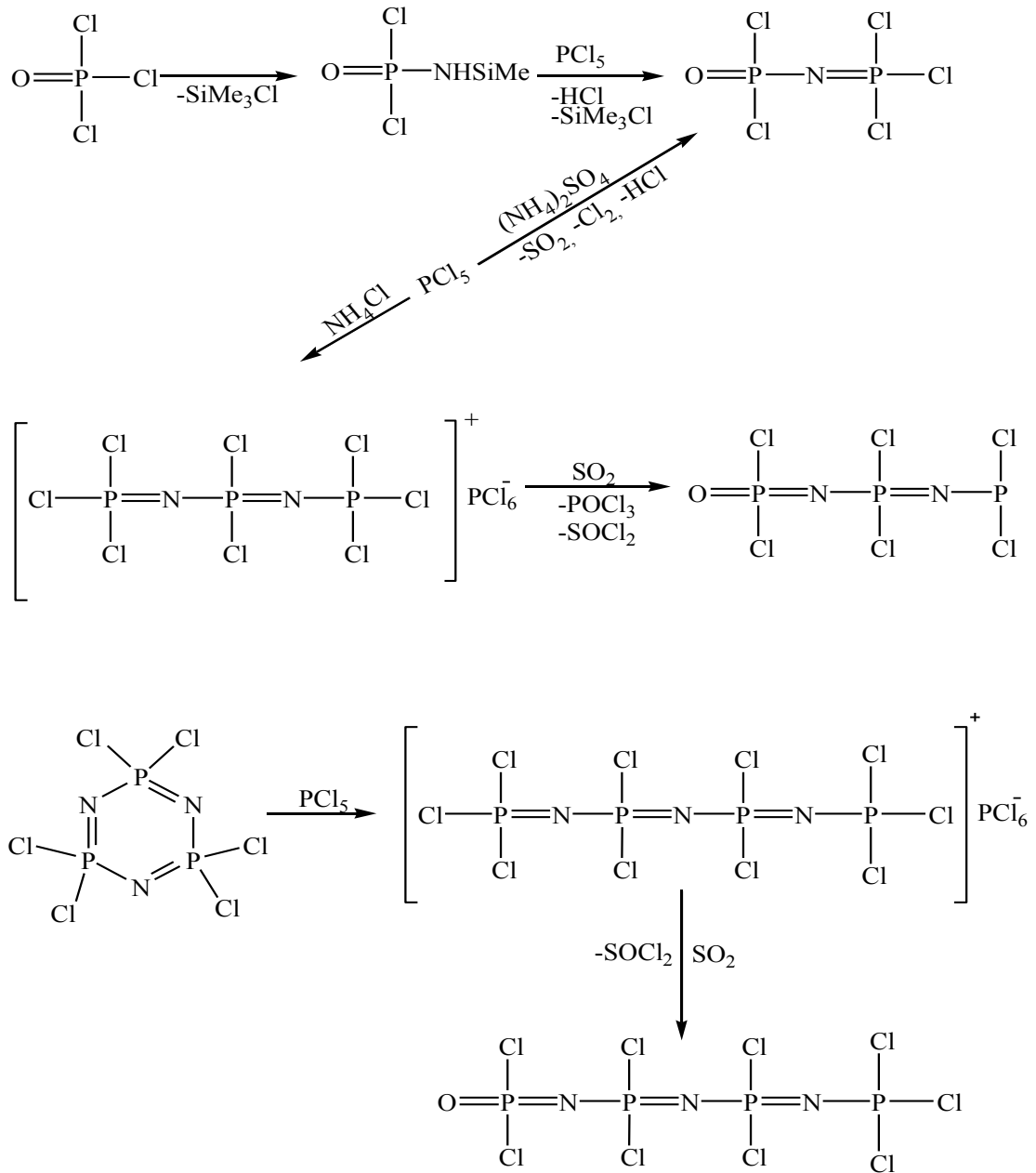
( Reaksiyon 2.4)

Kirsanov reaksiyonu ile genellikle dimerik yapıda elde edilen monofosfazenler, fosfor(V) bileşikleri kullanılarak primer aminlerin halojen içeren fosforan bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilir. Genel reaksiyon aşağıdaki gibidir (Reaksiyon 2.5) (Allcock, vd., 1972 a).



Burada R; Cl, F, Ph ve R' ; Ph, OH, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>2</sub>Ph içeren gruplar olabilir.

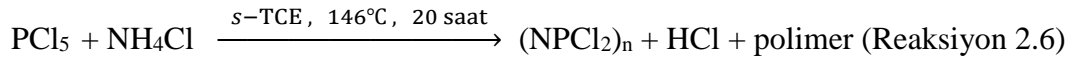
İki, üç ve dört fosfor içeren düz zincirli fosfazenlerin sentezi şekil 2.12'de verilmiştir.



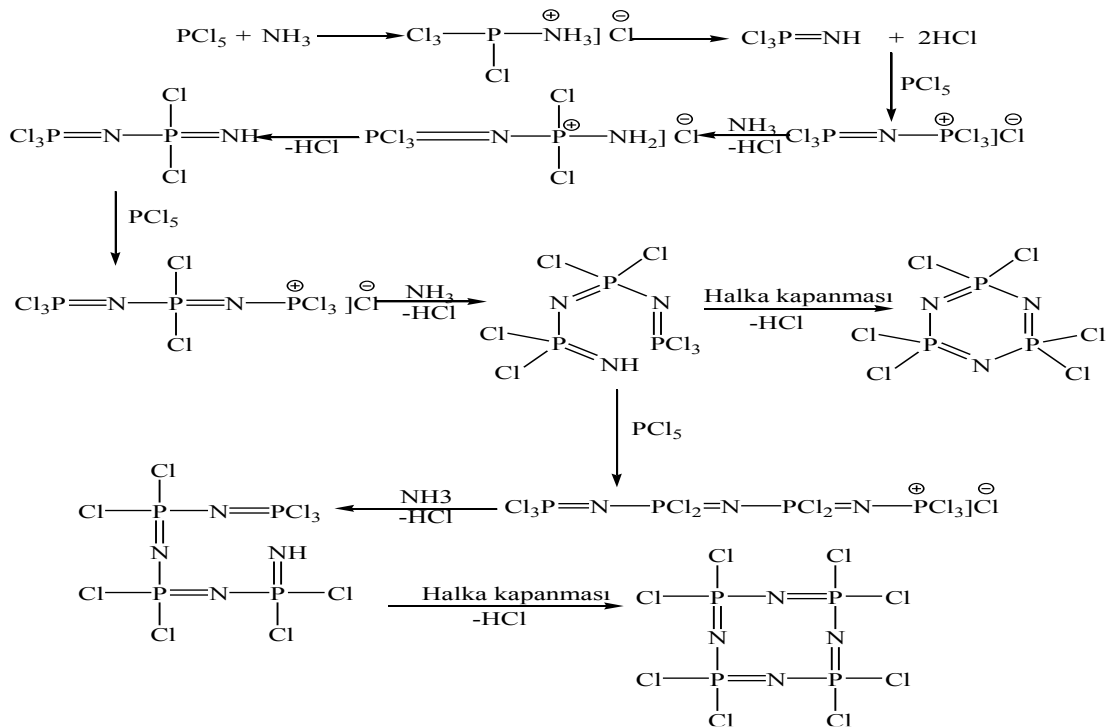
Şekil 2.12. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.

### 2.5.2 Halkalı fosfazenlerin sentezi

Halkalı fosfazenler, ilk olarak Stokes'ın 1895 yılında kendi geliştirdiği yöntemle sentezlenmiştir. Bu yöntemde fosfazen bileşikleri, fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının, kaynama noktası yüksek çözücüler (simetrik-tetrakloroetan; s-TCE ve klorbenzen) içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. (reaksiyon 2.6).



Yukarıdaki reaksiyona göre elde edilen halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir (şekil 2.13). Reaksiyon ortamında  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'den  $\text{NH}_3$  oluştuğu farz edilmektedir. Reaksiyonun ana ürünleri olan halkalı trimer  $[(\text{PNCl}_2)_3]$ , E.N.  $114^\circ\text{C}$  ve tetramer  $[(\text{PNCl}_2)_4]$ , E.N.  $123.5^\circ\text{C}$  bileşikleri ile birlikte yan ürün olarak az miktarda büyük halkalı ve düz zincirli türevleri de elde edilmektedir. Trimer ve tetramer bileşikleri kararludur ve reaksiyon karışımından, indirgenmiş basınçta yapılan fraksiyonlu damıtma ile ayrılıp daha sonra apolar bir çözücüde kristallendirilerek saf olarak elde edilebilmektedirler diğer taraftan kolon kromatografisi yöntemi ile de saflaştırılabilmektedirler.

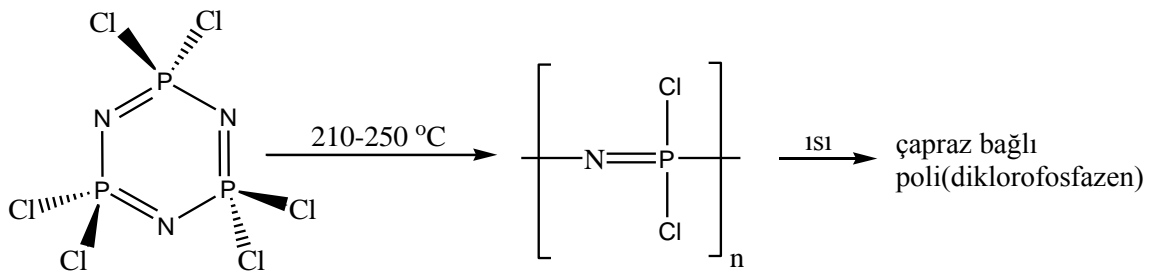


Şekil 2.13. Halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi.

### 2.5.3. Polifosfazenlerin sentezi

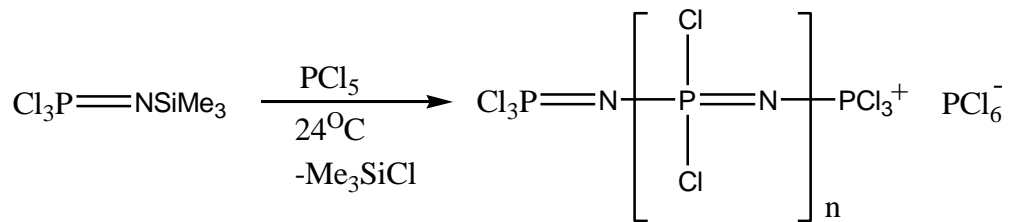
Fosfazen polimerlerinin çoğu poli(diklorofosfazen)'den yola çıkılarak sentezlenmektedirler. Aşağıda Poli(diklorofosfazen) sentezlemek için en çok kullanılan yöntemler verilmiştir.

a) Hekzaklorofosfazenin,  $(\text{NPCl}_2)_3$ , 210-250 °C arasındaki sıcaklıklarda termal polimerizasyonu ile (Şekil 2.14.);



Şekil 2.14. Poli(diklorofosfazen)'in trimerden sentezi.

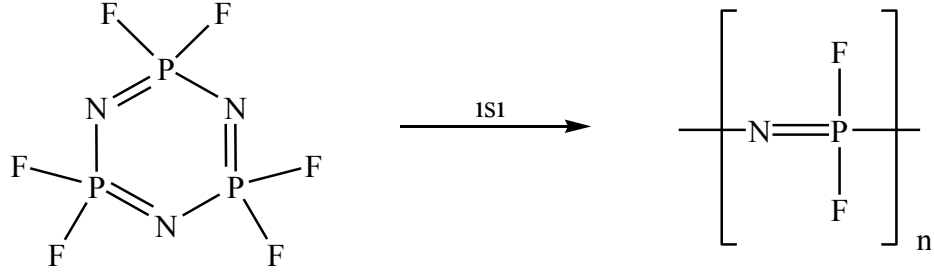
b) Allcock ve ekibi yaptıkları çalışmalarda  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  (N-sililfosfinimin) ve  $\text{PCl}_5$  kullanarak poli(diklorofosfazen)'i oda sıcaklığında sentezlemeyi başarmıştır (şekil 2.15). Bu yöntem, katı halde veya çözelti ortamında, ilk defa oda sıcaklığında poli(alkil/arilfosfazen) sentezlenmesi açısından çok önemli olmuştur (Allcock et al, 1999).



Şekil 2.15.  $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$  bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi.

Florlu fosfazen polimerleri, fosfazen polimerleri içerisinde oldukça önemli yer tutmaktadır. Ancak reaksiyon şartları açısından zor maddelerdir. Bilindiği üzere flor grupları çok aktiftir. Havanın neminden ve oksijenden çok çabuk etkilenir. Bu da reaksiyon ortamının iyi bir şekilde izole edilmesini gerektirir. Poli(florofosfazen) bileşiği

poli(diklorofosfazen)'e benzer şekilde hekzaflorofosfazenin termal polimerizasyonu ile elde edilebilmektedir (şekil 2.16.).

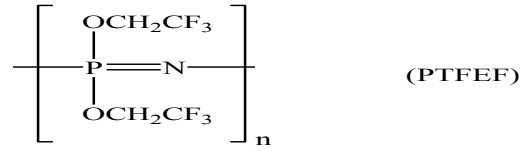


**Şekil 2.16.** Hekzaflorosiklotrifosfazenden poli(diflorofosfazen) sentezi.

Poliflorofosfazener, organometalik bileşikler veya Grignard reaktifleri gibi güçlü nükleofiller ile fosfor atomu üzerinden yer değiştirme reaksiyonları vermektedirler. Örneğin poli[*bis*(fenil)fosfazen] sentezlenirken, poli(diklorofosfazen) kullanılıncı organometalik bileşikler, poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki fosfor azot (PN) bağlarının kırılmasına sebep olur. Bu da polimerleşme derecesini düşürmektedir. Bu nedenle poli(diklorofosfazen) ile çalışılırken reaksiyonların izlenebilirliğini ve ortam şartlarının kolay olmasını sağlamak amacıyla daha çok poli(diflorofosfazen) tercih edilmektedir.

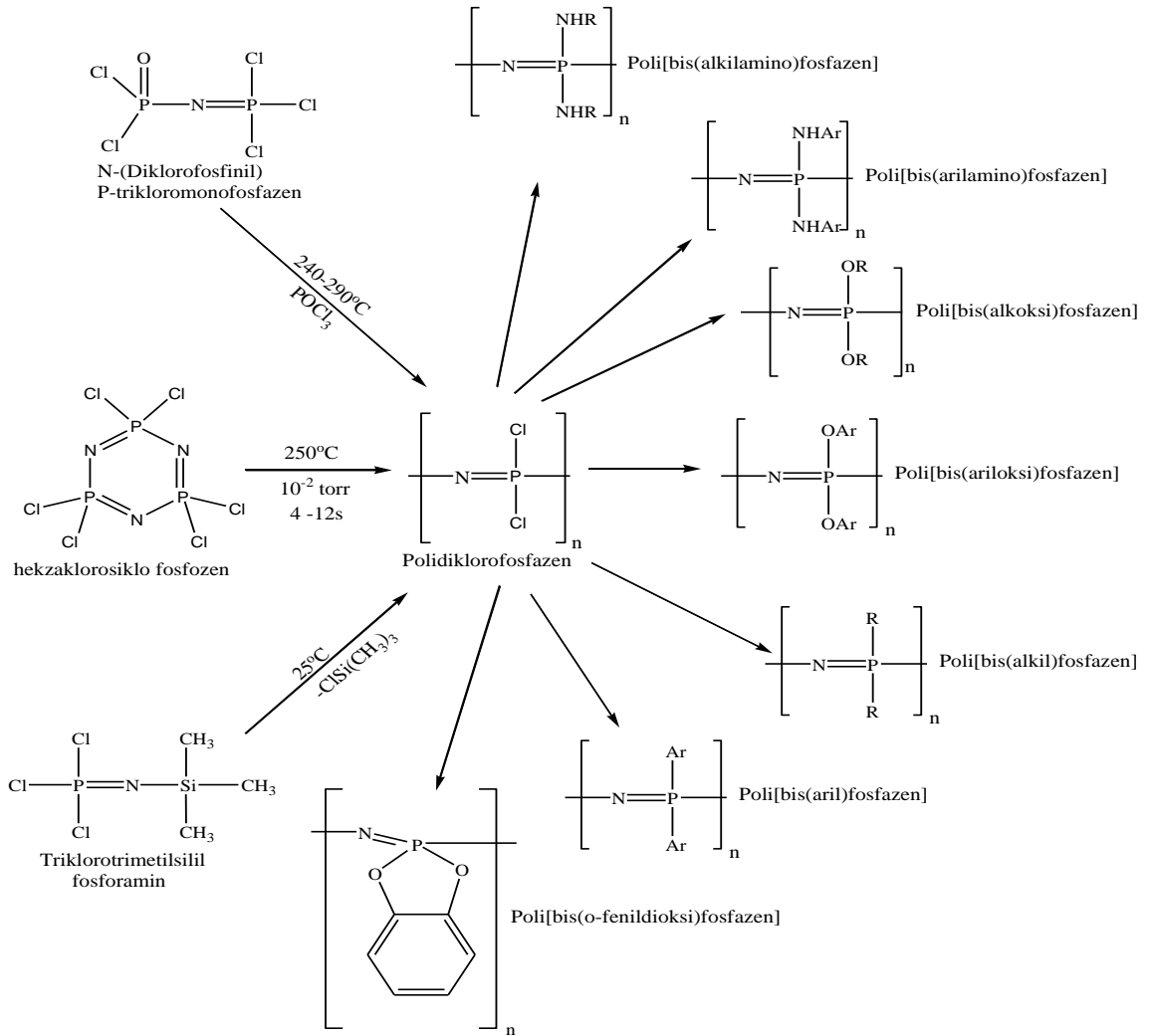
Flor atomu en elektronegatif atomdur. Flor atomlarının elektronegatifliği fazla olduğu için fosfora bağlı azot atomlarındaki elektronları kendisine çekerek oluşan elektron boşluğunu gidermektedir. Fosfor ile azot arasındaki bağ kuvvetlenmektedir. Organometalik bileşik bağı kıramaz ve polimerleşme derecesi yüksek olan polimerler elde edilmektedir. Üzerinde flor atomu bulduran alifatik veya aromatik yan grupların, polimerlerin —P=N— iskeletindeki fosfor atomuna bağlandığı fosfazen polimerleri, camsı geçiş sıcaklıklarının (T<sub>g</sub>) düşük, elastik, lif olarak çekilebilen, şeffaf film haline getirilebilen yapıda olmaları ve THF, etil asetat, etil metil keton gibi çözücülerde çözünmesine rağmen diğer bir çok organik çözücüde çözünmemeleri ayrıca suya, alkollere, piridine ve asetik aside karşı dayanıklı olma özelliklerinden dolayı fosfazen polimerlerinin en kullanışlı olanlarını oluşturmaktadırlar (Allcock, 1965 ve Gleria, 2004).

Yan grubunda flor içeren fosfazen polimerlerine en iyi örnek poli[*bis*(trifloroetoksi)fosfazen] bileşiğidir (Şekil 2.17.). Poli[*bis*(trifloroetoksi)fosfazen] bileşiği belki de üzerinde en çok araştırma yapılan fosfazen polimeridir.



**Şekil 2.17.** Poli[bis(trifloroetoksi)fosfazen].

Günümüz teknolojisinde birçok uygulama alanları bulunması nedeniyle fosfazen polimerleri ve fosfazen aşı kopolimerleri üzerinde halen yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Fosfazen polimerleri kolay modifiye edilebilme özelliklerinden dolayı polimer kimyacılarının ilgisini çekmektedir. Fosfazen polimerlerinin nasıl çeşitlendirilebileceğini göstermek açısından şekil 2.18 dizayn edilmiştir (Gleria, 2004).



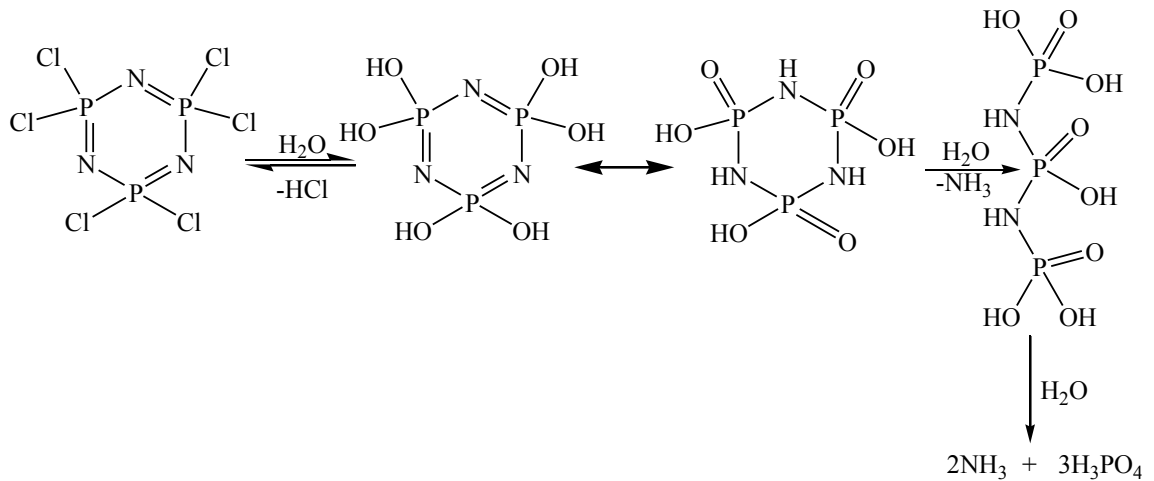
**Şekil 2.18.** Fosfazen polimerinin sentezi ve reaksiyonlarının özeti.

## 2.6. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Fosfazenlerin reaksiyonlarının büyük kısmı, fosfor üzerindeki klor atomlarının nükleofillerle (OH, OR, RNH<sub>2</sub> veya R vb.) yer değiştirmesi temeline dayanır. Bu reaksiyonları birkaç başlıkta özetleyebiliriz;

### 2.6.1. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları

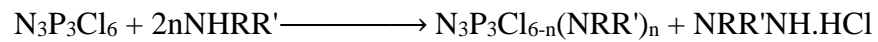
İlk olarak 1890 yılında Stokes tarafından yapılan hidroliz reaksiyonları polimerlerin yapımında ve biyoaktif maddelerin sentezlenmesinde önemlidir. Halkalı ve polifosfazenlerde azot-fosfor bağları hidrolize karşı dayanıklıdır. Yapıdaki klor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi ile elde edilen organofosfazenlerin, [(N=PR<sub>2</sub>), (N=P(OR)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> veya (N=P(NHR)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] hidrolize karşı çok kararlı olduğu görülmektedir. Yani fosfazenlerde hidrolize dayanıklılık kazanması, moleküle bağlı yan grupların hidrolize gösterdikleri dayanıklılıkla artmaktadır. Ancak, halkalıfosfazen bileşiği uzun süre hidrolize maruz bırakıldığında bozulmaktadır (Stokes, 1895). Trimer'in (N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>) hidroliz reaksiyonu oldukça hızlı olup N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>'nın oluşumuna neden olmaktadır. Daha sonra bu ürün tautomeri ile metafosfimik asit [NHP(O)OH]<sub>3</sub>'e ve hidrolizin devamında da parçalanarak son olarak fosforik asit ile amonyak'a dönüşmektedir (Chandrasekhar, 2005). Bu reaksiyona ait denklem aşağıdaki gibidir ( Şekil 2.19 ).



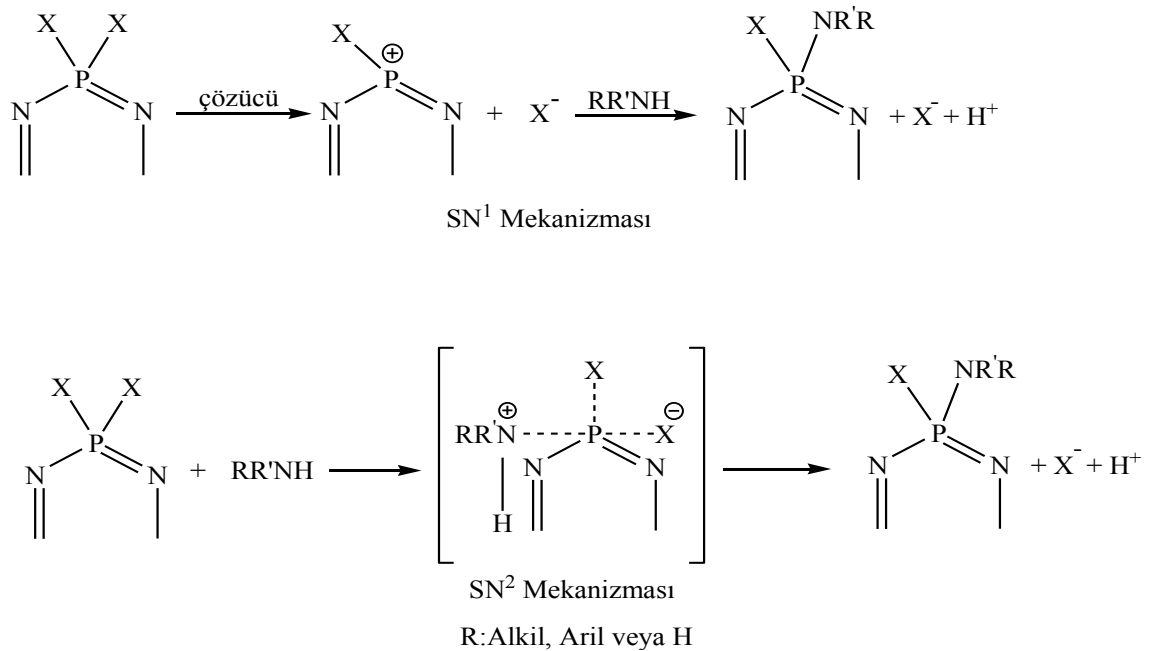
Şekil 2.19. Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu.

### 2.6.2. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları

Fosfazen bileşiklerinde bulunan halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar en çok çalışılan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlardır. Fosfazenler aminler ile  $S_N^1$  ve  $S_N^2$  reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen bileşikleri oluşturmaktadır. Trimer, tetramer ve 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiği gerekmektedir. Aminin fazlası oluşan HCl asidi tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılmaktadır (Şekil 2.20, 2.21 ).



Şekil 2.20. Fosfazenlerin genel aminoliz reaksiyonları.



Şekil 2.21. Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları.

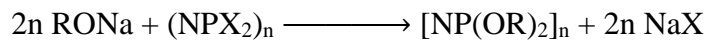
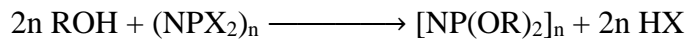
Sekonder aminlerin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi primer aminlerin *nongeminal*; amonyak ve t-bütülinin türevlerinin *geminal*; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanolin türevlerinin hem *geminal* hem de *nongeminal* ürünler verir.

Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarında dietileter, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerin yanında bazı aminlerin sulu çözeltileri ile de reaksiyonların gerçekleştiği görülmüştür (Emeleus, H. J., vd., 1978). Ancak sulu ortamda çıkış maddesinin veya ürünlerin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır.

### 2.6.3. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerinden birisidir. Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu özellikleri yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimer alanında çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Alkoksit ve ariloksi fosfazen türevleri siklohalofosfazenlerin organik bir çözücüde, (i) alkol veya fenollerin pridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileştirilmesinden, (ii) alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenir (Fitzsmmons, 1967).

Sodyum tuzları farklı yöntemlerle hazırlanabilir; (alkol veya fenol sodyumhidrür ile reaksiyona sokularak, ya da reaksiyon ortamına susuz sodyumkarbonat ilave edilerek) bu yolla birçok fosfazen türevinin sentezlendiği reaksiyonları aşağıdaki genel fomüllendirmeye göstermek mümkündür ( Şekil 2.22 ) (Allcock, 1972 b).



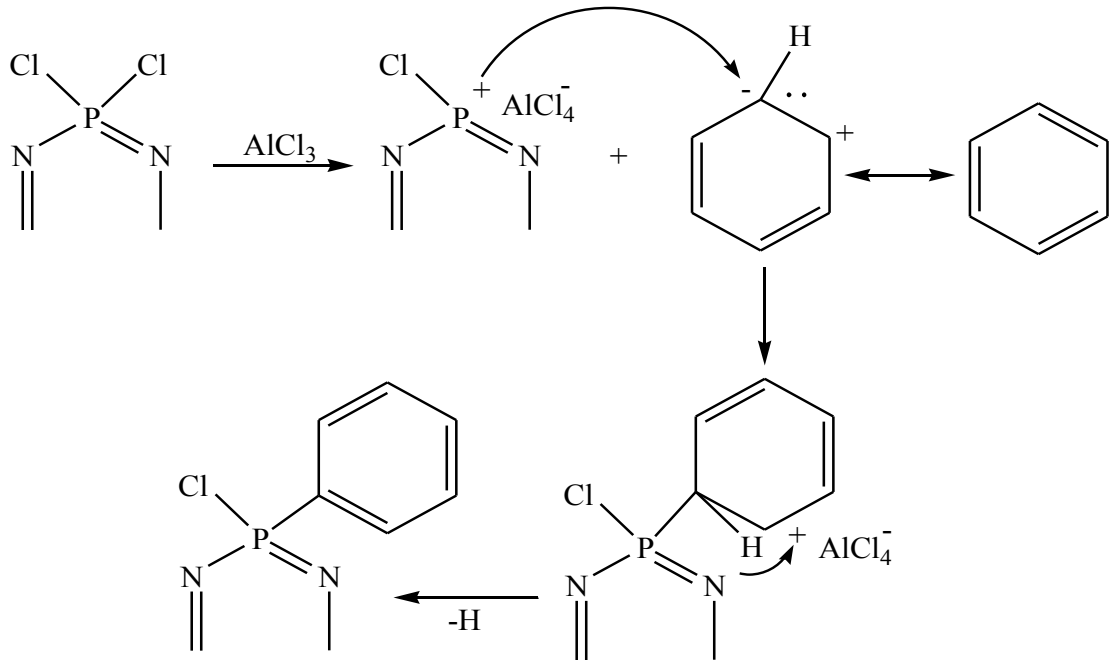
**Şekil 2.22.** Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları.

#### 2.6.4. Fosfazenerin Friedel-Crafts reaksiyonları

Fosfazener ile Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilir. Friedel-Crafts reaksiyonu sonucu ilk olarak trimerin  $\text{AlCl}_3$  ile benzen içindeki gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien ( $\text{P}_3\text{N}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$ ) sentezlenmiştir (Bode, vd., 1942).

Aynı reaksiyondan tetrafenil bileşiği altı hafta kaynatılarak %46 verimle, heksafenil bileşiği ise yine altı haftalık sürede %6 verimle elde edilmiştir. Benzer yöntemle bistolil ve tetra-*p*-klorofenil gibi fosfazen türevleri de sentezlenmiştir (Alcock, vd., 1964).

Alüminyum triklorür katalizörü, bu reaksiyon için gereklidir. Eğer katalizör olmazsa  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (trimer) bileşiği reaksiyon vermeden nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizör, fosfor üzerindeki klor iyonunu fosfordan uzaklaştırarak fosfor üzerinde pozitif yüklü bir merkez oluşturur. Daha sonra oluşan pozitif merkez benzen halkasıyla etkileşerek aşağıdaki gibi fenilfosfazen meydana gelir.



Şekil 2.23. Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması.

## 2.7. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi

### 2.7.1. Kırmızı ötesi spektroskopisi

Halkalı ve polimerik fosfazenler FT-IR spektrumları alındığında, iki tane karakteristik IR bandı verirler. Bunlar 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde P-N-P asimetric titreşimine karşılık gelen kuvvetli bir bant ve 700-950  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde P-N-P simetric gerilmesine karşılık gelen zayıf bantlardır. Asimetric gerilme titreşimine karşılık gelen bant trimer'de,  $(\text{NPCl}_2)_3$  1218  $\text{cm}^{-1}$ , tetramerde  $(\text{NPCl}_2)_4$  ise 1315  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenir. Simetric gerilmesine karşılık gelen bant trimer'de 885  $\text{cm}^{-1}$ , tetramer'de 895  $\text{cm}^{-1}$  ve polimerlerde 750  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindedir (Allcock, 1972 b).

Trimerden tetramere gidildiğinde karakteristik bağ frekansları artar. Tetramerde elektron delokalizasyonunun daha fazla olması nedeniyle bununla beraber  $n=(4-6)$  arasında sabit kalıren daha büyük halkalarda frekans düşer. Genel olarak süstituentlerin elektronegatifliklerinin artması ile  $n(\text{P}=\text{N})$  artar. Örneğin trimere F, Cl, NCS,  $\text{CF}_3$  ya da OR gibi elektronegativitesi yüksek gruplar bağlandığında gerilme titreşimleri 1200  $\text{cm}^{-1}$  in üzerinde, Br, Me, Ph,  $\text{NH}_2$ , NHR ya da  $\text{NR}_2$  grupları bağlandığında ise gerilme titreşimleri 1200  $\text{cm}^{-1}$ 'in altına düşer. Bu olayı şu şekilde açıklamak mümkündür: florun elektronegatifliği yüksek olduğu için fosfor üzerindeki elektronları üzerine çekmesi sonucu azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru yönelerek  $d\pi-p\pi$  etkileşimini güçlendirmekte ve bunun sonucu bağ kuvveti artmaktadır. Bazı fosfazen bileşiklerinin karakteristik bantları çizelge 2.6.'te verilmiştir.

**Çizelge 2.6.** Bazı fosfazen türevlerinin  $\nu(\text{P}=\text{N})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) değerleri.

	$\text{N}_3\text{P}_3\text{R}_6$	$\text{N}_4\text{P}_4\text{R}_8$
F	1300	1436
Cl	1218	1315
Br	1175	1275
Ph	1190	1213
OMe	1275	1337
NHPt <sup>n</sup>	1183	1266
NMe <sub>2</sub>	1195	1265

Elektronegatifliği büyük olan ligantlar, karakteristik P-N titreşim frekansını arttırmırlar. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi bağlanan ligant OR olduğunda titreşim frekansı

1200  $\text{cm}^{-1}$ 'in üzerinde;  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{Ph}$  ve  $\text{Me}$  olduğunda 1200  $\text{cm}^{-1}$ 'in altında çıkmaktadır. Ligant olarak flor kullanıldığında titreşim bandının ( $-\text{P}=\text{N}-\text{P}-$ ) 1300  $\text{cm}^{-1}$ 'e kadar çıktığı görülür.

### 2.7.2. $^{31}\text{P}$ -NMR spektroskopisi

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları yapı değerlendirmesinde en çok başvurulan yöntemdir. Böylece yapıya bağlanan grupların bağlanma durumları hakkında yorum yapma imkanı olur. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarında tek sinyal piki gözlenir. Bu tür spektrumlara  $A_n$  türü spektrumlar denir. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucunda fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları değişir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu  $\text{AB}$ ,  $\text{AB}_2$ ,  $\text{ABC}$  veya  $\text{AMX}$ ,  $\text{ABCD}$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2$  türü spektrumlardan biri haline dönüşebilir. Böylece nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları bulunabilir. Hidrojenle eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları ile fosforların değişen kimyasal kayma değerleri incelenip yapı analizleri yapılabilir (Allcock, 1972 b).

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor atomu üzerine iki grup bağlanmıştır. Bu tür yapılar  $\text{AB}_2$  veya  $\text{AX}_2$  türü  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu verirler. Bunun yanında bağlanan grupların sayısı arttıkça  $\text{ABC}$ ,  $\text{ABX}$  veya  $\text{AMX}$  gibi üç spin sisteminin farklı türlerinde  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları oluşmaktadır (Chandrasekhar, 2005). Kimyasal kayma ve spin-spin eşleşme değerlerine bakılarak *geminal*, *non-geminal*, *cis-* ve *trans-* halleri belirlenebilir. Örneğin; *geminal*  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{R})_2$ ' nin protonla eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu alındığında,  $\text{AB}_2$  türü bir spektrum elde edilir. İki  $\text{PCl}_2$  grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve  $\text{PR}_2$  grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (doublet) pik görülür. Bazı fosfazen türevlerine ait  $^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 2.7'de verilmiştir (Allcock, 1972 b; Chandrasekhar, 2005).

**Çizelge 2.7.** Bazı fosfazen bileşiklerinin  $^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kayma değerleri.

Bileşik	$\delta$ (ppm)	Bileşik	$\delta$ (ppm)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	+ 19,3	$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	-6,5
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	+13,9	$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$	-17,7
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHEt})_6$	+18,0	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHEt})_8$	+4,3
$\text{N}_3\text{P}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$	+24,6	$\text{N}_4\text{P}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_8$	+9,6
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_3)_6$	+21,7	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_3)_8$	+2,8
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$	+14,3	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$	-0,6
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6$	+16,7	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_8$	-2,0
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$	+8,3	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_8$	-12,6

### 2.7.3. $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlı yan grupların sahip oldukları protonların  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bizlere bilgi verir. Örneğin trimere ligant olarak 2 mol  $\text{NMe}_2$  grubu bağlandığında, metilenin protonları  $\delta=7,27$  ile  $7,29$  ppm arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Başka ligantların fosfazen halkası üzerindeki diğer klor atomlarıyla yer değiştirmesi durumunda  $\text{NMe}_2$  gruplarının  $^1\text{H}$ -NMR kimyasal kayma değerlerine etkisi oldukça az olur. Diğer taraftan oluşan küçük kimyasal kayma farkları cis- ve trans- izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin; tri(dimetilamino) triklorosiklofosfazen  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$ ' ün geminal, non-geminal trans ve nongeminal cis tipinde üç ayrı izomeri söz konusudur. Genel olarak  $\text{NMe}_2$ 'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değiştirdiği zaman artar. Böylece trans non-geminal bileşiğinin  $\text{NMe}_2$  protonlarının perdelenmesi cis izomerlerine kıyasla daha yüksek alanda gözlenir. Amin protonlarının kimyasal kaymaları geminal ve non-geminal ürünlerin ayırt edilmesinde önemli ipuçları verebilmektedir. Non-geminal yapıda N-H protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri  $\delta= 3,6-3,9$  ppm iken geminal ürünlerde  $\delta= 2,2-2,9$  ppm civarında olmaktadır.

#### 2.7.4. X-ışınları Kristallografisi

Birçok halkalı fosfazenin X-ışını kristallografisi ile yapısı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda altı üyeli halkalar ( $N_3P_3$ ) genellikle düzlemsel yapıda olduğu görülür. Örneğin,  $N_3P_3Cl_6$  halkası neredeyse düzlemsel bir yapıya sahipken,  $N_3P_3F_6$  halkası tam düzlemsel yapıya sahiptir. Bu halka yapısında düzlemsellik tamamen  $N_3P_3$  iskeletiyle ilgilidir. Fosfor üzerindeki süstitüenler halka düzleminin altında ve üstünde konumlanmışlardır. Sekiz üyeli halkalar ( $N_4P_4$ ) ise altı üyeli halkaların aksine genellikle düzlemsel olmayıp burulmuş konformasyonlara sahiptir. Örneğin,  $N_4P_4Cl_8$  sandalye ve kayık olmak üzere iki düzlemsel olmayan konformasyonda bulunur. Aynı gruplar ile tam süstitüe olmuş  $N_3P_3R_6$  yapısında fosforlar üzerindeki süstitüentlerin aynı olmasından dolayı halkadaki P-N bağ uzunlukları eşittir. Gözlenen bağ uzunlukları ortalama P-N tekli bağ uzunluğundan (1,78 Å) daha kısadır (1,57-1,60 Å). Fosfor ve azottaki bağ açıları  $120^\circ$ 'ye çok yakındır. Farklı gruplar ile tam süstitüe olmuş bileşiklerde halkadaki P-N bağ uzunlukları eşit değildir. Örneğin, *gem*- $N_3P_3F_4Ph_2$ 'de üç farklı bağ uzunluğu görülür; 1,617(5), 1,539(5) ve 1,555(4). En uzun P-N bağı Ph grubunun bağlı olduğu fosfor ile azot arasındadır. Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

**Çizelge 2.8.** Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri.

Bileşik	Halka Konformasyonu	Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
		P=N	P-X(R)	N-P-N	P-N-P
$N_3P_3Cl_6$	Düzlemsel	1,581	1,98	118,4	121,4
$N_3P_3F_6$	Düzlemsel	1,51(1)	1,52(1)	120(1)	119
$N_3P_3(O_2C_6H_4)_3$	Düzlemsel	1,59	1,62	117	122
$N_4P_4Cl_8$	Kayık	1,57	1,991	121,2	131,3
$N_4P_4(OC_6H_5)_8$	Kayık	1,56	1,582	121,1	133,9

## 2.8.Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin, spesifik, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe olan gruba göre değiştigiinden bir çok alanda kullanımları mümkündür. Araştırmalar sonucunda belirlenmiş uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

### 2.8.1.Sıvı kristal

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien sıvı kristal özellik göstermez. Fakat çeşitli ligandların süstitüsyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır ( Moriya, 1995; Jimenez ve Oriol et al., 2005).

Sıvı kristal malzemeler sayısal gösterge kullanan bir çok elektronik cihazın ekranlarının yapımında kullanılmaktadır. Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri siklik yapıdaki fosfazenlere göre daha yaygın olarak incelenmiştir.

### 2.8.2.Gaz geçirgenliği

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında, fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O<sub>2</sub> , N<sub>2</sub> , CO<sub>2</sub> , He, CH<sub>4</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S gazları ile denemeler yapılmıştır ( Allcock, 1993; Peterson, 1993; Orme et al., 2006).

### 2.8.3.Gaz sensör

Kimyasal sensörler genellikle, iletkenler, kapasitörler, ısıtıcılar, kütle belirleyicilerde kullanılır. Kimyasal sensörlerin birçok uygulama alanı mevcuttur. Bunlara örnek olarak; çevre kontrolü (hava, su, toprak), alan ölçüm çalışmaları (iş yeri, ev, araba), emisyon ölçümleri (araba egzozları, atık su), yangın alarmı ve emniyet kontrolü (ev, laboratuvar, tünel, otel, kömür madenleri), nefes gazları kontrol ve düzenleme (yaşanan odalar, tıbbi malzemeler ve uçak), proses kontrolü ve düzenlenmesi (biyoteknolojik ve kimyasal fabrikalar, prosesleri, genel kimya prosesler, kurutma), kimyasal ve biyokimyasal analizler, tıbbi uygulamalar (klinik teşhisler, prostetik,

anestetik, veterinerlik) ve tarım (bahçe analizleri, pestisitlerin tanımlanması) verilebilir (Zorlu, Y., 2006).

Yapılan bir çalışmada lineer poli[bis(trifloroetoksifosfazen)] bileşiğinin 20-110°C arasında He, Xe, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarının geçirgenlikleri ve difüzyonları incelenmiş ve özellikle CO<sub>2</sub> için yüksek geçirgenlik gözlenmiştir. Ayrıca fosfazen polimer filmlerinin O<sub>2</sub> gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur (Zerbi, vd., 1996).

#### 2.8.4. İyon transfer membran

H.R Allcock ve grubu tarafından dietilenglikolmonometileter ile yapılan araştırmalarda bu grubun süstitüe olduğu fosfazen polimerlerinin lityum iyonlarını oldukça iyi iletmesine rağmen yüksek bir elektriksel yalıtkanlık sağladığı bulunmuştur. Fakat elde edilen metoksi-etoksi-etoksi polifosfazen bileşiğinin oldukça fazla kullanılan polietilen oksit türevlerine göre avantajları olmasına rağmen, polimer elektrolit membran üzerinde oluşan kristalin bölgeler, iletkenlikte ve şarj-deşarj ömründe karşılaşılan problemler nedeniyle halen ticari olarak kullanılamamaktadır. Polibis(metoksietoksietoksi)fosfazen (MEEP) bileşiğinin iletkenlik ve kristallenme gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla çeşitli halkalı fosfazen türevleri bu polimere ilave edilerek ticari olarak kullanılan etilenoksit polimerlerine göre çok daha üstün özellikli malzemeler geliştirilmiştir (Allcock, 2006).

Sülfonik ve fosfonik asit türevi içeren aromatik gruplar fosfazen türevleri üzerine süstitüe edildiğinde oldukça yüksek proton iletkenliği sağlayan malzemeler sentezlenmiştir. Fakat bu malzemelerin metanol veya etanol gibi çözücüler ile etkileşimleri ticari olarak kullanılan Nafyon polimerine göre daha düşüktür. Polimer elektrolit olarak kullanılacak olan fosfazen türevlerinin şişme (veya çözücüyü içerisine alarak genişleme) özelliği Nafyon türevlerine göre daha fazla olduğundan hazırlanan prototip yakıt hücrelerinin fiziksel yapılarında bozulmalar orataya çıkmaktadır (Acosta, 1996) .

Fosfazen türevlerinin polimer elektrolit membran olarak kullanılmasının yanı sıra halen ticari olarak kullanılan malzemelere ilave edilmeleri ile özelliklerinin

geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir(Allcock, 2001; Allcock, 2003; Allcock, 2006 ).

### 2.8.5.Katalizör destek

Fosfazene türevlerinin önemli özelliklerinden biri de faz transfer katalizörü olarak kullanılabilirlerdir. Çeşitli organik ve inorganik reaksiyonlarda Pt veya Pd gibi geçiş metalleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat bu katalizörler reaksiyonlarda oluşan yan ürünler ile kirlenmekte ve etkinliği azalmaktadır. Ayrıca inorganik veya organik sentezlerde kullanılan çözücüler içerisinde bu metallerin etkin şekilde katalizör özelliği gösterebilmesi için partikül büyüklüğü oldukça önemlidir. Son yıllarda yapılan araştırmalardan biri de katalizörlerin büyük küçüklere ziyade mümkün olduğu kadar küçük (nanometre seviyesinde) tanecikler şeklinde reaksiyon ortamına alınmaları üzerinedir. Böylelikle katalizörün reaksiyonu aktifleştirebileceği etkin yüzey alanı küçü meta-1 veya toz haline getirilmiş şekline göre daha büyük olmaktadır. Fosfazene türevlerinin katalizör destek malzemesi olarak kullanımlarına yönelik çalışmalar oldukça hızlı yürümekle birlikte özellikle nano seviyede destek malzemesi olarak kullanılabilirliği ve katalizörün etkinliği üzerine yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar üretmiştir (Cheprakov, 2000).

Üzerinde araştırma yapılan bazı fosfazene polimerleri;

- poli[bis(fenoksi)fosfazene]
- poli[bis(*p*-metoksifenoksi)fosfazene]
- poli[bis(*m*-metoksifenoksi)fosfazene]
- poli[bis(*p*-benzoilfenoksi)fosfazene]
- polibismetoksifosfazene, şeklinde sıralanabilir.

Özellikle polibismetilfosfazene rutenyum ve rodyumun katalitik özelliği üzerine yapılan çalışmalarda nanopartikül seviyesinde katalizörü desteklediği ve katalizör ömrü üzerinde oldukça büyük bir etki yaptığı tespit edilmiştir.

### 2.8.6. Tıbbi uygulama alanları

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ise aziridino fosfazen türevlerinin AIDS virüsüne karşı etkili olduğu görülmüştür (Brant, 2001).

Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür:

**1. Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak :** Yapılan çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde yapılan deneylerinde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur (Lahana, 1980; Labarre, 1981).

**2. İlaç olarak uygulama alanları:** Fosfazen türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur (Wunsch, 1975; Kilgore, 1972).

**3. Kontakt lens olarak kullanımları:** Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır (Kitayama, 1989; Kusuda, 1994).

**4. Organ naklinde uygulamaları:** 1995'de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyo uyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır (Palma, 1995).

**5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları:** Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabilirlikleri bulunmuştur (Ohashi ve Anzai, 1986).

**6. Enzim inhibitörü olarak kullanımları:** Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur (Sullivan, 1984).

### 2.8.7. Fosfazelerin alev geciktirici ve termal duyarlılık uygulamaları

Polifosfazeler ve türevlerinin karışımı alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Bu konu üzerine literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Örneğin yapılan bir çalışmada poliüretan ve poli[bis(karboksilatofenoksi)fosfazen] karışımı hazırlanmış ve termal bozunması çalışılmıştır. Özgün bir ariloksifosfazen üretilmiş ve %20'den fazla miktarda poliüretan içeren karışımda alev gecikmesinin önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. (Reed, vd., 2000). Halojenlenmiş organofosfatlar fosforilasyon ajanı olarak kullanılır. Bu ajanlar hidroksil grupları ile reaksiyona girer. Fosforillenmiş halkalı trimerler sentezlenir ve polistirene katılarak alev geciktirici olarak kullanılır (Allcock, vd., 2000).

Başka bir çalışmada, C60 kalıntısı içeren özgün bir polifosfazen sentezlenmiştir. Fosfonitril trimer molekülleri, C60-poli(diklorofosfazen) içeren C60 molekülleri varlığında halka açılma polimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir. Bu polimer yüksek termal kararlılığa ve temel organik çözücülerde iyi çözünme özelliğine sahiptir.

Diğer bir çalışmada, tri(4-nitrofenoksi)tri(fenoksi)siklotrifosfazenin ve hekza(p-nitrofenoksi)siklotrifosfazenin aktif nitro gruplarının bisfenol A'nın hidroksil grupları ile nükleofilik yer değiştirmesi sonucu yeni bir siklomatriks polifosfazen sentezlenmiştir. Piroliz veya yanma sırasında çapraz bağlı fosfor oksinitrit yapısı oluştuğu ve bu polimerlerin çok iyi termal kararlılık ve alev geciktirme özelliği kazandıkları görülmüştür (Zhang, vd., 2005).

## 2.9.Mikroküreler

### 2.9.1. Mikrokürelerin tanım ve özellikleri

Mikroküreler, çapları 1 µm ile bir kaç yüz mikrometre arasında değişen, monolitik yapıda etkin maddeleri vücut içinde belirli bölgelere taşıyabilme potansiyeline sahip olan, katı, küresel mikro taşıyıcı sistemlerdir (Gürsoy, 2002).

Mikroküreler bazen mikro tanecikler olarak da tanımlanır. Mikroküreler çeşitli doğal ve sentetik malzemeler ile hazırlanabilirler.( Kutmalge, vd., 2014)

Son yıllarda ilaç salımı ile ilgili yapılan pek çok çalışmada uygulama alanı kolaylığı nedeniyle bozunur polimer mikroküreler üzerine yoğunlaşmıştır. Mikrokürelerin oral yolla ve enjeksiyon yoluyla alınabilmesi istenilen serbest salım profilleri için uygun olabilmesi ve bazı durumlarda organ hedefli salım sağlayabilmesi nedeniyle ilacın verilmesi avantajları vardır. (Kawaguchi, H., 2000; Edlund, U., 2002)

İlaç salınımlarında kullanılan mikrokürelerin taşınması gereken başlıca özellikler şunlardır;

- Etkin maddeyi kontrollü bir şekilde hedef bölgeye etkin maddenin yapısı ve aktivitesini değiştirmeden salmalı,
- İn-vitro ve in-vivo koşullarda dayanıklı olmalı,
- Etkin madde yapısı ve aktivitesi üzerinde değişikliğe neden olmamalı,
- Düşük dozda etkin madde kullanımına olanak sağlamalı ve buna bağlı olarak toksisite azalmalı,
- Biyolojik sistemle uyumlu bir yapı göstermeli,
- Biyolojik olarak parçalanabilmeli ve parçalanma ürünleri toksik olmamalı,
- Düşük dozlara rağmen yüksek etki sağlamalıdır (Gürsoy, 2002)

Mikrokürelerin uygulama alanları oldukça geniştir. Mikrokürelerin kullanım amacına göre; boyut ve boy dağılımı, yoğunluğu, yüzey veya yığın yapısı, gözenekliliği ve biyouyumluluğu uygulama alanı seçiminde önemli ölçütlerdir (Gürsoy, 2002).

Mikrokürelerin bilimsel araştırmalarda çoğunlukla uygulandığı alanlar aşağıda verilmiştir (Yüksel, 1991).

- Kanser kemoterapisi
- Kardiyovasküler uygulamalar
- İnsülin ve diğer peptid/protein salım sistemleri
- Kontraseptif uygulama (özellikle hormon salımı)
- Enfeksiyonların tedavisi
  - Antiviral ajanlar
  - Antibiyotikler
  - Antifungal ajanlar
  - Antiparazit ajanlar
- Bağışıklık kazandırma
- Kromatografi kolonlarında kolon dolgu maddesi
- Plastik malzemelerde dolgu maddesi

### **2.9.2. Mikroküre hazırlanmasında kullanılan polimerler**

Mikroküre hazırlanmasında kullanılan polimerler biyolojik olarak vücutta parçalanıran ve vücutta parçalanamayan polimerler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılabilir. Genel olarak bu polimerlerde aranan özellikler;

- Biyolojik çevre ile uyumlu olmaları,
- Doku ile teması halinde iltihap ya da irritasyona yol açmamaları,
- Kanserojen etki göstermemeleri,
- Toksik olmamalarıdır.

Vücutta Parçalanıran Polimerler: Bu polimerler suda çözünmezler fakat biyolojik sıvılarla temas edince hidroliz olurlar veya enzimlerle parçalanırlar. Etkin maddenin salımı polimerin aşınması ile paralel yürür. Biyolojik olarak parçalanıran polimerler doğal ve sentetik polimerler olarak iki gruba ayrılır. Doğal polimerler, metabolize olabilmeleri, kararlılıkları ve büyüklük dağılımlarının kontrol edilebilir olmaları ve suda çözünen ilaçlar için yüksek yükleme kapasitesi sağladıkları için tercih edilirler. Sentetik polimerler ise, istenilen koşullara göre hazırlanabilmeleri, hazırlanma ve saklanma süreleri boyunca

dayanıklı olmaları, fazla miktarda ve yüksek saflıkta üretilibildiklerinden dolayı tercih edilirler (Gürsoy, vd., 2002). Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlere örnekler Çizelge 2.9'da verilmiştir.

**Çizelge 2.9.** Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler.

<b>Biyoparçalanabilen Polimerler</b>	
<b>Doğal Polimerler</b>	<b>Sentetik Polimerler</b>
Kitin ve Kitosan	Poli(laktik asit)
Aljinat	Poli(glikolik asit)
Dekstran	Poli(hidroksivalerat)
Selüloz	Psödopoliamino asitler
Nişasta	Poli (amino asitler)
Kollajen	Poliortoesterler
Jelatin	Polianhidritler
Albumin	Polihidroksibütirat
Fibrinojen	Polikaprolakton
	Poli(alkil-2-siyanoakrilatlar)
	Vinil türevleri, polikarbonat
	Poli(hidroksibütirat)
	Poli (hidroksivalerat)

Vücutta Parçalanmayan Polimerler: Bu tip polimerler vücutta herhangi bir değişime uğramayan inert polimerlerdir. Hidrofil veya hidrofob yapıdadırlar. Taşıdıkları etken madde tamamen serbestleştikten sonra süresiz vücutta kalabilirler (Olukman, 2010). Biyolojik olarak parçalanmayan polimerlere örnekler Çizelge 2.10’da verilmiştir.

**Çizelge 2.10.** Biyolojik olarak parçalanmayan polimerler.

Silikon	Poli(hidroksi etil metakrilat)
Poliüretan	Poli(hidroksietoksi etil metakrilat)
Selüloz asetat	Poli(hidroksidietoksietil metakrilat)
Poli(bütül metakrilat)	Poli(metoksietil metakrilat)
Poli(etilen-ko-vinil asetat)	Poli(metoksietoksietil metakrilat)
Poli(iso bütülen)	Poli(metoksidietoksietil metakrilat)
Poli(akrilamid-ko-akrilikasit)	Poli(etilen glikol dimetakrilat)
Poli(N-izopropil akrilamid)	Poli(N-vinil-2-pirolidon)
Poli(vinil asetat)	Poli(akrilik asit)
Poli(etilen glikol akrilat)	Poli(etilen glikol dimetakrilat)
Poli(etilen glikol diakrilat)	Poli(etilen glikol)
Poli(metakrilik asit)	Poli(etilen glikol metakrilat)
Poli(N-2-hidroksipropil metakrilamid)	

### 2.9.3. Mikroküre hazırlama yöntemleri

Bir mikroküre formülasyonu hazırlanırken, etken maddenin ve polimerin özellikleri, oluşturulacak kürelerin büyüklük dağılımının ve kararlılığının, etken maddenin kararlılığının göz önünde bulundurulması gerekir. Mikrokürelerin hazırlanması için çeşitli teknikler kullanılır. Bu teknikler Çizelge 2.5’de verilmiştir (Gürsoy, vd., 2002).

**Çizelge 2.11.** Mikrokürelerin hazırlanma yöntemleri.

<b>Hazırlama Yöntemi</b>	<b>Çeşitleri</b>
Polimerleşme	Emülsiyon Polimerleşmesi Süspansiyon Polimerleşmesi Dispersiyon Polimerleşmesi
Emülsiyon Oluşturma /Çözücü Buharlaştırma	Yağ/Su Emülsiyonu Su/Yağ Emülsiyonu Su/Yağ/Su Emülsiyonu
Koaservasyon	Basit ve Kompleks Koaservasyon
Polikondenzasyon	Süspansiyon ve Emülsiyon Polikondenzasyonu
Püskürterek dondurma	
Püskürterek kurutma	
Delik Yöntemi	
Dispers fazda jelleşme ve Çapraz bağlanma	

#### 2.9.4. Mikrokürelerden etkin maddenin salımı

Etken maddenin mikrokürelerden salımı yüzey aşınması, toplam küre dağılması, mikroküre hidratasyonu, etkin maddenin difüzyonu ve desorpsiyonu, sızma olayları ile gerçekleşir. Mikroküre ve mikropartiküllerden ilaçların kontrollü bir hızla salımı genel olarak aşağıdaki mekanizmalarla yürür.

- İlacın polimerik yardımcı maddede dağılımı,
- Polimer aşındıkça hapsedilmiş ilacın salımı,
- İlacın polimerik yardımcı maddenin gözeneklerinden salımı.

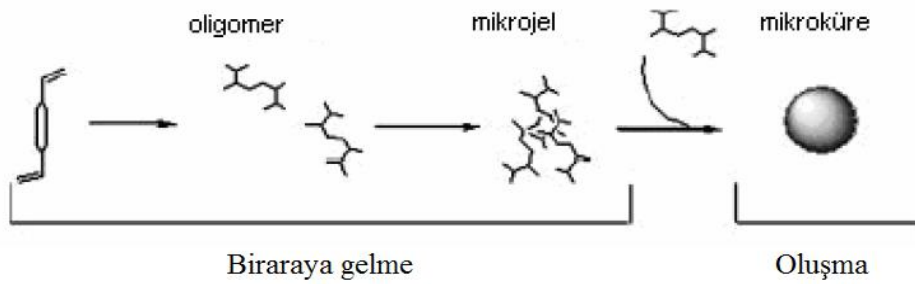
Mikrokürelerden ilaç salımında etkili olan parametreler Çizelge 2.7 'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.12.** Mikrokürelerden ilaç salımını etkileyen faktörler.

Etken Maddenin	Polimerin	Çözünme Ortamının	Mikrokürenin
- Molekül kütleleri	- Molekül ağırlığı	- pH	- Hazırlama yöntemi
- Polimerle etkileşimi	-Biyoparçalanabilirliği	- Sıcaklık	- Partikül büyüklüğü
- Partikül büyüklüğü	- Kristal yapısı	- Karıştırma hızı	- Etkin madde miktarı
- Mikroküre içerisindeki yerleşimi		- Polarite	- Yüzey özellikleri
		- Enzim varlığı	- Çapraz bağlayıcı
		- Emülgatör varlığı	- Çapraz bağlanma süresi

Tez çalışması kapsamında mikroküreler çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır.

Bu yöntemin seçilme nedeni çöktürme polimerizasyonunun süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak yüzey aktif madde veya stabilizatöre gerek olmamasıdır. Sistem yığın polimerizasyona benzer, tek farkı ortama aşırı miktarda çözücü eklenmesidir. Monomer ve başlatıcı, organik fazda birleşerek oligomerleri oluştururlar. Polimerizasyon işlemi başladıktan sonra zamanla mikrojeller oluşur. Her bir mikrojel ortamdaki oligomerleri kullanarak düzgün yuvarlak mikrokürecikleri oluşturur. Böylece hazırlanan küresel formda polimerler yüzey aktif madde kullanılmadan çapraz bağlı yüzeyleri sayesinde birbirlerine yapışmamış olur (Cacho, vd., 2004), (Ye ve Mosbach, 2001), (Brüggemann, vd., 2000).



**Şekil 2.24.** Çöktürme polimerizasyonunun şematik gösterimi.

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

#### 3.1. Polifosfazen Mikroküreler ile İlgili Literatür Çalışmaları

Tao ve arkadaşları (2011) tarafından siklomatriks ağ yapılı polifosfazen mikroküreler yüksek verimde sentezlenmiştir. Elde edilen mikrokürelerin alev geciktirici bir madde ile kompozitleri hazırlanarak termal özellikleri incelenmiştir. Bu makalede farklı karakter analizi çalışmaları yapılmış ve sentezlenen mikrokürelere alev geciktirici özellik kazandırıldığı belirtilmiştir.

Wie ve arkadaşları (2012) tarafından çapraz bağlanmış, yüzeyinde primer amin grupları taşıyan, organik-inorganik hibrit polifosfazen mikroküreler polikondensasyon ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Mikroküreler taramalı elektron mikroskobu, FT-IR spektrometresi, UV-Vis spektrofotometresi, Floresans Spektrofotometresi ile karakterize edilmiştir.

Wang ve arkadaşları (2012) tarafından parçacık boyutu 0.57-4.33 µm arasında değişen çapraz bağlanmış Polifosfazen mikroküreler çöktürme polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Mikroküreler SEM, FT-IR spektrometresi, X-ray spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca termal özellikleri incelenmiştir. Bu makalede trimer konsantrasyonu, sıcaklık ve ultrasonik güç gibi parametreler değiştirilerek, polimer mikrokürelerin partikül büyüklüğünün kontrol edilebileceği öne sürülmüştür.

Pan ve arkadaşları (2012) tarafından floresans özellik gösteren hibrid polifosfazen mikroküreler sentezlenmiş aynı zamanda termal özellikleri incelenerek üstün termal özellikler gösterdikleri belirlenmiştir. Bu makalede Pan ve arkadaşları mikrokürelerin bu özelliklerinden yola çıkarak dayanıklı malzeme, fotoelektrik malzeme ve biyomalzeme üretiminin temel taşı olarak oluşturabileceklerini kanıtlamıştır.

Hava ve Özgur ÖZAY (2014) tarafından antibiyotik bir ilaçtan tek aşamada çöktürme polimerizasyonu ile polifosfazen mikroküre sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olan trimer konsantrasyonu artırılarak ve ilaç miktarını sabit tutarak çeşitli boyutlarda mikroküreler elde etmişlerdir. Mikrokürelerin SEM-EDX, FT-IR spektrometresi, XPS partikül boyutu analizi, TG ile karakter analizi yapılmıştır. Uygulama alanı olarak mikrokürelere B<sub>12</sub> ve rodamin 6G yüklenerek kontrollü ilaç salınımları izlenmiştir.

## 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1. Materyal

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.

Materyal Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı, g/mol	Erime Noktası, °C	Kaynama Noktası, °C	Yoğunluk, g/ml
Aseton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	-94	56	0,791
Asetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	41,05	-48	81 - 82	-
Trietilamin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101,19	-115	88,8	0,726
Trimer	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub>	347,66	112 - 115	127	-
3-Brom-2,5-diaminopridin	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> BrN <sub>3</sub>	188,03	122 - 127	-	-
2,6-Diaminopridin	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	109,13	117 - 122	285	-
2,2'-Dihidroksibifenil	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	186,21	108 - 110	315	-

Tez çalışmasında yapı aydınlatmada kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 4.2.).

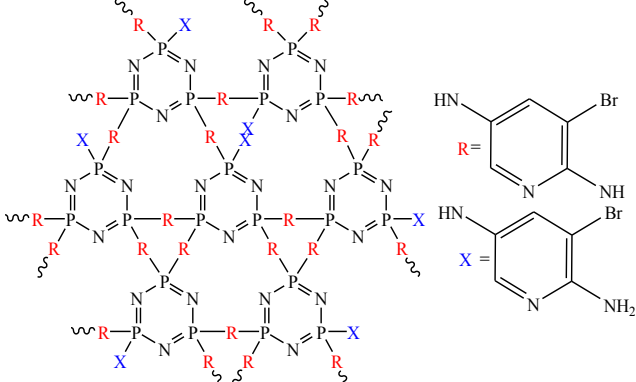
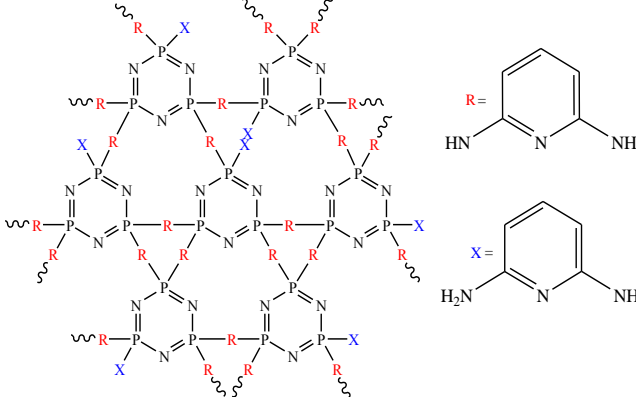
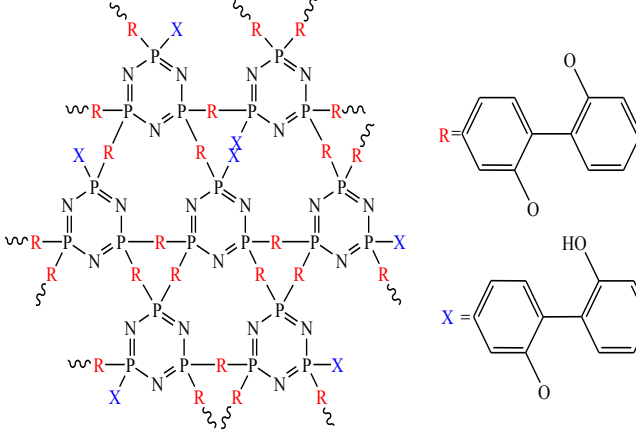
**Çizelge 4.2.** Kullanılan cihazlar ve özellikleri.

<b>Adı</b>	<b>Modeli</b>	<b>Özellikleri</b>
İnfrared Spektrometresi (FTIR)	Perkin Elmer	-
X-Işınları Toz Difraktometresi (XRD)	BRUKER AXS	S8 TIGER
SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	ZEISS	ULTRA Plus
EDX ANALİZİ	ZEISS ULTRA 55	APOLLO XP3
UV-VİS Spektrofotometresi	SHIMADZU	UV-3150
Floresans Spektrofotometresi	VARIAN CARY ECLİPSE	-
ZETA Partikül Boyutu Ölçüm Cihazı	MALVERN	ZEN3600
TGA	Perkin Elmer	-

## 4.2. Metot

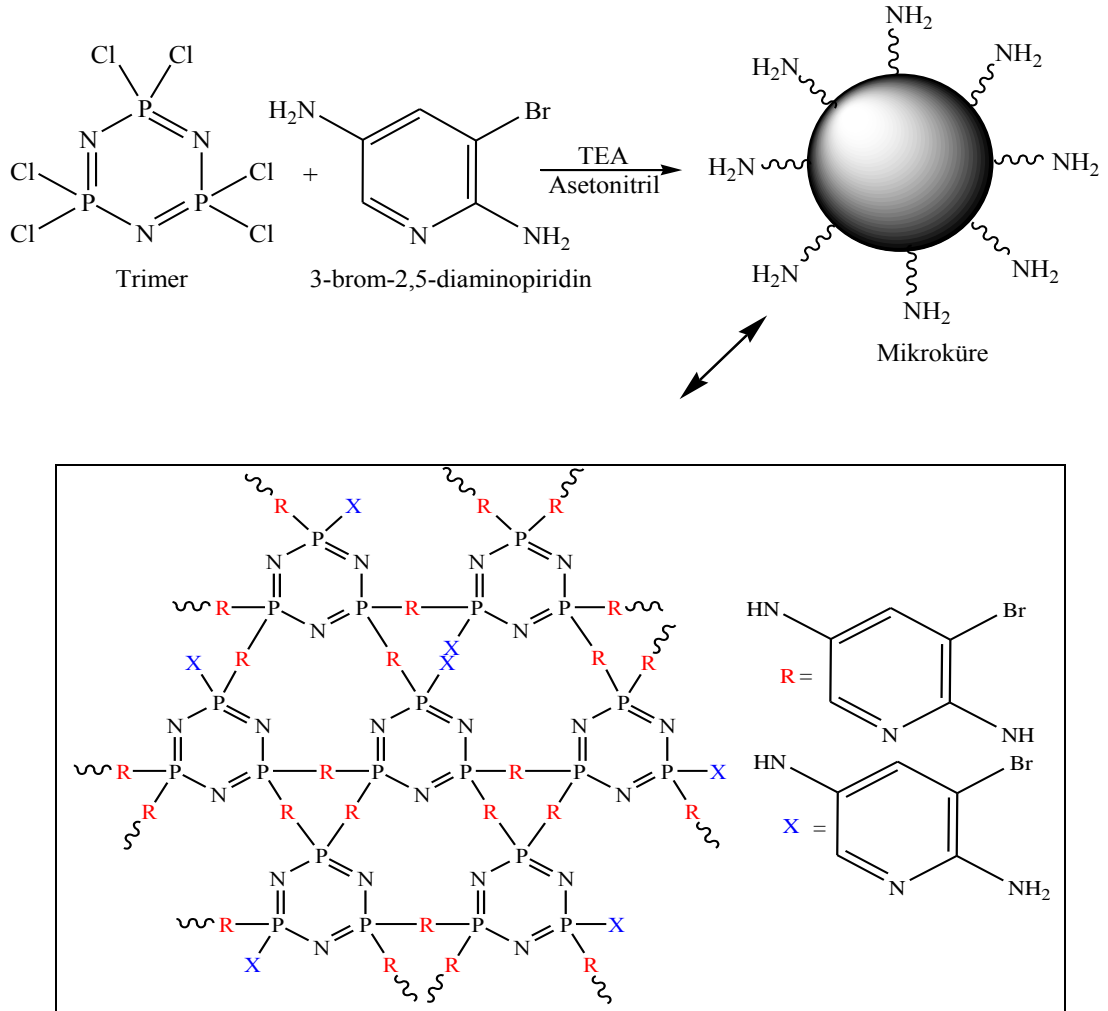
Sentezlenen mikrokürelerin açık yapıları ve adları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Sentezlenen ligantların açık yapıları ve adları.

Mikro küre No:	Açık Yapı	Adı
M1		<p><b>Poli(siklotrifosfaz en-ko-3-Bromo-2,5-diaminopridin)</b></p>
M2		<p><b>Poli(siklotrifosfaz en-ko-2,6-diaminopridin)</b></p>
M3		<p><b>Poli(siklotrifosfaz en-ko-2,2'-dihidroksibifenil)</b></p>

### 4.3. Mikrokürelerin Sentezi

#### 4.3.1. Poli(siklotrifosfazen-ko-3-Brom-2,5-diaminopridin) sentezi (M1)



Şekil 4.1. (M1) Mikroküresinin sentezi.

Trimer (N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>) (0.19 g; 5,32x10<sup>-4</sup>mol) 100 ml'lik balonda asetonitrilde (25 ml) çözülerek üzerine trietilamin (3,71 ml; 2,66x10<sup>-2</sup> mol) ilave edilmiştir. 3-brom-2,5-diamino piridin (0,1 g; 5,32x10<sup>-4</sup>mol) 25 ml asetonitrilde çözülerek bir pipet yardımıyla damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon ultrasonik banyoda, 40°C'de, 3 saat boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra santrifüj yöntemi ile elde edilen çökmüş ürün su ile yıkanmış daha sonra etüvde 40°C'de kurutulmuştur. Mikroküre kodu M1 için denenen bütün parametreler, 1:1 (trimer:3-brom-2,5-diaminopiridin) mol oranında sentezlenerek yapılmıştır.

M1 kodlu madde için en iyi küresel yapıya hangi mol oranında ulaşıldığını belirlemek amacıyla 4 farklı sentez aynı koşullarda sadece trimer oranı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Artan trimer derişimi ile M1 için uygun mol oranı denemesi.

Mol oranı	Trimer (g)	3-brom-2,5-diaminopiridin(g)	Asetonitril (ml)	TEA(ml)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)
1:1	0,19	0,10	50	3,71	3	40
1:2	0,37	0,10	50	7,42	3	40
1:3	0,55	0,10	50	11,12	3	40
1:4	0,74	0,10	50	14,83	3	40

Diğer bir yöntemde ise trimer ve ligand oranı sabit tutulup sadece ultrasonik güç miktarı değiştirilmiştir.

**Çizelge 4.5.** M1 için uygun ultrasonik güç denemesi.

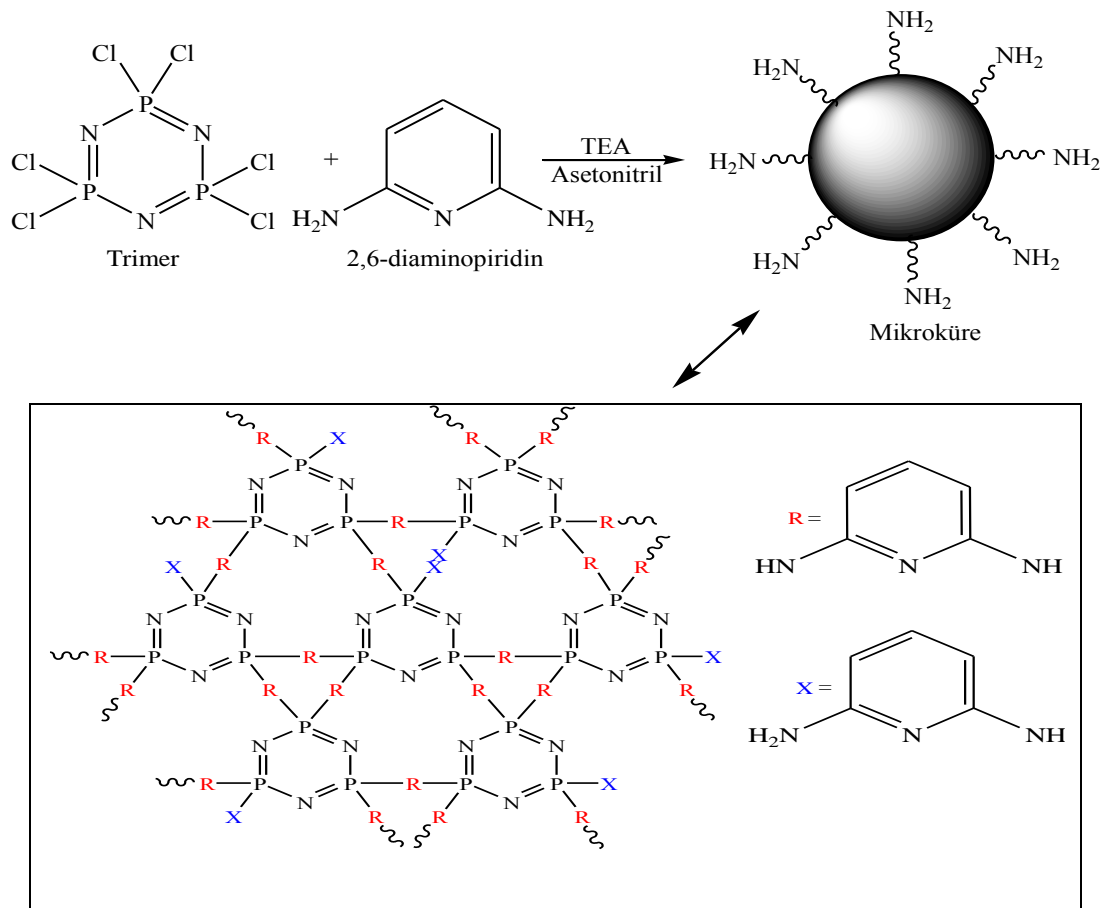
Ultrasonik güç(W)	Trimer (g)	3-brom-2,5-diaminopiridin (g)	Asetonitril (ml)	TEA(ml)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)
40	0,19	0,10	50	3,71	3	40
60	0,19	0,10	50	3,71	3	40
80	0,19	0,10	50	3,71	3	40
100	0,19	0,10	50	3,71	3	40

M1 kodlu maddenin reaksiyon süresine bağlı olarak en ideal mikroküre eldesi amacıyla 5 farklı sentez yapılmıştır.

**Çizelge 4.6.** M1 için uygun reaksiyon süresi denemesi.

Reaksiyon süresi(sa)	Trimer (g)	3-brom-2,5-diaminopiridin(g)	Asetonitril (ml)	TEA(ml)	Sıcaklık (°C)
1	0,19	0,10	50	3,71	40
2	0,19	0,10	50	3,71	40
3	0,19	0,10	50	3,71	40
4	0,19	0,10	50	3,71	40
5	0,19	0,10	50	3,71	40

**4.3.2. Poli(siklotrifosfazen-ko-2,6-Diaminopiridin) sentezi (M2)**



**Şekil 4.2.** (M2) Mikroküresinin sentezi.

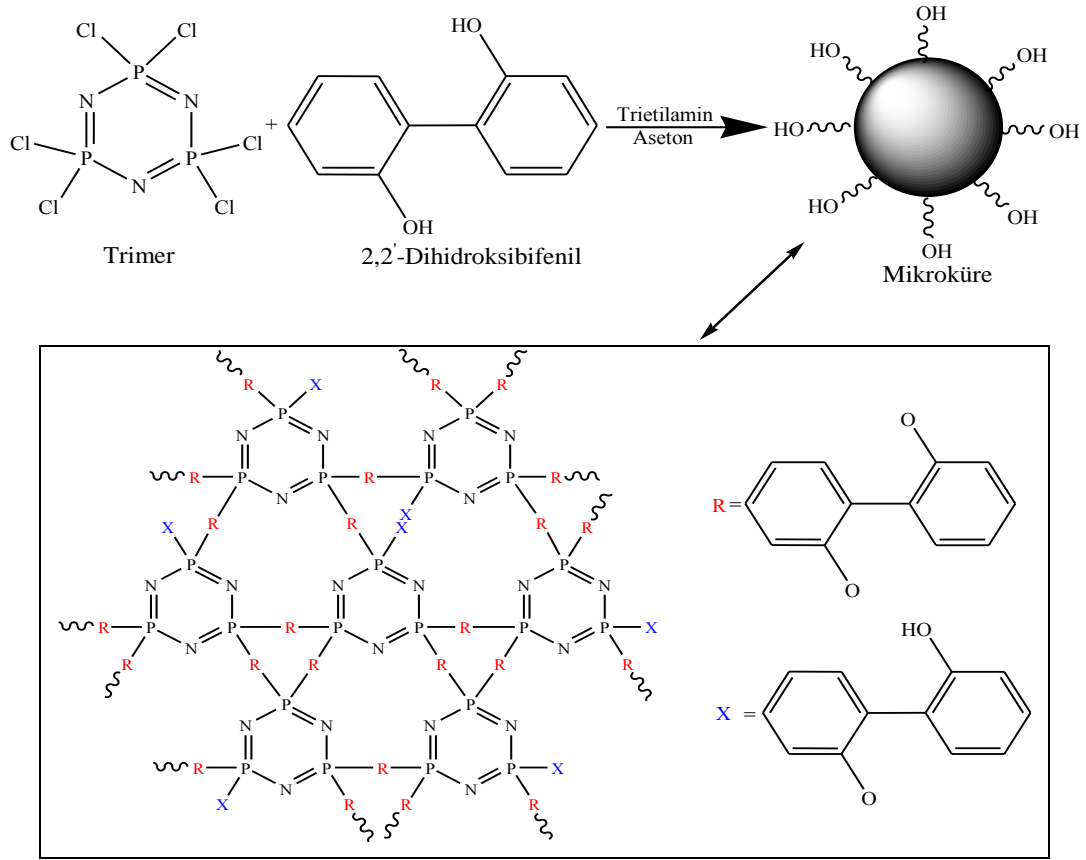
Trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ) (0,80 g;  $2,29 \times 10^{-3}$  mol) 100 ml'lik balonda, asetonitrilde (25 ml) çözülerek üzerine trietilamin (15,96 ml;  $1,15 \times 10^{-1}$  mol) ilave edilmiştir. 2,6-diaminopiridin (0,25 g;  $2,29 \times 10^{-3}$  mol) 25 ml asetonitrilde çözülerek bir pipet yardımıyla damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon ultrasonik banyoda  $50^\circ C$ 'de, 48 saat boyunca gerçekleştirildikten sonra santrifüj işlemi gerçekleştirilmiş ve çöken ürün THF ile yıkanarak etüvde,  $40^\circ C$ 'de kurutulmuştur. M2 kodlu madde için 1:1 (trimer: 2,6-diaminopiridin) mol oranı kullanılmıştır.

M2 kodlu madde için en iyi küresel yapıya hangi mol oranında sahip olduğunu belirlemek amacıyla sadece trimer konsantrasyonu değiştirilerek 4 farklı sentez yapılmıştır.

**Çizelge 4.7.** Artan trimer derişimi ile M2 için uygun mol oranı denemesi.

Mol oranı	Trimer (g)	2,6-diaminopiridin (g)	Asetonitril (ml)	TEA (ml)	Süre (sa)	Sıcaklık ( $^\circ C$ )
1:1	0,80	0,25	50	15,96	48	50
1:2	1,59	0,25	50	31,92	48	50
1:3	2,39	0,25	50	47,88	48	50
1:4	3,18	0,25	50	63,84	48	50

### 4.3.3. Poli(siklotrifosfazen-ko-2,2'-dihidroksibifenil) sentezi (M3)



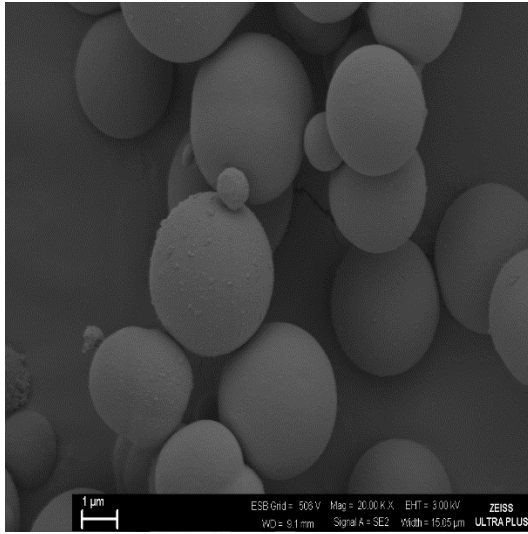
Şekil 4.3. (M3) Mikroküresinin sentezi.

Trimer (N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>) (0.94 g; 2,69x10<sup>-3</sup>mol) 100 ml'lik balonda, asetonunda (25 ml) çözülerek üzerine trietilamin (18,75 ml; 1,35x10<sup>-1</sup> mol) ilave edilmiştir. 2,2'-dihidroksibifenil (0,5 g; 2,69x10<sup>-3</sup>mol) 25 ml asetonunda çözülerek bir pipet yardımıyla damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon ultrasonik banyoda, 50°C'de gerçekleştirilmiştir. 3 saat sonunda reaksiyon sonlandırılmış, santrifüj işlemi uygulanmıştır. Daha sonra çöken ürün su ile yıkanarak etüvde 40°C'de kurutulmuştur.

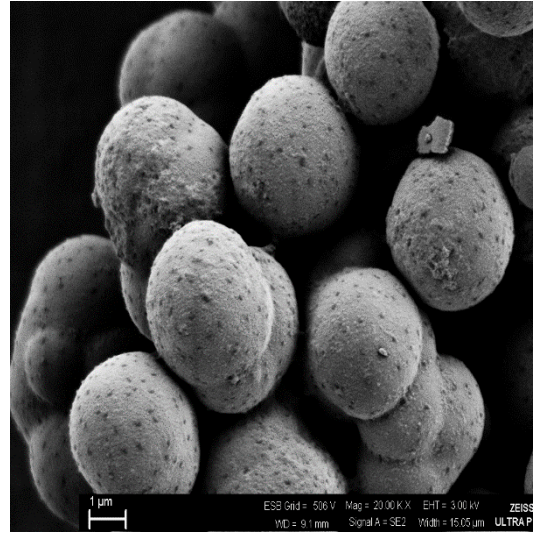
## 5. DENEYSEL BULGULAR

### 5.1. Poli(siklotrifosfazen-ko-3-Bromo-2,5-diaminopridin)'in Karakterizasyon Çalışmaları (M1)

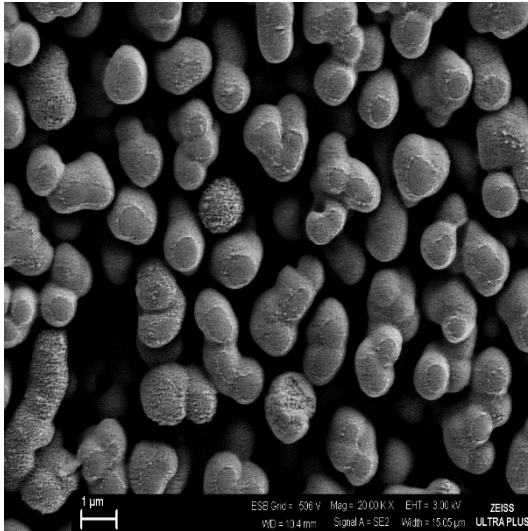
Mikrokürelerin morfolojisini incelemeye SEM analiz görüntüleri önemlidir. Bu amaçla M1 kodlu maddenin artan trimer konsantrasyonuna bağlı olarak 20000 büyütme SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.1).



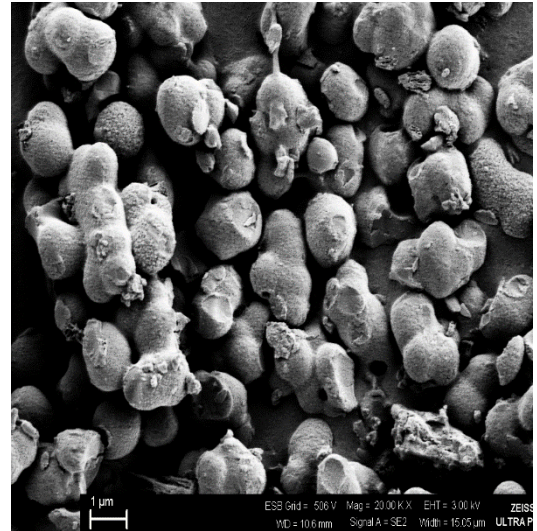
(a)



(b)



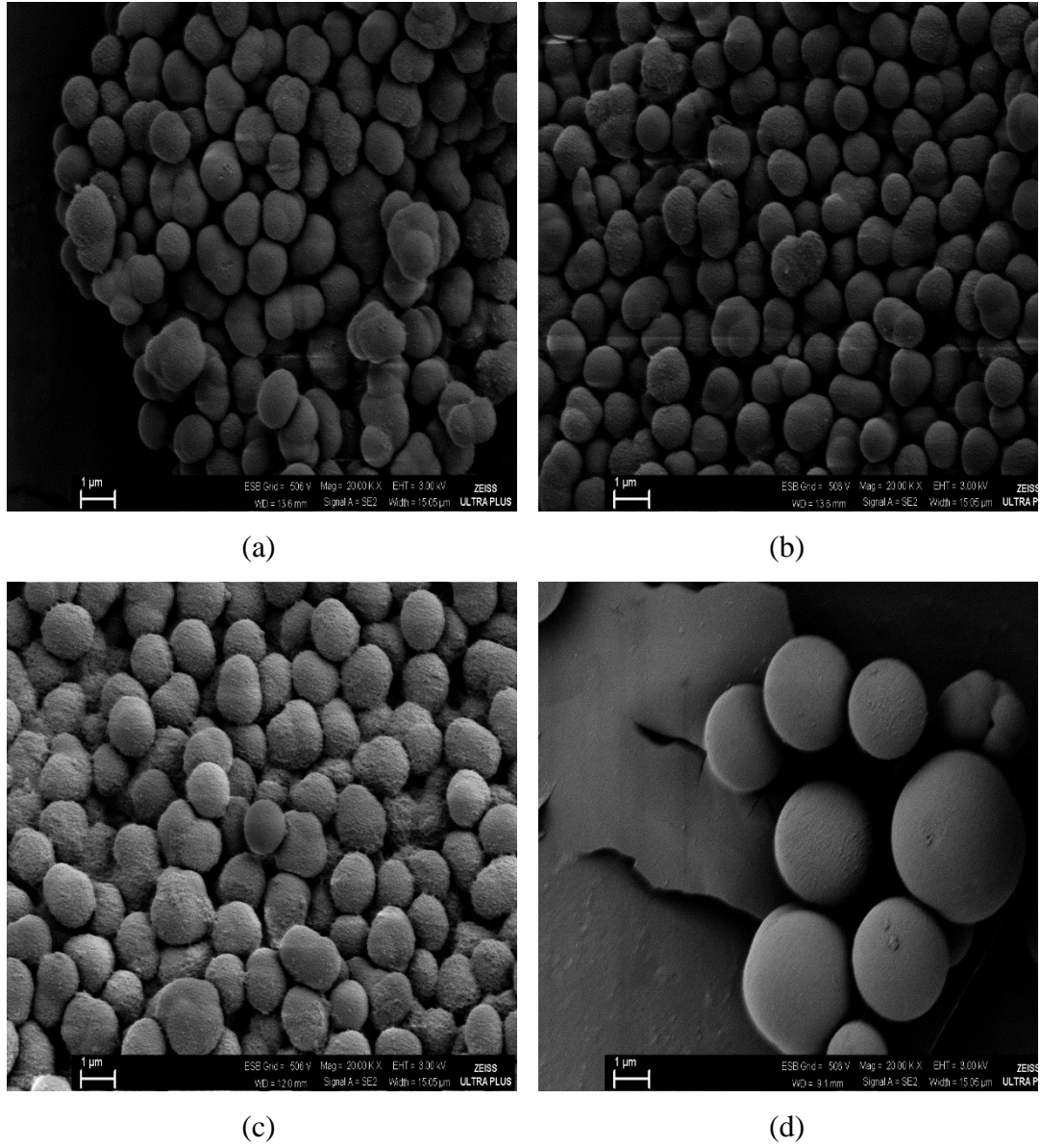
(c)



(d)

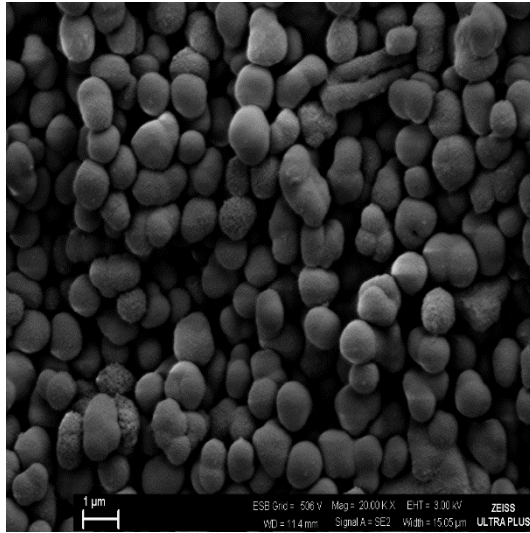
**Şekil 5.1.** Artan trimer konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen polifosfazen mikrokürelerin (M1) SEM görüntüleri: (a) 1:1 (b) 1:2 (c) 1:3 (d) 1:4.

Artan ultrasonik güce bağlı olarak hazırlanan mikrokürelerin 20000 büyütme SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.2).

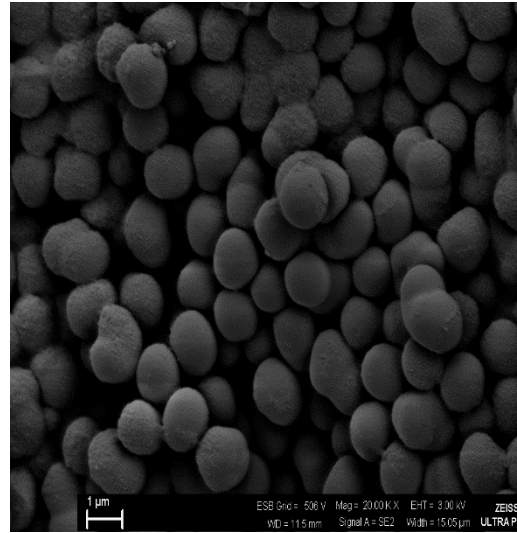


**Şekil 5.2.** Artan ultrasonik güce bağlı olarak elde edilen polifosfazın mikrokürelerinin SEM görüntüleri: (a) 40 W (b) 60 W (c) 80 W (d) 100 W.

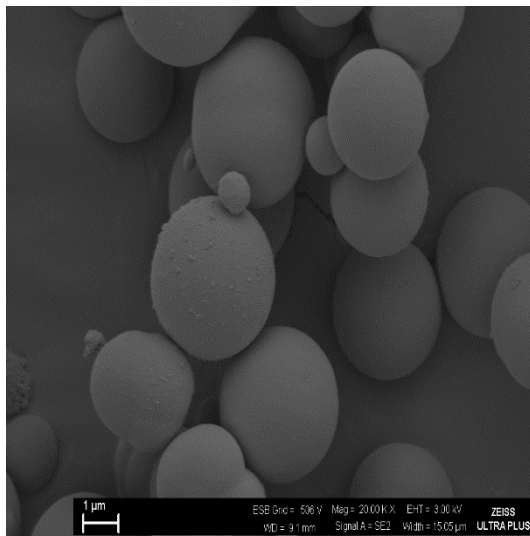
Artan reaksiyon süresine bağlı olarak hazırlanan mikrokürelerin 20000 büyütme SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.3).



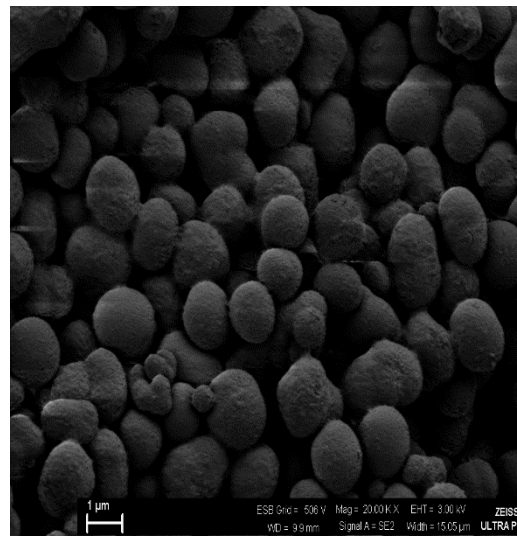
(a)



(b)



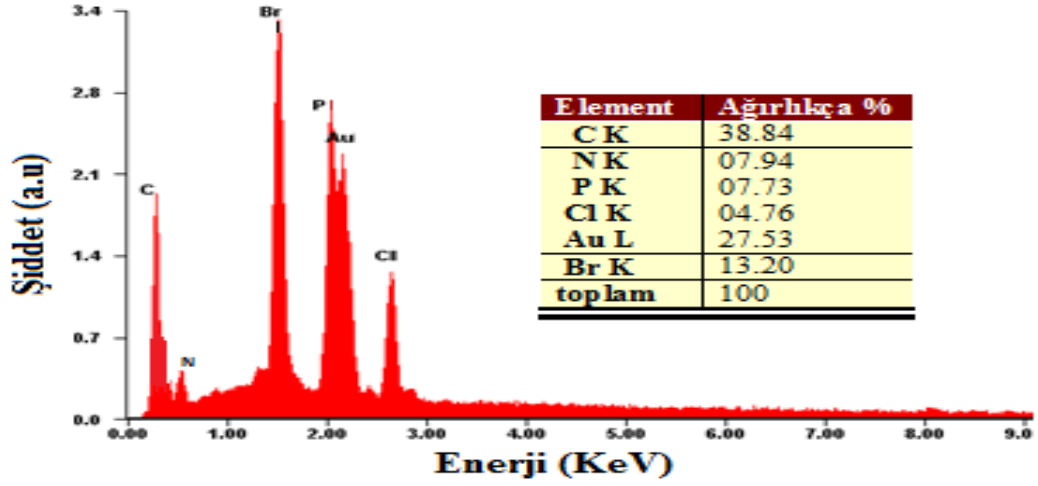
(c)



(d)

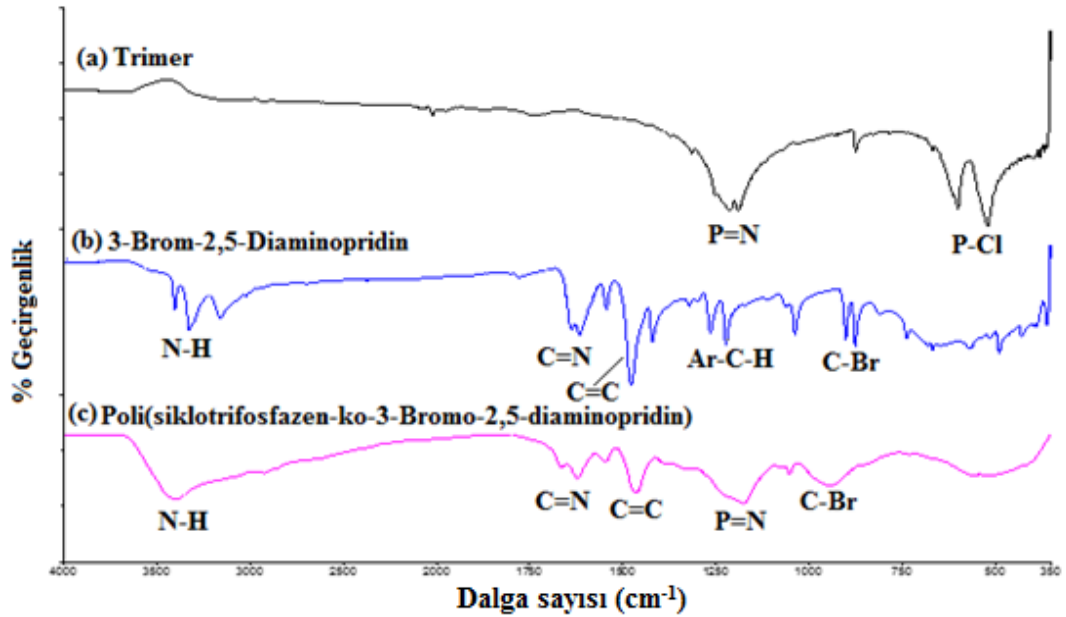
**Şekil 5.3.** Artan reaksiyon süresine bağlı olarak elde edilen polifosfazene mikrokürelerin SEM görüntüleri: (a) 1 sa (b) 2 sa (c) 3 sa (d) 4 sa.

Altın kaplanarak hazırlanan M1 kodlu mikrokürenin EDX spekturumu ve sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.4).



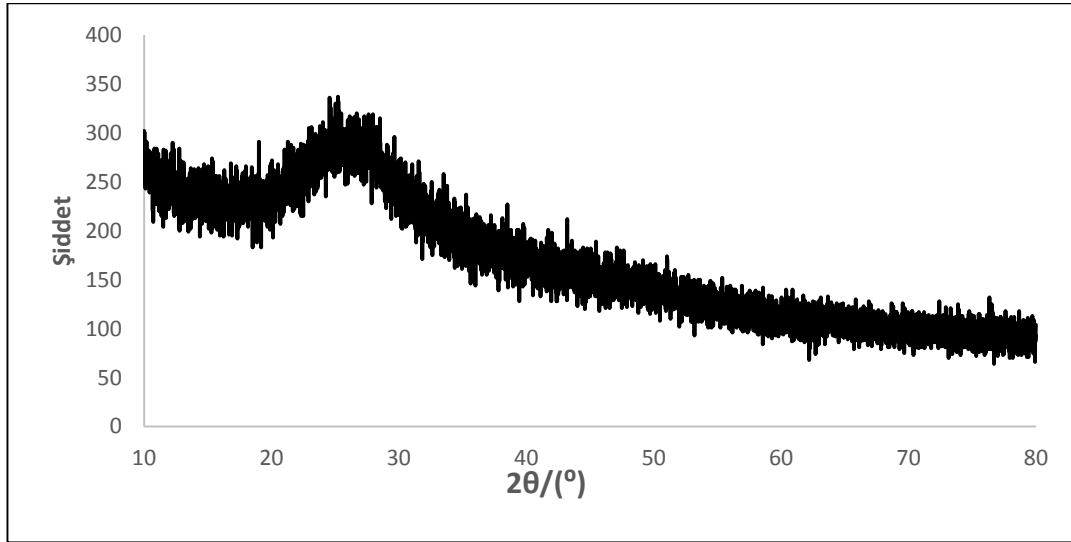
Şekil 5.4. (M1)'e ait EDX spekturumu ve sonuçları.

M1 kodlu mikroküre, trimer ve 3-brom-2,5-diaminopridin'e ait FTIR spektrumları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. (a) trimer (b) 3-brom-2,5-diaminopridin (c) M1 FTIR spekturumu.

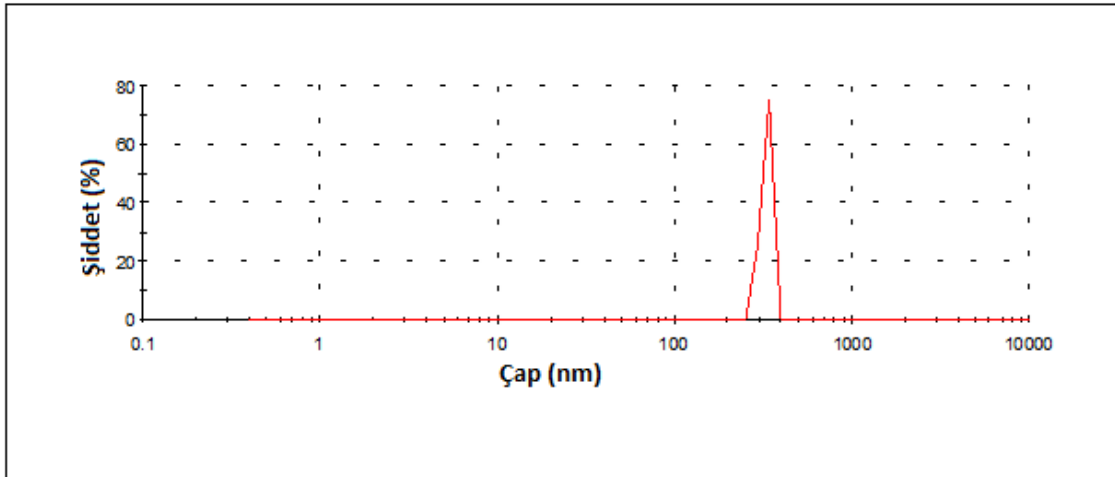
Elde edilen polifosfazen mikrokürelerin amorf veya kristal yapısının varlığının belirlenebilmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen M1 kodlu mikrokürenin XRD eğrisi aşağıda gösterilmiştir (Şekil 5.6).



**Şekil 5.6.** M1'in XRD spektrumu.

Sentezlenen mikrokürenin amorf veya kristal yapısının varlığının belirlenebilmesi için elde edilen mikroküre yapısının X-Işını Toz Kırınımı analizi yapılmıştır. Bu amaçla mikroküre yapısının X-Işını kırınım deseni elde edilmiştir. Şekil 5.6'da M1'in XRD spektrumunda herhangi bir kristalleşme olmaksızın amorf yapıya sahip olduğunu gösteren, geniş bir kırınım piki gözlenmiştir.

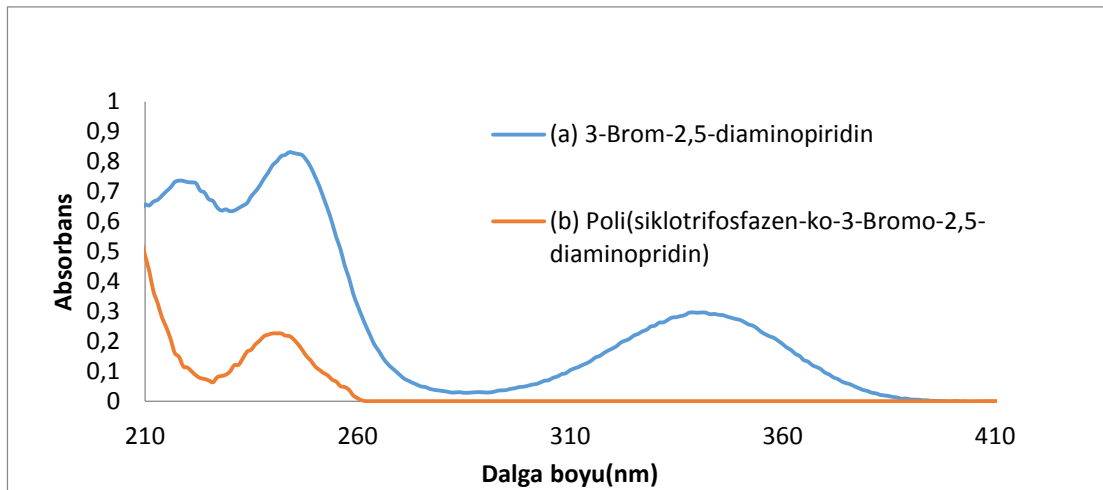
Sentezlenen polifosfazen mikrokürelerin boyutlarını belirlemek amacıyla ZETA parçacık boyutu analizi yapılmıştır. M1 kodlu mikrokürenin parçacık boyutu dağılım grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 5.7).



**Şekil 5.7.** M1'in parçacık boyutu dağılım grafiği.

M1 kodlu mikrokürenin parçacık boyutu dağılım grafiğinden de görüldüğü gibi ortalama parçacık boyutu 3,519  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.

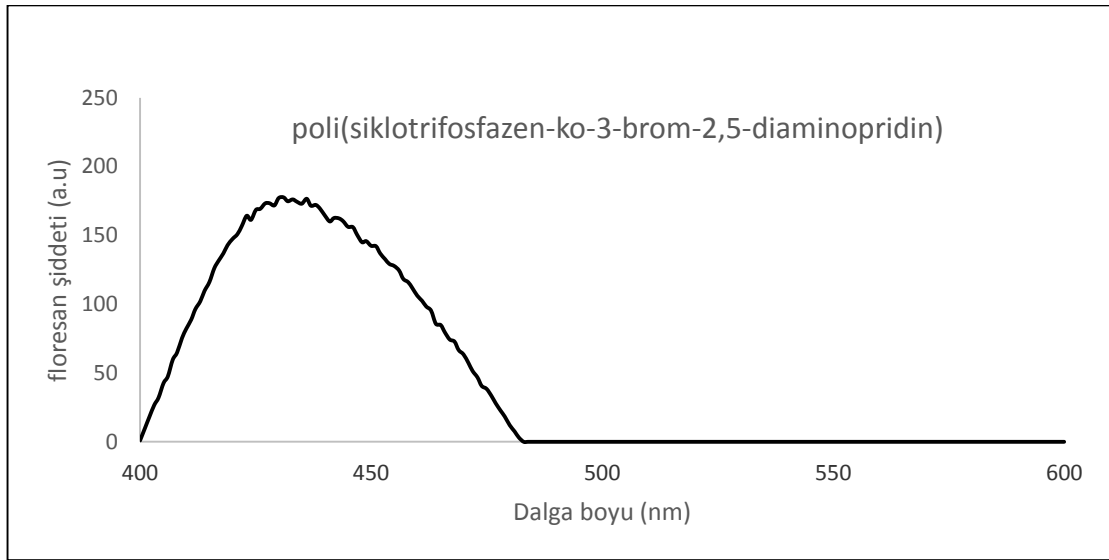
Sentezlenen mikrokürelerin UV-GÖR ölçümleri etanol çözeltisi içinde kuartz küvetlere konularak 210- 410 nm dalgaboyu aralığında yapılmıştır. M1 kodlu mikrokürenin ve sentezlendiği ligandın (3-brom-2,5-diaminopridin) UV-GÖR spektrumları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.8).



**Şekil 5.8.** (a) 3-brom-2,5-diaminopridin (b) M1 UV-Vis spektrumu.

M1 kodlu mikroküreye ait UV-GÖR spektrumunda görüldüğü gibi M1'e ilişkin 300 ila 450 nm arasında geniş bir absorpsiyon piki gözlenmektedir. Bu absorpsiyon aralığındaki maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) ise 241,4 nm'de gelmiştir.

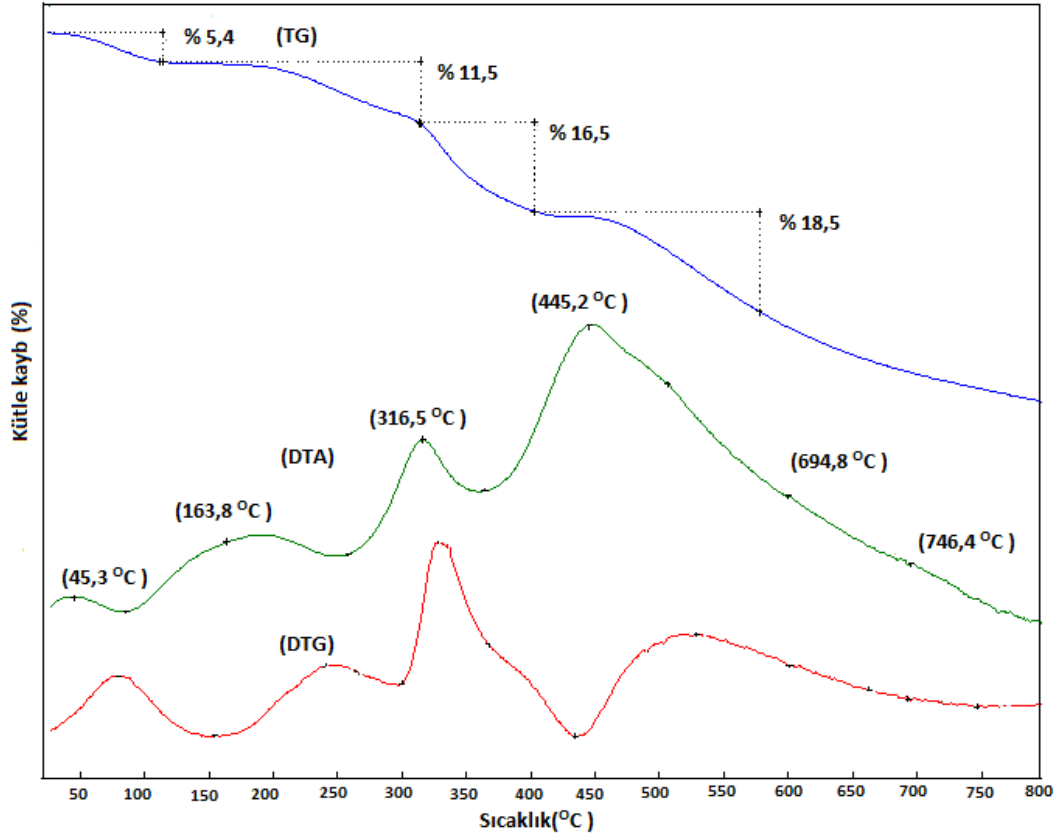
Sentezlenen mikrokürelerin floresans ölçümlerinde etanol çözeltisi içerisinde kuartz küvetlere konularak yapılmıştır. M1 kodlu mikrokürenin floresans spektrumu aşağıda verilmiştir (Şekil 5.9).



**Şekil 5.9.** M1'in floresans spektrumu.

M1 kodlu mikroküreye ait floresans spektrumunda görüldüğü gibi M1 kodlu mikroküreye ilişkin 400- 485 nm arasında geniş bir emisyon piki gözlenmektedir. Bu emisyon aralığındaki maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) ise 431,9 nm'de gelmiştir.

Sentezlenen irokürelerin termal özelliklerini incelemek için TG analizleri yapılmıştır. Aşağıda azot ortamında M1 kodlu mikroküreye ait TGA ve DTG grafikleri görülmektedir (Şekil 5.10)



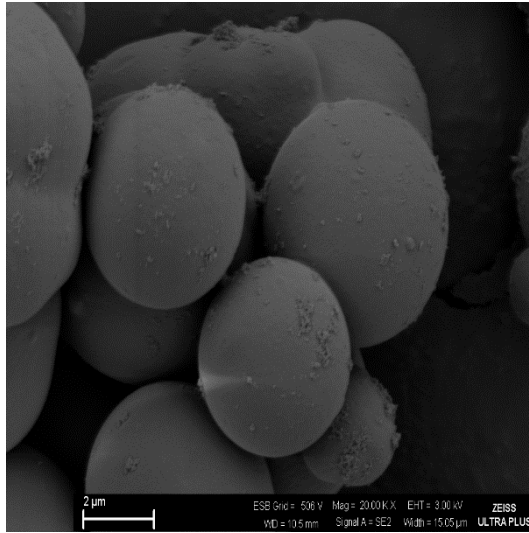
Şekil 5.10. M1'İN termal analiz eğrileri.

M1 kodlu mikrokürenin TG spektrumundan görüldüğü gibi termal bozulmaya başladığı sıcaklık 45,3 °C'dir. Termal bozulma dört basamakta gerçekleşmiştir ve 0-800 °C sıcaklık aralığında toplam kütle kaybı % 51,9'dur.

## 5.2. Poli(siklotrifosfazen-ko-2,6-diaminopridin)'in Karakterizasyon Çalışmaları(M2)

M2 kodlu maddenin morfolojisini incelemek amacıyla ilk olarak SEM görüntüleri alınmıştır.

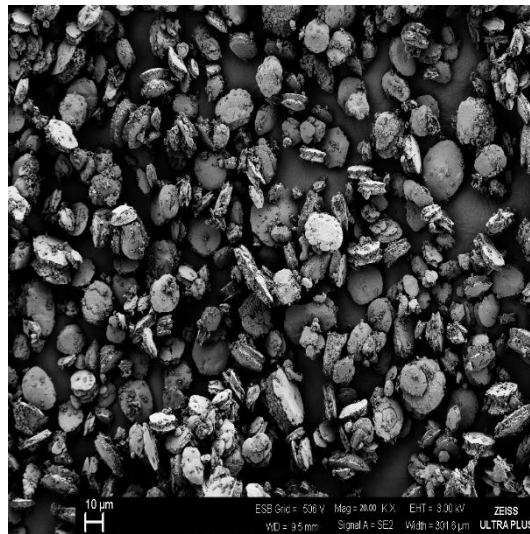
Artan trimer konsantrasyonuna bağlı olarak hazırlanan M2 kodlu mikrokürelerin 20000 büyütme SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şeki 5.11).



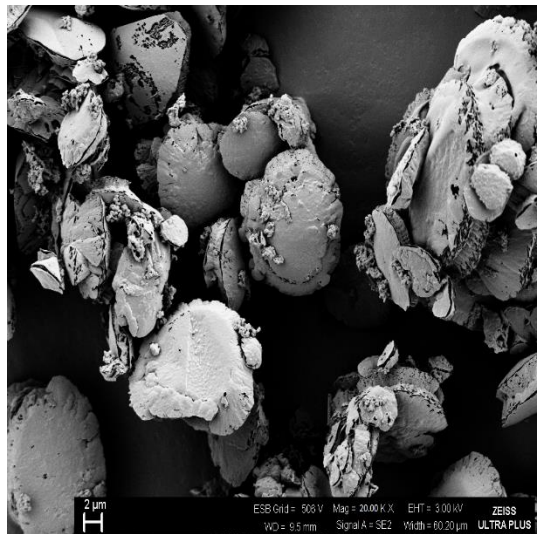
(a)



(b)



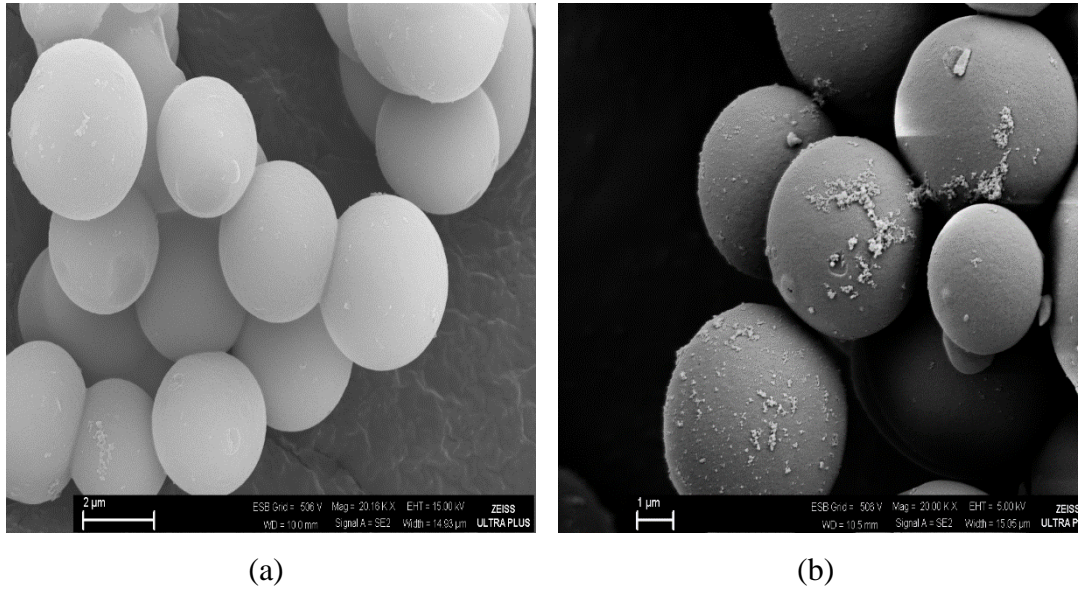
(c)



(d)

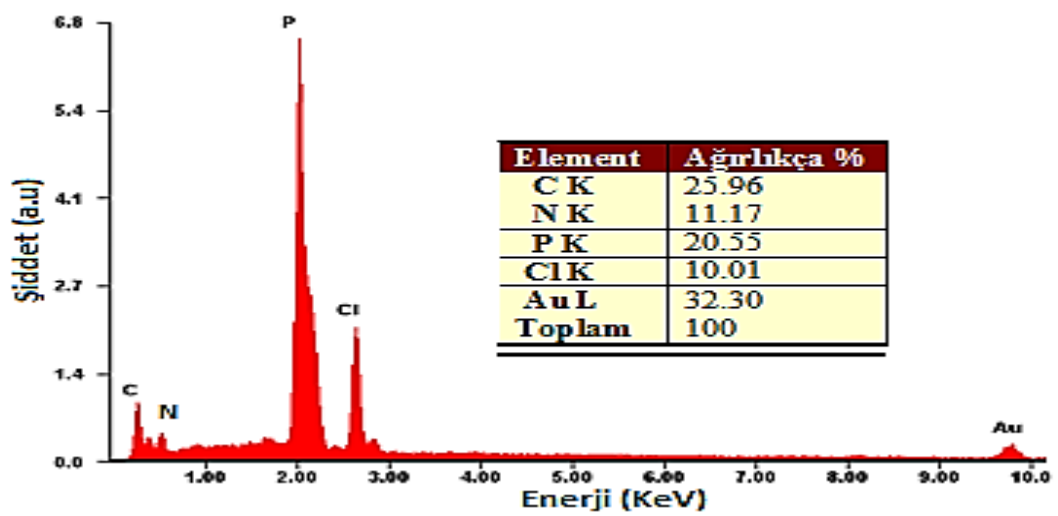
**Şekil 5.11.** Artan trimer konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen polifosfazen mikrokürelerin (M2) SEM görüntüleri: (a) 1:1 (b) 1:2 (c) 1:3 (d) 1:4.

M2 kodlu mikrokürenin 15.00 kv ve 5 kv'de 20000 büyütme SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şekil 5.12).

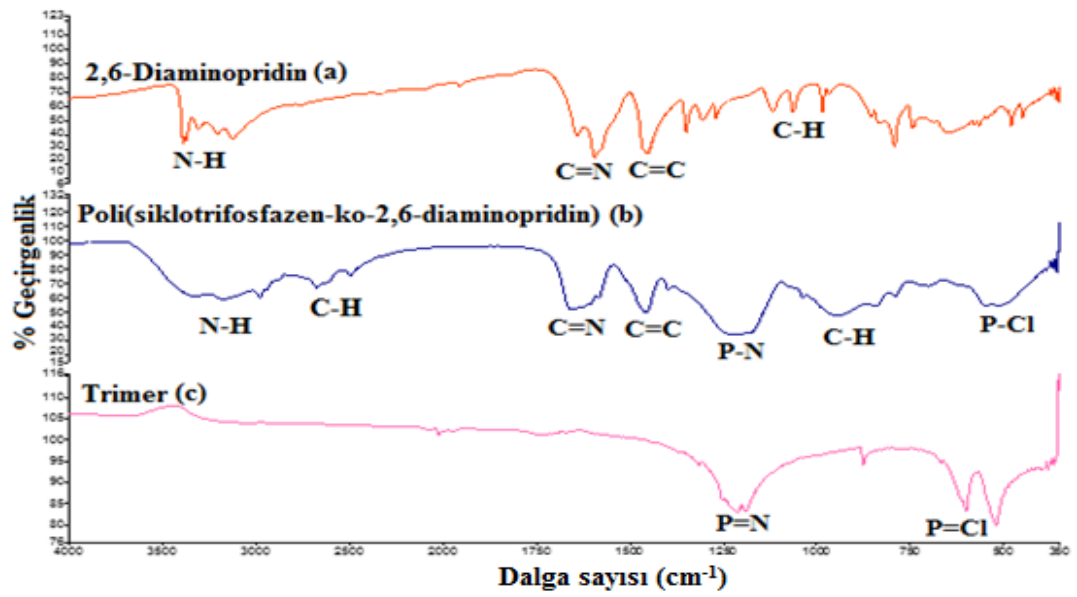


Şeki 5.12. M2'nin 20000 büyütme SEM görüntüleri (a) 15.00 kv , (b) 5.00 kv.

M2 kodlu mikrokürenin EDX spektrumu ve sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.13).

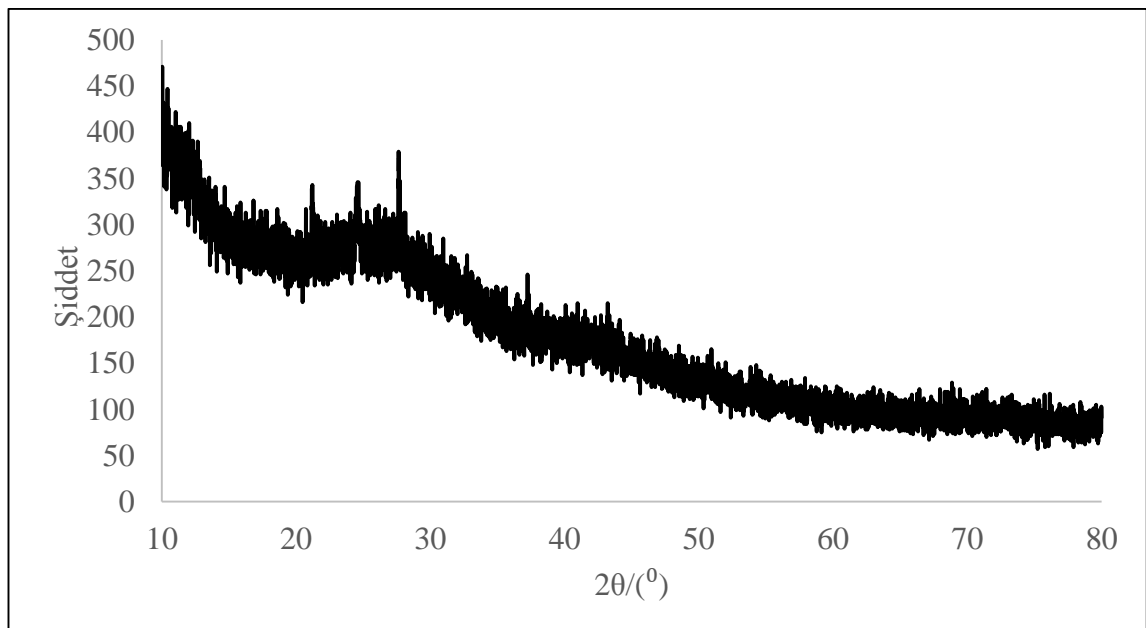


Şekil 5.13. (M2)'ye ait EDX spektrumu.



Şekil 5.14. (a) 2,6-diaminopyridin (b) M2 (c) trimer FTIR spektrumu.

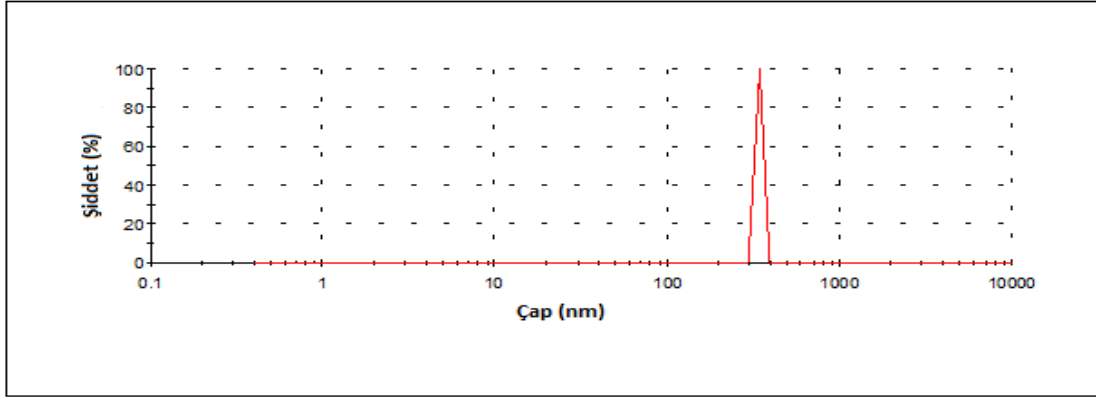
Bu çalışmada elde edilen M2 kodlu mikrokürenin XRD eğrisi aşağıda gösterilmiştir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15. M1'in XRD spektrumu.

Şekil 5.6'da gösterildiği gibi, M2 kodlu mikrokürenin XRD spekturumunda 20-30  $2\theta(^{\circ})$  aralığında amorf yapıya sahip olduğunu gösteren geniş bir kırınım piki gözlenmiştir.

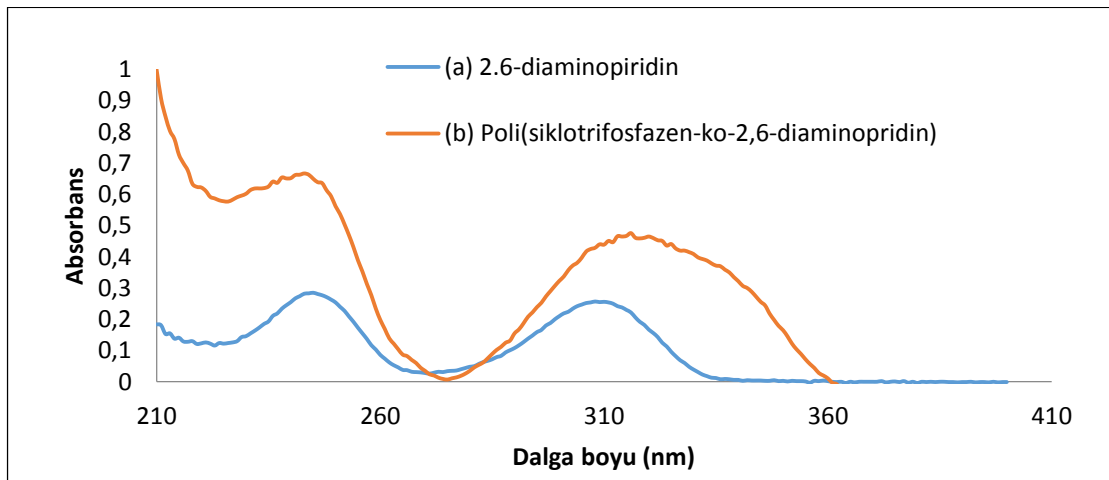
M2 kodlu mikrokürenin boyutlarını belirlemek amacıyla ZETA parçacık boyutu analizi yapılmıştır ve parçacık boyutu dağılım grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. M2'nin parçacık boyutu dağılım grafiği.

M2 kodlu mikrokürenin ortalama parçacık boyutu 5,093  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir.

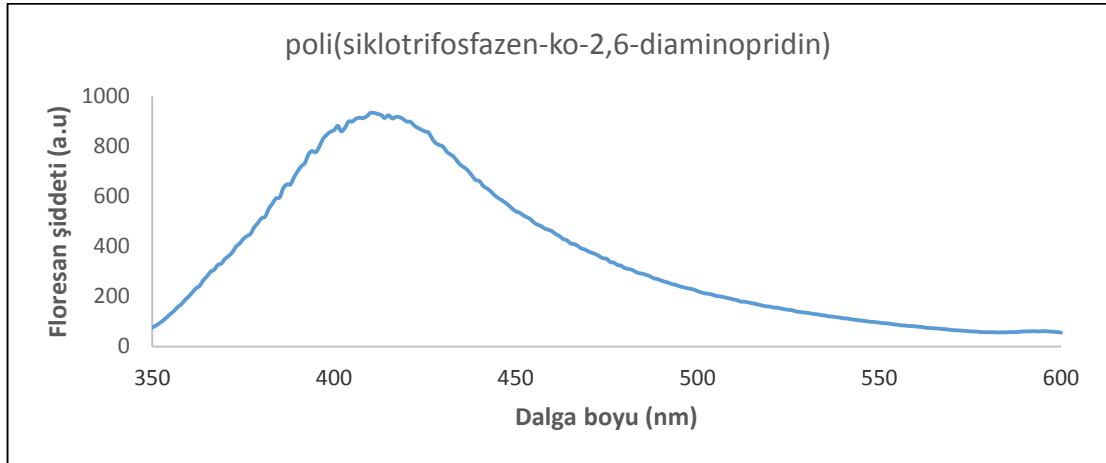
M2 kodlu mikrokürenin ve sentezlendiği ligandinin (2,6-diaminopridin) UV-GÖR spektrumları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. (a) 2,6-diaminopridin (b) M2 UV-GÖR spektrumu.

M2 kodlu mikroküreye ait UV-GÖR spektrumunda görüldüğü gibi M2 kodlu maddeye ilişkin 276 ila 361 nm arasında geniş bir absorpsiyon piki gözlenmektedir. Bu absorpsiyon aralığındaki maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) ise 324 nm'de gelmiştir.

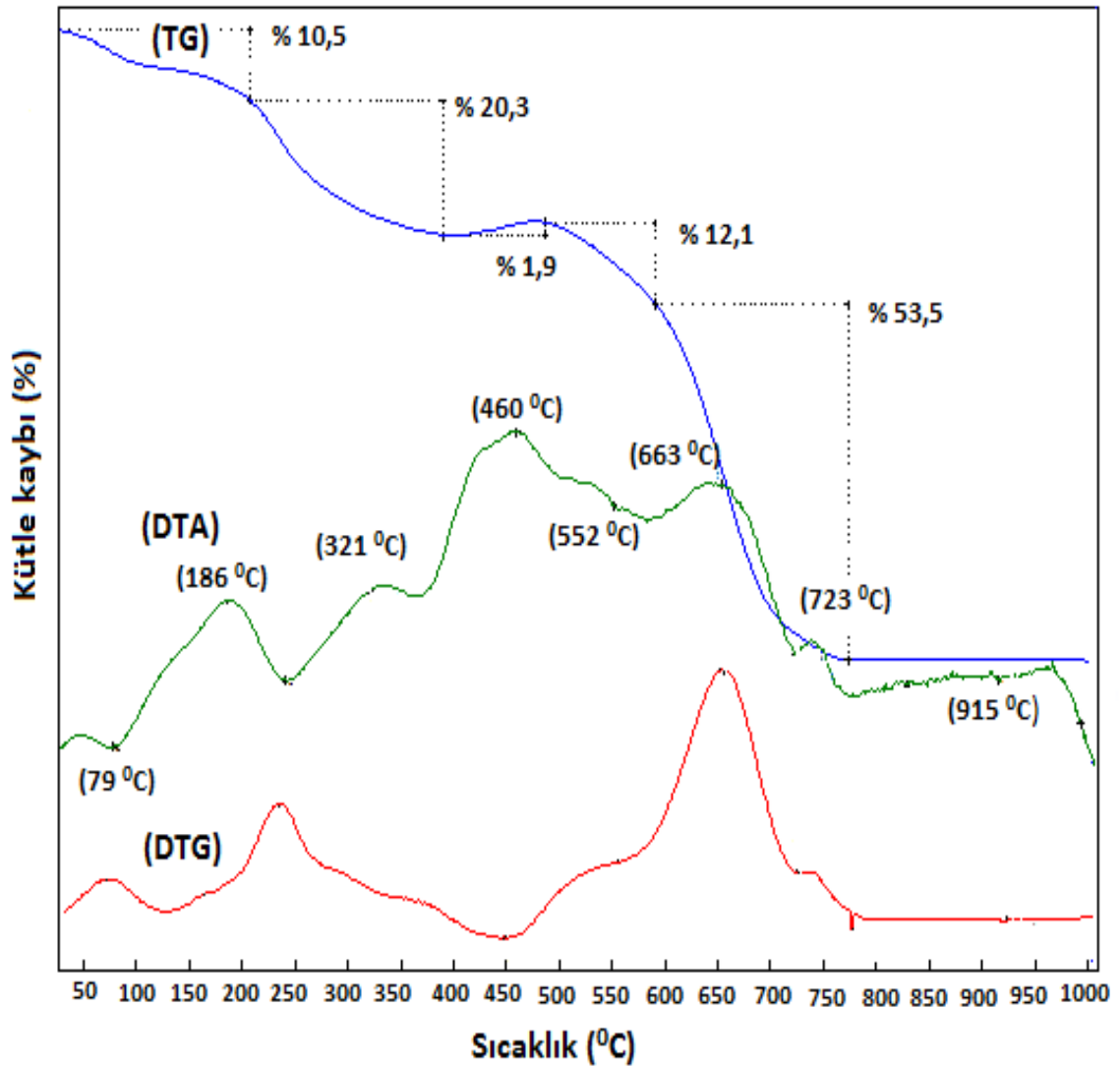
M2 kodlu mikrokürenin floresans spektrumu aşağıda verilmiştir (Şekil 5.18).



**Şekil 5.18.** M2'nin floresans spektrumu.

M2 kodlu mikroküreye ait floresans spektrumunda görüldüğü gibi M2'ye ilişkin 350-500 nm arasında geniş bir emisyon piki gözlenmektedir. Bu emisyon aralığındaki maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) ise 413,1 nm'de gelmiştir.

Aşağıda azot ortamında M2 kodlu mikroküreye ait TGA ve DTG grafikleri görülmektedir (Şekil 5.19).

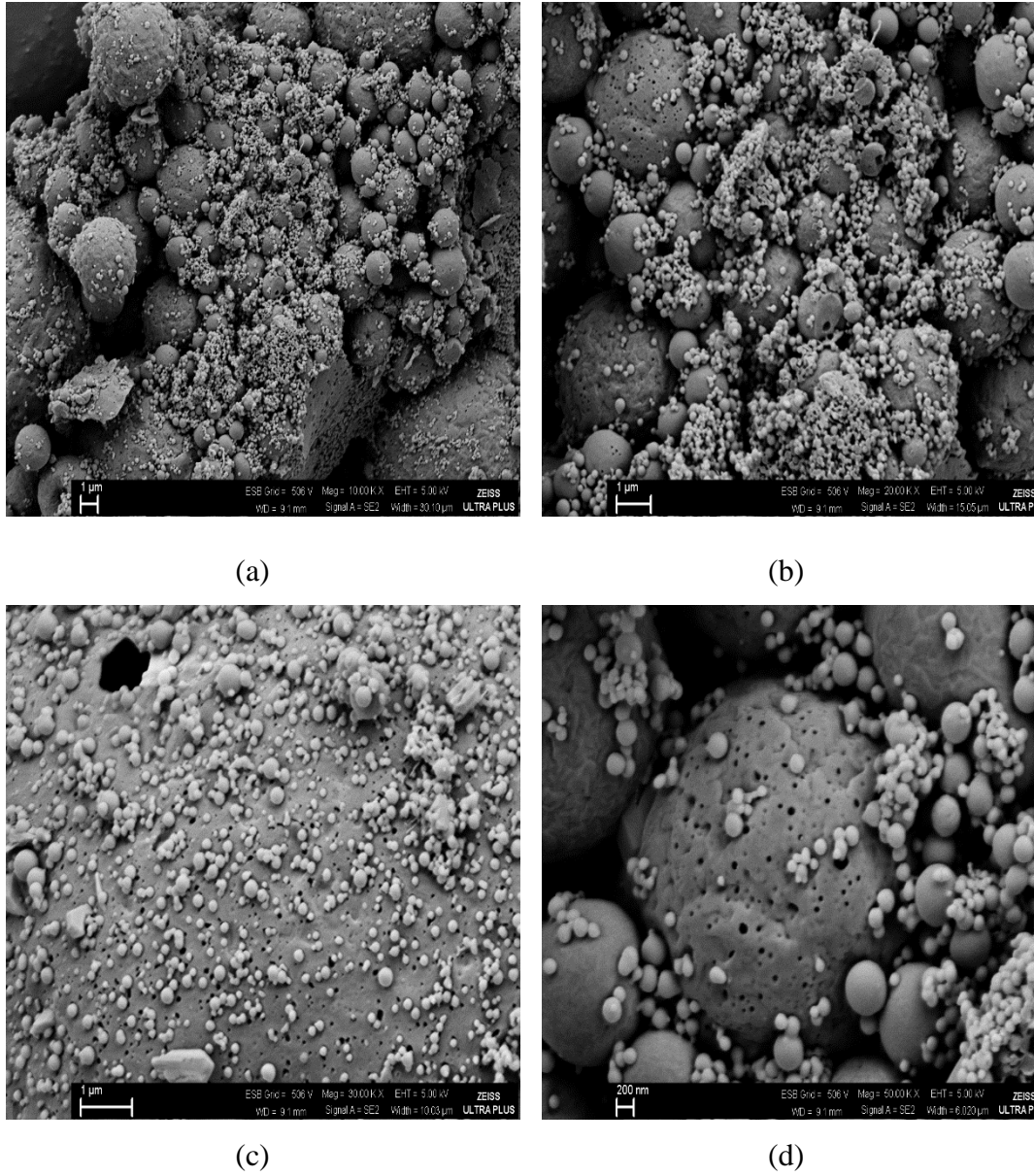


Şekil 5.19. M2'nin termal analiz eğrileri.

M2 kodlu mikrokürenin TG spektrumundan görüldüğü gibi termal bozulmaya başladığı sıcaklık 79 °C'dir. Termal bozulma beş basamakta gerçekleşmiş ve toplam kütle kaybı % 98,3'dür.

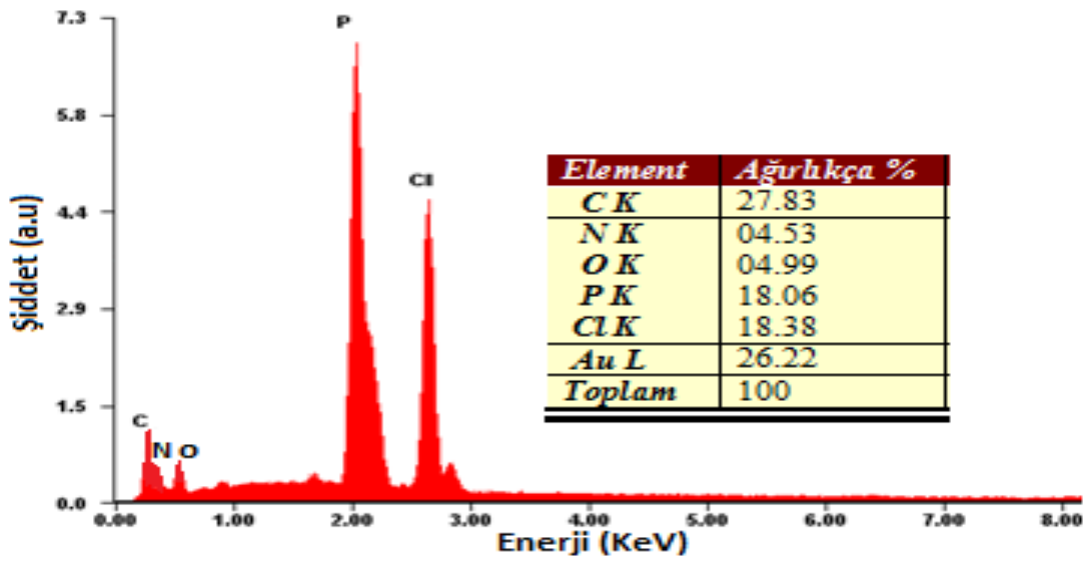
### 5.3.Poli(siklotrifosfazen-ko-2,2'-dihidroksibifenil) Karakterizasyon Çalışmaları(M3)

M3 kodlu mikrokürenin morfolojisini incelemek amacıyla ilk olarak SEM analizi yapılmıştır. Aşağıda aseton içerisinde hazırlanan M3 kodlu mikrokürelerin SEM görüntüleri verilmiştir (Şekil 5.20).

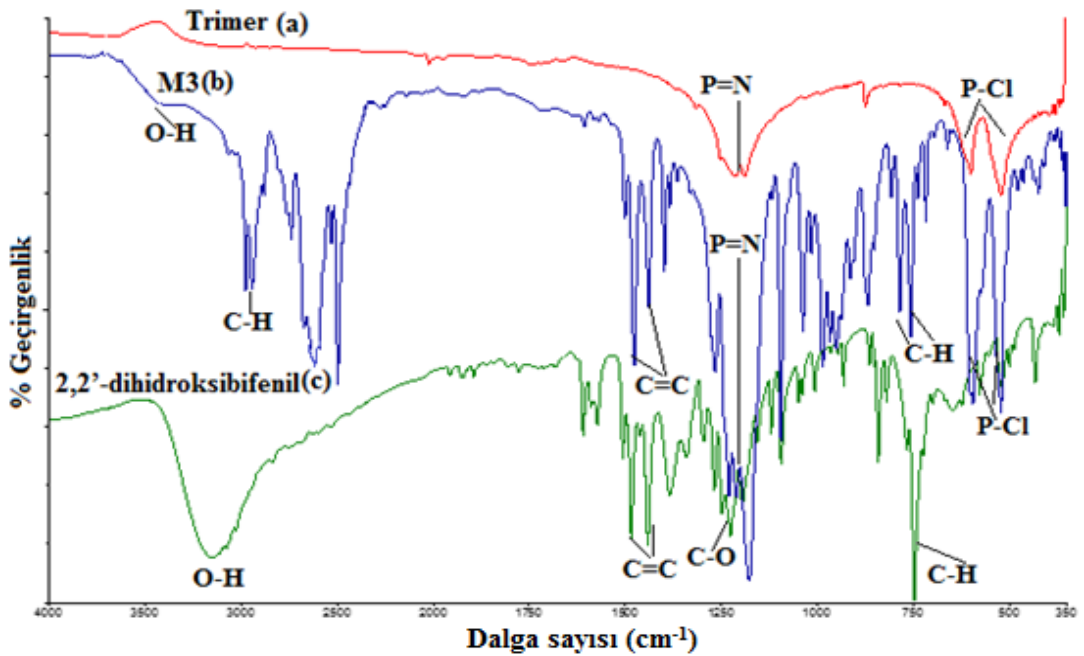


**Şekil 5.20.** Aseton içerisinde hazırlanan M3'ün farklı büyütmelerde SEM görüntüleri (a) 10000 (b) 20000 (c) 30000 (d) 50000.

Aşağıda M3 kodlu mikrokürenin EDX spekturumu ile sonuçları verilmiştir (Şekil 5.21).

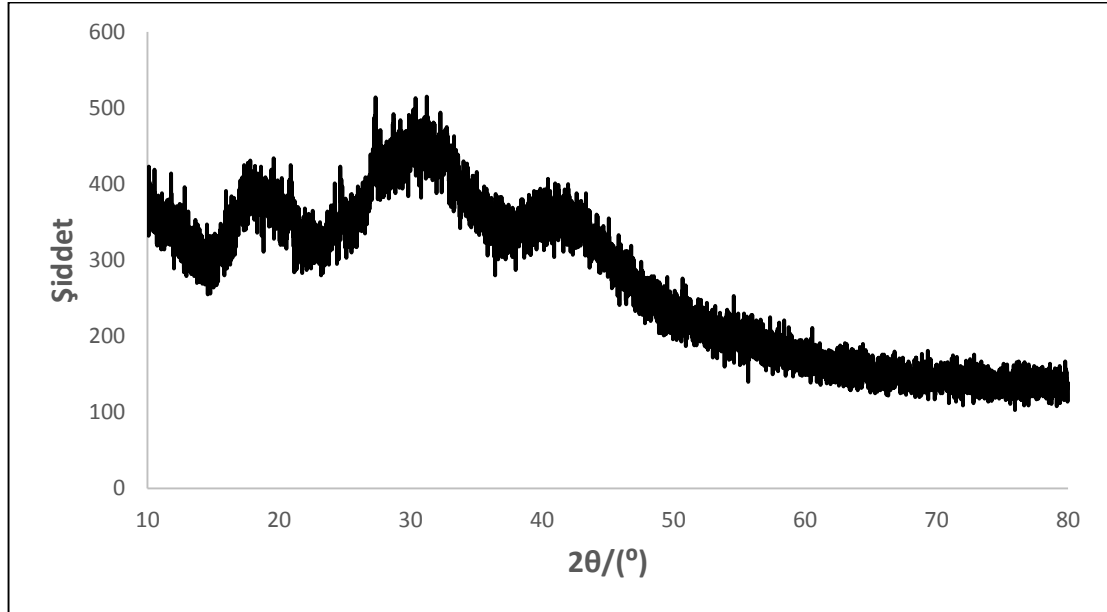


Şekil 5.21. (M3)'e ait EDX spekturumu ve sonuçları.



Şekil 5.22. (a) Trimer (b) M3 (c) 2,2'-dihidroksibifenil FTIR spekturumu.

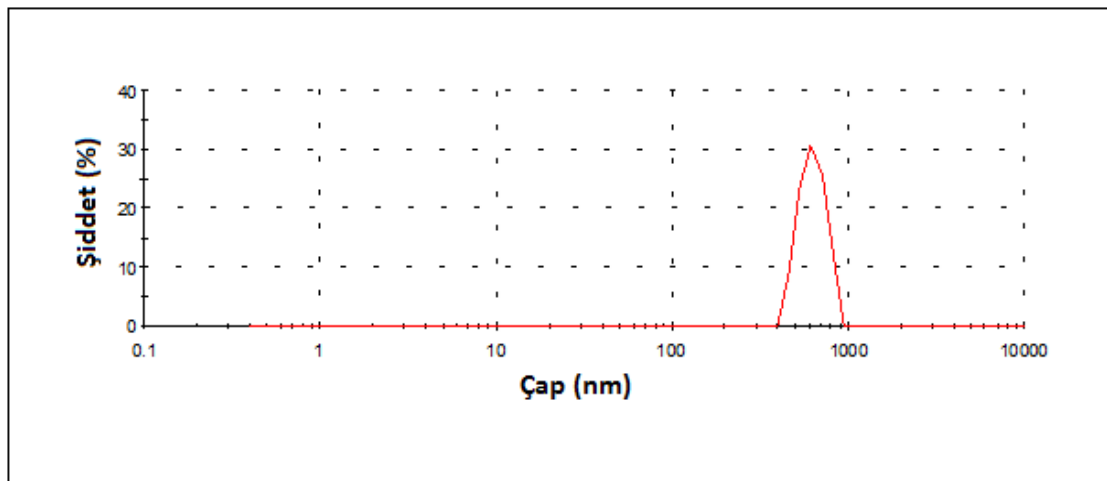
Bu çalışmada elde edilen M3 kodlu mikrokürenin XRD eğrisi aşağıda gösterilmiştir (Şekil 5.23).



Şekil 5.23. M3'ün XRD spektrumu.

Şekil 5.23'de gösterildiği gibi, M3 kodlu mikrokürenin XRD spekturumunda 3 farklı bölgede gelen geniş pikler gözlenmiştir.

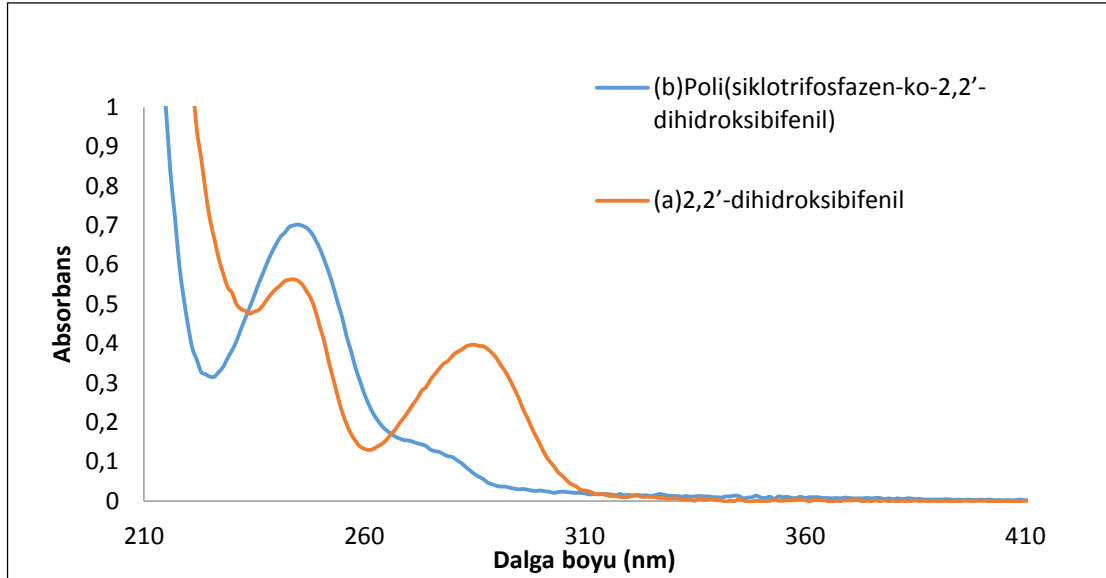
M3 kodlu mikrokürenin parçacık boyutu dağılım grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 5.24).



Şekil 5.24. M3'ün parçacık boyutu dağılım grafiği.

M3 kodlu mikrokürenin ortalama parçacık boyutu şekil 5.24 'den 1,153  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir

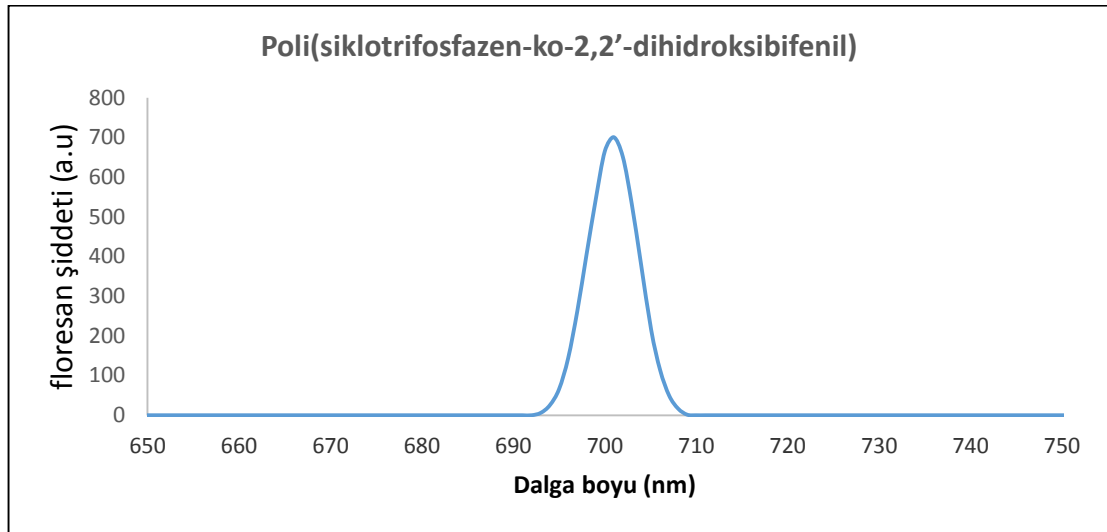
M3 kodlu mikrokürenin ve sentezlendiği ligandın (2,2'-dihidroksibifenil) UV-GÖR spektrumları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.25).



Şekil 5.25. (a) 2,2'-dihidroksibifenil (b) M3 UV-Vis spektrumu.

M3 kodlu mikroküreye ait UV-GÖR spektrumunda görüldüğü gibi M3 kodlu maddeye ilişkin 225 ila 273 nm arasında geniş bir absorpsiyon piki gözlenmektedir. Bu absorpsiyon aralığındaki maksimum dalga boyu ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ise 247 nm'de gelmiştir.

M3 kodlu mikrokürenin floresans spektrumu aşağıda verilmiştir (Şekil 5.26).



**Şekil 5.26.** M3'ün floresans spektrumu.

M3'e ait floresans spektrumunda görüldüğü gibi M3'e ilişkin 690 ila 710 nm arasında keskin bir emisyon piki gözlenmektedir. Bu emisyon aralığındaki maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) ise 700,93 nm'de gelmiştir.

## 6.TARTIŞMA

Wang ve arkadaşları 2012 yılında yayımladıkları bir makalede trimer konsantrasyonu, sıcaklık ve ultrasonik güç gibi parametreler değiştirilerek, polimerik mikrokürelerin partikül büyüklüğünün kontrol edilebileceğini öne sürmüşlerdir (Wang, vd., 2012). Bu makaleden yola çıkarak mikrokürelerin sentezlenmesinde farklı parametreler (trimer konsantrasyonu, ultrasonik güç, reaksiyon süresi) denenmiş ve en iyi küresel oluşumun hangi parametrelerde gerçekleştiği belirlenmiştir. Mikrokürelerin morfolojisini incelemek amacıyla ilk olarak SEM analizi yapılmıştır. Yapılan analiz ile istenilen küresel şekilli taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir. ZETA parçacık boyutu analizi ile elde edilen mikrokürelerin tanecik boyutları belirlenmiştir. SEM-EDX analizi ile mikrokürelerin formülasyonu nicel olarak incelenmiştir. Mikrokürelerin yapısı FT-IR analizi ile incelenmiş ve mikrokürelere ait karakteristik pikler spektrumlarında gözlenmiştir.

Pan ve arkadaşları (2012) yılında floresans özellik gösteren hibrid polifosfazen mikroküreleri sentezlemişler ve aynı zamanda termal özelliklerini inceleyerek üstün termal özellikler gösterdiklerini belirlemişlerdir. Bu makaleden yola çıkarak mikrokürelerin UV-Vis ve floresans özellikleri incelenerek mikrokürelerin uv ve floresans özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Son olarak mikrokürelerin termal analizleri yapılmış ve üstün termal özellik gösterdikleri belirlenmiştir.

## 7.SONUÇLAR

Bu çalışmada, 3 farklı çapraz bağlı polifosfazen mikroküre, çöktürme polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ) molekülü sırasıyla 3-brom-2,5-diaminopridin, 2,6-diaminopridin ve 2,2'-dihidroksibifenil ile uygun deney koşullarında reaksiyona sokularak poli(siklotrifosfazen-ko-3-Bromo-2,5-diaminopridin) (M1), poli(siklotrifosfazen-ko-2,6-diaminopridin) (M2) ve poli(siklotrifosfazen-ko-2,2'-dihidroksibifenil) (M3) mikroküreleri sentezlenmiştir.

Mikrokürelerin sentezlenmesinde farklı parametreler denenmiş ve en iyi küresel oluşumun hangi parametrelerde gerçekleştiği SEM görüntüleri ile belirlenmiştir.

M1 için SEM görüntülerinden yola çıkarak artan trimer konsantrasyonu ile birlikte mikrokürelerin yüzeylerinin bozulduğu ve küresel formdan saptıkları gözlenmiştir. Ultrasonik gücün artırılması ile birlikte mikrokürelerin küresel yapılarının düzeldiği ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlenmiştir. Artan reaksiyon süresi ile birlikte en iyi küresel formun 3 saatte oluştuğu ve bu reaksiyon süresinde mikrokürelerin az pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları gözlenmiştir. Sonuç olarak M1 için en iyi oluşumun (1:1) mol oranında % 100 ultrasonik güçte ve 3 saatte gerçekleştiğini söylemek mümkündür.

M2 için SEM görüntülerini incelediğimizde trimer konsantrasyonunun artırılmasıyla küresel formlarının ve yüzeylerinin bozulduğunu söylemek mümkündür. Buradan yola çıkarak M2 için en iyi oluşumun (1:1) mol oranında % 100 ultrasonik güçte ve 48 saatte gerçekleştiği söylenebilir.

M3 için sem görüntülerini yorumladığımızda M1 ve M2'den farklı olarak mikroküre boyutlarının birbirinden çok farklı olduğu ve mikrokürelerin yüzeylerinin delik olduğu gözlenmiştir.

SEM-EDX analizi ile mikrokürelerin yapıları nicel olarak incelenmiştir. EDX analizi sonucunda sırasıyla M1, M2 ve M3'ün yapılarında ağırlıkça % 4,76, % 10,01, % 18,38 oranda klor olduğu belirlenmiştir. Çapraz bağlanmadan dolayı sterik engelin oluşması reaksiyon ortamında reaksiyona girmeden kalan grupların varlığına sebep olmaktadır. Bu da bize yapıda bağlanmadan kalan klor atomlarının varlığını açıklamaktadır.

Polifosfazen mikrokürelerin boyutlarını belirlemek amacıyla ZETA parçacık boyutu analizi yapılmıştır. ZETA parçacık boyutu analizi sonucunda M1 ve M2 'nin

küresel boyutlarının daha homojen olduğu M3'ün ise birbirinden çok farklı boyutlarda küresel formlara sahip olduğu belirlenmiştir.

Polifosfazen mikrokürelerin XRD analizleri yapılmıştır. M1, M2 ve M3'ün XRD spektrumlarında herhangi bir kristalleşme olmaksızın amorf yapıya sahip olduklarını gösteren, geniş kırınım pikleri gözlenmiştir. Ancak M3'de diğerlerinden farklı olarak 3 ayrı bölgede gelen geniş kırınım pikleri gözlenmiştir. Bunun sebebi M3'ün yapısında bağlanmadan kalan klor atomlarının fazla olduğu düşünülmektedir.

Polifosfazen mikroküreler  $\pi$ -bağlarından kaynaklanan konjugasyondan dolayı floresans özellik göstermektedirler. M1, M2 ve M3'ün üçünde kendiliğinden floresans özellik göstermesi  $\pi$ -bağlarından kaynaklanan konjugasyondan dolayıdır.

M1, M2 VE M3' ün FTIR spektrumları incelendiğinde mikroküre yapısındaki karakteristik pikler aşağıda belirtilmiştir.

M1'in FTIR spektrumunda sırasıyla  $3391,94 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandın N-H gerilme bandına,  $1661,42 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandın C=N gerilmesine,  $1464,53 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandın ise aromatik C=C gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir.  $1174,62 \text{ cm}^{-1}$ 'de -P=N- bağına ait geniş band  $942,54 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise C-Br gerilmesine ait geniş band görülmektedir.

M2'nin FTIR spektrumunda sırasıyla  $3322,41 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3179,16 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş bandın N-H gerilme bandına,  $2979,9 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandın ise aromatik C-H gerilme bandına ait olduğu düşünülmektedir.  $1658,20 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band C=N gerilmesine,  $1456,64 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band ise aromatik C=C gerilmesine aittir.  $1211,91 \text{ cm}^{-1}$ 'de -P=N- bağına ait geniş band,  $943,89 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise aromatik C-H eğilmesine ait geniş band görülmektedir.  $546,98 \text{ cm}^{-1}$  ve  $513,69 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise P-Cl bağlarına ait gerilme titreşimlerini vermektedir.

M3'ün FTIR spektrumunda sırasıyla  $3543,4 \text{ cm}^{-1}$  de görülen band O-H gerilmesine,  $2972,4 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2946,6 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bantların aromatik C-H gerilme bandına ait olduğu düşünülmektedir.  $1476,7 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1438 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bantlar ise aromatik C=C gerilmesine aittir.  $1228,8 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1208,1 \text{ cm}^{-1}$ 'de -P=N- bağına ait geniş bantlar görülmektedir.  $1094,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1035,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $966,1 \text{ cm}^{-1}$  ve  $949,95 \text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H eğilmesine ait batlar görülmektedir.  $566,23 \text{ cm}^{-1}$  ve  $521,35 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar ise P-Cl bağlarına ait gerilme titreşimlerini vermektedir.

Son olarak mikrokürelerin termal analizleri yapılmış ve üstün termal özellik gösterdikleri belirlenmiştir. M1, M2 ve M3 'ün üstün termal kararlılığı yüksek düzeyde çapraz bağlanmış organik-inorganik hibrid yapılarının olmasından kaynaklanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Acosta, J. L., Morales, E., "Ionic conductive polymer system based on polyether and polyphosphazene blends", *Journal of applied polymer science*, 60: 1185-1191 (1996).
- Akbaş, H., "Mono- ve bis-*spiro* halkalı fosfazen türevlerinin sentezi, spektroskopik ve stereojenik özelliklerinin incelenmesi, moleküler ve kristal yapılarının belirlenmesi", yüksek lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2011)
- Allcock, H.R. and Siegel, L.A., "Phosponitrilic compounds. III. Molecular inclusion compounds of tris (o-phenylenedioxy)phosponitrile trimer", *Journal of the American Chemical Society*, 86: 5140-5144 (1964).
- Allcock, H.R. and Kugel, R.L., "Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosponitriles", *Journal of the American Chemical Society*, 87: 4216-4217 (1965).
- Allcock, H.R., "Recent advances in phosphazene (phosponitrilic) chemistry", *Chemical Reviews*, 72(4): 315-356 (1972a).
- Allcock, H.R., Cook, W.J., Mack, D.P. "Phosponitrilic compounds, XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 11: 2584-2590 (1972b).
- Allcock H.R., Nelson C.J., Coqqio W.D., Manners I., Koros W.J., Walker D. R. B., Pessan L.A., "Cross-linking reactions for the conversion of polyphosphazenes into useful materials", *Macromolecules*, 26: 1493 (1993)
- Allcock, H.R., Taylor, J.P., "Phosphorylation of phosphazenes and its effects on thermal properties and fire retardant behavior", *Polymer Engineering Science*, 40: 1177 (2000).
- Allcock, H.R., Kellam, E.C., Morford, R.V., "Gel electrolytes from co-substituted oligoethyleneoxy/trifluoroethoxy linear polyphosphazenes", *Solid State Ionics*, 143: 297-308 (2001).
- Allcock, H.R., Kellam, E.C., "The synthesis and applications of novel aryloxy/oligoethyleneoxy substituted polyphosphazenes as solid polymer electrolyte", *Solid State Ionics*, 156: 401-414 (2003a).
- Allcock, H.R., "Chemistry and Applications of Polyphosphazenes", *John Wiley & Sons New Jersey*, New York (2003b).

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Allcock, H. R., Conner, D. A., Welna, D. T., Chang, Y., “Ionic conductivity of covalently interconnected polyphosphazene-silicate hybrid networks”, *Macromolecules inpress*, 177: 569-572 (2006).
- Barış, S.M., “ Antikolinesteraz ilaç piridostigmin bromürün kitosan/sodyum aljinat emulsiyon çapraz bağlı ve kitosan/metil selüloz iç içe geçmiş ağ yapılı mikrokürelerden salımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2011).
- Bartell, L.S. and Hirst, R.C., “Electron diffraction study of the structure of phosphine”, *The journal of Chemical Physics*, 31: 449 (1959).
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, “Phosphorus-nitrogen compounds: novel *spiro*-crypta-phosphazenes. Structure of {Pentane-3-oxa- N,N'-bis(1,5-oxybenzyl)-*spiro*(propane-1',3'-diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo- 2λ5,4λ5,6λ5 triphosphazatriene”, *Part IX. Journal Molecular Structure.*, 707: 139-146 (2004).
- Brandt K., Kruszynski R., Bartczak T. J., Porwolik-Czomperlik I., “AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action”, *Inorganica Chimica Acta*, 322: 138-144 (2001).
- Breza, M., “The electronic Structure of planar phosphazene rings”, *Polyhedron*, 19: 389-397 (2000).
- Barbera, J., Bardaji M., Jimenez J., Laguna, A., Martinez, M. P., Oriol, L., Serrano, J.L., Zaragoza, I., “Columnar Mesomorphic Organizations in Cyclotriphosphazenes”, *Journal of the American Chemical Society*, 127: 8994-9002 (2005).
- Caliceti, P., Veronese, F.M., Lora, S., “Polyphosphazene microspheres for insulin delivery” *International Journal of Pharmaceutics*, 211: 57–65 (2000)
- Chandrasekhar, V., “Inorganic and Organometallic Polymers” ,*Springer, Berlin.*, 207: 352p. (2005).
- Cheprakov, A.V., Beletskaya I. P., “Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis,” *Chemical Reviews*, 100: 3009-3066 (2000).
- Corbridge, D.E.C., “The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds”, *Elsevier*, 333-365 (1974).

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, R.J., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, G.D., Porwolik-Czomperlik, I., Siwy, M. and Brandt, K. "Chiral configurations of cyclotriphosphazatrienes", *Journal of the American Chemical Society*, 122: 12447-12457 (2000).
- Dumanoğulları, F.M., "Bis(fenoksi)fosfazen türevlerinin sentezi ve yapıları" Yüksek lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2006).
- Edlund, U., Albertson, A.C., "Degradable polymer microspheres for controlled drug delivery", *Advances in Polymeric Science*, 157: 67-112 (2002).
- Emeleus, H.J., Sharpe, A.G., "Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", *Academic Press Inc.*, 21,(1978).
- Emsley, J., Moore, J. ve Udy, P.B., "A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride", *Journal of the American Chemical Society*, 2863-2864 (1971).
- Gladstone, J.H., and Holmes, J.D., "XXVII.-On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of the American Chemical Society*, London 17: 225-237 (1864).
- Gleria, M., and Jaeger, R., "Aspects of phosphazene research", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11: 1-45 (2001).
- Gleria, M., and Jaeger, R., "Phosphazenes", *A Worldwide Insight, Nova Science Publishers*, New York (2004).
- Gürsoy, A. Z., "Kontrollü Salım Sistemleri", Ed. Gürsoy, A. Z., *Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayınları*, İstanbul, 3-7 (2002).
- Gürsoy, A., Dortunç, B., " Kolona İlaç Taşıyıcı Sistemler", *Elma Bilgisayar Basım ve Ambalaj Sanayi Ticaret Ltd. Şti., İstanbul*, 151-175 (2002).
- Hacıvelioğlu F., " Fenil sübtitüe fosfazenlerin bazı reaktiflerle reaksiyonları ve oluşan ürünlerin yapılarının incelenmesi", Doktora Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze (2007).
- İskenderoğlu C., "Düşük molekül ağırlıklı heparinin oral ilaç şekli üzerine çalışmalar", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007).
- Karataş Y., Burjanadze M., Wiemhöfer H.D., "Siklik- ve Polifosfazenler: Sentez ve Potansiyel Pil Uygulamaları", *24. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak (2010).

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Kawaguchi H., "Functional polymer microspheres", *Progress in Polymer Science*, 25: 1171-1210 (2000).
- Kilgore, W.W., Gadallah, A.I., Painter, R. R., "Effect of an aziridinyl chemosterilant on the proteins of the haemolymph, ovaries, and eggs of house flies: a study of gel acrylamide electrophoresis", *Journal of economic entomology*, 65: 393-6 (1972).
- Kitayama, M., Mori, S., "The characteristics of cyclic phosphazene and its applications for hard coatings", *Elsevier*, 216: 123-125 (1989).
- Kusuda, T., Hakozaki, S., Kajiwara, N., "Development of a monoclonal antibody to sphingomyelinase", *Japanese Kokai Tokkyo Koho*, 121: (1992).
- Labarre, J.F., Francois, S., Butour, J.L., Alix, J.P., Manfait, M., "New designs in inorganic ring systems as anticancer drugs. Antitumor activity of the aziridino (ethyleneimino) derivatives (NPAz<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NSOX with X = F, Az, Ph," *Elsevier*, 12: 245-250 (1981).
- Lahana, R., Labarre, J. F., Sournies, F., Cros. S., Francois, G., "A theoretical conformational analysis of spiro loops in spirocyclotriphosphazenes", *Journal de Chimie physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1: 77-85 (1980).
- Li, J. J., "Name reactions", *Springer*, New York, 523-524 (2009).
- Liebig, J., "phosphazene", *Innorganic Chemical II*, pp.139 (1834).
- Metinoğlu, S., "Bazı oo ve no süstitüe spiro, ansa ve bino fosfazen türevlerinin sentezi ve yapılarının karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir( 2013)
- Moriya K., Mizusaki H., Kato M., Yano S., Kajiwara M., "Liquid-crystalline phase-transitions in akıs(4-(4'-heptyloxy)bıphenoxy)cyclotriphosphazene", *Liquid Crystals*, 18: 795-800 (1995).
- Orme, C. J., Klaehn, J. R., Harrup, M. K., Luther, T.A., Peterson E. S., Stewart, F. F., "Gas permeability in rubbery polyphosphazene membranes", *Journal of Membrane Science*, 280:175-184 (2006).
- Ohashi M., Anzai M., "Synthesis of hexa (methacryloxyethylenedioxy) cyclotriphosphazene and its properties and use as a composite resin", *Shika Zairyo Kikai*, 3: 401-8 (1984).

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Ozay, H., and Ozay, O., "Synthesis and characterization of drug microspheres containing phosphazene for biomedical applications", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 450: 99–105 (2014).
- Olukman, M., "Kanser İlacı 5-Fluorourasilin iyonik çapraz bağlı aljinat esaslı mikrokürelerden pH kontrollü salımı", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).
- Özay, H., "Halkalı fosfazenlerin aminoliz ve alkoliz reaksiyonlarının incelenmesi" *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, Çanakkale (2010).
- Palma, G., Valenti, F., Parnigotto, P.P., Calicet, P., Veronese, F.M., Lora, S., Langone, F., "Mechanical Properties and Osteocompatibility of Novel Biodegradable Alanine Based Polyphosphazenes", *Biomaterials* 16: 347 (1995).
- Pan, T., Huang, X., Wei, H., Wei, W., Tang X., "Intrinsically Fluorescent Microspheres with Superior Thermal Stability and Broad Ultraviolet-Visible Absorption Based on Hybrid Polyphosphazene Material", *Macromolecular Chemistry and Physics* 213:1590–1595 (2012).
- Passi P., Zadro A., Marsilio F., Lora S., Caliceti P., Veronese F. M., "Plain and drug loaded polyphosphazene membranes and microspheres in the treatment of rabbit bone defects", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 11: 643-654 (2000).
- Peterson, E.S., Stone, M.L., McCaffrey, R.R., Cummings, D.G., "Synthesis and Characterizations of Poly(organophosphazenes)", *Seperation Science and Technology*, 28: 423-440 (1993).
- Reed, C.S., Taylor, J.P., Guigley, K.S., Coleman, M.M., Allcock, H.R., "Polyurethane/Poly[bis- (carboxylatophenoxy)phosphazene] Blends and Their Potential as Flame-Retardant Materials", *Polymer Engineering Science*, 40:465 (2000).
- Schenk, R., and Römer, G., "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen", (I.). *Chemical*, Berlin, 1343-1355 (1924).
- Stokes H. N., "On the Chloronitrides of Phosphorus" *Journal of the american chemical society*, 17: 275-290 (1895).
- Sullivan J.M., Medina R., "Cyclotriphosphazatriene derivatives as soil urease activity inhibitors," *Def.Publ.U.S.Pat. Off.T.S.* 133:105,605 (1984).

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Tao, K., Li, J., Xu L., Zhao, X., Xue, L., Fan, X., Yan, Q., “A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: Design, synthesis and application in flame retardant polylactide”, *Polymer Degradation and Stability*, 96 :1248-1254 (2011).
- Thanno, B.C., Sunny, M.C., Jayakrishnan, A., “Oral sustained release drug delivery systems using polycarbonate microspheres capable of floating on the gastric fluid”, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 45: 21-24 (1993).
- Tingjun, P., Xiaobin, H., Hao, W., Wei, W., Xiaozhen, T., “Intrinsically Fluorescent Microspheres with Superior Thermal Stability and Broad Ultraviolet-Visible Absorption Based on Hybrid, Macromol”, *Chemical Physics*, 213: 1590–1595 (2012).
- Wang, Y., Mu, J., Li, L., Shi, L., Zhang, W., Jiang, Z., “Preparation and properties of novel fluorinated cross-linked polyphosphazene micro-nano spheres”, *High Performance Polymers*, 24(3) :229–236 (2012).
- Wei, W., Huang, X., Chen, K., Tao, Y., Tang, X., “Fluorescent organic–inorganic hybrid polyphosphazene microspheres for the trace detection of nitroaromatic explosives”, *RSC Advances*, 2: 3765–3771 (2012).
- Wunsch, G., Kiener, V., Adolph, H., “Phosphazene”, *German Offen*, 2: 334,917 (1975).
- Yan, W., Jianxin, M., Long, L., Leilei, S., Weihai, Z., Zhenhua, J., “Preparation and properties of novel fluorinated cross-linked polyphosphazene micro-nano spheres”, *High Performance Polymers*, 24(3):229–236 (2012).
- Yüksel, N., Baykara, T., “İlaç taşıyıcı sistemler olarak mikroküreler ve hazırlama yöntemleri”, *Pharmacia-JPTA*, 31(2): 54-68 (1991).
- Zanin, B., Scheidecker, S., Sournies, F. and Labarre, J.F., “Cyclophosphazenic cryptands: Serendipitous architectures from aminolysis of  $N_3P_3Cl_6$  by 4,11-Dioxatetra decane-1,14-diamine”, *Journal of Molecular Structure*, 246: 133-144 (1991).
- Zhang, T., Cai, Q., Wu, D.Z., Jin, R.G., “Phosphazene cyclomatrix network polymers: Some aspects of the synthesis, characterization, and flame-retardant mechanisms of polymer”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95:880 (2005).
- Zerbi, G., Sbervegliere, G., Gallazi, M.C., Faglai, G., Anchisini, R., “Polyphosphazene membrane as a very sensitive resistive and capacitive humidity sensor”, *International Meeting on Chemical Sensors*, 8th., (1996).

**KAYNAKLAR (Devam ediyor)**

Zorlu, Y., “Spermin türevi siklotrifosfazatrienlerin monofonksiyonlu tiyol ve alkoller ile reaksiyonları” Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü**, Gebze, (2006).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Merve Temel  
Doğum Yeri ve Tarihi : Dursunbey 03.01.1990



### Eğitim Durumu

Lisans : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya Bölümü  
Lise : Sakarya Anadolu Lisesi  
İlk ve Orta Öğretim : Sabiha Hanım İlk Öğretim Okulu

### Bildiği Yabancı Diller

İngilizce, Almanca

### İş Deneyimi

Stajlar : Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü(GYTE)  
Eti Maden İşletmeleri Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları  
Çalıştığı Kurumlar : Sakarya İl Milli Eğitim Müdürlüğü (Öğretmenlik)

### İletişim

Adres :Yenigün mahallesi Suna sokak No:2 Kat:2  
Tel : 05422958015  
E-Posta Adresi : m.tml@hotmail.com