T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARARLI AZOT - OKSİT RADİKALLERİ TAŞIYAN HALKALI FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SEMRA GÜRCE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARARLI AZOT- OKSİT RADİKALLERİ TAŞIYAN HALKALI FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SEMRA GÜRCE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CYCLIC PHOSPHAZENE COMPOUNDS CARRYING STABLE NITROGEN OXIDE RADICALS

SEMRA GÜRCE

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS ADVISOR

PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Semra GÜRCE 'nin tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE : Prof. Dr. Aylin :USLU

ÜYE : Prof. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasında oksidatif ve kimyasal olarak kararlı olduğu bilinen fosfazen bileşiklerinin kararlı azot oksit radikalleri içeren türevleri sentezlenerek yapıları aydınlatıldı. Bu amaçla halkalı fosfazen bileşiklerinin 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-hidroksi (TEMPO) türevleri nükleofilik sübstitüsyon yöntemi ile hazırlanarak hekza(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil)siklotrifosfazen **(1) ve** okta(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) siklotetrafosfazen **(2)** sentezlendi. Aromatik azot-oksit radikalleri hazırlayabilmek için bromfenol sübstitüe fosfazen türevleri hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen **(3)** ve okta(4-bromofenoksi)siklotetrafosfazen **(5)** sentezlendi. Bu bileşikler (3,5) üzerindeki halojen grupları üzerinden radikalik hekza[4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi]siklotrifosfazen **(4)** ve okta(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotrifosfazen **(6)** bileşikleri başarıyla sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, MALDI-TOF kütle spektrometresi, FT-IR, ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Halkalı Fosfazenler, Azot-Oksit Radikalleri, Kararlı Radikaller.

SUMMARY

In this study, derivatives of phosphazene compounds which are known to be oxidatively and chemically stable containing stable nitrogen oxide radicals were synthesized. For this purpose, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-hydroxy (TEMPO) derivatives of cyclic phosphazene compounds were prepared by nucleophilic substitution method to hexa(4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) cyclotrifosphazene (1) and octa (4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) cyclotetaphosphazene (2) was synthesized. In order to prepare aromatic nitrogen-oxide radicals, bromophenol substituted phosphazene derivatives were synthesized to hexa(4-bromophenoxy) cyclotriphosphazene (5). We modified from the halogen groups on these compounds (3,5,10), the hex [4- (N-tButyl-N-oxylamino) phenoxy] cyclotrifosphazene (4), octa (4- (N-tButyl-N-oxylamino) phenoxy) cyclotriphosphazene (6) compounds were successfully synthesized. Synthesized compounds were elucidated by data obtained from MALDI-TOF mass spectrometry, FTIR, ^{1}H, ^{13}C and ^{31}P NMR measurements.

Key Words: Cyclic Phosphazenes, Nitroxide Radicals, Stable Radicals.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince her konuda desteğini gördüğüm engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezim ile ilgili çalışmaları 114Z454 numaralı TÜBİTAK Projesinde çalışma imkanı sunarak destek sağlayan saygı değer hocam Doç. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana destek olan GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve laboratuvar çalışmalarımda desteklerini her daim üzerimde hissettiğim Dr. Hüsniye Ardıç ALİDAĞI'na, Elif ÖZCAN'a Süreyya Oğuz TÜMAY'a, Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye, Serap GENÇTÜRK'e, Nazmiye AKBAY KILIÇ'a ve Tutku YOLAÇAN'a teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında üzerimden maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, bugünlere gelmemde büyük çaba sarfeden çok değerli anneme, maalesef artık aramızda olmayan babama ve abilerime sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı 114Z454 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.Fosfazenler	3
2.1.1. Fosfazenlerin Tarihi	3
2.1.2. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması	4
2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin(Trimer) Özellikleri	6
2.1.4. Oktaklorosiklotetrafosfazenin(Tetramer) Özellikleri	7
2.1.5. Fosfazenlerin Uygulama Alanları	8
2.2.Kararlı Organik Radikaller	10
2.2.1. Trifenilmetil Radikali	12
2.2.2. Nitroksit Radikalleri	14
2.2.3. Fenoksil ve Galvanoksil Radikalleri	16
2.2.4. Hidrazil ve Verdazil Radikalleri	17
2.3.Kararlı Organik Radikallerin Uygulama Alanları	18
2.3.1. Organik Radikal Piller	18
2.3.2. Katalizörler	19
3.MALZEME ve YÖNTEM	20
3.1.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	20
3.2.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	21
4.DENEYSEL KISIM	22
4.1.Genel İşlemler	22
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması	22
4.1.2. THF'nin Kurutulması	22

4.1.3. Halojen Testi 22
4.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi 23
4.1.5. EPR 23
4.2. Sentez Çalışmaları 24
4.2.1. Hekza(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotrifosfazen (1) Bileşiğinin Sentezi 24
4.2.2. Okta(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotetrafosfazen (2) Bileşiğinin Sentezi 25
4.2.3. Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (3) Bileşiğinin Sentezi 26
4.2.4. Hekza(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotrifosfazen (4) Bileşiğinin Sentezi 27
4.2.5. Okta(4-bromofenoksi)siklotetrafosfazen(5) Bileşiğinin Sentezi 28
4.2.6. Okta(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotrifosfazen (6) Sentezi 29
5.KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI 30
5.1. Hekza(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil)siklotrifosfazen (1) Bileşiğinin Yapı Analizi 30
5.2. Okta(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil)sikloterafosfazen (2) Bileşiğinin Yapı Analizi 34
5.3. Hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen (3) Bileşiğinin Yapı Analizi 37
5.4. Hekza(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotrifosfazen (4) Bileşiğinin Yapı Analizi 40
5.5. Okta(4-bromofenoksi)siklotetrafosfazen (5) Bileşiğinin Yapı Analizi 44
5.6. Okta (4-(N-t-Butil-oksilamino)fenoksi)siklotetrafosfazen (6) Bileşiğinin Yapı Analizi 47
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 51

KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ 63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
mmol	:	Milimol
°C	:	Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	:	Kimyasal Kayma
^{1}H	:	Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
^{31}P	:	Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
Hz	:	Hertz
mp	:	Erime noktası
V	:	Volt
G	:	Gauss
NHE	:	Normal Hidrojen Elektrot
CV	:	Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
CO_2	:	Karbondioksit
PTMA	:	Poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)metakrilat
TEMPO	:	2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-ok
DPPH	:	N,N'-difenil-N'-pikrilhidrazil
EPR	:	Elektron Paramanyetik Rezonans
X-RAY	:	X-ışını kırınım spektrospokisi
MALDİ-TOF	:	Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-VİS	:	Ultra viole-Görünür Bölge spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Halkalı fosfazenlerin yapısı.	2
2.2:	(I)Düz Zincirli (II)Polimer (III)Halkalı trimer (IV) Halkalı tetramer.	4
2.3:	Fosfazenlerin Sınıflandırılması.	4
2.4:	Trimer oluşumunun reaksiyon mekanizması.	5
2.5:	Trimerin X-ışını yöntemiyle aydınlatılmış yapısı.	6
2.6:	Şekil 0.6: a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu	6
2.7:	Halkalı Fosfazenlerin Potansiyel Uygulamaları.	7
2.8:	Karbon, oksijen ve azot merkezli kararlı radikallerin kimyasal yapıları.	10
2.9:	Çeşitli kararlı radikal grup örnekleri.	11
2.10:	Trifenilmetil radikalinin sentezi..	12
2.11:	Tris(4-bifenil)metil radikali.	12
2.12:	Trifenilmetil radikalinin seyreltik oksijensiz çözeltideki dimerleri.	13
2.13:	İlk nitroksit radikalleri.	13
2.14:	Nitroksitlerin rezonans kararlılığı.	14
2.15:	Nitroksit radikalinin redoks yapıları.	14
2.16:	Radikal polimer katot tabanlı lityum iyon pil tasarımı [83].	15
2.17:	Fenoksil radikalinin rezonans yapısı.	15
2.18:	Galvinoksil radikali.	16
2.19:	N, N'-difenil-N'-pikrilhidrazil (DPPH) radikalinin yapısı.	16
2.20:	Triklorotrimetilsilil fosforaminin kondenzasyon polimerizasyonu.	16
2.21:	Kararlı azot-oksit radikali içeren organik polimerler ve bu polimerlerin teorik kapasiteleri.	18
2.22:	Alkollerin yükseltgenmesi için TEMPO katalizörü kullanımı.	18

4.1:	Hekza(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotrifosfazen (1) bileşiğinin sentezi.	22
4.2:	Okta(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)sikloterafosfazen (2) bileşiğinin sentezi	23
4.3:	Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (3) bileşiğinin sentezi.	24
4.4:	Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (4) bileşiğinin sentezi.	25
4.5:	Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (5) bileşiğinin sentezi.	26
4.6:	Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (6) bileşiğinin sentezi.	27
5.1:	Hekza(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) siklotrifosfazen (1) Bileşiği	28
5.2:	1 bileşiğinin kütle spektrumu.	28
5.3:	1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.	29
5.4:	1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.	30
5.5:	1 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu	30
5.6:	1 bileşiğinin EPR spektrumu.	31
5.7:	1 bileşiğinin CV grafiği.	32
5.8:	Okta(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)sikloterafosfazen(2) bileşiği.	33
5.9:	2 bileşiğinin kütle spektrumu	33
5.10:	2 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.	34
5.11:	2 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.	34
5.12:	2 bileşiğinin EPR spektrumu.	35
5.13:	2 bileşiğinin CV grafiği.	36
5.14:	Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen(3) bileşiği	36
5.15:	3bileşiğinin kütle spektrumu	37
5.16:	3bileşiğinin FT-IR spektrumu	38
5.17:	3 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.	38
5.18:	3 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.	39

5.19: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (4) bileşiği. 39
5.20: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu. 40
5.21: 4 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 41
5.22: 4 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu. 41
5.23: 4 bileşiğinin EPR spektrumu. 42
5.24: 4 bileşiğinin CV grafiği. 43
5.25: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (5) bileşiği yapısı. 43
5.26: 5 bileşiğinin kütle spektrumu. 44
5.27: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu. 44
5.28: 5 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 45
5.29: 5 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu. 46
5.30: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (6) bileşiği. 46
5.31: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu. 47
5.32: 6 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 48
5.33: 6 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu. 48
5.34: 6 bileşiğinin EPR spektrumu. 49
5.35: 6 bileşiğinin CV grafiği. 50

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		**Sayfa**
3.1:	Sentez , ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	19
3.2:	Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	20

1.GİRİŞ

Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor–azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Fosfor-azot arasında çift bağ bulunduran bu bileşikler fosfazenler olarak adlandırılırlar. Fosfazenler organik bileşiklerde çözündükleri için organik, yapılarında P=N grubu bulundurmaları nedeniyle de anorganik karakterlidirler ve bu özellikleri sayesinde bir çok araştırmacının ilgi odağında olmuşlardır [1].

Siklofosfazenler, içerdikleri çoklu aktif P-halojen bağları nedeniyle birçok yeni tip bileşiğin sentezinde kullanılan inorganik bir bileşik grubudur. Siklofosfazen kimyasını zenginleştiren en önemli neden; bu bileşiklerin çeşitli organik ya da anorganik gruplarla sübstitüsyon tepkimeleri verebilmeleri ve bağlanan grupların özelliklerine göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler kazanabilmeleridir. Değişik özellikli ileri teknolojik malzemelere gün geçtikçe artan ihtiyaç nedeniyle yeni fosfazen türevlerinin sentezi ve uygulama alanlarının belirlenmesine yönelik çalışmalar da oldukça önemlidir.

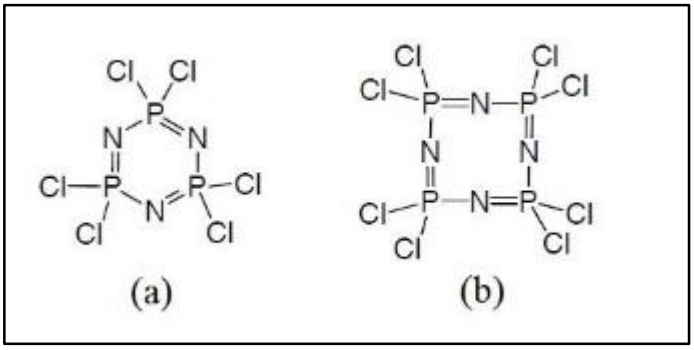
Bir veya daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip atom ya da atom gruplarına organik radikaller denir. Organik radikaller; tamamlanmayan oktetten dolayı son derece reaktif ve kısa ömürlü kararsız yapılar olarak nitelendirilirler. Aslında kararlılıklarına göre; kararsız, kalıcı ve kararlı olarak üç grupta incelenirler. Eşleşmemiş elektronun çevresine hacimli grupların eklenmesi ve elektronun da rezonansa katılmasıyla kararlı radikallerin hazırlanması mümükündür. 1900'lerden günümüze birçok kararlı radikal sentezlenmiştr [2,3]. Bunlar trifenilmetil, nitroksit, fenoksil, verdazil ve hidrazil radikalleridir. Nitroksit radikallerinin yüksek kararlılık göstermesi ve hızlı tersinir yükseltgenme indirgenme reaksiyonları gerçekleştirebilmesi şarj edilebilir lityum iyon ve tamamen organik radikal pillerde kullanılabileceği fikrini ortaya çıkarır. Tersiyer bütil grupları nitroksit ve fenoksi radikal merkezleri için oldukça iyi bir koruyucu grup olarak nitelendirilir. Bu bilgiye dayanarak birbirinden farklı bir çok kararlı radikal sentezlenmiş ve ticari olarak satışa sunulmuştur. Bu radikallerden biri olan (2,2,6,6-tetrametil piperidinil-1-oksi, TEMPO) atmosferik koşullarda da kararlı durumdadır [4-6].

Bu tez çalışmasında fosfazen temelli nitroksit radikali içeren bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterizasayonunun yapılması amaçlandı. Elde edilen bileşiklerin yapısal analizi FT-IR, ^{31}P ve ^{1}H NMR teknikleriyle gerçekleştirildi. Elektrokimyasal davranışları CV yöntemiyle manyetik ve radikal özellikleri EPR spektroskopisi yöntemiyle incelendi.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

Fosfazenler; organik çözücülerde çözündükleri için organik, yapılarında P=N grubu bulundurmaları nedeniyle de anorganik karakter taşırlar. Ve bu özellikleri sebebiyle hem inorganik hem de organik kimyanın dikkatini çeken bir molekül olmuşlardır. Halkalı trimer, tetramer ve pek çok fosfazen bileşiği beyaz renkli, kristal yapıda olup organik çözücülerde çözünebilir formdadırlar. Bu türevlerin çoğu hemen hemen neme ve atmosferik koşullara dayanıklıdır [1].



Şekil 2.1: Halkalı fosfazenlerin yapısı.

Fosfor atomlarının üzerinde iki sübstitüent bulundurması sayesinde sübstitüsyon reaksiyonlarına katılabilir. Fosfazen bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri de sübsitüsyon ile bağlanan yan grupların yapısına göre ayarlanabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda halkalı Fosfazen bileşikleri çekirdek olarak kullanılarak istenilen özelliğe göre hedef materyaller için kullanılabilmektedir.

2.1.1. Fosfazenlerin Tarihi

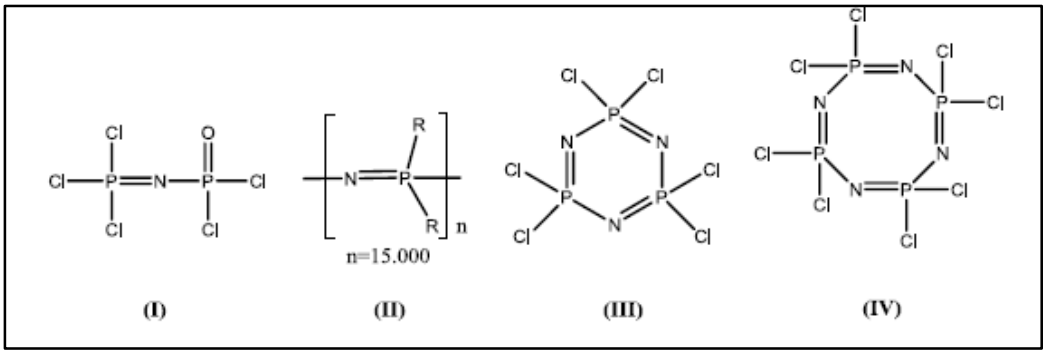
1962 yılında Shaw ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmalara göre, fosfazenlerin literatürde ilk söz edilmesi, 1834 yılında olmuştur. Bu ilk çalışma Rose ve Liebig'in birbirlerinden bağımsız yaptıkları araştırmalar sonucunda olmuştur. Bu iki araştırmacı; fosfor pentaklorürün amonyak ya da amonyum klorür ile reaksiyonu

sonucunda beyaz kristalli bir bileşiğin varlığına tanık olmuşlardır. Bu keşfin sonrasında 1846 yılında Gerhardt ve Laurent, 1834 yılında yapılan keşifte öngörülen formülün yanlış olduğunu, molekülün ampirik formülünün $NPCl_2$ olduğunu öne sürmüşlerdir ve çalışmalar bu yönde ilerlemiştir. Bu gelişmenin ardından Gladstone, Holmes ve Wichelhnus 1864 yılında saflaştırılmış ürünün buhar yoğunluğunu ölçerek molekül formülünün $N_3P_3Cl_6$ olduğunu kanıtlamışlardır [7,8]. Pek çok araştırmacı bu alanda çalışarak, aromatik amino türevleri karakterize edilmiş ve bir bromofosfazen hazırlamıştır. 1897 yılında Stokes, hekzaklorotrifosfazen'in halkalı yapısını (Şekil 2.2) önererek fosfazen kimyasının temel basamaklarını oluşturmuştur[9]. Fosfazenin keşfi 1800'lü yıllarda olsa da, teknolojinin hayatımıza girmesiyle birlikte 1950'li yıllardan itibaren çalışmalar hız kazanmıştır [10].

Günümüze kadar pek çok fosfazen bileşiği sentezlenmiş olup, halkalı bileşiklerin yanı sıra fosfazenlerin polimer yapıları Harry R. Allcock ve araştırma grubu sayesinde popüler hale getirilmiştir [11].

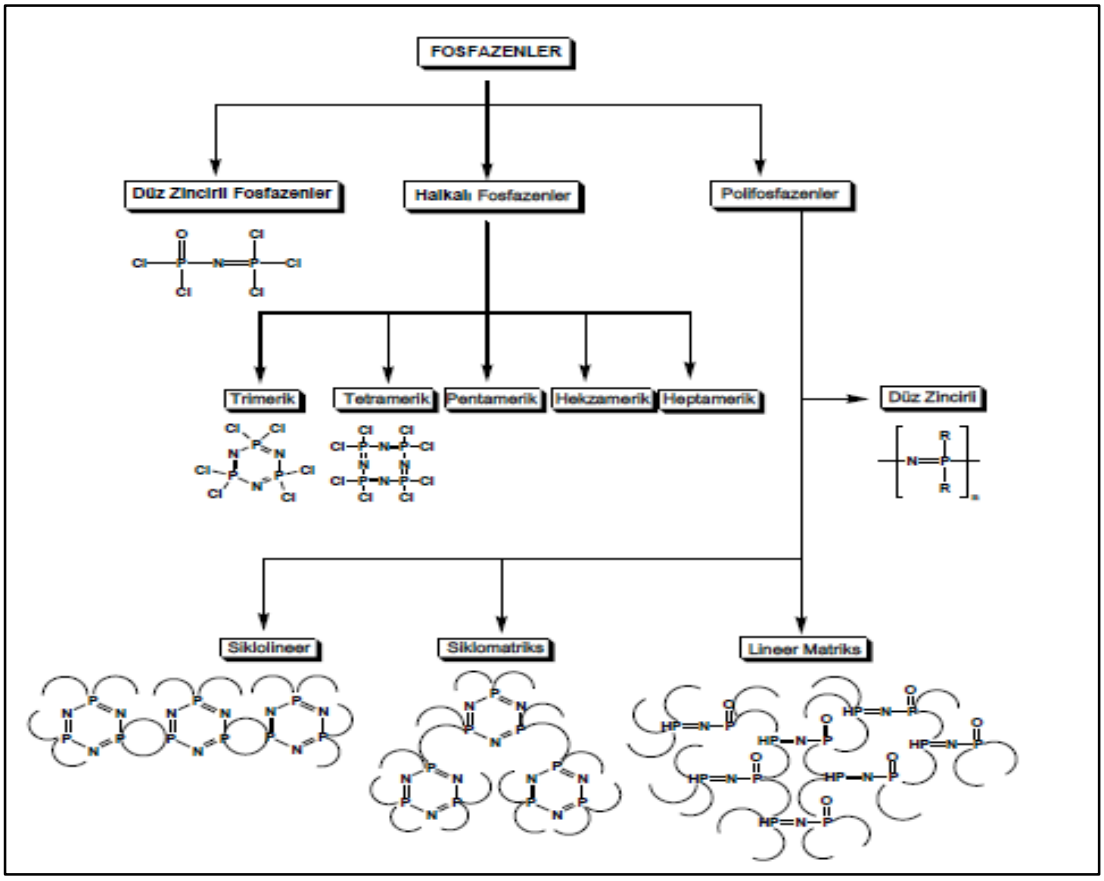
2.1.2. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfazenler fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. En çok bilinen fosfazen türleri; hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer), oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) ve trimerin halka açılma reaksiyonuyla elde edilen polidiklorofosfazendir.



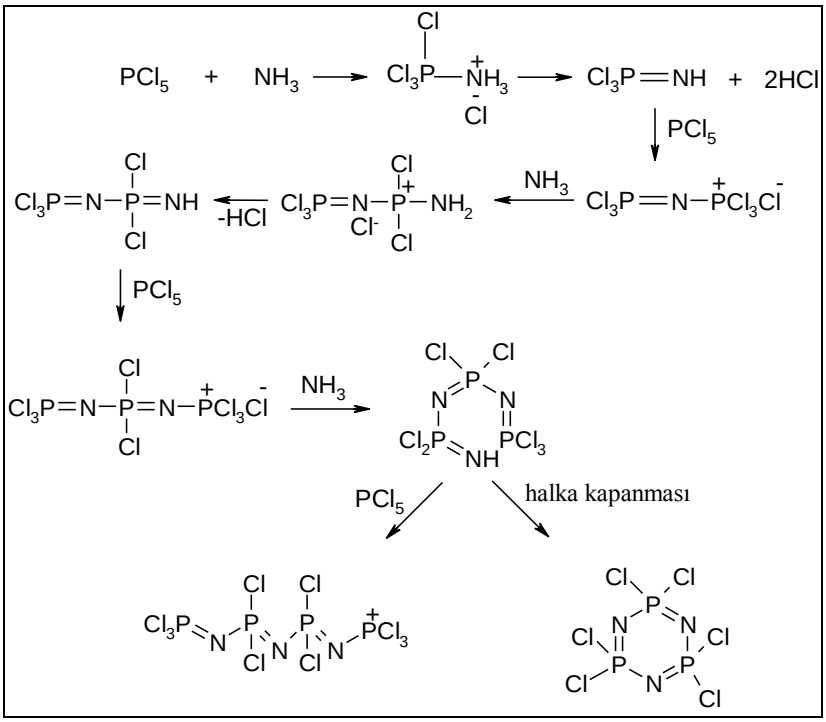
Şekil 2.2: (I) Düz Zincirli (II) Polimer (III) Halkalı trimer (IV) Halkalı tetramer.

Fosfazenlerin sınıflandırılmasına dair detaylı bilgiler aşağıdaki şemada verilmiştir. (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3: Fosfazenlerin Sınıflandırılması.

Diğer halkalı bileşiklere göre hekzaklorosiklotrifosfazetrien $(NPCl_2)_3$ bileşiğinin izole edilmesi daha kolaydır. Tam olarak reaksiyon mekanizması aydınlatılamamış olsa da mevcut bilgilere göre mekanizma aşağıdaki gibidir [12].

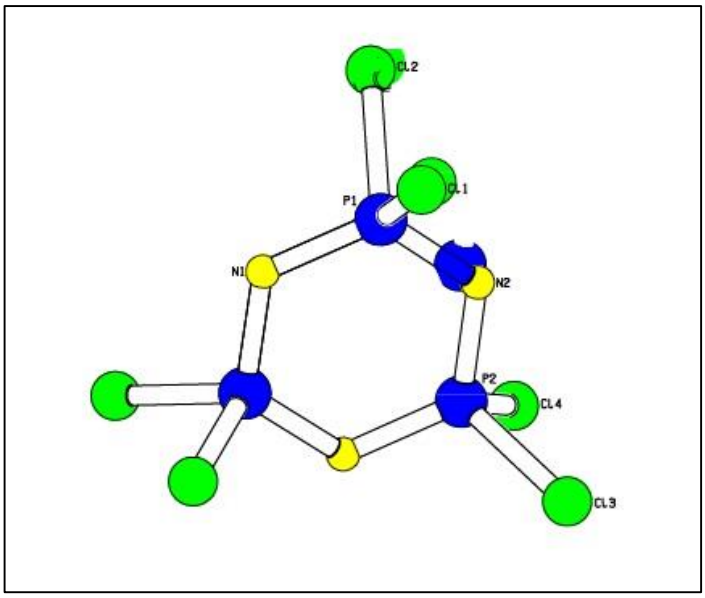


Şekil 2.4: Trimer oluşumunun reaksiyon mekanizması.

2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin(Trimer) Özellikleri

Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) genellikle fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel yapıdadır. Erime noktası 114,6°C, yoğunluğu 1,98 g/cm^3 olup beyaz rombik yapıda bir bileşiktir. Atmosferik ortamda kararlı olduğu gibi çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmazlar. Hekzan ve petrol eteri gibi çözücülerde çok iyi kristallenirler.

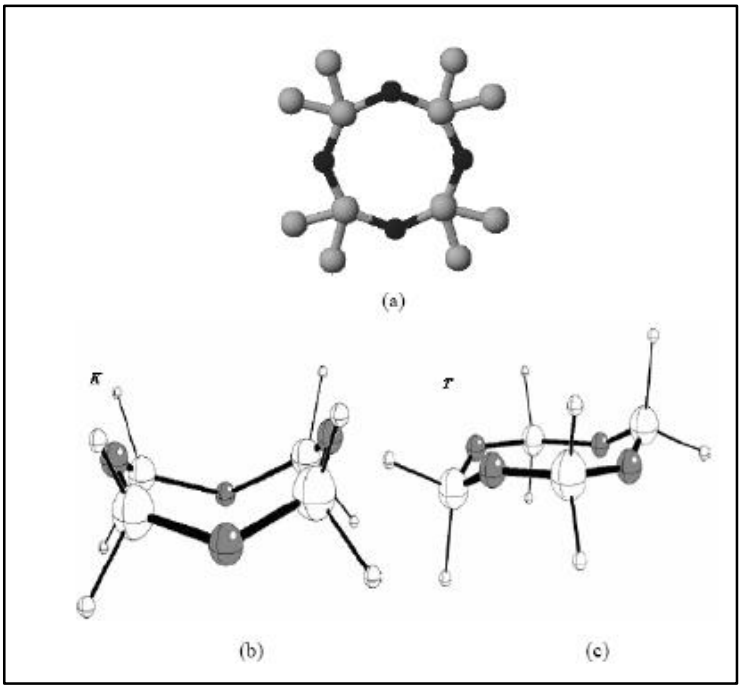
Trimer, azot ve fosfor atomlarının birbirine ardışık olarak bağlandığı altı üyeli düzlemsel halka şeklinde bir yapıya sahiptir. Şekil 2.5' de Trimerin X-ışını kırınımı yapısına göre fosfor dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot iki koordinasyonlu ve üç değerliklidir. P-N uzunlukları eşit olup 1.581 A° 'dur. N-P-N bağ açısı 118,4°, P-N-P bağ açısı 121,4° ve Cl-P-Cl bağ açısı 101,4° 'dir [13].



Şekil 2.5: Trimerin X-ışını yöntemiyle aydınlatılmış yapısı.

2.1.4. Oktaklorosiklotetrafosfazenin(Tetramer) Özellikleri

Tetramer bileşikleri fosfor atomlarına bağlı sübstitüentlerin yapılarına göre yapısal farklılıklar gösterirler. Tetramerin iki konformasyonu vardır. Bunlar, sandalye konformasyonu (T formu) ve kayık konformasyonlarıdır (K formu) (şekil 2.6) [14].

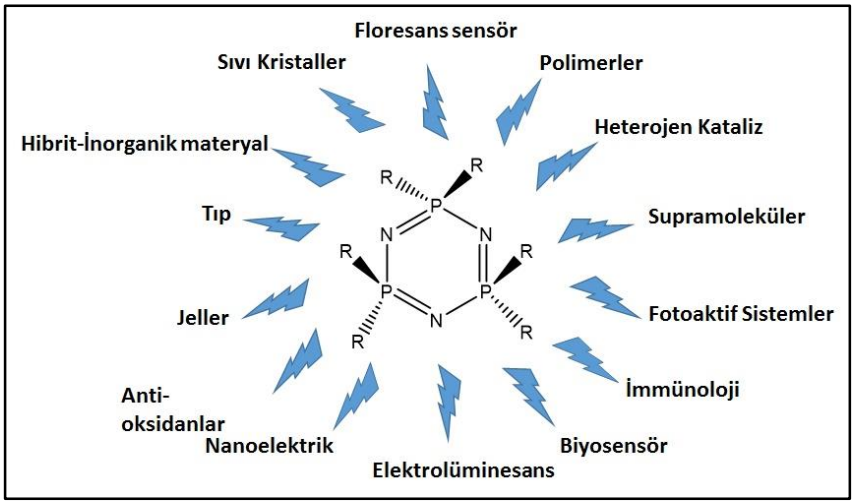


Şekil 2.6: a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu.

2.1.5. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Halkalı fosfazenler ve polimerik fosfazenler yapısal ve kimyasal özellikleri bakımından her zaman temel ve uygulamalı bilimlerde ilgi çekici inorganik bileşiklerdir [15]. Günümüzde 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevlerinin var olduğunu ve yapılarının aydınlatılmış olduğu bilinmektedir. Fosfazen türevlerinin yapılarında gerçekleşen sübstitüsyon reaksiyonlarından sonra bağlanan grupların özelliklerine bağlı olarak faz transfer katalizör, yanmaya dayanıklı malzeme floresans sensör, sıvı kristal, gaz sensör, seçici gaz geçirgen madde gibi uygulama alanları araştırılmıştır [16-21].

Bugüne kadar çekirdek olarak fosfazen bileşiklerinin pek çok uygulama alanında kullanılabileceğini gösteren araştırmalar literatürde mevcuttur [22].



Şekil 2.7: Halkalı Fosfazenlerin Potansiyel Uygulamaları.

Halkalı yapıdaki fosfazen bileşiklerden biri olan trimerin, $(NPCl_2)_3$ mono ve bifonksiyonel amin ve alkollerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları konusunda araştırmalar mevcuttur. Bununla birlikte, halka yapısı farklı olan tetramerin sübstitüsyon reaksiyonları ile ilgili literatürde çok fazla çalışma yoktur.

Fosfazenler, birbirinden farklı yapıda pek çok grupla nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu vererek değişik fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Bağlanan gruba göre sentezlenen yeni fosfazen bileşikleri farklı özellikler taşımaktadır [23-26]. Bağlanan gruplara göre değişik özellikler gösteren fosfazen

türevleri, ısıya ve yangına dayanıklılık [27], antikanser ve antitümör özellik [28, 29-40], doğrusal olmayan optik özellik [41-44], elastomerik özellik [45], elektrolit özellik [46-51], DNA ile etkileşim [52-60], antimikrobiyal özellik [61], sıvı kristal özellik [42, 43], biyobozunur özellik [62,63] üreaz aktivitesi [64, 65] gibi özelliklerinden yararlanılan oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bu özellikleri sayesinde fosfazen bileşikleri endüstri ve sağlık alanlarında önemli yer tutar. Halkalı fosfazenlerin yanında polifosfazenler de malzeme biliminde hızla genişleyen bir alana sahiptir. Bu genişleme, yeni polifosfazen yapılarının oluşmasıyla kullanışlı özelliklere sahip yepyeni materyalleri günümüz teknolojisinde kullanılabilriliğini sağlamaktadır [11].

Fosfazenlerin sağlık alanında uygulamaları daha çok biyomedikal alanlarda [66]karşımıza çıkar. Örnek olarak; biyomedikal uygulamalarda polifosfazen yapılı nanofiberler [67,68], proton iletken membranlar [69], ve doku mühendisliğinde [70,71] ve yapay implantlarda [62] kullanılma potansiyeli bulunmaktadır.

İlaç endüstrisinde, ilaç taşıyıcı sistemlerde ve kontrollü salım tabletlerde[62,69,71], gen taşıyıcı sistemlerde[45,73,74], ilaç formülasyonlarında protein dengeleyici[51,74] olarak kullanılmaktadır.Yapay nükleazların geliştirilmesinde moleküler biyoloji ve genetik mühendisliği gibi, biyoteknoloji ve ilaç tasarımı için de önemlidir [58, 60]. Kimyasal nükleazlar, DNA'yı foto-uyarılmış, oksidatif ve hidrolitik işlemler ile kesebilirler [60]. Geleneksel enzimatik nükleazlara göre daha küçük hacimli olmaları sayesinde çok daha üstün avantajlara sahiptirler.Yapay nükleazların tasarımı sırasında fosfazenler, özellikle etkin DNA kesimi dikkat ç ekmektedir [60].

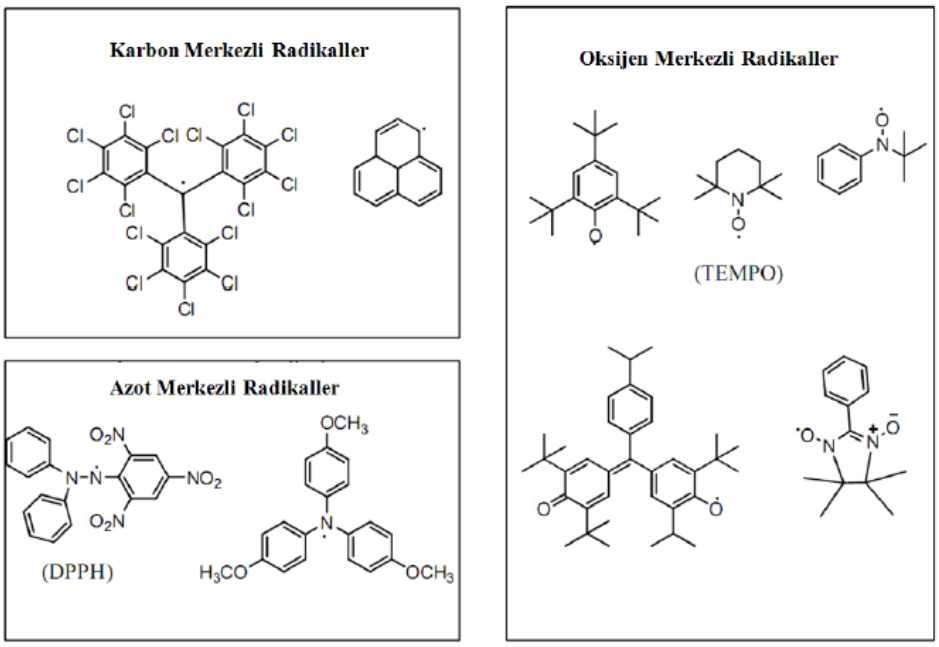
Endüstri alanında; ısıya ve yangına dayanıklı olma özelliği ile yangınlarda tutuşmayı önleyen ve geciktiren malzemeler üretilmektedir. Isıya dirençlilik, hidrolitik kararlılık, elastomerik uyumluluğu ve iyonik sıvı özelliklerine sahip oldukları için hidrolik sıvı uygulamalarında, hidrolik ve yağlayıcı sistemlerde kullanılabilmesi için ısıya dirençli sıvıların üretilmeleri için araştırmalar mevcuttur [75,76]. İyonik özelliğe sahip olan bu sıvılar oldukça kullanışlı materyal özellikleri olan bileşiklerin bir türevidir [77,78]. Fosfazenlerin doğrusal olmayan optik ve yüksek kırılma indisine sahip olma gibi özellikleri sayesinde transparan film ve camların üretimlerinde kullanılmaları amaçlanmaktadır [20,43]. Elektrolik özellikleri sayesinde ikincil lityum pillerde kullanılabilir potansiyelleri üzerinde araştırmalar devam etmektedir [79,80].

2.2. Kararlı Organik Radikaller

Bir veya daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip atom ya da atom gruplarına organik radikaller adı verilir. Tamamlanmayan oktetten dolayı çok aktif yapılardır. Aslında kararlılıklarına göre; kararsız, kalıcı ve kararlı olarak üç grupta incelenirler. 1900'lerden günümüze birçok kararlı radikal sentezlenmiştir. [3,4]. Bunların en önemlileri; trifenilmetil, nitroksit, fenoksil, verdazil ve hidrazil radikalleridir.

Organik radikallerin kararlılığı ve indirgenme-yükseltgenme yetenekleri; bağlı oldukları substituentlere ve delokalizasyon dereceleri ile ilişkilidir. Bu nedenle reaksiyon koşullarına uyumlu kararlı organik radikallerin sentezlenebilmesi çok önemlidir. Organik radikallerin kararlılıkları; radikal merkezi veya eşleşmemiş elektronun çevresindeki diğer moleküller ile reaksiyona girmesini engelleyecek atom gruplarının bağlanması ile ilişkilidir. Tersiyer bütil grupları nitroksit ve fenoksi radikal merkezleri için oldukça iyi bir koruyucu grup olarak nitelendirilir. Bu bilgiye dayanarak birbirinden farklı bir çok kararlı radikal sentezlenmiş ve ticari olarak satışa sunulmuştur. Bu radikallerden biri olan (2.2.6.6-tetrametil piperidinil-1-oksi, TEMPO) atmosferik koşullarda da kararlı durumdadır.

Şekil 2.8'de karbon merkezli kararlı radikaller, azot merkezli 1,1 -difenil-*2*-pikril hidrazin (DPPH) ve trifenil amonyum katyonik radikalleri, azot-oksijen merkezli nitronil nitroksit ve TEMPO radikalleri, oksijen merkezli 2,4,6-tri-t-bütil fenoksit ve galvinoksil radikalleri, gösterilmektedir [81,82].



Şekil 2.8: Karbon, oksijen ve azot merkezli kararlı radikallerin kimyasal yapıları.

Radikal gruplar içeren organik polimerler üzerinde şimdiye kadar çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Nitroksiller ve galvinoksiller gibi çeşitli radikallerin kullanılmasıyla hızlı elektrot kinetiği, yüksek reaktif geri dönüşümü ve yüksek redoks kapasitesi özellikleri veren tam tersinir tek elektron redoks tepkimelerinin elde edilmesi sağlanmıştır. Bu radikal polimerler, redoks potansiyellerinin organik substituentlerin değiştirilmesi suretiyle ayarlanılabilir olması nedeniyle hem katot hem de anot olarak işlev görebilme potansiyeli göstermektedirler [Nishide, 2005]. Bu tip polimerlerin 30 saniye içinde şarj edilebilir, çeşitli voltaj seviyelerinde ani güç sağlama yeteneklerine sahip olan, esnek, katlanabilir ve yarı saydam pillere dönüştürülebildikleri kanıtlanmıştır [83].

Karalı radikallere örnek olarak farklı gruplar Şekil 2.9'da verilmiştir.

i) Nitronilnitroksit (a)

ii) Pentasübstitüe3-imidazolinyum-1-oksil ve imidazolinyum-1-oksil-3-oksit (b,c)

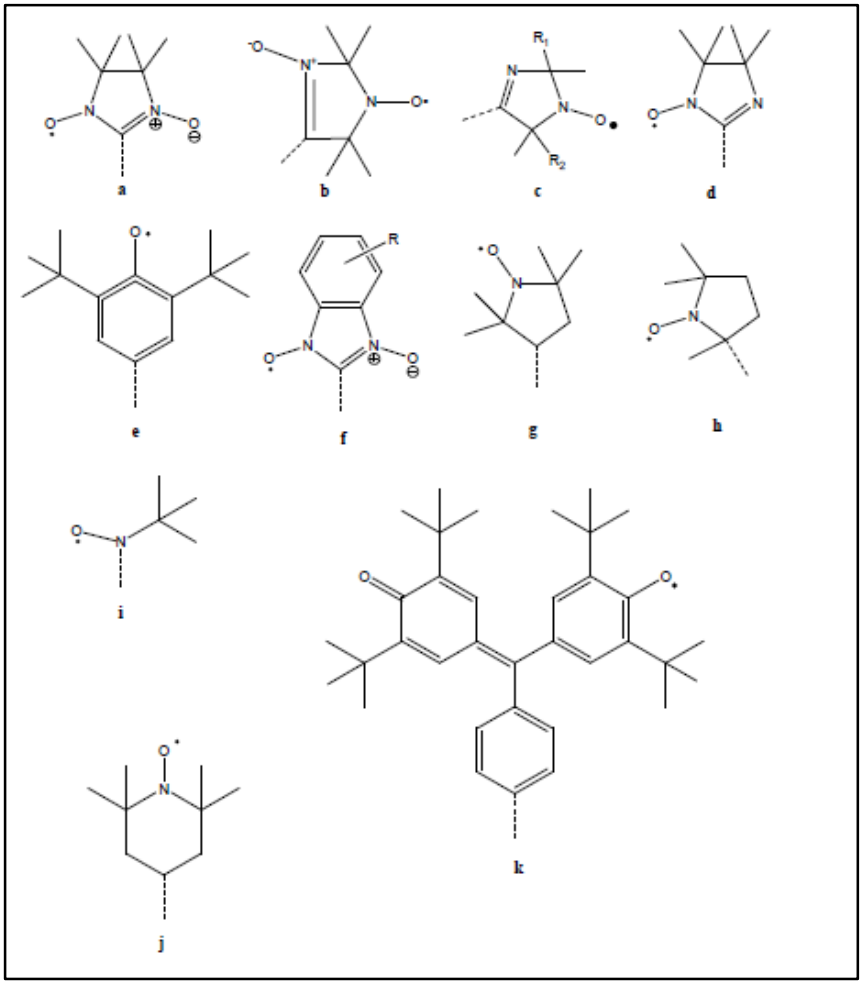
iii) İminonitroksit (d)

iv) Piperidinoksil (j)

v) Proksil (g,h)

vi) Fenoksil (e)

vii) Galvinoksil (k)



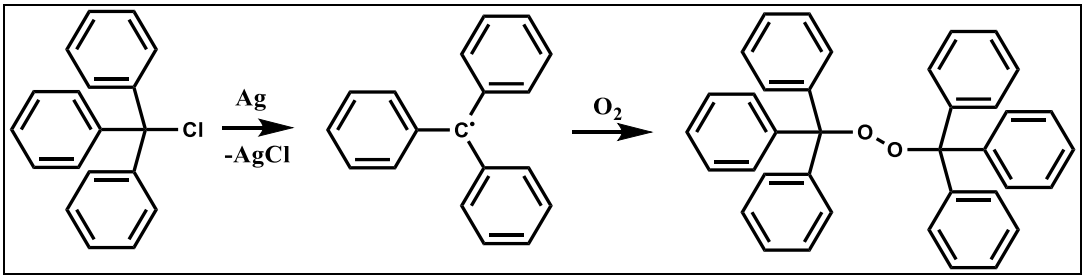
Şekil 2.9 : Çeşitli kararlı radikal grup örnekleri.

Elektronik yapılarından dolayı pek çok farklı özelliğe sahip olan organik radikaller birbirinden farklı alanlarda bir çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. [84-86]. Bu alanlara örnek olarak; manyetik iletken malzemeler[87], sensörler[88], boya duyarlılaştırılmış güneş pilleri[89,90]ve sekonder piller[91,92] olmak üzere pek çok alanda kullanılabilmektedir. Trifenilmetil, nitroksit, fenoksil, galvonoksil ve hidrazil radikalleri öenmli yer tutmaktadırlar.

2.2.1. Trifenilmetil Radikali

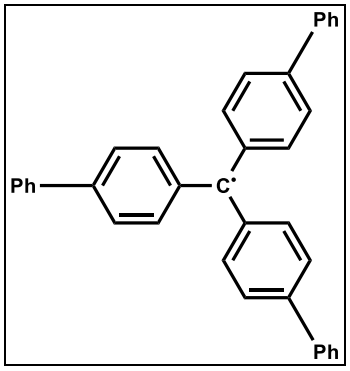
İlk kararlı organik radikal olan trifenilmetil radikali 1900 yılında Moses Gomberg tarafından tesadüfi olarak bulunmuştur. Bu keşif akademik ve ticari uygulamalar için dönüm noktası olmuştur. Trifenilmetil radikalinin sentezi;

trifenilmetil klorürü gümüş ya da çinko metali varlığında oksijen ile reaksiyonu sonucunda renkli bir çözelti olarak elde edilmiştir. Gomberg çözeltideki renkli ürünü trifenilmetil olarak adlandırmıştır. (şekil 2.10). [3].



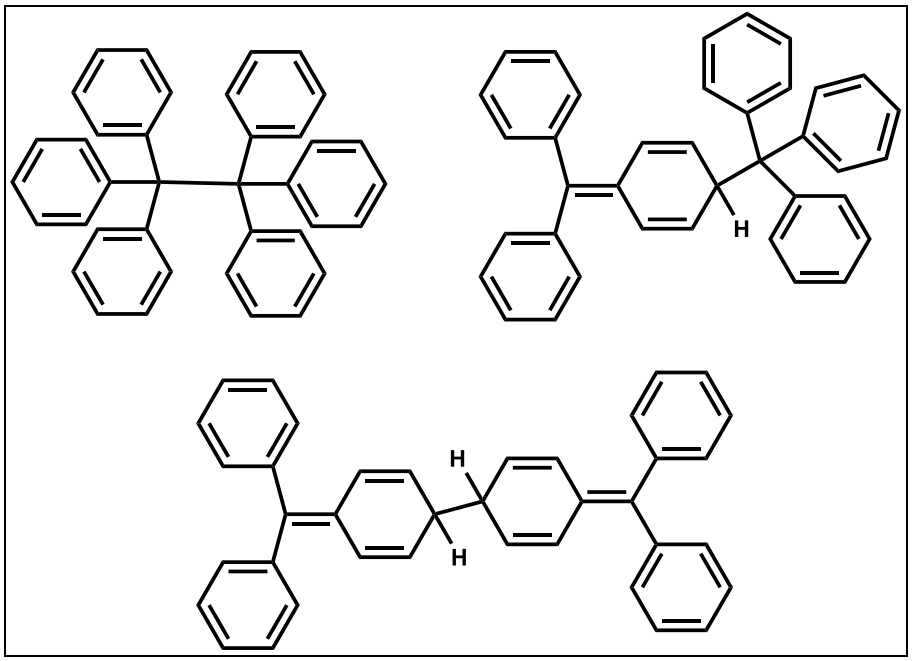
Şekil 2.10: Trifenilmetil radikalinin sentezi.

Wilhelm Schlenk ve ekibi tarafından 1910 yılında trifenilmetil radikali içeren çözeltide tam olarak çözünmeyen koyu renkli katının tris(4-bifenil)metil radikali olduğu bulunmuştur.(şekil2.11) [85].



Şekil 2.11: Tris(4-bifenil)metil radikali.

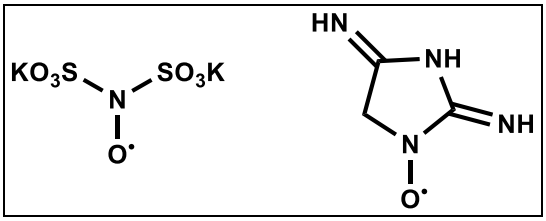
1970'lerden itibaren NMR, FT-IR, EPR gibi yapı aydınlatıcı tekniklerin keşfi ile trifenilmetil radikalinin seyreltik çözelti içerisinde dimerleri ile dengede olduğu gösterilmiştir [93].



Şekil 2.12: Trifenilmetil radikalinin seyreltik oksijensiz çözeltideki dimerleri.

2.2.2. Nitroksit Radikalleri

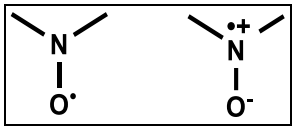
Kararlı radikallerden en çok bilineni nitroksit radikalleridir. Fremy tuzu bilinen en eski inorganik nikroksit radikalidir. Trifenilmetil radikalinin keşfinden hemen sonra ise ilk organik nikroksit radikali Ploty ve Schwerin tarafından 1901 yılında keşfedilmiştir. Şekil 2.13 2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidiniloksi (TEMPO) türevi radikallerin sentezi Lebedev tarafından 1959 yılında başlamıştır[85]. Atmosferik koşullarda, dimerleşme ve pek çok reaksiyonlarda kararlı oluşlarından dolayı radikal kimyasında en çok çalışılan gruptur.



Şekil 2.13: İlk nitroksit radikalleri.

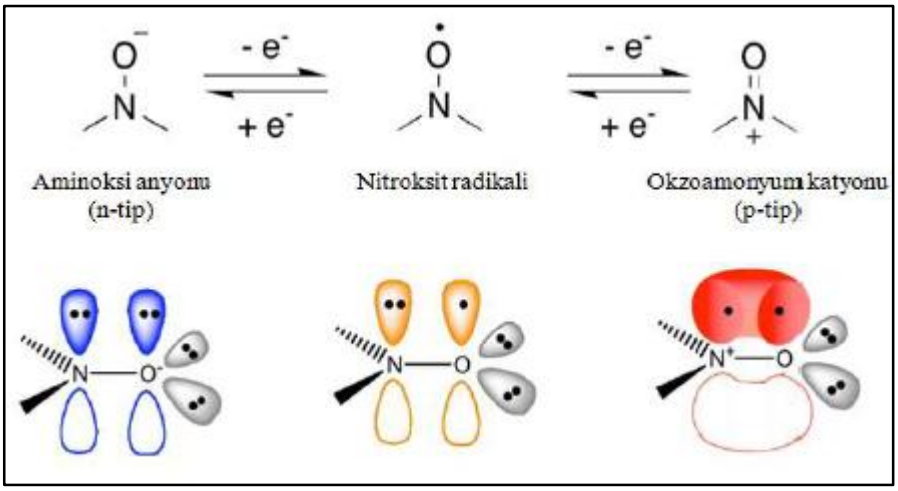
Nitroksit radikallerinin spin yoğunlukları azot ve oksijen atomu üzerindedir ve oksijen atomu üzerindeki yoğunluk azot atomu üzerindeki yoğunluğa göre daha

fazladır. Nitroksitlere iki tane kuarterner karbon temelli substituent bağlandığında olduğundan daha kararlı yapıya dönüşürler.



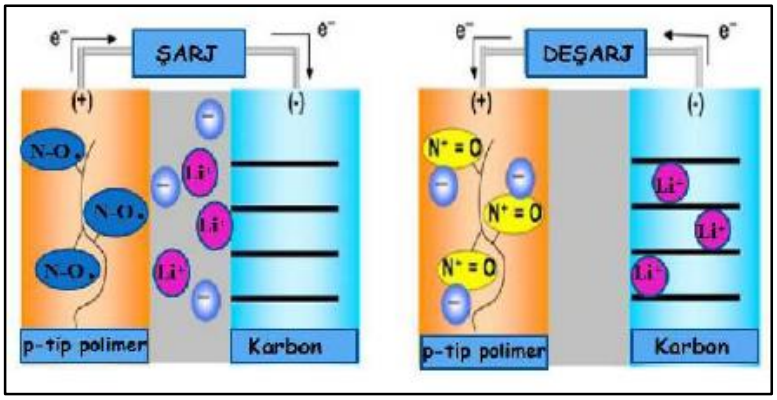
Şekil 2.14: Nitroksitlerin rezonans kararlılığı.

Nitroksit radikalleri sahip oldukları eşleşmemiş elektronları sayesinde redoks aktivite gösterirler. (Şekil 2.15)



Şekil 2.15: Nitroksit radikalinin redoks yapıları.

Oksaamonyum katyonu yani p-tipi doplanma anodik yükseltgenme ile oluşur ve katodik bölgeye indirgenme ile n-tipi doplanma yani aminoksi oluşumunu sağlar. Nitroksit radiklallerinin redoks reaksiyonlarının öne çıkan özelliği hızlı elektron transferi ve tersinir oluşlarıdır. Nitroksit radikalleri sahip oldukları özelliklerinden ötürü radikallerin katodik ve anodik redoks çiftlerinin sekonder pillerde anot ve katot reaksiyonlarına uygulabilirliği düşünülmüş ve bu alandaki çalışmalara yön vermiştir[94,95].

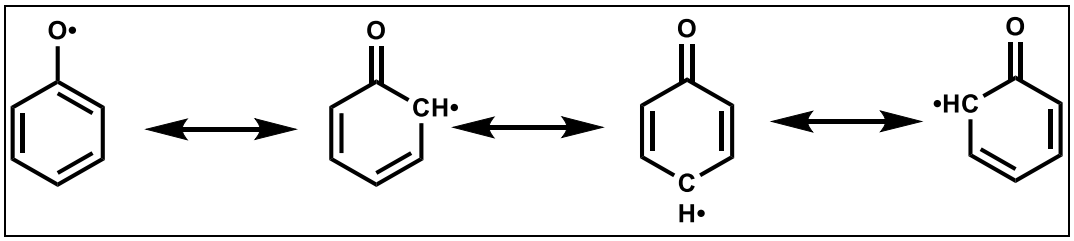


Şekil 2.16: Radikal polimer katot tabanlı lityum iyon pil tasarımı.

Şekil 2.16'da gösterilen prototipte anot olarak grafit ve katot olarak yapısında p-tipi nitroksit radikalini içeren organik radikal polimer kullanılmıştır. Bu pilde şarj sırasında katot içinde bulunan p-tipi radikal yükseltgenrek oksaamonyuma dönüştüğü deşarj sırasında ise oksaamonyum formundaki radikallerin indirgenerek yeniden nitroksit radikallerine dönüştüğü görülmektedir. [83].

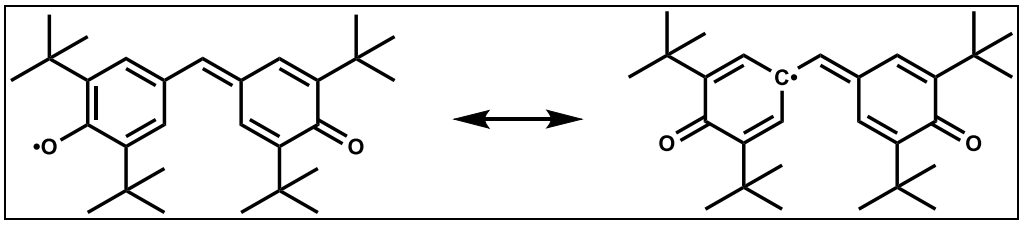
2.2.3. Fenoksil ve Galvanoksil Radikalleri

Fenoksil radikallerinin keşfi Plummer tarafından 1914 yılında olmuştur. Orto ve para konumundaki karbon atomlarına göre oksijen atomundaki spin yoğunluğu daha fazla olduğu bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı kararlıklıkları ancak orto ve para konumunda büyük hacimli grupların bağlanmasıyla mümkündür.



Şekil 2.17: Fenoksil radikalinin rezonans yapısı.

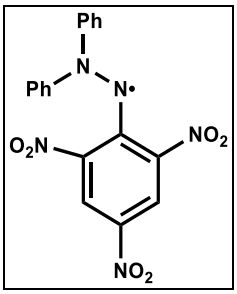
Galvinoksil radikali; 1957 yılında Coppinger tarafından sentezlenmiştir[96]. .Kendine has manyetik özelliği ve oldukça yüksek kararlı bir yapıya sahip olmasından dolayı araştırmacıların ilgisini çekmiştir. (Şekil2.18)



Şekil 2.185: Galvinoksil radikali.

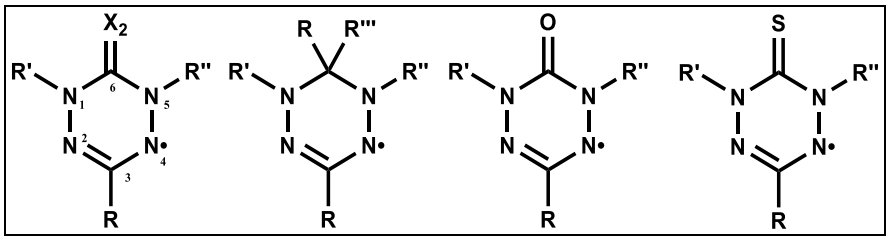
2.2.4. Hidrazil ve Verdazil Radikalleri

N,N’-difenil-N’-pikrilhidrazil (DPPH) radikali hidrazil radikalleri arasında en çok bilinendir. 1920’li yıllarda Goldschmit tarafından keşfedilmiştir ve en kararlı hidrazil radikali olduğu bilinmektedir. Bu özelliği sayesinde antioksidan kimyasında indikatör[97] polimer kimyasında elektron tutucu[98], ve elektron paramanyetik rezonans (EPR)’da standart[99] olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.69: N, N'-difenil-N'-pikrilhidrazil (DPPH) radikalinin yapısı.

Kararlı hidrazil radikallerinin diğer bir türü Verdazil radikalleridir. Verdazil radikalleri C-6 halka karbon atomunun yapısına göre sınıflandırılır. Verdaziller C-6 doymuş karbon atomuna sahiptir ve genellikle yakınındaki azot atomlarının her biri aromatik bir sübstitüent içerir. C-6’da karbonil veya tiyokarbonil bulunan Verdaziller 1980’lerde Neugebauer tarafından geliştirilmiştir [48].



Şekil 2.20: Verdazil radikallerinin farklı türleri.

2.3. Kararlı Organik Radikallerin Uygulama Alanları

Kararlı organik radikaller eşsiz yapıları ve elektronik özelliklere sahip olmalarından ötürü son 20 yılda hem uygulama hem de temel bilimler alanında araştırmacıların ilgisini çekmeyi başarmış moleküllerdir[100,101]. Kararlı organik radikaller, organik alan etkili transistörler (OFETs)[85-87], sensörler[89] manyetik iletken malzemeler[88], katalizörler[101,102] ikincil piller[91,92], boya duyarlılaştırılmış güneş hücreleri[89,90] ve kuantum mıknatısları[103] gibi pek çok uygulama alanında yer edinmişlerdir.

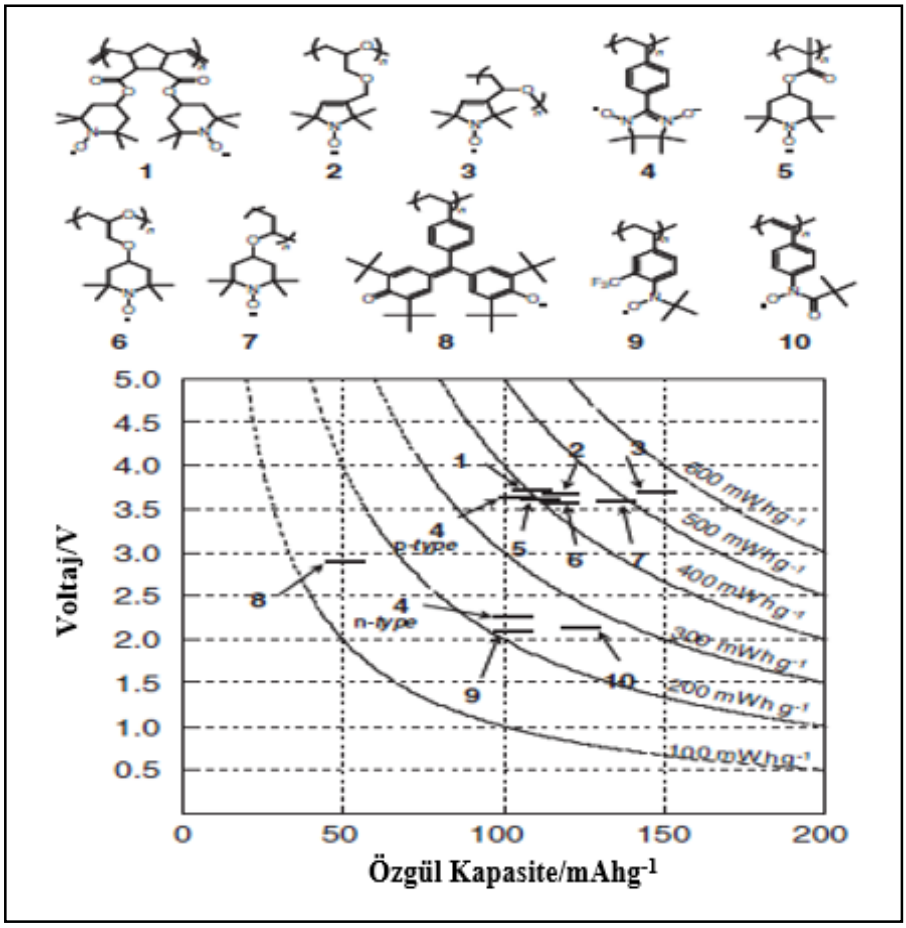
2.3.1. Organik Radikal Piller

Organik radikallerin; günümüzde en çok merak uyandıran uygulamalarından biride ikincil pillerde hem katot hem de anot malzemesi olarak kullanılabiliyor olmasıdır. Organik radikallerin yüksek elektrokimyasal özellikleri sayesinde tekrar tekrar şarj edilebilir pillerde elektrot malzemesi ideal bir adaydır. Fenoksil ve nitroksit radikalleri; p-tipi ve n-tipi elektrot malzemesi yerine kullanılırken, nitronil tüm organik pillerin hazırlanabilmesinde ambipolar malzeme olarak kullanılabilmektedir. [104]. Son yıllarda Li-iyon pillerin yüksek döngüsel kararlıkları ve şarj-deşarj kapasitelerinin mükemmelliği ile organik radikal esaslı piller araştırmaların ilgi odağı haline gelmiştir. [105,106].

Fenoksil, trifenilmetil, hidrazil gibi pek çok kararlı radikal türün var olmasına rağmen kararlı azot oksit radikalleri teorik kapasitesinin fazla olması yani birim molekül başına denk gelen elektron sayısının fazla olması sebebi ve radikalin döngüsel kararlılık özelliği sayesinde diğer radikallere kıyasla pil uygulamalarında daha çok tercih edilen radikal gurubudur. Bir radikal katot veya anot malzemesinin teorik kapasitesi eşitliği 2.1 ‘de gösterilmiştir. Teorik kapasite,

$$C\ (\frac{\mathrm{mAh}}{\mathrm{g}}) = \frac{96485\times \mathrm{R}}{\mathrm{Ma}\times 3600} \qquad (2.1)$$

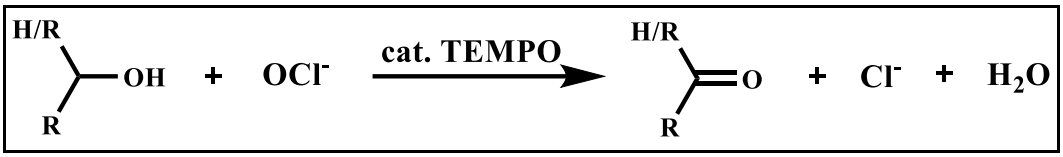
denklemiyle hesaplanır. Şekil 2.19’da bazı radikaller ve bu radikallerin teorik kapasite grafiği verilmiştir. Şekil 2.19 ‘dan da görüleceği üzere azot oksit radikalleri yüksek teorik kapasiteye sahiptir.



Şekil 2.21: Kararlı azot-oksit radikali içeren organik polimerler ve bu polimerlerin teorik kapasiteleri.

2.3.2. Katalizörler

Nitroksit radikallerin, endüstriyel uygulamalarında birçok alkol yükseltgeme reaksiyonlarında kimyasal seçici organik katalizör olarak yer almıştır. Nitroksit kataliz reaksiyonları birincil alkollerin karboksilik asitlere veya aldehitlere, ikincil alkollerin de ketonlara yükseltgenmesinde rol oynar [106].



Şekil 2.22: Alkollerin yükseltgenmesi için TEMPO katalizörü kullanımı.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3:1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	**Üretici Firma**	**Katalog No**	**Özelliği**
Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98,0 %
Oktasiklotetrafosfazen (tetramer)	Otsuka Pharmaceutical co.ltd		Sentez için, ≥ 98,0 %
Sodyum hidrür (NaH)	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
Tetrahydrofuran (THF)	Merck	1.08114	Sentez için,> 99,0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için,> 99,0 %
Metanol	Merck	106009	Sentez için,> 99,0 %
Kloroform	Merck	102445	Sentez için,> 99,0 %
Gümüş Nitrat (AgNO3)	S. Aldrich	209139	CV Analizi için, ≥ 99,0 %
Kloroform-D1	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %
Sodyum Hidroksit (NaOH)	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
Sodyum Sülfat (Na2SO4)	Merck	106649	Sentez için
Potasyum Karbonat (K2CO3)	Merck	104924	Sentez için, > 99,0 %
Aseton			
2-Metil 2 -Nitrosapropan (2-MNP)	S. Aldrich	180262	Sentez için, ≥ 98,0 %
t-butil Lityum (t-BuLi)	S. Aldrich	186198	Sentez için
Gümüş Oksit (Ag2O)	Alfa Aesar	11407	Sentez için, > 99,0 %
4-Bromophenol	S. Aldrich	B75808	Sentez için, 99 %

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 3:2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR	Varian 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
CV	IVIUM-XR^{e}	GTÜ
EPR	Bruker 9.8 GHz	GTÜ
Erime Noktası Tayini Cihazı	Stuart SMP3	GTÜ

4.DENEYSEL KISIM

4.1. Genel İşlemler

Sentezlenen bileşikler ve kullanılan kimyasallar havanın oksijeninden ve neminden etkilenmemesi için işlemler argon ile dolu eldivenli kabin içerisinde yapıldı.

Sentezlenen trimer ve tetramer türevleri, çöktürme teknikleri kullanılarak saflaştırıldı.

Trimer ve tetramer türevlerinin NMR ölçümlerinde çözücü olarak (dış standart olarak H_3PO_4, iç standart olarak TMS) kullanıldı.

4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması

Trimerin saflaştırılması işleminde vakum süblimasyonu yöntemi kullanıldı. Reaksiyonlarda kullanılmak üzere saflaştırılan trimer kristalleri nem ve ışıktan etkilenmemesi için koyu renkli bir cam şişe içerisine alınarak desikatörde muhafaza edildi.

4.1.2. THF'nin Kurutulması

THF içerisine H_2 gazı çıkışı bitene kadar NaH ilave edildi. Döner buharlaştırıcıda argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

4.1.3. Halojen Testi

Trimerin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin halojen kalıntısını belirlemek için bir bakır telin üzerine alınan az miktarda ürün bek alevinde yakılarak test yapıldı.

4.1.4. Dönüşümlü Voltametri (CV) Yöntemi

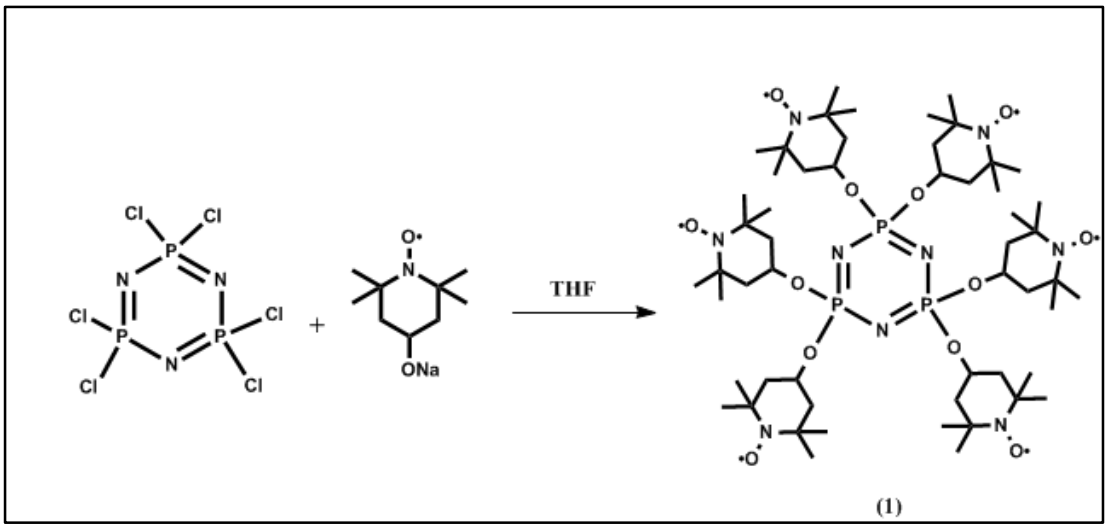
Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümlerinde karşıt (counter) elektrot, referans elektrot ve çalışma elektrotu olarak üçlü sistem kullanıldı. Bu sistemde platin tel karşıt elektrot, Ag/Ag^+ referans elektrot ve çalışma elektrotu olarak glassy karbon elektrot kullanıldı. Destek elektroliti olarak elektrokimyasal saflıkta asetonitril içerisinde hazırlanmış 0.1 M tetra-n-bütilamonyum-tetrafloroborat $[(n\text{-}Bu)_4NBF_4]$ kullanıldı. Ölçümler $5x10^{-3}$ M (polimerik maddeler için $5x10^{-3}$ M mol/monomer) derişimde alındı.

4.1.5. EPR

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Elektron Spin Rezonans (ESR). ESR spektrometresi elektromanyetik spektrumda mikrodalga bölgesine düşer ve rezonans frekansı GHz seviyesindedir. Atom ve moleküllerin yapısının aydınlatılmasında spektroskopik yöntemler çok önemli yer tutarlar. Bir manyetik alan içine yerleştirilen madddenin manyetik momentlerinin manyetik alanla etkileşmesi sonucu bir enerji soğurulması gerçekleşir. Soğurulan enerji spin-yukarı olan durumu, spin aşağı yapabilecek kadarsa spinler yönelimlerini değiştirirler. Üst duruma çıkan bu spinler taban duruma dönerken aldıkları enerjiyi salarlar. ESR cihazı bu salınan enerjiyi algılayarak bir spektrum olarak verir. Statik bir manyetik alanda elektron spinleri veya çiftlenmemiş elektronların enerji soğurmaları sonucunda bir ESR spektrumu gözlenir. ESR spektrometresi ile, “paramanyetik” özellik gösteren, elektriksel iletkenliği minimum, nemli veya sulu olmayan toz veya katı durumdaki bütün numunelerin spektrumları alınabilir. Paramanyetik materyaller, çiftlenmemiş elektron içerirler. Kristaldeki metal iyonları, yarı iletkenlerdeki alıcı ve verici safsızlıklar, serbest radikaller içeren yapılar çiftlenmemiş elektronlara sahiptirler. Bu durumda net spin manyetik momenti sıfırdan farklıdır.

4.2. Sentez Çalışmaları

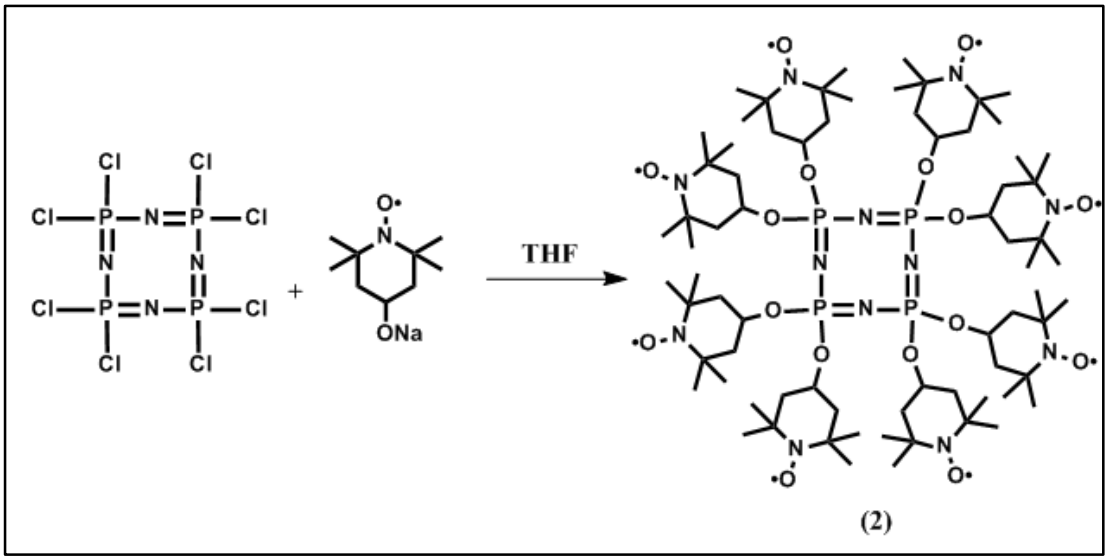
4.2.1. Hekza(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotrifosfazen (1) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4.1: Hekza(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotrifosfazen (1) bileşiğinin sentezi.

Şekil 4.1'de verilen 1 bileşiğinin sentezi için ilk önce 4-hidroksi TEMPO (5.0 g, 29 mmol) 250 mL üç boyunlu balonda 50 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Etkin bir şekilde karışmakta olan çözelti üzerine NaH (1.2 g, 30 mmol) ilave edildi ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kuru THF'de çözülen trimer (1.43 g, 4.14 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat THF'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım 25 mL dikloromotan (DCM) içerisinde çözüldü ve iki defa 20 mL %10'luk NaOH çözeltisi ve üç defa 25 mL su ile yıkanarak tuzlardan ve reaktifin aşırısından uzaklaştırıldı. DCM içerisindeki reaksiyon karışımı Na_2SO_4 üzerinden süzülerek çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Turuncu-kırmızı renkli hekza(1-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotrifosfazen (1) elde edildi (1.49g, verim %31, EN: 155°C).

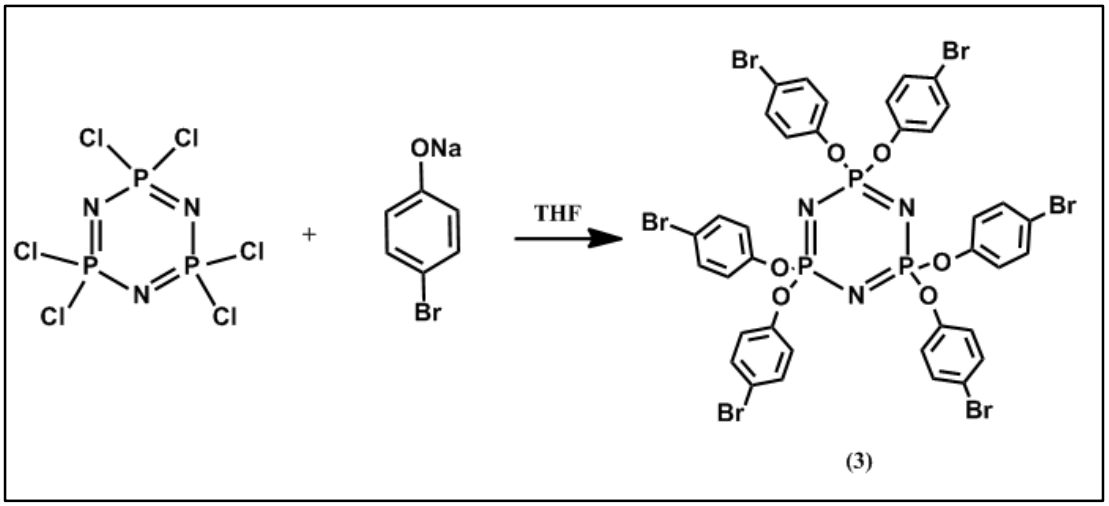
4.2.2. Okta(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotetrafosfazen (2) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4.2: Okta(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)sikloterafosfazen (2) bileşiğinin sentezi

Şekil 4.2'de verilen 2 bileşiğinin sentezi için ilk önce 4-hidroksi tempo (5.0 g, 29 mmol) 250 mL üç boyunlu balonda 50 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Etkin bir şekilde karışmakta olan çözelti üzerine NaH (1.16 g, 29 mmol) ilave edildi ve karışımı 1-2 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra kuru THF'de çözülen tetramer (1.48 g, 3.2 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat THF'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün 25 mL DCM'de çözüldü ve iki defa 20 mL %10'luk NaOH çözeltisi ve üç defa 25 mL su ile yıkanarak tuzlardan ve reaktifin aşırısından uzaklaştırıldı. DCM fazı Na_2SO_4 üzerinden süzülerek kurutuldu ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılarak turuncu renkli okta(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)siklotetrafosfazen (2) yağımsı olarak elde edildi (1.42g, verim %29).

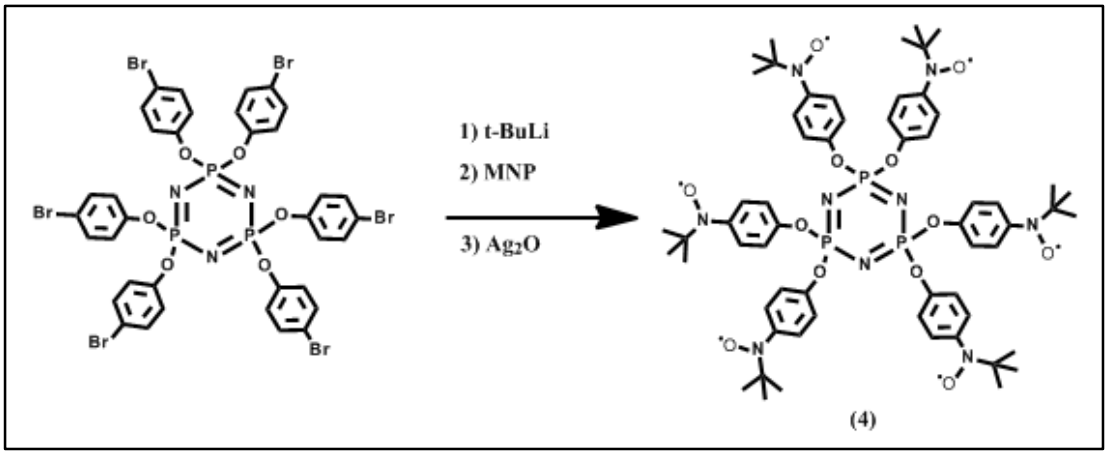
4.2.3. Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (3) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4.3: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (3) bileşiğinin sentezi.

Şekil 4.3'de verilen 3 bileşiğinin sentezi için hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen (3) literatür verilerine göre sentezlendi [107]. 4-bromofenol (5.54 g, 32 mmol) 250 mL üç boyunlu balonda 50 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve üzerine 20 mL kuru THF içerisindeki potasyum karbonat (K_2CO_3) (6.68 g, 48 mmol) süspansiyonu hızlı bir şekilde ilave edildi. Elde edilen karışım 3 saat THF'in kaynama noktasında karıştırıldıktan sonra 10 mL kuru THF içinde çözülen trimer ($N_3P_3Cl_6$) (1.4 g, 4.02 mmol) reaksiyon karışımına damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi ve 5 gün THF'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzgeç kâğıdından süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. 20 mL DCM içerisine alınan reaksiyon karışımı 50 mL su ile üç defa ekstrakte edilerek karışım içerisinde bulunan tuzlar uzaklaştırıldı. DCM fazındaki maddenin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve metanol ile yıkanarak 4-bromofenol reaktifinin aşırısından temizlendi. Hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen (3) katı toz olarak elde edildi (4.1 g, %87, mp. 174°C).

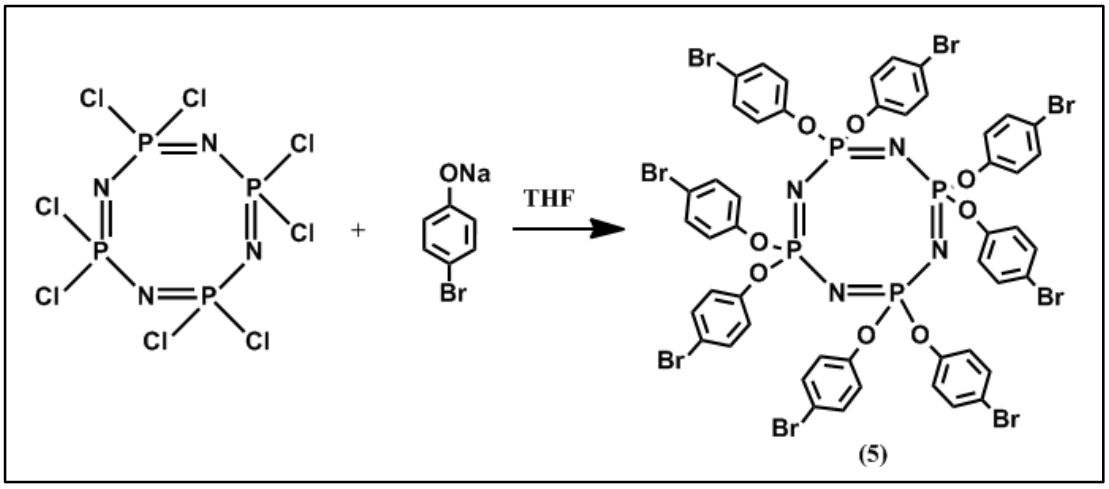
4.2.4. Hekza(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotrifosfazen (4) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4.4: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (4) bileşiğinin sentezi.

Şekil 4.4'de verilen 4 bileşiğinin sentezi için ilk önce hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen (0.8g, 0.685 mmol) 20 mL kuru THF içerisinde, Schlenk tüpünde argon atmosferi altında karıştırılarak aseton-sıvı azot ile -50°C'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımına tBuLi (1.7 M/hekzan, 2.66 mL, 4.52 mmol) şırınga ile damla damla ilave edildi ve 1 saat -50°C'de karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı -5°C'ye getirilerek 30 dakika karıştırıldıktan sonra tekrar -50°C'ye soğutuldu ve 2-metilnitrosopropanın (MNP) (0.43g, 2.46 mmol) 10 mL kuru THF içerisindeki çözeltisi reaksiyon karışımına şırınga ile ilave edildi. Reaksiyon karışımı -50°C 'de 90 dakika daha tutulduktan sonra, oda sıcaklığına getirilerek 12 saat karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 250 mL tek boyunlu yuvarlak dipli bir balona alınarak, reaksiyon çözücüsü ve oluşan diğer uçucu bileşikler döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ara ürün karışımı üzerine 10 mL THF ve Ag_2O (3.15g,13.6 mmol) ilave edilerek 2 gün oda koşullarında karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı süzgeç kağıdından süzüldü, çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün n-hekzan/DCM (1:3) sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, ince tabaka kromatografisi (Silikajel 60 F254, 0.5 mm) tekniği ile ayrılarak hekza[4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi]siklotrifosfazen (4) elde edildi (0.124 g, verim: %15).

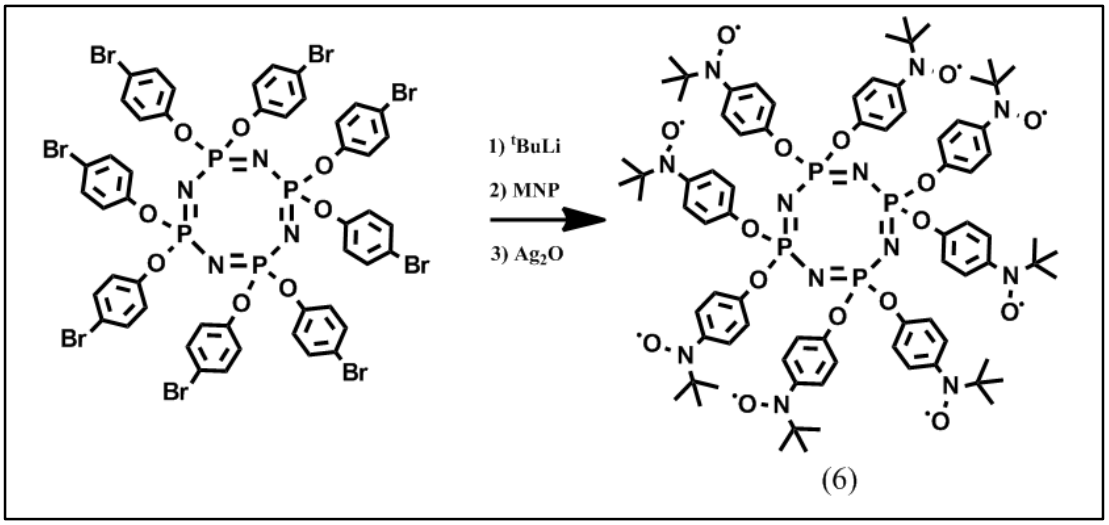
4.2.5. Okta(4-bromofenoksi)siklotetrafosfazen(5) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 4.5: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (5) bileşiğinin sentezi.

Şekil 4.5'de verilen 5 bileşiğinin sentezi; hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen (4) sentezine benzer şekilde sentezlendi. Bunun için ilk önce 4-bromofenol (2.77 g, 16 mmol) 100 mL üç boyunlu balonda 25 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Etkin bir şekilde karışmakta olan çözelti üzerine 15 mL kuru THF içerisinde çözünmüş olan potasyumkarbonat (K_2CO_3) (3.2 g, 19,2 mmol) çözeltisi hızla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 saat 70°C' de karıştırıldıktan sonra 10 mL kuru THF'te çözülen tetramer (0.74 g, 1.6 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. 70°C' de 5 gün boyunca THF'nin kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı, süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. DCM içerisinde çözülen reaksiyon karışımı su ile ekstrakte edilerek karışım içerisinde bulunan tuzlardan temizlendi. DCM fazındaki maddenin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün metanol ile yıkanarak 4-bromofenol reaktifinin fazlasından temizlendi, saf olarak elde edildi (0.94g, %38, mp.110°C).

4.2.6. Okta(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotrifosfazen(6) Sentezi



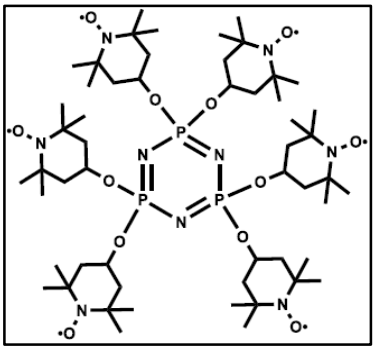
Şekil 4.6: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (6) bileşiğinin sentezi.

Şekil 4.6'da verilen 6 bileşiğinin sentezi için ilk önce Okta(4-bromofenoksi)siklotetrafosfazen (1g, 0.642 mmol) 20 mL kuru THF içerisinde, Schlenk tüpünde argon atmosferi altında karıştırılarak aseton-sıvı azot ile -50°C'ye soğutuldu. Reaksiyon karışımına tBuLi (1.7 M/hekzan, 3.32 mL, 5.65 mmol) şırınga ile damla damla ilave edildi ve bir saat -50°C'de karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı -5°C'ye getirilerek 30 dakika karıştırıldıktan sonra tekrar -50°C'ye soğutuldu ve 2-metilnitrosopropanın (0.53g, 3.08 mmol) 10 mL kuru THF içerisindeki çözeltisi reaksiyon karışımına şırınga ile ilave edildi. Reaksiyon karışımı -50°C 'de 90 dakika daha tutulduktan sonra, oda sıcaklığına getirilerek 12 saat karıştırılmaya devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 250 mL tek boyunlu yuvarlak dipli bir balona alınarak, reaksiyon çözücüsü ve oluşan diğer uçucu bileşikler döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ara ürün karışımı üzerine 10 mL THF ve Ag_2O (3.15g,13.6 mmol) ilave edilerek 2 gün oda koşullarında karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı süzgeç kağıdından süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün n-hekzan/DCM (1:3) sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, ince tabaka kromatografisi (Silikajel 60 F254, 0.5 mm) ile ayrılarak, okta(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotetrafosfazen (6) elde edildi (0.147 g, verim: %14).

5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi (MALDI-TOF), ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P NMR ve FT-IR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır.

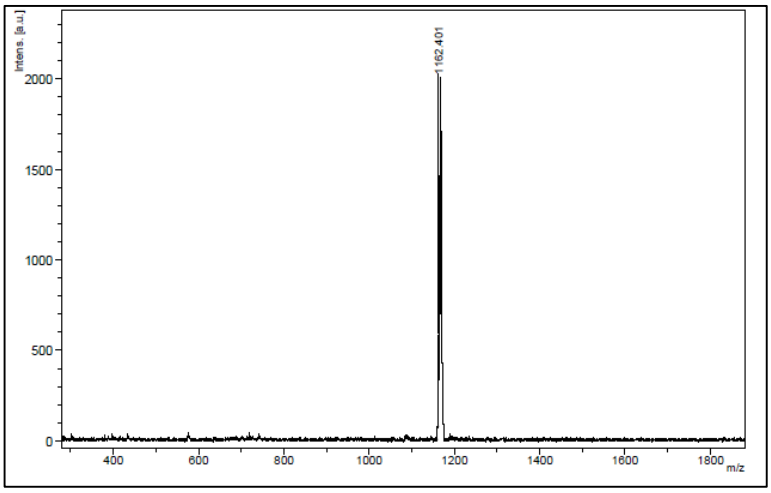
5.1. Hekza(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) siklotrifosfazen (1) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.1: Hekza(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) siklotrifosfazen (1) bileşiği

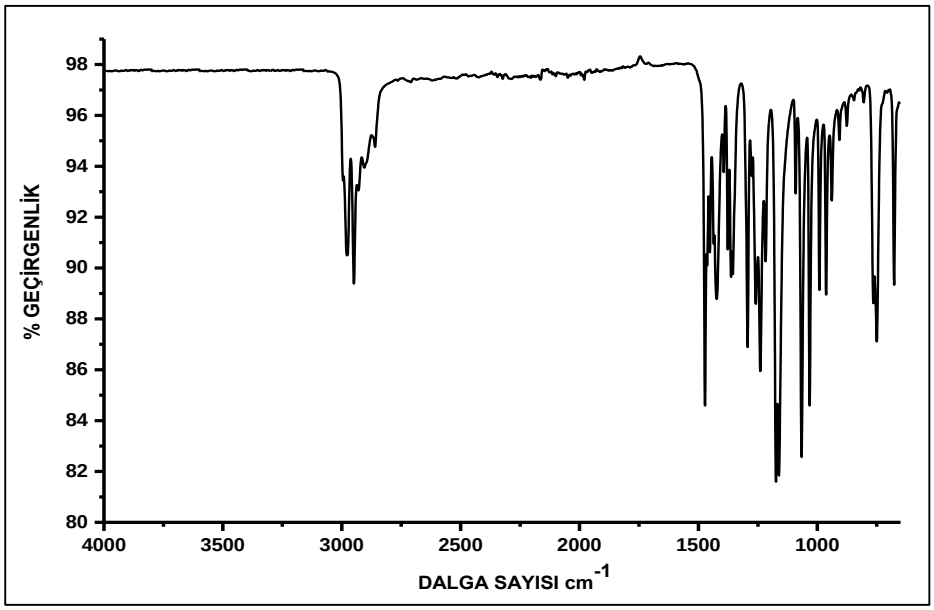
1 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{31}P NMR, EPR ve CV teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 5.2'de verilen 1 bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki [(M-H)-] 1162.4 m/z beklenen (1162.38) değer ile uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir.



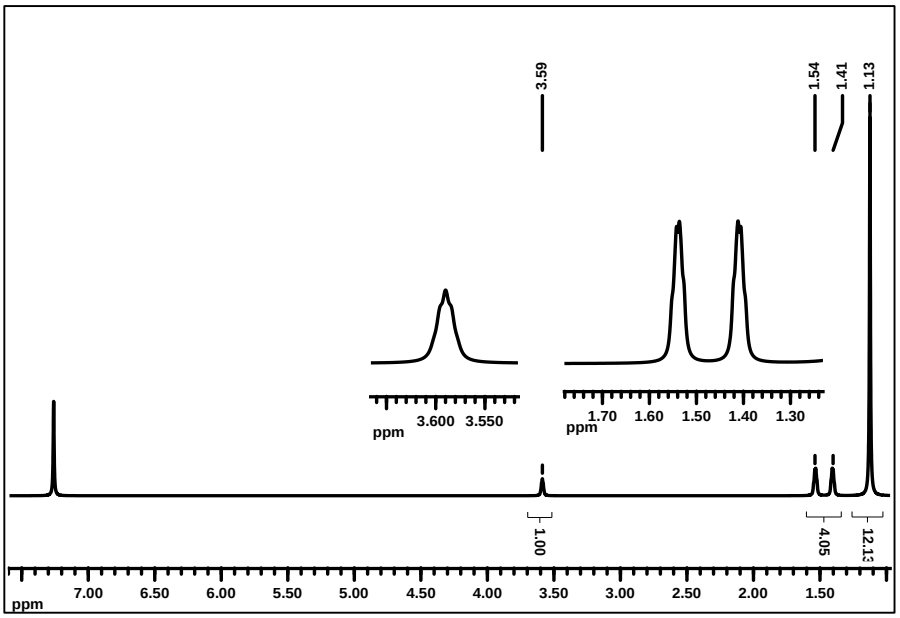
Şekil 5.2: 1 bileşiğinin kütle spektrumu.

Şekil 5.3’ da verilen 1 bileşiğinin FT-IR (ATR, υ, cm-1) spektrumunda; υ= 2980-2950 cm-1 alifatik C-H titreşimlerine, υ= 1164 cm-1 P=N titreşimlerine ait olduğu gözlenmektedir.



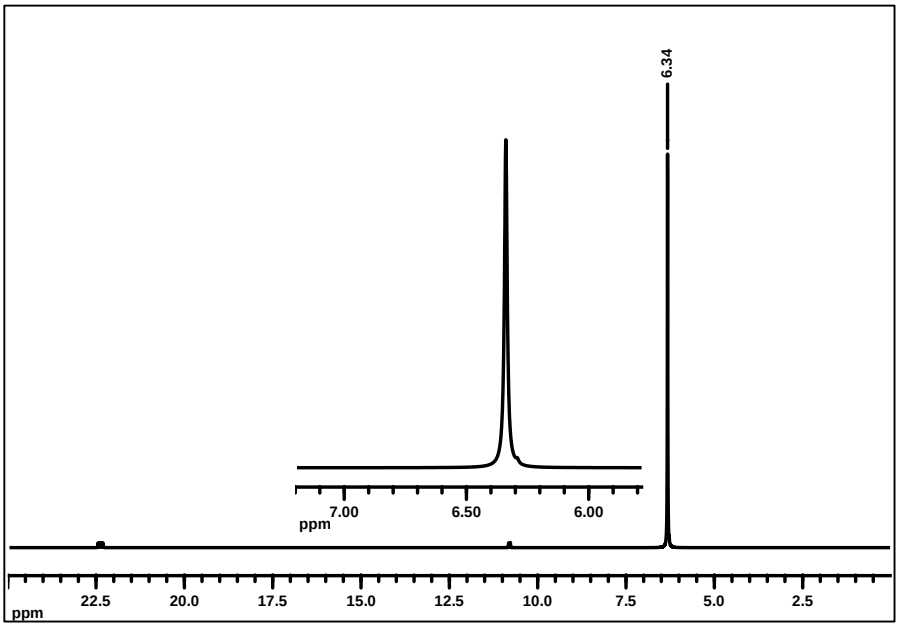
Şekil 5.3: 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.4’de verilen 1 bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda; radikalik N-O grubundan dolayı piperidinol halkasına ait alifatik metil protonları δ= 1.13 ppm'de, metilen protonları δ=1.4-1.6 ppm aralığında yayvan pikler olarak gözlenmektedir. δ= 3.59 ppm’de gözlenen yayvan tek pik ise 4-hidroksi tempodaki oksijen atomuna komşu metin protonlarına aittir.



Şekil 5.4: 1 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

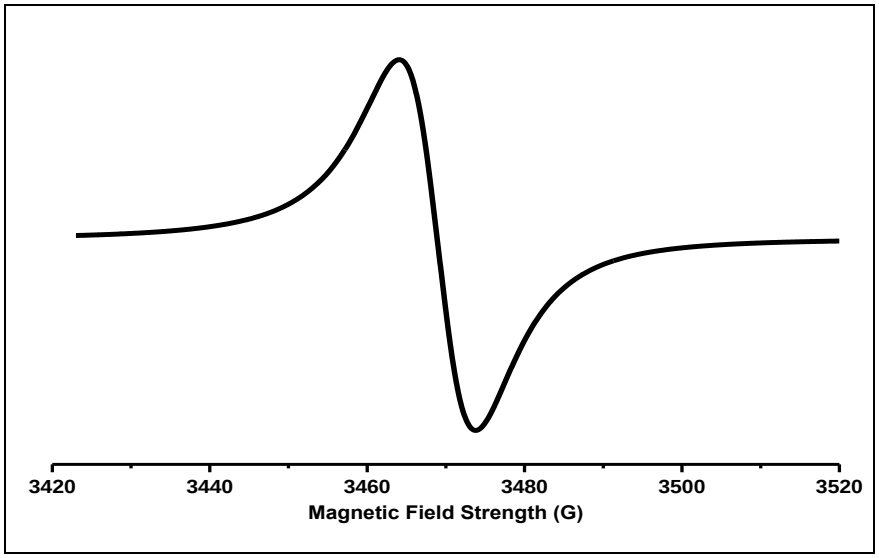
Şekil 5.5'de verilen 1 bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda 4-hidroksi TEMPO gruplarının sübstitüe olduğu trimer halkası üzerindeki fosfor atomları [NP(OAr)2]3 δ=6.34 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.5: 1 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.

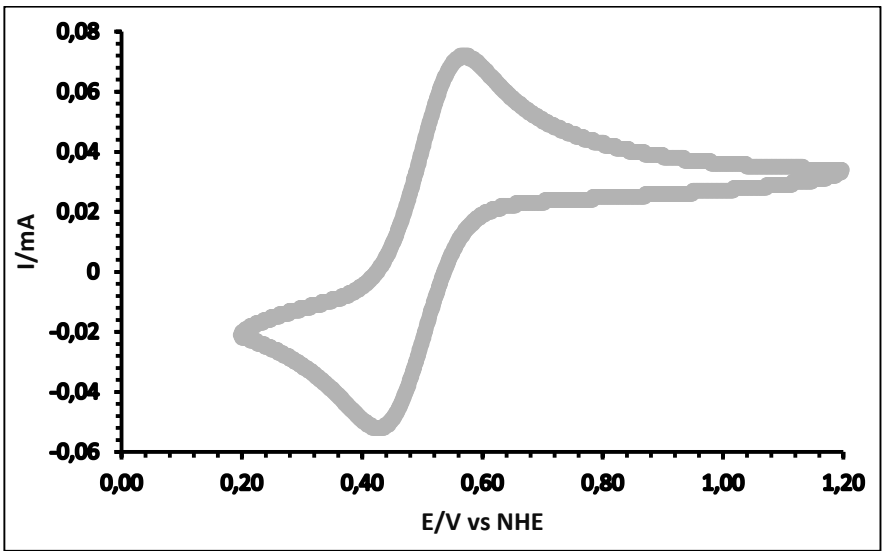
Şekil 5.6'de verilen 1 bileşiğinin EPR spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 3468 G merkez alanında gözlenen tekli pik azot oksit radikalinin varlığına işaret etmektedir.

Spektrum katı halde alındığından azot oksit radikali tek pik olarak gözlenmekte ve beklenen azot yarılmaları zarfın altında kaldığından dolayı, yarılma sabitleri hesaplanamamaktadır.



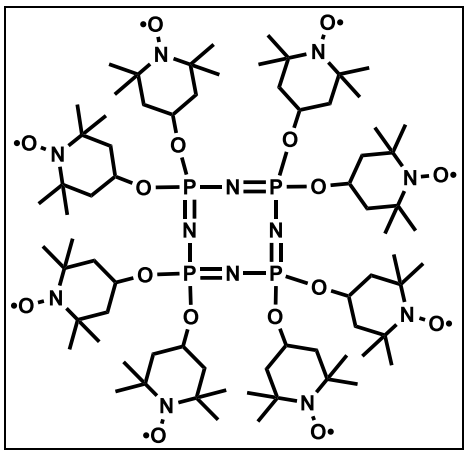
Şekil 5.6: 1 bileşiğinin EPR spektrumu.

Şekil Şekil 5.7'de verilen 1 bileşiğinin CV grafiği incelendiğinde normal hidrojen elektroda (NHE) göre anodik 0.585 V ve katodik 0.433 V'da (E½=0.509V) yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.7: 1 bileşiğinin CV grafiği.

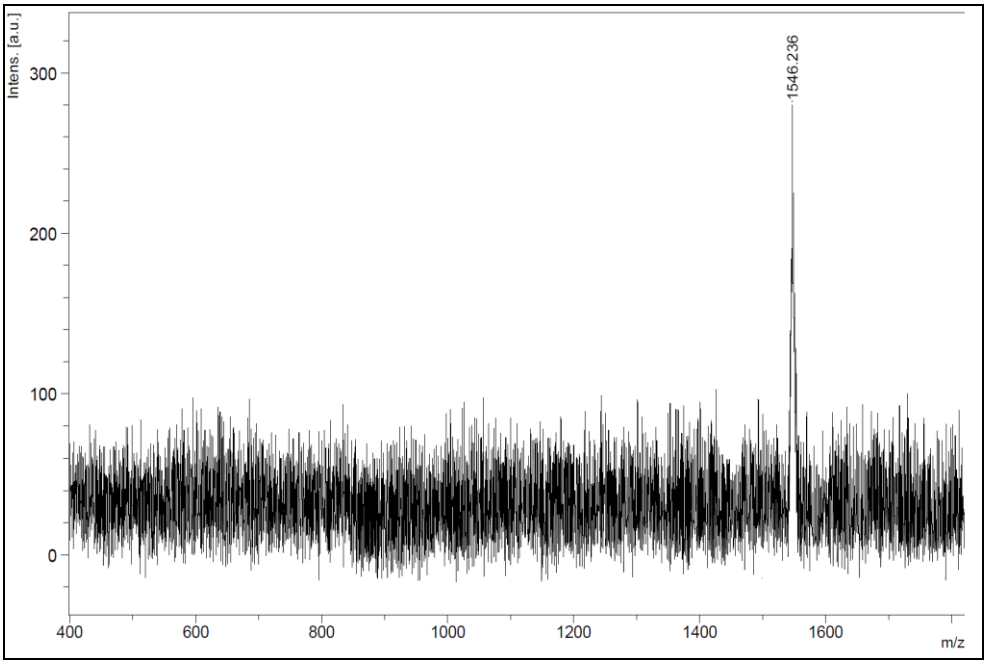
5.2. Okta(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) sikloterafosfazen (2) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.8: Okta(N-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksi)sikloterafosfazen (2) bileşiği.

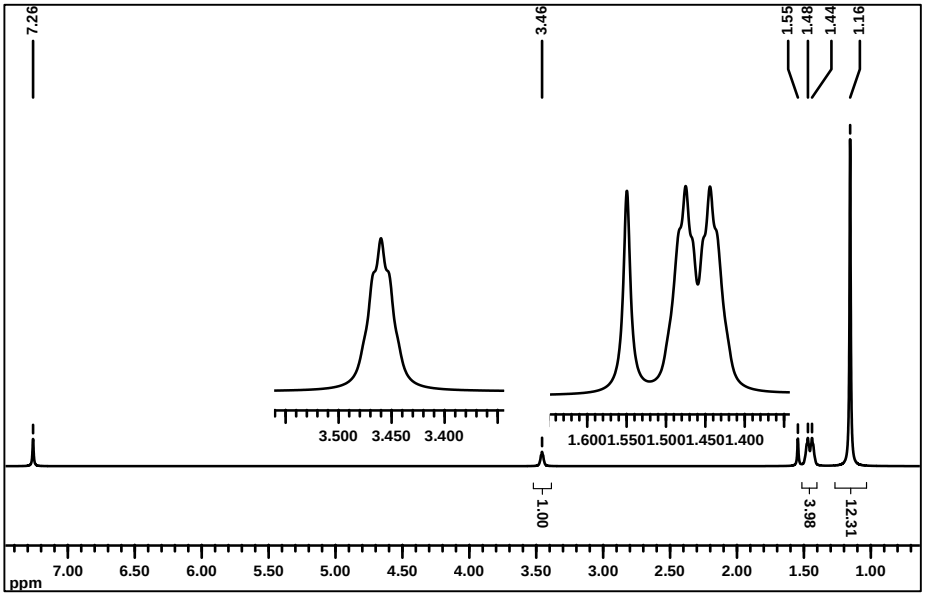
Şekil 5.8'de verilen 2 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, ^{1}H-NMR, ^{31}P NMR, EPR ve CV teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 5.9'da verilen 2 bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon pikinin [(M-H)-] 1546.2 m/z beklenen (1549.84) değer ile uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir.



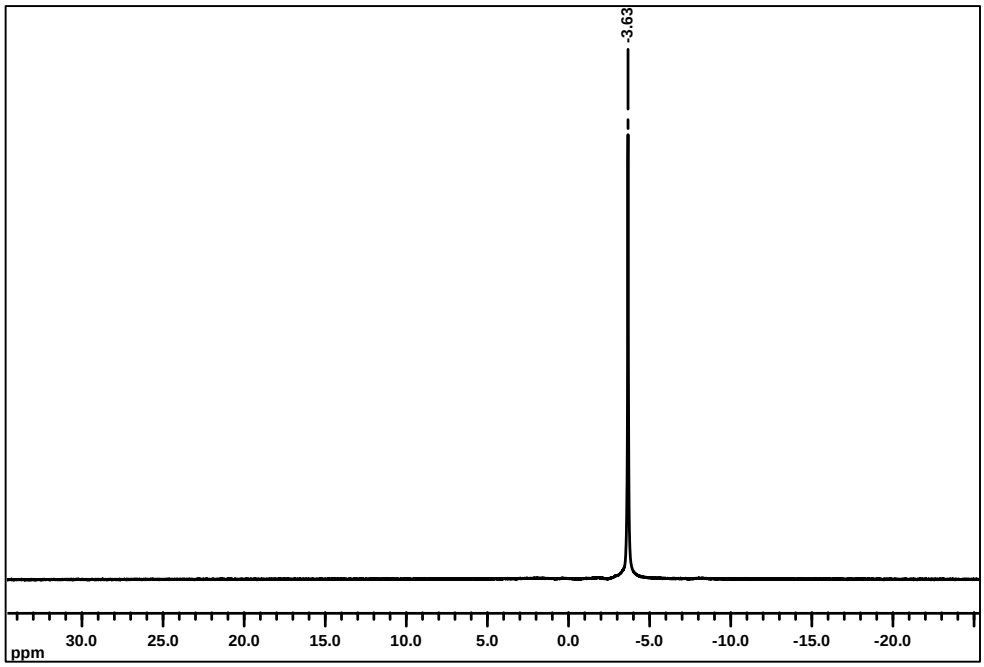
Şekil 5.9: 2 bileşiğinin kütle spektrumu.

Şekil 5.10’da verilen 2 bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; radikalik N-O grubundan dolayı piperidinol halkasına ait alifatik metil protonları δ= 1.16 ppm'de, metilen protonları δ= 1.44-1.55 ppm aralığında yayvan pikler olarak gözlenmektedir. δ= 3.46 ppm’de gözlenen yayvan tek pik ise 4-hidroksi TEMPO grubundaki oksijen atomuna komşu metin grubu protonlarına ait olduğu gözlenmektedir.



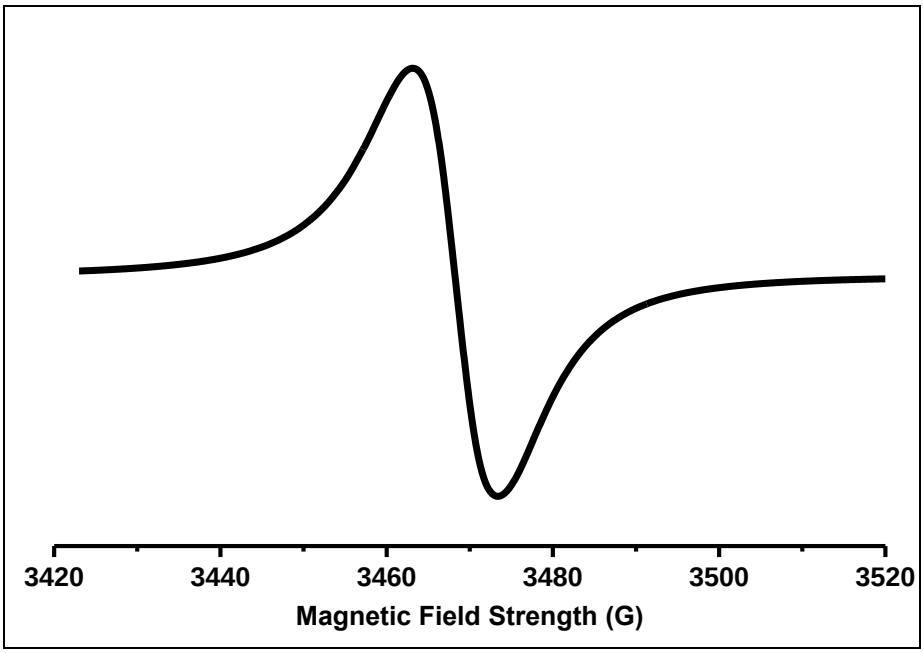
Şekil 5.10: 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.11’de verilen 2 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda 4-hidroksi TEMPO gruplarının sübstitüe olduğu tetramer halkası üzerindeki fosfor atomları [NP(OAr)2]4 δ=-3.63 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



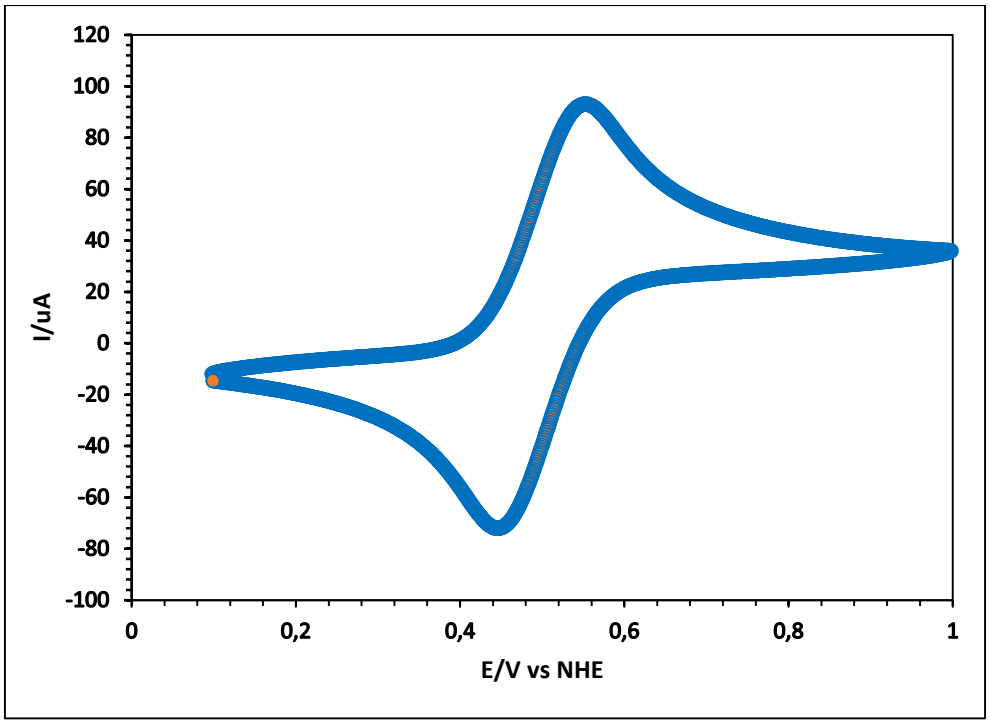
Şekil 5.11: 2 bileşiğinin 31P NMR spektrumu.

Şekil 5.12'de verilen 2 bileşiğinin EPR spektrumu incelendiğinde, 3465 G merkez alanında gözlenen tekli pik azot oksit radikalinin varlığına işaret etmektedir. Spektrum katı halde alındığından azot oksit radikali tek pik olarak gözlenmekte ve beklenen azot yarılmaları zarfın altında kaldığından dolayı, yarılma sabitleri hesaplanamamıştır.



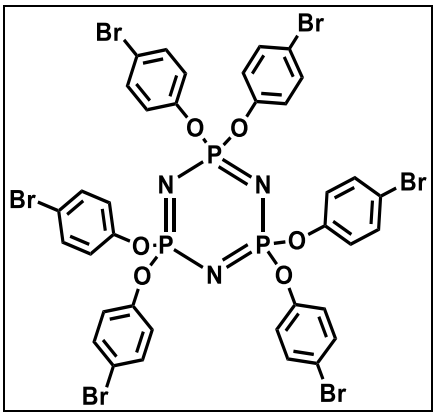
Şekil 5.12: 2 bileşiğinin EPR spektrumu.

Şekil 5.13'de 2 bileşiğinin CV grafiği incelendiğinde normal hidrojen elektroda(NHE) göre anodik 0.571 V ve katodik 0.457 V'da (E½=0.514V) yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.13: 2 bileşiğinin CV grafiği.

5.3. Hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen (3) Bileşiğinin Yapı Analizi

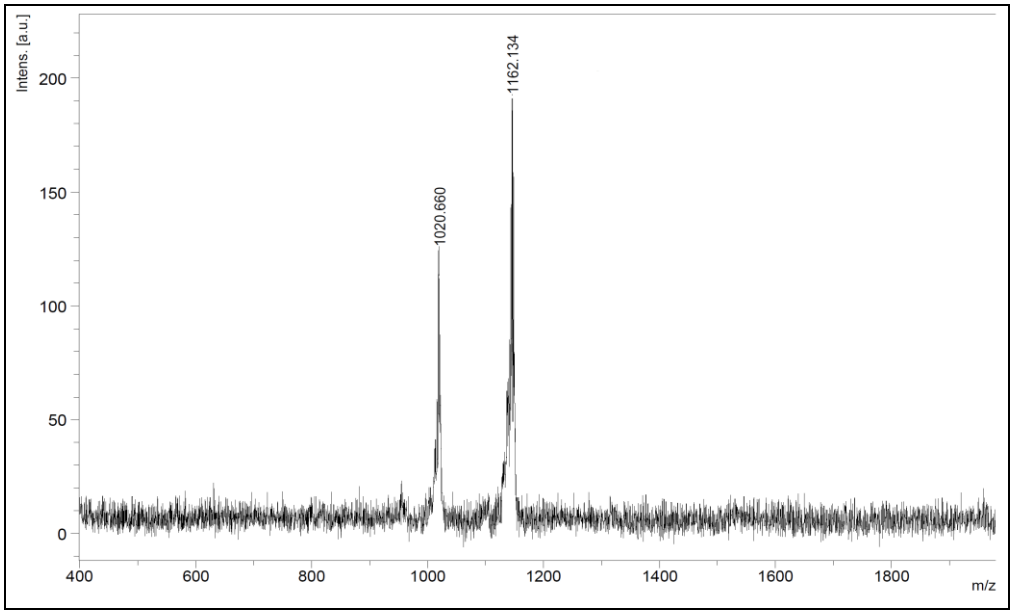


Şekil 5.14: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (3) bileşiği

.

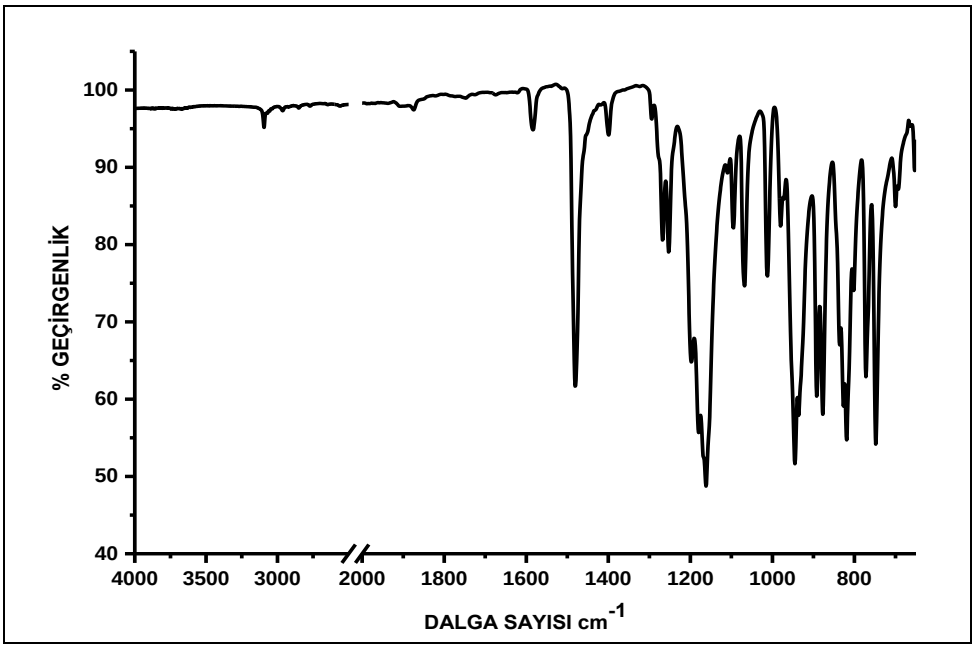
Şekil 5.14'de verilen 3 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 5.15'de verilen 3 bileşiğinin MALDI yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki [(M-H)-] 1162.134 m/z beklenen (1160.60) değer ile uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.15: 3 bileşiğinin kütle spektrumu.

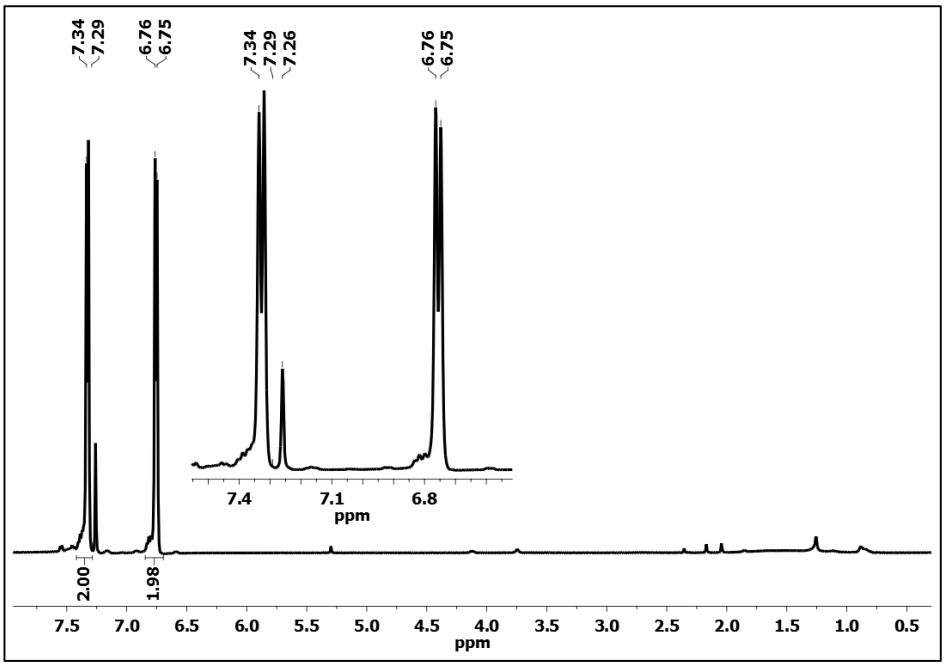
Şekil 5.16'da verilen 3 bileşiği ile 4-bromofenol'ün FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumları karşılaştırıldığında; υ= 3333 cm^{-1} görülen -OH titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durum, reaktifin trimer üzerindeki –Cl atomları ile yer değiştirdiğini desteklemektedir. Ayrıca, υ= 3093 cm^{-1} aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1583-1480-1399 cm^{-1}, aromatik C=C titreşimlerine, υ= 1185 cm^{-1} P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.16: 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

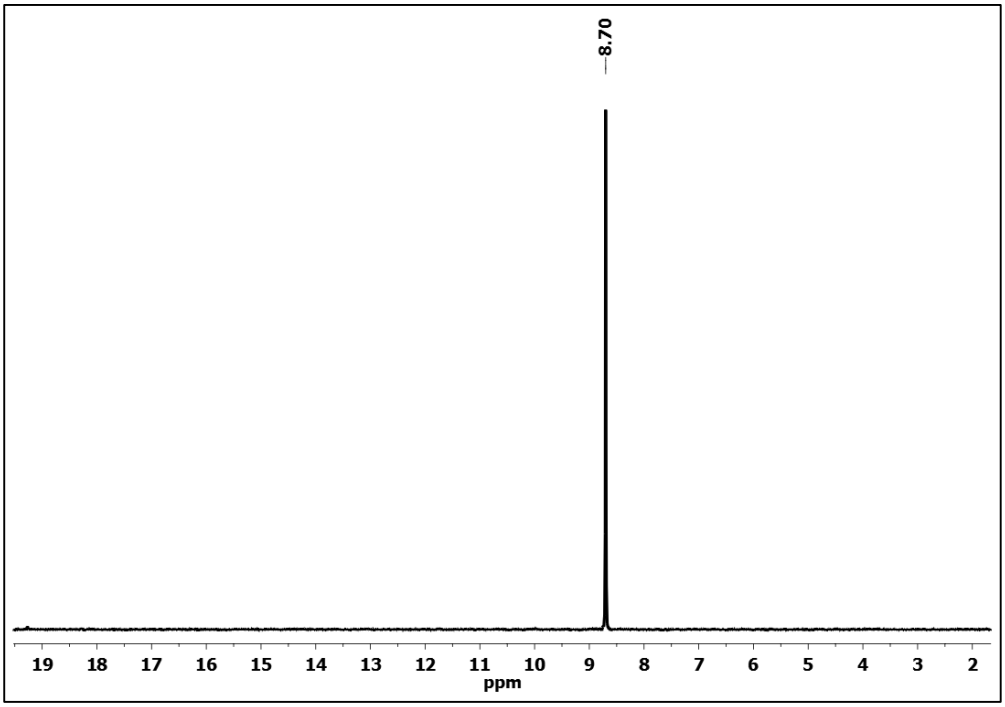
Şekil 5.17'de verilen 3 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; δ= 6.6-7.4 ppm aralığında görülen iki ikili pik, disübsitue benzen halkasındaki aromatik protonlara aittir. İntegrasyon oranları sırası ile 1:1 protona karşılık gelmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir.

.



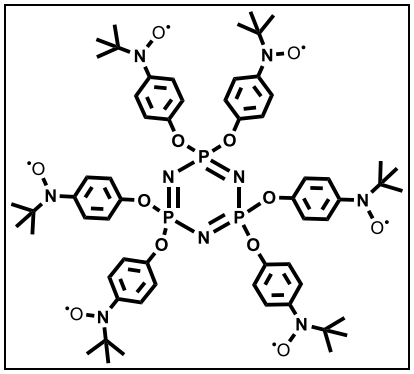
Şekil 5.17: 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.18’de verilen 3 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde 4-bromofenol gruplarının sübstitüe olduğu trimer halkası üzerindeki fosfor atomları [NP(OAr)2]3 δ =8.70 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.18: 3 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.

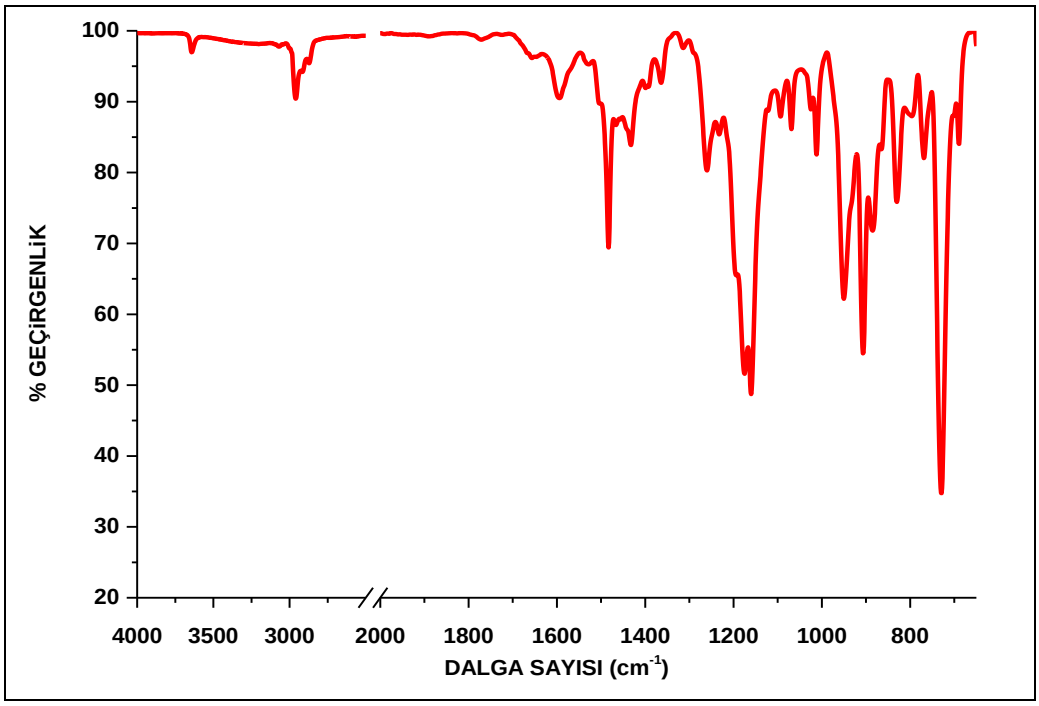
5.4. Hekza(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi) siklotrifosfazen (4) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.19: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (4) bileşiği.

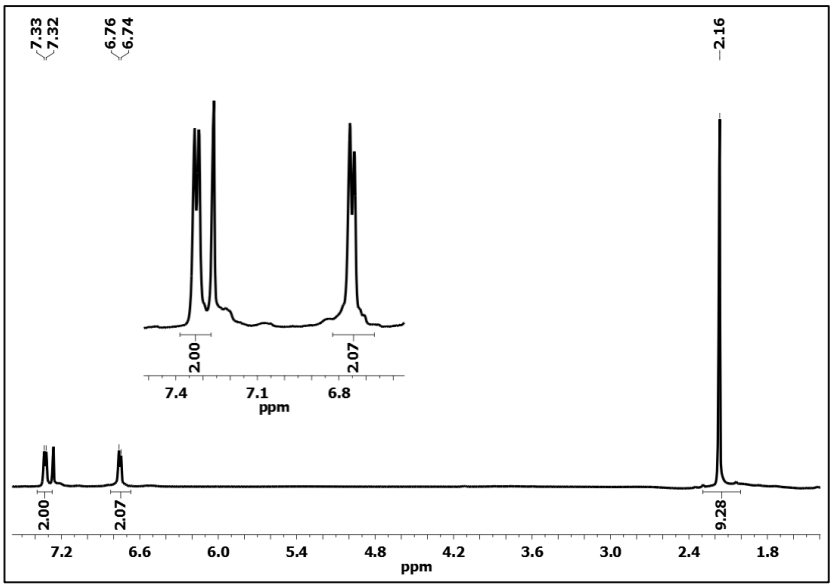
Şekil 5.19’da verilen 4 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI-TOF, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{31}P NMR, EPR ve CV teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 5.20'de verilen 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; υ= 2850-3011 cm-1 alifatik ve aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1594, 1482, 1432 cm-1 C=C titreşimlerine, υ= 1364 cm-1 N-O ve υ= 1185 cm-1 P=N titreşimlerine ait olduğu gözlenmektedir.



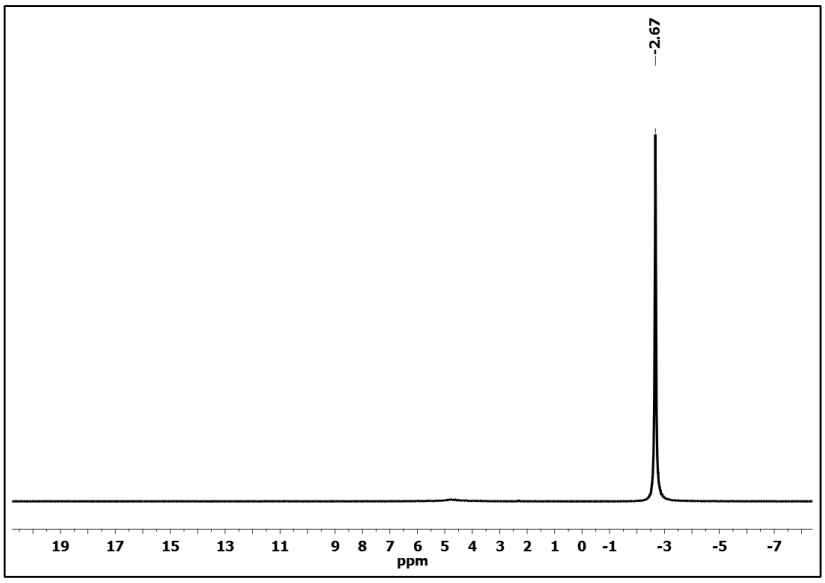
Şekil 5.20: 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.21'de verilen 4 bileşiğinin CDCl3 içerisinde alınan ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=7.35-6.5 ppm aralığında aromatik protonlar, 2.16 ppm de ise t-butil grubundaki alifatik metil protonlarına ait pikler gözlenmektedir. İntegrasyon oranları sırasıyla 2:2:9 protona karşılık gelmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.21: 4 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

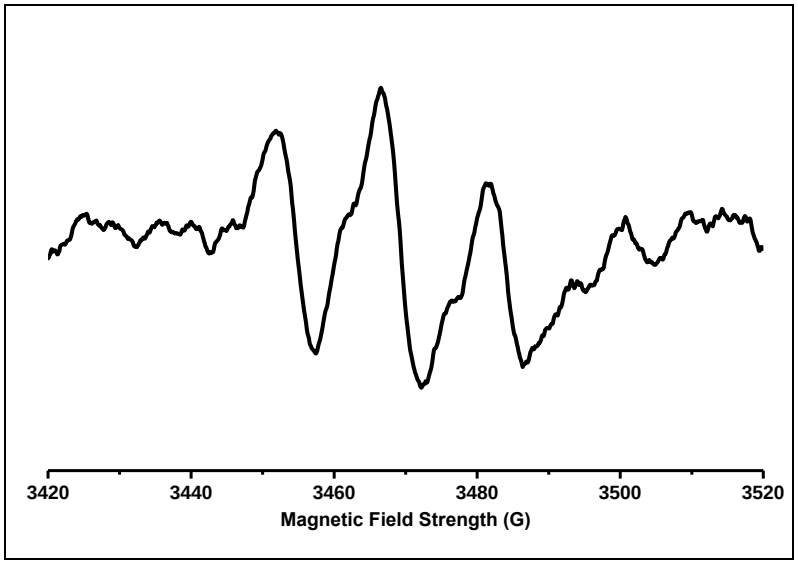
Şekil 5.22'de verilen 4 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, azot oksit radikali taşıyan aromatik fenole sübstitüe trimer halkası üzerindeki fosfor atomları $[N\underline{P}(OArNO{\cdot}Bu^{t})_2]_3$ δ=-2.7 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.21: 4 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.

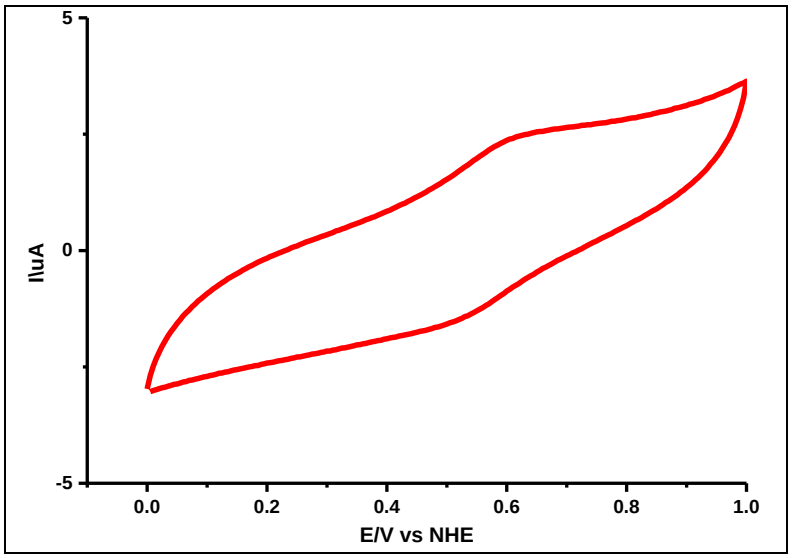
Şekil 5.23'de verilen 4 bileşiğinin EPR spektrumu incelendiğinde, azot çekirdeğinin N(I=1) çiftleşmemiş elektronla aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı

3469 G merkez alanlı karakteristik 3 çizgili EPR spektrumu elde edildi. Bu spektrumdan elde edilen g faktörü 2,0039 olarak hesaplanmakta ve yapıda serbest elektron, dolayısıyla da serbest azot-oksit radikalinin varlığını desteklemektedir.



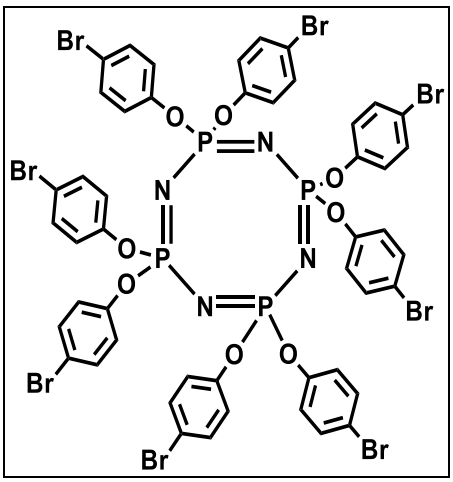
Şekil 5.23: 4 bileşiğinin EPR spektrumu.

Şekil 5.24'de verilen 4 bileşiğinin CV grafiği incelendiğinde normal hidrojen elektroda(NHE) göre anodik 0.622 V ve katodik 0.514 V'da (E½=0.568V) yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.24: 4 bileşiğinin CV grafiği.

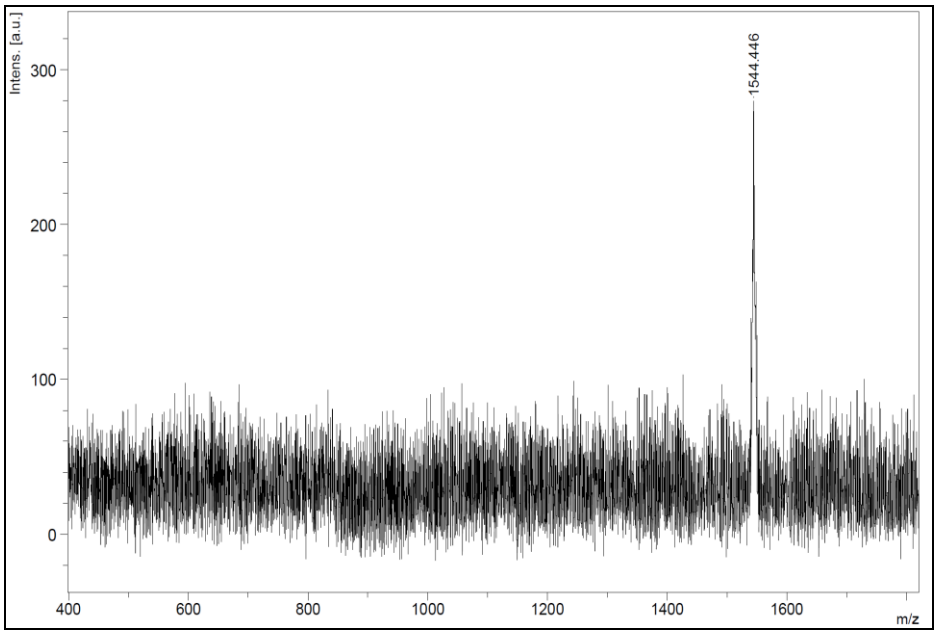
5.5. Okta(4-bromofenoksi)siklotetrafosfazen (5) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.251: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (5) bileşiği yapısı.

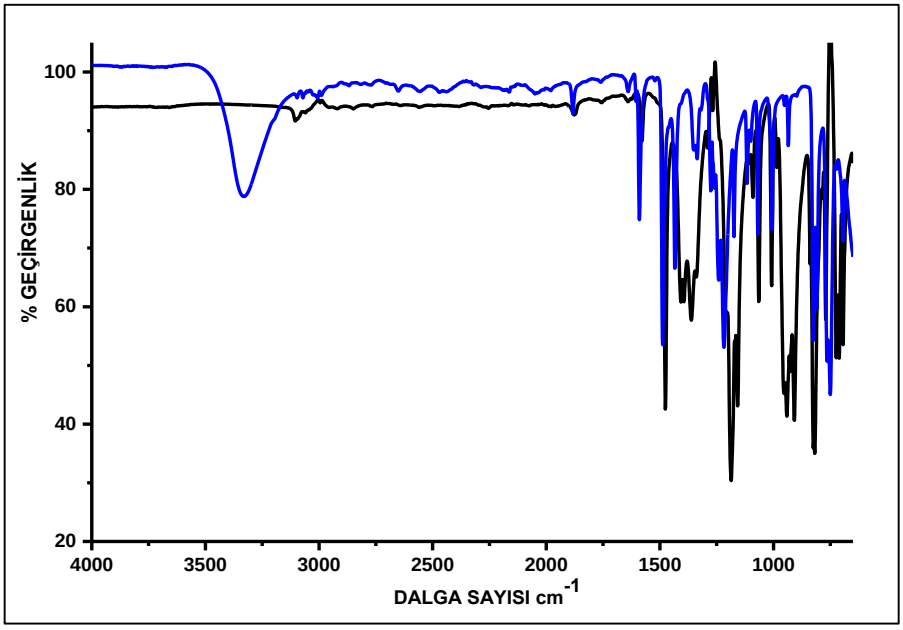
Şekil 5.25'te verilen 5 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 5.26'te verilen 5 bileşiğinin MALDI-TOF yöntemi ile negatif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki [(M-H)-] 1544,446 m/z beklenen (1547,46) değer ile uyum içerisindedir.



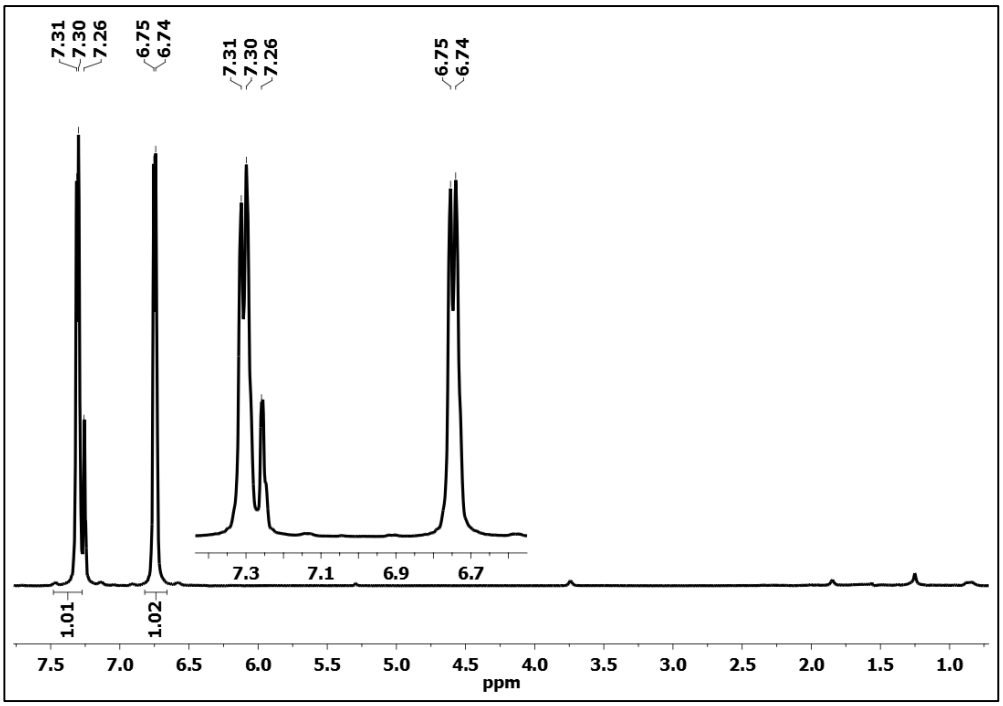
Şekil 5.26: 5 bileşiğinin kütle spektrumu.

5 bileşiği ile 4-bromofenol'ün FT-IR (ATR, cm-1) spektrumları karşılaştırılmalı olarak verildi. Spektrum incelendiğinde; υ= 3333 cm-1 görülen -OH titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durum, reaktifin tetramer üzerine sübstitüe olduğunu desteklemektedir. υ= 3107 cm-1 aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1582-1478-1397 cm-1, aromatik C=C titreşimlerine, υ= 1185 cm-1 P=N titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



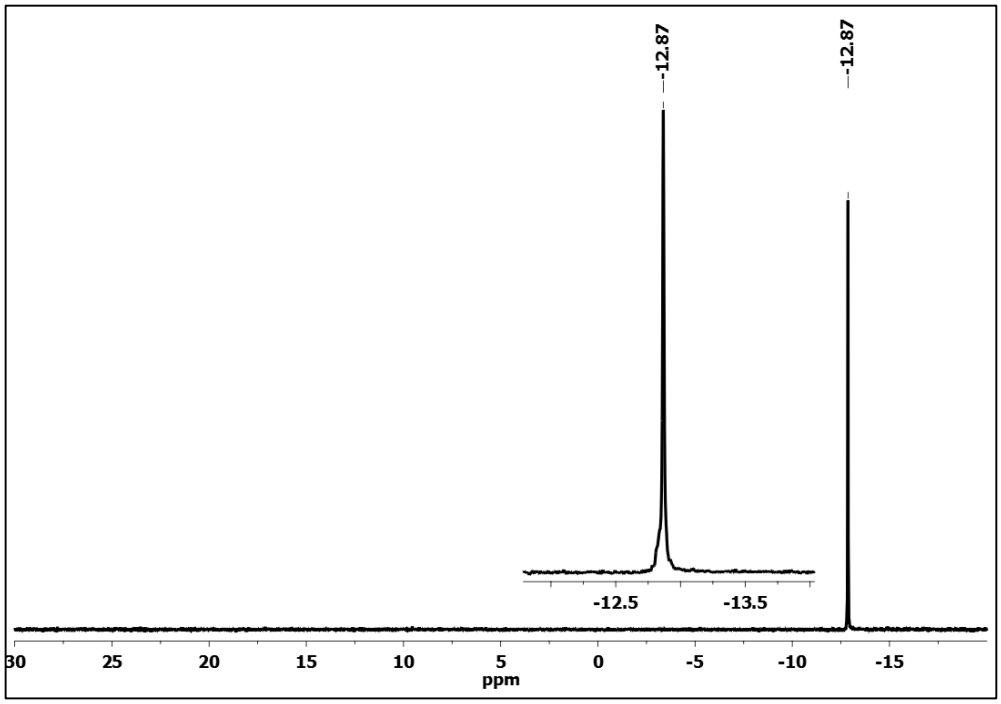
Şekil 5.27: 5 bileşiğinin FT-IR grafiği.

Şekil 5.28'de verilen 5 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; δ= 6.7-7.4 ppm aralığında görülen iki ikili pik, disübsitüe benzen halkasındaki aromatik protonlara aittir. İntegrasyon oranları sırası ile 2:2 protona karşılık gelmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



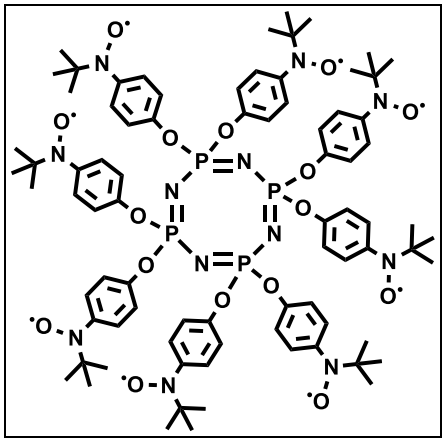
Şekil 5.28: 5 bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

Şekil 5.29'da verilen 5 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda 4-bromofenol gruplarının sübstitüe olduğu tetramer halkası üzerindeki fosfor atomları [NP(OAr)2]4 δ=-12.87 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.29: 5 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.

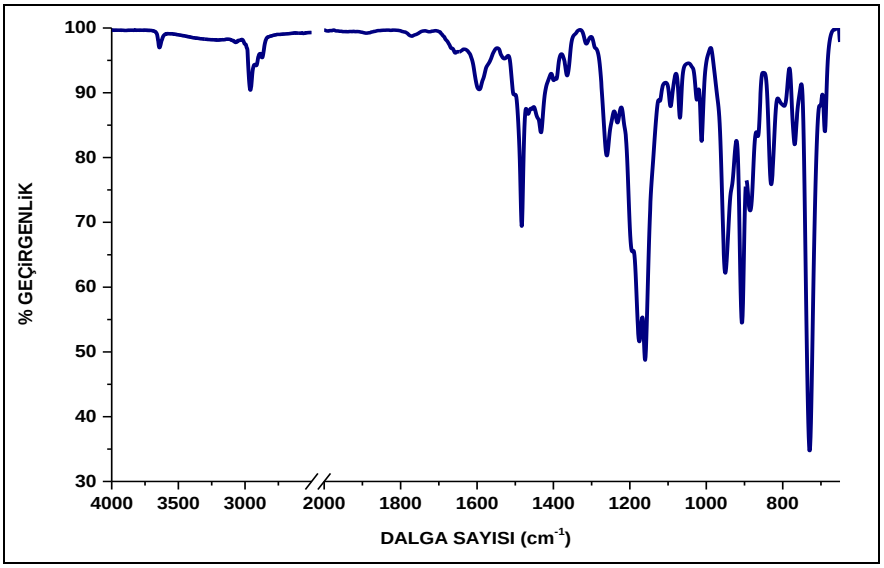
5.6. Okta(4-(N-t-Butil-oksilamino)fenoksi)siklotetrafosfazen (6) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.30: Hekza(4-tersiyeraminofenoksi)siklotrifosfazen (6) bileşiği.

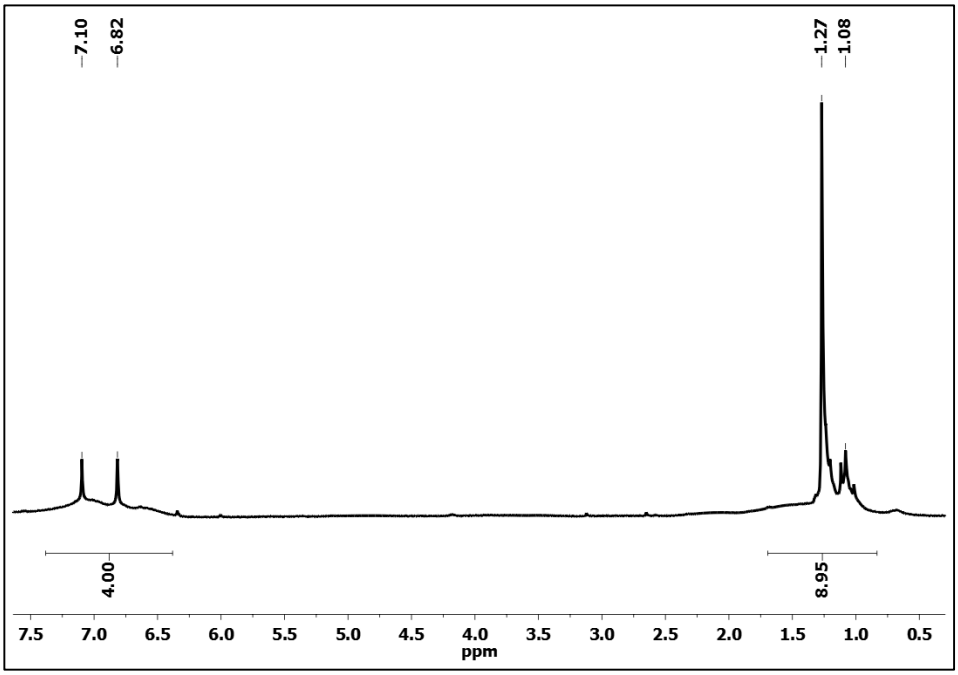
Şekil 5.30'da verilen 6 bileşiğinin yapı karakterizasyonu MALDI, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{31}P NMR, EPR ve CV teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Şekil 5.31'de verilen 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; υ= 2860-3045 cm-1 alifatik ve aromatik C-H titreşimlerine, υ= 1594, 1482, 1432 cm-1 C=C titreşimlerine, υ= 1364 cm-1 N-O ve υ= 1175 cm-1 P=N titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.



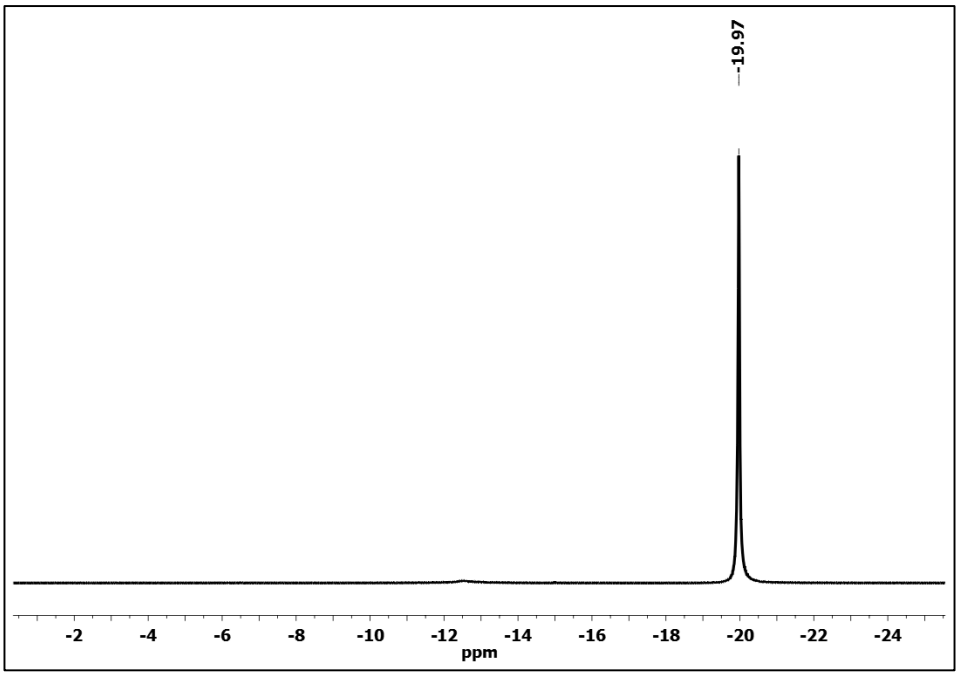
Şekil 5.31: 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 5.32'de verilen 6 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=7.2-6.6 ppm aralığında aromatik protonlar, 1.5-1.0 ppm aralığında alifatik protonlara ait rezonanslar bileşiğin radikalik yapısından dolayı yayvan pikler şeklinde gözlenmektedir. Aromatik proton rezonanslarının alifatik metilen protonlarına integrasyon oranı 4:9 protona karşılık gelmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



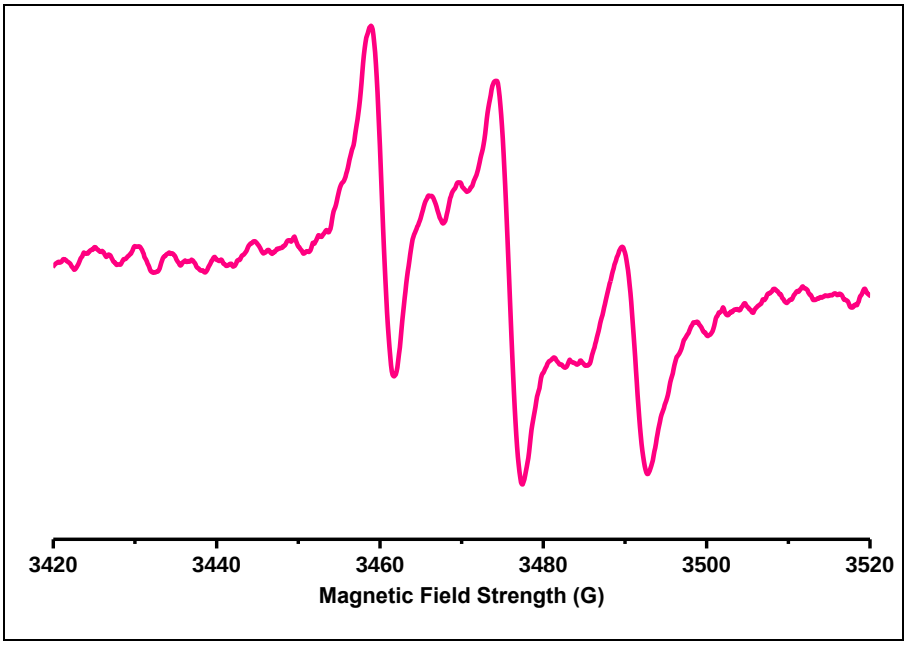
Şekil 5.32: 6 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.33'de verilen 6 bileşiğinin $CDCl_3$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, (tBuNO.) radikal grubu bağlı aromatik fenol sübstitüe tetramer halkası üzerindeki fosfor atomları [NP(OArNO.But)2]3 δ=-19.97 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.



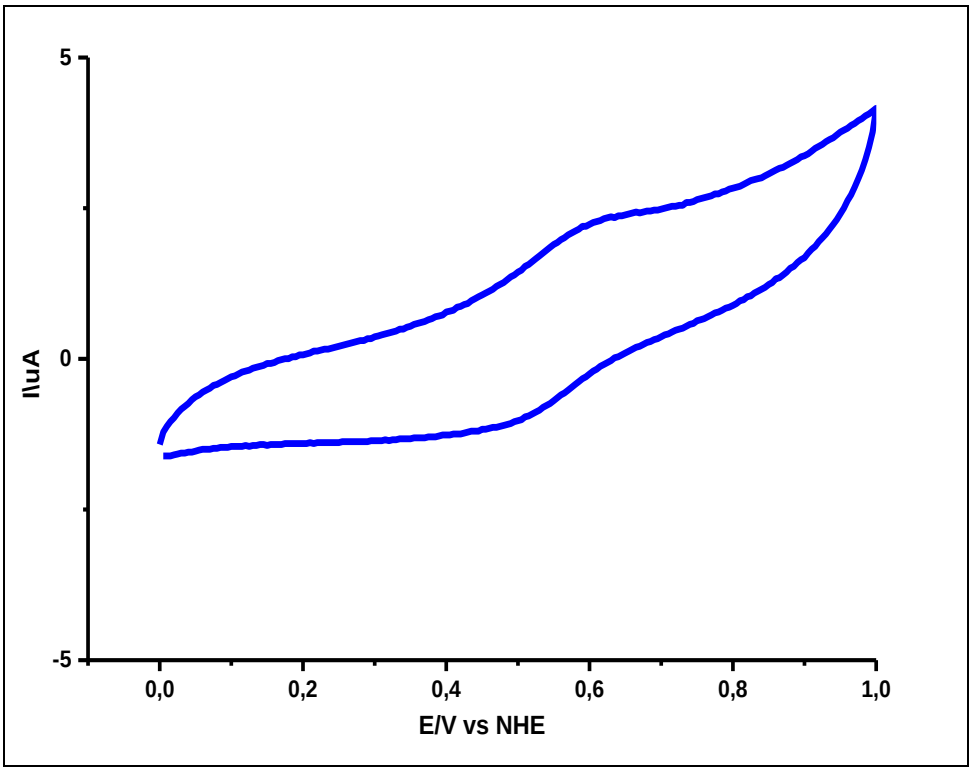
Şekil 5.33: 6 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.

Şekil 5.34'de verilen 6 bileşiğinin EPR spektrumu incelendiğinde, azot çekirdeğinin N(I=1) çiftleşmemiş elektronla aşırı ince yapı etkileşmesinden dolayı 3471 G merkez alanlı karakteristik üç çizgili EPR spektrumu elde edildi. Bu spektrumdan elde edilen g faktörü 2,0063 olarak hesaplanmakta ve yapıda serbest elektron, dolayısıyla da serbest azot-oksit radikalinin varlığını desteklemektedir.



Şekil 5.34: 6 bileşiğinin EPR spektrumu.

Şekil 5.35'de verilen **6** bileşiğinin CV grafiği incelendiğinde anodik 0.612 V ve katodik 0.505 V'da ($E_{½}$=0.559V) yükseltgenme-indirgenme pikleri beklendiği gibi geri dönüşümlü olarak gözlenmektedir.



Şekil 5.2: 6 polimerinin CV grafiği.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

İnorganik bileşiklerle ilgili araştırmalarda önemli bir yere sahip olan fosfazenler hem akademik hem de endüstriyel alanda çalışmalara konu olmuştur. Fosfazen bileşiklerinin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı kullanım alanlarına yönelik çalışmalar geniş bir skala oluşturmaktadır. Biyolojik aktivite gösterebilecek anti bakteriyel maddelerden, alev geciktirici malzemelere, yüksek performanslı elostomerlerin hazırlanmasından, biyobozunur malzemelere, günümüzün en önemli ihtiyacı haline gelmiş olan enerjinin depolanmasında elektrolit malzemesi olarak, yarı iletkenler, sıvı kristal malzemeler ve yakıt hücrelerinde membran malzemeleri gibi başlıca uygulanabilirliği araştırılan kullanım alanları olarak özetlenebilir.

Bu tez çalışmasında oksidatif ve kimyasal olarak kararlı olduğu bilinen fosfazen bileşiklerinin kararlı azot oksit radikalleri içeren türevleri sentezlendi. Bu amaçla halkalı fosfazen bileşiklerinin 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-hidroksi (TEMPO) türevleri nükleofilik sübstitüsyon yöntemi ile hazırlanarak hekza(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil)siklotrifosfazen (1), okta(4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) siklotetrafosfazen (2) sentezlendi. Aromatik azot-oksit radikalleri hazırlayabilmek için bromfenol sübstitüe fosfazen türevleri hekza(4-bromofenoksi)siklotrifosfazen (3) ve okta(4-bromofenoksi)siklotetrafosfazen (5) sentezlendi. Bu bileşikler (3,5,10) üzerindeki halojen grupları ürezinden modifikasyon yapılarak, radikalik hekza[4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi]siklotrifosfazen (4), okta(4-(N-t-butil-N-oksilamino)fenoksi)siklotrifosfazen (6) bileşikleri başarıyla sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları, MALDI-TOF kütle spektrometresi, FT-IR, 1H, 13C ve 31P NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. . Elde edilen radikalik fosfazen bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldıktan sonra elektrokimyasal ve radikalik özellikleri iredelendi. Bu bileşiklerin EPR spektrumlarında genel olarak azot çekirdeğinin eşleşmemiş elektronla aşırı ince yapı (hyperfine) etkileşimi nedeniyle ~3470 G merkezli karakteristik üç çizgili spektrumlar elde edildi. Bu spektrumlarda aşırı ince yapı etkileşme sabitlerinden biri olan g faktörü hesaplandığında serbest elektron için kabul edilen 2.003 değerine çok yakın değerlerde oldukları görüldü. Diğer yandan CV

incelemeleri ile radikalik bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeline sahip olması da bu bileşiklerin yapısında serbest elektron bulunduğunu desteklemektedir.

Birçok teknolojik uygulama alanı bulunan radikalik azot-oksit grupları içeren fosfazen bileşiklerinin sadece sentezi bile bilimsel açıdan oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan bu bileşiklerden elde edilen sonuçlar, yapılacak başka çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Allcock H.R (1972).; Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, Newyork.

[2] Gomberg M. (1900), “An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl”, Journal of the American Chemical Society, 22 (11), 757-771.

[3] Goldschmidt S., Renn K., (1922), “Zweiwertiger Stickstoff: Über das α, α-Diphenyl-β-trinitrophenyl-hydrazyl. (IV. Mitteilung über Amin-Oxydation)”, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 55 (3), 628-643.

[4] Rozantsev E. G., Sholle V. D., (1971), “Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals I. Synthesis”, Synthesis, 1971 (4), 190-202.

[5] Rozantsev E. G., Sholle V. D., (1971), “Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals II. Reactions”, Synthesis, 1971 (8), 401-414.

[6] Keana J. F. W., (1978), “Newer aspects of the synthesis and chemistry of nitroxide spin labels”, Chemical Reviews, 78 (1), 37-64.

[7] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), “On chlorophosphures of nitrogen, and its products of decomposition”, Journal of the Chemical Society, 17, 225.

[8] Wichelhaus H., (1870), “Ueber Chlorphosphorstickstoff”, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 3,163-166.

[9] Shaw R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith, B. C., (1962), “The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)”, Chemical Reviews, 62(3), 247-281.

[10] Allcock H. R., (1972), “Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry”, Chemical Reviews, 72(4), 315-356 .

[11] Sethuraman S., Nair, L. S., El-Amin, S., Nguyen, M.-T., Singh, A., Krogman, N., Greish, Y. E., Allcock, H. R., Brown, P. W., Laurencin, C. T., (2010), "Mechanical properties and osteocompatibility of novel biodegradable alanine based polyphosphazenes: Side group effects", Acta Biomaterialia, 6(6), 1931-1937 .

[12] Walker B. J., (1972), “Organophosphorus Chemistry”, The Chemical Society, 3, 91.

[13] Allcock H. R., Arcus R. A., Stroh E. G., (1979), “X-ray Diffraction Analysis of The Structure of Poly(dichlorophosphazene)”, Macromolecules, 13, 919-928.

[14] Wagner A.J. and Vos, A., (1968), Acta Cryst., B24, 707-713.

[15] De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E., (1997), “Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches”, Chemical Reviews, (97) 1515-1566.

[16] Huang W.-K., Yeh, J.-T., Chen, K.-J., Chen, K.-N., (2001), “Flame retardation improvement of aqueous-based polyurethane with aziridinyl phosphazene curing system”, J. Appl. Polym. Sci., 79(4), 662–673 .

[17] Liu R., Wang, X., (2009), “Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin”, Polymer Degradation and Stability, 94(4), 617-624 .

[18] Moriya K., Suzuki, T., Yano, S., Miyajima, S., (2001), “31P and 13C NMR Studies of a Liquid-Crystalline Cyclotriphosphazene Derivative: Orientational Characteristics and Contrasting Shielding Anisotropies for Inorganic and Organic Moieties”, J. Phys. Chem. B, 105(33),7920-7927.

[19] Barbera J., Bardaji, M., Jimenez, J., Laguna, A., Martinez, M. P., Oriol, L., Serrano, J. L., Zaragozano, I., (2005), “Columnar Mesomorphic Organizations in Cyclotriphosphazenes”, J. Am. Chem. Soc., 127(25), 8994–9002 .

[20] Allcock H. R., Dembek, A. A., Kim, C., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steier, W. H., Spangler, C. W., (1991), “Second-Order Nonlinear Optical Poly(organophosphazenes): Synthesis and Nonlinear Optical Characterization”, Macromolecules, 24(5), 1000-1010 .

[21] Minto F., Gleria, M., Bortolus, P., Fambri, L., Pegoretti, A., (1995), “Grafting reactions onto poly(organophosphazenes). IV. Light-induced graft copolymerization of organic polymers containing free acid or basic functionalities onto poly[bis(4-benzylphenoxy)phosphazene]”, J. Appl. Polym. Sci., 565, 747–756 .

[22] DidierA., Deraedt C., Djeda R., Liu X., (2018) “Dentromers, a Family of Super Dendrimers with Specific Properties and Applications” Molecules Reviews (23) 966.

[23] Greenwood N. N., Earnshaw, A., (1997), “Chemistry of the Elements, Second Edition”, Butterworth-Heinemann, Oxford, 489-546 .

[24] Gleria M., Jaeger, R. D., (2001), “Aspects of Phosphazene Research”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 11(1),1-45 .

[25] Kondo Y., (2009), “Phosphazene: Preparation, Reaction and Catalytic Role”, Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts, Editor, Ishikawa, T., John Wiley & Sons, Ltd., Wiltshire, 145-185.

[26] Allcock H. R., (2006), “Recent developments in polyphosphazene materials science”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 10(5-6), 231–240 .

[27] Bovin O.-J., Labarre, J.-F., Goly, J., (1979), “The crystal structure of a new antitumor agent: 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-octapyrolidinylcyclotetra (phosphazene), N4P4(NC4H8)8”, Acta Cryst., B35(5), 1182-1186 .

[28] Labarre J.-F., Guerch, G., Sournies, F., Spreafico, F., Filippeschi, S., (1984),“Attempts at the production of more selective antitumourals: Part I. The antineoplastic activity of cyclophosphazenes linked to the polyamines 1,3-diaminopropane and 1,4-diaminobutane (putrescine)”, Journal of Molecular Structure, 117(1-2), 59-72 .

[29] Sassus J.-L., Graffeuil, M., Castera, P., Labarre, J.-F., (1985), “Covalent binding of non-effective diaziridinocyclotriphosphazenes to natural polyamines as tumor finders makes potential anticancer agents”, Inorganica Chimica Acta, 108(1), 23-27 .

[30] Sournies F., Labarre, J.-F., Spreafico, F., Filippeschi, S., Jin, X. Q., (1986), “Attempts at the production of more selective antitumourals: Part II. The antineoplastic activity of cyclophosphazenes linked to spermine”, Journal of Molecular Structure, 147(1-2), 161-173 .

[31] In, S., Le Lann, A. D., Oksman, F., Fournié, E. L., Labarre, J.-F., Benoist, H., Fournié, G. J., (1992), “An in vivo model for the experimental selection of drugs able to prevent immune complex glomerulonephritis”, International Journal of Immunopharmacology, 14(5), 871-876 .

[32] Brandt K., Kruszynski, R., Bartczak, T. J., Porwolik-Czomperlik, I., (2001), “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(1-2), 138–144 .

[33] Jun Y. J., Kim, J. I., Jun, M. J., Sohn, Y. S., (2005), “Selective tumor targeting by enhanced permeability and retention effect. Synthesis and antitumor activity of polyphosphazene-platinum (II) conjugates”, J. Inorg. Biochem., 99(8), 1593-1601 .

[34] Siwy M., Sek, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczynska, M., Nevozhay, D., Opolski, A., (2006), “Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives”, J. Med. Chem., 49(2), 806-810 .

[35] De Wolf, H. K., de Raad, M., Snel, C., van Steenbergen, M., Fens, M., Storm, G., Hennink, W., (2007), “Biodegradable Poly(2-Dimethylamino Ethylamino) Phosphazene for Gene Delivery to Tumor Cells. Effect of Polymer Molecular Weight”, Pharmaceutical Research, 24(8), 1572-1580 .

[36] Sohn Y. S., Baek, H., Cho, Y. H., Lee, Y.-A., Jung, O.-S., Lee, C. O., Kim, Y. S., (1997), "Synthesis and antitumor activity of novel polyphosphazene-(diamine)platinum(II) conjugates", International Journal of Pharmaceutics, 153, 79-91 .

[37] Cho J.-K., Chun, C., Kuh, H.-J., Song, S.-C., (2012), "Injectable poly(organophosphazene)–camptothecin conjugate hydrogels: Synthesis, characterization, and antitumor activities", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 81(3),582-590 .

[38] Porwolik-Czomperlik I., Siwy, M., Sek, D., Kaczmarczyk, B., Nasulewicz, A., Jaroszewicz, I., Pełczyńska, M., Opolski, A. (2004), "Synthesis and in vitro cytostatic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)-cyclotriphosphazatriene derivatives", Acta Pol Pharm, 61(4), 267-272 .

[39] Labarre J.-F., Levy, G., Sournies, F., (1980), "Cyclophosphazenes as novel antitumor agents: X-ray crystal structure and donor properties of the hexaziridinocyclotriphosphazene, N3P3(NC2H4)6", Journal of Molecular Structure, 63(1), 127-130 .

[40] Bovin O. J., J. Galy, Labarre, J.-F., Sournies, F., (1978), "Cyclophosphazenes as novel potential antitumor agents: x-ray crystal structure of the octapyrrolidinocyclotetraphosphazene, N4P4(NC4H8)8", Journal of Molecular Structure, 49(2), 421-423 .

[41] Allcock H. R., Dembek, A. A., Kim, C., Devine, R. L. S., Shi, Y., Steier, W. H., Spangler, C. W., (1991), "Second-Order Nonlinear Optical Poly(organophosphazenes): Synthesis and Nonlinear Optical Characterization", Macromolecules, 24(5), 1000-1010 .

[42] Allcock, H. R., Kim, C., (1991), "Photochromic Polyphosphazenes with Spiropyran Units", Macromolecules, 24(10), 2846-2851 .

[43] Olshavsky M. A., Allcock, H. R., (1995), "Polyphosphazenes with High Refractive Indices: Synthesis, Characterization, and Optical Properties", Macromolecules, 28(18), 6188-6197 .

[44] Minto F., Gleria, M., Bortolus, P., Fambri, L., Pegoretti, A., (1995), "Grafting reactions onto poly(organophosphazenes). IV. Light-induced graft copolymerization of organic polymers containing free acid or basic functionalities onto poly[bis(4-benzylphenoxy)phosphazene]", J. Appl. Polym. Sci., 565, 747–756 .

[45] Allcock H. R., Napierala, M. E., Cameron, C. G., O'Connor, S. J. M., (1996), "Synthesis and Characterization of Ionically Conducting Alkoxy Ether/Alkoxy Mixed-Substituent Poly(organophosphazenes) and Their Use as Solid Solvents for Ionic Conduction", Macromolecules, 29(6), 1951-1956 .

[46] Chen-Yang Y. W., Hwang, J. J., Chang, F. H., (1997), “Polyphosphazene Electrolytes. 1. Preparation and Conductivities of New Polymer Electrolytes Based on Poly[bis(amino)phosphazene] and Lithium Perchlorate”, Macromolecules, 30(13), 3825-3831 .

[47] Selvaraj I. I., Chaklanobis, S., Chandrasekhar, V., (1998), “New Lipophilic Cyclo- and Poly-phosphazenes Containing Surfactant Substituents”, Polymer International, 46(2), 111-116 .

[48] Inoue K., Yamauchi, T., Itoh, T., Ihara, E., (2007), “Ionic Conductivity of Cross-linked Polymethacrylate Derivatives/Cyclophosphazenes/Li+ Salt Complexes”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 17(2), 367-375 .

[49] Conner D. A., Welna, D. T., Chang, Y., Allcock, H. R., (2007), “Influence of Terminal Phenyl Groups on the Side Chains of Phosphazene Polymers: Structure-Property Relationships and Polymer Electrolyte Behavior”, Macromolecules, 40(2), 322-328 .

[50] DeCollibus D. P., Marin, A., Andrianov, A. K., (2010), “Effect of Environmental Factors on Hydrolytic Degradation of Water-Soluble Polyphosphazene Polyelectrolyte in Aqueous Solutions”, Biomacromolecules, 11(8), 2033–2038 .

[51] Marin A., DeCollibus, D. P., Andrianov, A. K., (2010), “Protein Stabilization in Aqueous Solutions of Polyphosphazene Polyelectrolyte and Non-Ionic Surfactants”, Biomacromolecules, 11(9) 2268–2273

[52] Asmafiliz N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç, L. Y., Açık, L., Kısa, Ö., Albay, A., Üstündağ, Z., Solak, A. O., (2009), “Phosphorus-Nitrogen Compounds. 18. Syntheses, Stereogenic Properties, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Spirocyclic Mono- and Bisferrocenylphosphazene Derivatives”, Inorganic Chemistry, 48(21), 10102-10116 .

[53] İlter E. E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Açık, L., Yavuz, M., Bali, E. B., Solak, A. O., Büyükkaya, F., Dal, H., Hökelek, T., (2010), “Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes”, Polyhedron, 29, 2933–2944 .

[54] Işıklan M., Asmafiliz, N., Özalp, E. E., İlter, E. E., Kılıç, Z., Çoşut, B., Yeşilot, S., Kılıç, A., Öztürk, A., Hökelek, T., Bilir, L. Y. K., L. Açık, Akyüz, E., (2010), “Phosphorus−Nitrogen Compounds. 21. Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives. The NMR Behaviors of Chiral Phosphazenes with Stereogenic Centers upon the Addition of C”, Inorganic Chemistry, 49(15), 7057-7071 .

[55] Okumuş A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Dal, H., Açık, L., Öner, Y., Koç, L. Y., (2011), "Phosphorus–nitrogen compounds part 22. Syntheses, structural investigations, biological activities and DNA interactions of new mono and bis (4-fluorobenzyl) spirocyclophosphazenes", Polyhedron, 30(17), 2896-2907 .

[56] Asmafiliz N., Kılıç, Z., Hayvalı, Z., Açık, L., Hökelek, T., Dal, H., Öner, Y., (2012), "Phosphorus–nitrogen compounds. Part 23: Syntheses, structural investigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclotriphosphazenes", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 86, 214-223 .

[57] Wang L., YE, Y., Zhong, S. B., Zhang, D., Zhao, Y. F., (2009), "Synthesis and DNA-cleaving Function of Cyclotriphosphazene Polydentate Ligands", Chemical Journal of Chinese Universities, 30(3), 493-496 .

[58] Wang L., YE, Y., Zhong, S. B., Zhao, Y. F., (2009), "Polydentate cyclotriphosphazene ligands: Design, synthesis and bioactivity", Chinese Chemical Letters, 20(1), 58–61 .

[59] Yang Y., Zhang, Z., Chen, L., Li, Y., (2010), "Effect of multifold charge groups and imidazole-4-carboxaldehyde on physicochemical characteristics and transfection of cationic polyphosphazenes/DNA complexes", International Journal of Pharmaceutics, 390(2), 191-197 .

[60] Zhu X.-F., Liang, Y.-H., Zhang, D., Wang, L., YE, Y., Zhao, Y., (2011), "Synthesis and Characterization of Side Group–Modified Cyclotetraphosphazene Derivatives", Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 186(2), 281–286 .

[61] Allcock H. R., Pucher, S. R., Fitzpatrick, R. J., Rashid, K., (1992), "Antibacterial activity and mutagenicity studies of water-soluble phosphazene high polymers", Biomaterials, 13(12), 857–862 .

[62] Kumbar S. G., Bhattacharyya, S., Nukavarapu, S. P., Khan, Y. M., Nair, L. S., Laurencin, C. T., (2006), "In Vitro and In Vivo Characterization of Biodegradable Poly(organophosphazenes) for Biomedical Applications", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 16(4), 365-385 .

[63] Zhang Q.-S., Yan, Y.-H., Li, S.-P., Feng, T., (2009), "Synthesis of a novel biodegradable and electroactive polyphosphazene for biomedical application", Biomed. Mater., 4(3), 35-38 .

[64] Amtul Z., Atta-ur-Rahman, A., Siddiqui, R. A., Choudhary, M. I., (2002), "Chemistry and Mechanism of Urease Inhibition", Current Medicinal Chemistry, 9(14), 1323-1348 .

[65] Ahmad V. U., Hussain, J., Hussain, H., Farmanullah, U. F., Lodhi, M. A., Choudhary, M. I., (2005), "Two new diterpene polyesters from Euphorbia decipiens", Natural Product Research, 19(3), 267–274 .

[66] Nair L. S., Laurencin, C. T., (2007), “Biodegradable polymers as biomaterials”, Prog. Polym. Sci., 32, 762–798 .

[67] Nair L. S., Bhattacharyya, S., Bender, J. D., Greish, Y. E., Brown, P. W., Allcock, H. R., Laurencin, C. T., (2004), “Fabrication and Optimization of Methylphenoxy Substituted Polyphosphazene Nanofibers for Biomedical Applications”, Biomacromolecules, 5(6), 2212-2220 .

[68] Deng M., Kumbar, S. G., Nair, L. S., Weikel, A. L., Allcock, H. R., Laurencin, C. T., (2011), “Biomimetic Structures: Biological Implications of Dipeptide-Substituted Polyphosphazene–Polyester Blend Nanofi ber Matrices for Load-Bearing Bone Regeneration”, Adv. Funct. Mater., 21, 2641–2651 .

[69] Ilia G., (2009), “Phosphorus containing hydrogels”, Polym. Adv. Technol., 20(9), 707–722 .

[70] Kumbar, S. G., Toti, U. S., Deng, M., James, R., Laurencin, C. T., Aravamudhan, A., Harmon, M., Ramos, D. M., (2011), “Novel mechanically competent polysaccharide scaffolds for bone tissue engineering”, Biomed. Mater., 6(065005), 1-13 .

[71] Kumbar S. G., Bhattacharyya, S., Nukavarapu, S. P., Khan, Y. M., Nair, L. S., Laurencin, C. T., (2006), “In Vitro and In Vivo Characterization of Biodegradable Poly(organophosphazenes) for Biomedical Applications”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 16(4), 365-385 .

[72] Luten J., van Nostrum, C. F., de Smedt, S. C., Hennink, W. E., (2008), “Biodegradable polymers as non-viral carriers for plasmid DNA delivery”, Journal of Controlled Release, 126(2), 97–110 .

[73] Reul R., Nguyen, J., Kissel, T., (2009), “Amine-modifiedhyperbranchedpolyesters as non-toxic, biodegradable gene delivery systems”, Biomaterials, 30(29), 5815–5824 .

[74] Chan C., Toms, S., Hodgson, P., Potter, A. (2010), “Advancing Adjuvants and Vaccine Delivery Systems for Better Vaccination Strategies”, BioPharm International Supplements 35(1), 26-37 .

[75] Singler R. E., Deome, A. J., Dunn, D. A., (1986), “Preparation and Properties of Phosphazene Fire-Resistant Fluids”, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25(1), 46-57 .

[76] Omotowa B. A., Phillips, B. S., Zabinski, J. S., Shreeve, J. M., (2004), “Phosphazene-Based Ionic Liquids: Synthesis, Temperature-Dependent Viscosity, and Effect as Additives in Water Lubrication of Silicon Nitride Ceramics”, Inorganic Chemistry, 43(17), 5466-5471 .

[77] Holbrey J. D., Seddon, K. R., (1999), “Ionic Liquids”, Clean Products and Processes, 1, 223–236 .

[78] Anderson J. L., Armstrong, D. W., Wei, G.-T., (2006), “Room-temperature ionic liquids have tremendous potential in organic synthesis, green chemistry, separations, MS, spectroscopy, and electrochemistry.”, Analytical Chemistry, 78(9), 2893-2902 .

[79] Morford R. V., Kellam III, E. C., Hofmann, M. A., Baldwin, R., Allcock, H. R., (2000), “A fire-resistant organophosphorus gel polymer electrolyte additive for use in rechargeable lithium batteries”, Solid State Ionics, 133(3-4), 171-177

[80] Klein R. J., Welna, D. T., Weikel, A. L., Allcock, H. R., Runt, J., (2007), “Counterion Effects on Ion Mobility and Mobile Ion Concentration of Doped Polyphosphazene and Polyphosphazene Ionomers”, Macromolecules, 40(11),3990-3995 .

[81] Volodarsky L. B.; and Reznikov, V. A., Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton, FL .

[82] Iwamoto T.; Masuda, H.; Ishida, S.; Kabuto, C.; Kira, M. J. (2003), Am. Chem. Soc. 125, 9300-9301 .

[83] Suga T., H. Konishi, and H. Nishide, (2007) Chem. Commun. 17, 1730.

[84] Hicks R. G., (2010), “Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds”, John Wiley & Sons, NewYork.7 (36)

[85] Likhtenshtein G. I., Yamauchi J., Nakatsuji S., Smirnov A. I., Tamura R., (2008), “Nitroxides Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science”, Molecules Reviews 23 (7), 1758.

[86] Makarova T. L., Palacio F., (2006), “Carbon Based Magnetism”, 9780444519474, 1st Edition, Elsevier.

[87] Sugawara T., Komatsu H., Suzuki K., (2011), “Interplay between magnetism and conductivity derived from spin-polarized donor radicals”, Chemical Society Reviews, 40 (6), 3105-3118.

[88] Borozdina Y. B., Kamm V., Laquai F., Baumgarten M., (2012), “Tuning the sensitivity of fluorophore–nitroxide radicals”, Journal of Materials Chemistry, 22 (26), 13260-13267.

[89] Zhang Y, Basel T. P., Gautam B. R., Yang X., Mascaro D. J., Liu F., Vardeny Z. V., (2012), “Spin-enhanced oganic bulk heterojunction photovoltaic solar cells”, Nature Communications, 3, 1043.

[90] Kato F., Kikuchi A., Okuyama T., Oyaizu K., Nishide H., (2012), “Nitroxide radicals as highly reactive mediators in dye-sensitized solar cells”, Angewandte Chemie, 51 (40), 10177-10180.

[91] Morita Y., Suzuki S., Sato K., Takui T., (2011), "Synthetic organic spin chemistry for structurally well-defined open-shell graphene fragments", Nature Chemistry, 3, 197-204.

[92] Morita Y., Nishida S., Murata T., Moriguchi M., Ueda A., Satoh M., Arifuku K., Sato K., Takui T., (2011), "Organic tailored batteries materials using stable open-shell molecules with degenerate frontier orbitals", Nature Materials, 10, 947-951.

[93] Lankamp H., Nauta W. Th., MacLean C., (1968), "A New Interprepation of The Monomer-Dimer Equilibrium of Triphenylmethyl and Alkylsubstitued-Diphenyl Methyl- Radicals In Solution", Tetrahedron Letters, 9, 249-254.

[94] Suga T., Yoshimura K., Nishide H., (2006), "Nitroxide-Substitued Polyeher as a New Material for Batteries", Macromolecular Symposia, 245-246, 416-422.

[95] Suga T., Pu Y. J., Oyaizu K., Nishide H., (2004), "Elektron-Transfer Kinetics of Nitroxide Radicals as an Electrode-Active Material", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 77, 2203-2204.

[96] Coppinger G. M., (1957), "A Stable Phenoxy Radical Inert to Oxygen", Journal of the American Chemical Society, 79 (2), 501-502.

[97] Pleskushkina E. I., Nikolaevskii A. N., Filippenko T. A., (2001), "Antiradical and Antioxidant Activity of Phenylhydrazones of Aromatic Aldehydes", Russia Journal of Applied Chemisrty, 74, 5, 792-795.

[98] Hawker C-J., Bosman A. W., Harth E., (2001), "Polymer Sythesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polimarizations", Chemical Reviews, 101, 3661-3688.

[99] Terazono H., Kawai A., Tsuji K., Shibuya K., (2006), "Enhanced intersystem crossing of S_1-T_1 and T_1-S_0 in coronene-and pyrene-galvinoxyl systems as studied by a puls ESR method, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 183, 22-30.

[100] Likhtenshtein G. I., Yamauchi J., Nakatsuji S., Smirnov A. I., Tamura R., (2008), "Nitroxides Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science", 9783527621743, 1st Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[101] De Souza M. V. N., (2006), "TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl) an Important Reagent in Alcohol Oxidation and its Application in Synthesis of Natural Products", Mini-Reviews in Organic Chemistry, 3 (2), 155-165.

[102] Adam W., Saha-Möller C. R., Ganeshpure P. A., (2001), "Synthetic Applications of Nonmetal Catalysts for Homogeneous Oxidations", Chemical Reviews, 101, 3499-3548.

[103] Mostovich E. A., Borozdina Y., Enkelmann V., Remović-Langer K., Wolf B., Lang M., Baumgarten M., (2012), "Planar Biphenyl-Bridged Biradicals as Building Blocks for the Design of Quantum Magnets", Crystal Growth & Design, 12 (1), 54-59.

[104] Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H., (2011), "p-and n-Type Bipolar Redox-Active Radical Polymer: Toward Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Devices wtih Variable Configuration", Advanced Materials, 23 (6), 751-754.

[105] Janoschka T., Teichler A., Häupler B., Jähnert T., Hager M. D., Schubert U. S., (2013), "Reactive Inkjet Printing of Cathodes for Organic Radical Batteries", Advanced Energy Materials, 3 (8), 1025-1028.

[106] Nishide H., Oyaizu K., (2008), "Toward Flexible Batteries", Science, 319 (5864), 737-738.

[107] Sudhakar S., Sellinger A., (2006), "Nanocomposite Dendrimers Based on Cyclic Phosphazene Cores: Amorphous Materials for Electroluminescent Devices", Macromolecular Rapid Communications, 27, 247-254.

ÖZGEÇMİŞ

Semra GÜRCE, 01 Ocak 1990 tarihinde Denizli'de doğdu. İlk ve orta öğretim eğitimini Arif Yalınkaya İlköğretim Okulu'nda tamamlayıp, Liseyi Kazım Kaynak Lisesi'nde bitirdi. Lisans eğitimini 2008 yılında başladığı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümünde 2012 yılında başarıyla tamamlayıp lisansüstü eğitimine 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. 2017 Mayıs ayından itibaren Arion İlaç San ve Tic. A.Ş'de Kalite Güvence Sorumlusu olarak çalışmaktadır.