

**KALKON SÜBSTİTÜENTLİ POLİFOSFAZENLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kenan KORAN

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

NİSAN-2015

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALKON SÜBSTİTÜENTLİ POLİFOSFAZENLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Kenan KORAN

(111117201)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Anorganik

Danışman: Doç. Dr. Ahmet Orhan Görgülü

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 ŞUBAT 2015

NİSAN-2015

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALKON SÜBSTİTÜENTLİ POLİFOSFAZENLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Kenan KORAN

(111117201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :24 ŞUBAT 2015
Tezin Savunulduğu Tarih :24 MART 2015

Tez Danışmanı : Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Erol ÇİL (F.Ü)

Prof. Dr. Sinan SAYDAM (F.Ü)

Prof. Dr. Saliha BEGEÇ (İ.Ü)

Doç. Dr. Bünyemin ÇOŞUT (G.T.Ü)

NİSAN-2015

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca benden bilgi ve ilgisini esirgemeyen, çalışmalarım da rehberlik eden ve tezin başlangıcından sonlandırılmasına kadar her aşamasında emeği ve özverisi olan tez danışmanım değerli hocam sayın Doç. Dr. Ahmet Orhan GÖRGÜLÜ'ye en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Üniversite eğitimime başladığım yıllarda tanıma fırsatı bulduğum ve “fosfazen” kimyasını ilk olarak kendisinden öğrendiğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Erol ÇİL'e, Arş. Gör. Fatih BİRYAN'a, Arş. Gör. İrfan ÇAPAN'a, Dr. Furkan ÖZEN'e, Eray ÇALIŞKAN'a ve F.Ü Kimya Bölümü öğretim üyesi hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve zor anlarımda daima yanımda olan canım anneme, babama, kardeşlerime ve değerli dostlarım öğretim görevlisi Hasan BALLIKAYA'ya, Arş. Gör. Fatih KAYA'ya, Korkut BALLIKAYA'ya, Osman ÖZLÜ'ye ve Onur SÖNMEZ'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini biran olsun esirgemeyen dostluğunu akademik olarak birlikte yaptığımız çalışmalarda da öz veriyle sunan İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Fizyoloji Ana Bilim dalında görevli Arş. Gör. Suat TEKİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Kenan KORAN
ELAĞIĞ-2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	XV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Fosfazenler	3
2.2. Polifosfazenler.....	3
2.3. Lineer Poli(organofosfazen)lerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	4
2.3.1. Halka Açılma Polimerizasyonu	4
2.3.1.1. Halka Açılma Polimerizasyon Mekanizması	5
2.3.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu	8
2.3.2.1. Fosforpentaklorür (PCl ₅) ile Amonyakın (NH ₃) Kondenzasyonu.....	8
2.3.2.2. Cl ₃ P=N-P(O)Cl ₂ 'nin Kondenzasyonu	9
2.3.2.3. N-Sililfosforaninin' in (Me ₃ SiN=PCl ₃) Yaşayan Katyonik Polimerizasyonu	10
2.3.3. Organik Sübstitüe Fosforanininlerin Kondenzasyon Polimerizasyonu	10
2.3.4. Azid Kondenzasyon Yöntemi	11
2.4. Polifosfazenlerde Sübstitüsyon	11
2.5. Polifosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	12
2.6. Kalkonlar	13
2.6.1. Kalkonların Sentez Yöntemleri	14
2.7. Kalkonların Uygulama Alanları	16
2.8. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri.....	18
2.9. Konu İle İlgili Literatür Çalışmaları.....	19
3. MATERYAL VE METOD	27
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
3.2. Spektroskopik Çalışmalar.....	27

3.3.	Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması	27
3.4.	Süstitüe Hidroksikalkon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	28
3.4.1.	4'-Hidroksikalkon (1a) Bileşiğinin Sentezi	28
3.4.1.1.	4'-Hidroksikalkon (1a) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	29
3.4.2.	4'-Hidroksi-2-klorokalkon (1b) Bileşiğinin Sentezi	31
3.4.2.1.	4'-Hidroksi-2-klorokalkon (1b) Bileşiğinin Karakterizasyonu	32
3.4.3.	4'-Hidroksi-3-klorokalkon (1c) Bileşiğinin Sentezi	34
3.4.3.1.	4'-Hidroksi-3-klorokalkon (1c) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	35
3.4.4.	4'-Hidroksi-4-klorokalkon (1d) Bileşiğinin Sentezi	37
3.4.4.1.	4'-Hidroksi-4-klorokalkon (1d) Bileşiğinin Karakterizasyonu	38
3.4.5.	4'-Hidroksi-2-florokalkon (1e) Bileşiğinin Sentezi	40
3.4.5.1.	4'-Hidroksi-2-florokalkon (1e) Bileşiğinin Karakterizasyonu	41
3.4.6.	4'-Hidroksi-3-florokalkon (1f) Bileşiğinin Sentezi	43
3.4.6.1.	4'-Hidroksi-3-florokalkon (1f) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	44
3.4.7.	4'-Hidroksi-4-florokalkon (1g) Bileşiğinin Sentezi.....	46
3.4.7.1.	4'-Hidroksi-4-florokalkon (1f) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	47
3.4.8.	4'-Hidroksi-4-metoksikalkon (1h) Bileşiğinin Sentezi.....	49
3.4.8.1.	4'-Hidroksi-4-metoksikalkon (1h) Bileşiğinin Karakterizasyonu	50
3.4.9.	4'-Hidroksi-3-metilkalkon (1k) Bileşiğinin Sentezi	52
3.4.9.1.	4'-Hidroksi-3-metilkalkon (1k) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	53
3.4.10.	4'-Hidroksi-4-metilkalkon (1m) Bileşiğinin Sentezi	55
3.4.10.1.	4'-Hidroksi-4-metilkalkon (1m) Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	56
3.5.	2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (3) Sentezi.....	59
3.5.1.	2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (3) Karakterizasyonu	59
3.6.	Poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)}fosfazen]in (4) Polimerizasyonu	63
3.6.1.	Poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)}fosfazen]in (4) Karakterizasyonu	64
3.7.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)} fosfazen]in (4a) Sentezi.....	67
3.7.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)} fosfazen]in (4a) Karakterizasyonu	69

3.8.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4b) Sentezi.....	73
3.8.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4b) Karakterizasyonu	75
3.9.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4c) Sentezi.....	79
3.9.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4c) Karakterizasyonu	81
3.10.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4d) Sentezi.....	85
3.10.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4d) Karakterizasyonu	87
3.11.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4e) Sentezi.....	91
3.11.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4e) Karakterizasyonu	93
3.12.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4f) Sentezi	97
3.12.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4f) Karakterizasyonu	99
3.13.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4g) Sentezi.....	103
3.13.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4g) Karakterizasyonu	105
3.14.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metoksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4h) Sentezi.....	109
3.14.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metoksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4h) Karakterizasyonu	111
3.15.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4k) Sentezi.....	115
3.15.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4k) Karakterizasyonu	117
3.16.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4m) Sentezi	121
3.16.1.	Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4m) Karakterizasyonu	123
3.17.	Polimerlerin Termal Analiz Sonuçları	128

	<u>Sayfa No</u>
3.18. Polimerlerin Dielektrik Ölçüm Sonuçları.....	134
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	143
KAYNAKLAR.....	158
ÖZGEÇMİŞ.....	166

ÖZET

Bu tez çalışmasında ilk olarak, 4'-hidroksiasetofenon ile sübstitüe benzaldehitler (benzaldehit, 2-klorobenzaldehit, 3-klorobenzaldehit, 4-klorobenzaldehit, 2-florobenzaldehit, 3-florobenzaldehit, 4-florobenzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 3-metilbenzaldehit ve 4-metilbenzaldehit) reaksiyona sokularak 4'-hidroksi-(sübstitüe)kalkon (**1a-m**) bileşikleri sentezlendi. İkinci aşamada, heksaklorosiklotrifosfazen (**2**), 2-2'-bifenol ile reaksiyona sokularak 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**3**) bileşiği elde edildi. Üçüncü aşamada, **3** bileşiği 1,2,4-triklorobenzen, kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve amido sülfürik asit ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) otamında 220 °C'de polimerleştirilerek bifenol bağlı yeni poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)}}fosfazen (**4**) elde edildi. 4. Aşamada ise **4** polimeri, sübstitüe hidroksikalkon (**1a-m**) bileşikleri ile THF çözücüsünde K_2CO_3 varlığında reaksiyona sokularak kalkon sübstitüentli fosfazen polimerleri (**4a-m**) elde edildi.

Sentezlenen bileşikler gerekli saflaştırma teknikleri (ekstraksiyon, süzme, çözme ve çöktürme gibi) ile saflaştırıldı. Kalkon bileşiklerinin yapıları FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Polifosfazenlerin, molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile, yumuşama sıcaklıkları DSC, bozunma sıcaklıkları TGA termal analiz yöntemleri ile belirlendi. Polifosfazenlerin yapıları ise ^{31}P , ^1H -NMR, ^{13}C , ^{13}C -APT NMR, FT-IR ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Elde edilen poli[{3,3,5,5-tetra(4-oksi-sübstitüe-kalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)}}fosfazen polimerlerinin (**4a-m**), dielektrik davranışları frekansın bir fonksiyonu olarak incelendi.

Anahtar Kelimeler : Kalkon, Polifosfazen, Lineer-fosfazen, Dielektrik Özellik

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF CHALCONE SUBSTITUTED POLYPHOSPHAZENES

In this thesis study, firstly, substituted 4'-hydroxychalcone compounds (**1a-1m**) were synthesized from the reaction of substituted benzaldehydes (benzaldehyde, 2-chlorobenzaldehyde, 3-chlorobenzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, 2-fluorobenzaldehyde, 3-fluorobenzaldehyde, 4-fluorobenzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde, 3-methylbenzaldehyde and 4-methylbenzaldehyde) with 4'-hydroxyacetophenone. In the second step, 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioxo-1',1''-biphenyl)] cyclotriphosphazene (**3**) was obtained by the interaction of hexachlorotriphosphazene (**2**) with 2-2'-biphenol. In the third stage, poly[{3,3,5,5-tetrachloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioxo-1',1''-biphenyl)}}phosphazene] (**4**) containing biphenol was obtained by thermal polymerization of compound **3** in the presence of calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and amido sulfuric acid ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) in 1,2,4-trichlorobenzene at 220°C . In the next step, novel phosphazene polymers bearing chalcone (**4a-m**) were synthesized by the interaction of polymer **4** with hydroxychalcone compounds (**1a-m**) in the presence of K_2CO_3 at the boiling temperature of THF.

The synthesized compounds were purified by the suitable purification techniques (extraction, filtering, solving and precipitation). The structure of chalcone compounds (**1a-m**) were defined by FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR techniques. The structure of polyphosphazene compounds (**4a-m**) were characterized by elemental analysis, Gel Permeation Chromatography (GPC), FT-IR, ^{31}P , ^1H , ^{13}C , ^{13}C -APT NMR techniques. Thermal behaviour of polymers were investigated by DSC and TGA analysis.

Dielectric measurements of poly[{3,3,5,5-tetra(4-oxy-substituted-chalcone)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioxo-1',1''-biphenyl)}}phosphazene] polymers (**4a-m**) were carried out by means of an impedance analyzer as a function of frequency.

Key Words : Chalcone, Polyphosphazene, Linear phosphazene, Dielectric property

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. (a) Hekzaklorosiklotrifosfazen, (b) Poli(diklorofosfazen)	3
Şekil 2.2. Polifosfazenlerin genel yapısı	4
Şekil 2.3. Halka açılma polimerizasyonunun genel sentez şeması.....	4
Şekil 2.4. 250 °C ve 350 °C sıcaklıklardaki polimerizasyon ve bozulma ürünleri.....	5
Şekil 2.5. Emsley tarafından önerilen trimerin halka açılma polimerizasyon mekanizması	7
Şekil 2.6. Harry R. Allcock tarafından önerilen trimerin halka açılma polimerizasyon mekanizması	8
Şekil 2.7. PCl ₅ ile NH ₃ 'ün kondenzasyonu	9
Şekil 2.8. OCl ₂ PN=PCl ₃ monomerinden poli(diklorofosfazen)in elde edilmesi.....	9
Şekil 2.9. N-Sililfosforaniminin yaşayan katyonik kondenzasyonu ile poli(diklorofosfazen)in elde edilişi.....	10
Şekil 2.10. Organofosforanimin polimerizasyonu ile poli(organofosfazen)lerin elde edilişi.....	11
Şekil 2.11. Azit kondenzasyonu ile poli(organofosfazen)lerin elde edilişi.....	11
Şekil 2.12. Poli(organofosfazen)lerin sentezi ile ilgili genel reaksiyon şeması	12
Şekil 2.13. Kalkon bileşiğinin genel gösterimi	14
Şekil 2.14. Kalkonların genel sentez yöntemi	14
Şekil 2.15. Friedel-Crafts açılması yoluyla kalkonların sentezi	15
Şekil 2.16. Mikrodalga yöntemiyle 1,5-diketon sentezi.....	15
Şekil 2.17. Kalkonlara tiyol türevlerinin katılması.....	15
Şekil 2.18. Ferrosenilkalkonlara, çözücüsüz ortamda 1,5-diketon katılması	16
Şekil 2.19. 6-fluoro-3,4-dihidroksi-2',4'-dimetoksikalkon	17
Şekil 2.20. 2',5'-Dihidroksikalkon türevleri.....	17
Şekil 2.21. Elektrik alan içine konulmuş dielektrik maddede iç alan oluşumunun şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.22. Kumarin içeren poli(organofosfazen) sentezi	19
Şekil 2.23. Poli(bis(3-asetilkumarin-o-aminobenzoihidrazon)fosfazenin sentezi.....	20
Şekil 2.24. Pirel, tiyofen ve furan yan grupları içeren poli[organofosfazen] bileşikleri.....	21

Şekil 2.25. Sülfür süstitüentli poli(organofosfazen)in elde edilişı	21
Şekil 2.26. Binaftol ve indol süstitüentli poli(organofosfazen)in elde edilişı	22
Şekil 2.27. Schiff Bazı içeren poli(organofosfazen)lerin sentezi	23
Şekil 2.28. 2,2'-Dioksibifenil grubu içeren polifosfazenler.....	24
Şekil 2.29. Aminoasit ester türevleri ve uygulama alanlarına uygun R grupları.....	25
Şekil 2.30. İyonik ve proton iletkenliğı için sentezlenen poli(organofosfazen)ler.....	26
Şekil 3.1. 1a Bileşığinin FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 3.2. 1a Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	30
Şekil 3.3. 1a Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	31
Şekil 3.4. 1b Bileşığinin FT-IR spektrumu	32
Şekil 3.5. 1b Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	33
Şekil 3.6. 1b Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	34
Şekil 3.7. 1c Bileşığinin FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 3.8. 1c Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	36
Şekil 3.9. 1c Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	37
Şekil 3.10. 1d Bileşığinin FT-IR spektrumu	38
Şekil 3.11. 1d Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	39
Şekil 3.12. 1d Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	40
Şekil 3.13. 1e Bileşığinin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 3.14. 1e Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	42
Şekil 3.15. 1e Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	43
Şekil 3.16. 1f Bileşığinin FT-IR spektrumu	44
Şekil 3.17. 1f Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	45
Şekil 3.18. 1f Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆)	46
Şekil 3.19. 1g Bileşığinin FT-IR spektrumu	47
Şekil 3.20. 1g Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	48
Şekil 3.21. 1g Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	49
Şekil 3.22. 1h Bileşığinin FT-IR spektrumu	50
Şekil 3.23. 1h Bileşığinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	51
Şekil 3.24. 1h Bileşığinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆).....	52

Şekil 3.25. 1k Bileşiğinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 3.26. 1k Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	54
Şekil 3.27. 1k Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	55
Şekil 3.28. 1m Bileşiğinin FT-IR spektrumu	56
Şekil 3.29. 1m Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	57
Şekil 3.30. 1m Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	58
Şekil 3.31. 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu	60
Şekil 3.32. 3 Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	61
Şekil 3.33. 3 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 -d)	62
Şekil 3.34. 3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 -d)	63
Şekil 3.35. 4 Polimerinin FT-IR spektrumu	64
Şekil 3.36. 4 Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (CDCl_3 -d)	65
Şekil 3.37. 4 Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 -d).....	66
Şekil 3.38. 4 Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3 -d).....	66
Şekil 3.39. 4 Polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği (THF).....	67
Şekil 3.40. 4a Polimerinin FT-IR spektrumu	69
Şekil 3.41. 4a Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	70
Şekil 3.42. 4a Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	71
Şekil 3.43. 4a Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	72
Şekil 3.44. 4a Polimerinin ^{13}C -APT NMR spektrumu (DMSO- d_6)	72
Şekil 3.45. 4a Polimerinin GPC grafiği(THF).....	73
Şekil 3.46. 4b Bileşiğinin FT-IR spektrumu	75
Şekil 3.47. 4b Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	76
Şekil 3.48. 4b Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	77
Şekil 3.49. 4b Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	78
Şekil 3.50. 4b Bileşiğinin ^{13}C -APT-NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	78
Şekil 3.51. 4b Bileşiğinin GPC grafiği (THF)	79
Şekil 3.52. 4c Polimerinin FT-IR spektrumu	81
Şekil 3.53. 4c Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	82
Şekil 3.54. 4c Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	83

Şekil 3.55. 4c Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	84
Şekil 3.56. 4c Polimerinin ^{13}C -APT NMR spektrumu (DMSO- d_6)	84
Şekil 3.57. 4c Polimerinin GPC grafiği (THF).....	85
Şekil 3.58. 4d Polimerinin FT-IR spektrumu	87
Şekil 3.59. 4d Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	88
Şekil 3.60. 4d Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	89
Şekil 3.61. 4d Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	90
Şekil 3.62. 4d Polimerinin ^{13}C -APT NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	90
Şekil 3.63. 4d Polimerinin GPC grafiği (THF).....	91
Şekil 3.64. 4e Polimerinin FT-IR spektrumu	93
Şekil 3.65. 4e Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	94
Şekil 3.66. 4e Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	95
Şekil 3.67. 4e Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	96
Şekil 3.68. 4e Polimerinin ^{13}C -APT NMR spektrumu (DMSO- d_6)	96
Şekil 3.69. 4e Polimerinin GPC grafiği (THF)	97
Şekil 3.70. 4f Polimerinin FT-IR spektrumu	99
Şekil 3.71. 4f Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	100
Şekil 3.72. 4f Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	101
Şekil 3.73. 4f Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	102
Şekil 3.74. 4f polimerinin GPC grafiği (THF)	102
Şekil 3.75. 4g Polimerinin FT-IR spektrumu	105
Şekil 3.76. 4g Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	106
Şekil 3.77. 4g Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	107
Şekil 3.78. 4g Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	108
Şekil 3.79. 4g Polimerinin ^{13}C APT NMR spektrumu (DMSO- d_6)	108
Şekil 3.80. 4g Polimerinin GPC grafiği (THF)	109
Şekil 3.81. 4h Polimerinin FT-IR spektrumu	111
Şekil 3.82. 4h Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	112
Şekil 3.83. 4h Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	113
Şekil 3.84. 4h Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	114

Şekil 3.85. 4h Polimerinin ^{13}C APT NMR spektrumu (DMSO- d_6)	114
Şekil 3.86. 4h Polimerinin GPC grafiği (THF)	115
Şekil 3.87. 4k Polimerinin FT-IR spektrumu	117
Şekil 3.88. 4k Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	118
Şekil 3.89. 4k Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	119
Şekil 3.90. 4k Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	120
Şekil 3.91. 4k Polimerinin GPC grafiği (THF)	121
Şekil 3.92. 4m Polimerinin FT-IR spektrumu	123
Şekil 3.93. 4m Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6).....	124
Şekil 3.94. 4m Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	125
Şekil 3.95. 4m Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)	126
Şekil 3.96. 4m Polimerinin ^{13}C APT NMR spektrumu (DMSO- d_6)	126
Şekil 3.97. 4m Polimerinin GPC grafiği (THF)	127
Şekil 3.98. 4 Polimerinin DSC eğrisi	128
Şekil 3.99. 4 Polimerinin TGA eğrisi	129
Şekil 3.100. Polifosfazenlerin DSC eğrileri	130
Şekil 3.101. Polifosfazenlerin DSC eğrileri	130
Şekil 3.102. Polifosfazenlerin DSC eğrileri.....	131
Şekil 3.103. Polifosfazenlerin TGA eğrileri	132
Şekil 3.104. Polifosfazenlerin TGA eğrileri.....	132
Şekil 3.105. Polifosfazenlerin TGA eğrileri.....	133
Şekil 3.106. 3 Bileşiğinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	135
Şekil 3.107. 3 Bileşiğinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği	135
Şekil 3.108. 3 Bileşiğinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği	135
Şekil 3.109. 4 Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	136
Şekil 3.110. 4 Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	136
Şekil 3.111. 4 Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	136
Şekil 3.112. 4b Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	137
Şekil 3.113. 4b Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	137
Şekil 3.114. 4b Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	137
Şekil 3.115. 4c Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	138

Şekil 3.116. 4c Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği	138
Şekil 3.117. 4c Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği	138
Şekil 3.118. 4d Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	139
Şekil 3.119. 4d Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	139
Şekil 3.120. 4d Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği	139
Şekil 3.121. 4f Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği.....	140
Şekil 3.122. 4f Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği	140
Şekil 3.123. 4f Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	140
Şekil 3.124. 4h Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	141
Şekil 3.125. 4h Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	141
Şekil 3.126. 4h Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği	141
Şekil 3.127. 4m Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği	142
Şekil 3.128. 4m Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği.....	142
Şekil 3.129. 4m Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği.....	142
Şekil 4.1. 3 Bileşiğinin DSC eğrisi	144
Şekil 4.2. 3 Bileşiğinin TGA eğrisi	144
Şekil 4.3. 4 Polimerinin tekrarlanması ile elde edilen FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması	147
Şekil 4.4. 4 Polimerinin tekrarlanması ile elde edilen ³¹ P-NMR spektrumlarının karşılaştırılması	147
Şekil 4.5. 3 ve 4 Bileşiklerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları	148
Şekil 4.6. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	153
Şekil 4.7. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik kayıplarının karşılaştırılması	154
Şekil 4.8. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması	155
Şekil 4.9. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması.....	155
Şekil 4.10. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik kayıplarının karşılaştırılması	156
Şekil 4.11. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması	156

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Bazı poli(organofosfazen) bileşikleri ve uygulama alanları	13
Tablo 2.2. Tüberküloza karşı inhibisyon etki gösteren bazı kalkon türevleri	16
Tablo 3.1. Polifosfazenlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg)	129
Tablo 3.2. Polifosfazenlerin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	131
Tablo 3.3. Siklofosfazen (3) ve polifosfazenlerin 1000 Hz'deki dielektrik değerleri.....	134
Tablo 4.1. 4 Polimerinin tekrarlanması ile elde edilen GPC	146
Tablo 4.2. Bileşiklerin ³¹ P-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri ..	150

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

THF	:Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Scanning Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
T_g	: Yumuşama Sıcaklığı
Hz	: Hertz
dk	: Dakika

1. GİRİŞ

Polimer kimyası, temel bilimlerin ve mühendislik bilimlerinin araştırma alanlarından biridir. Polimer teknolojisi, tıbbi uygulamalardan malzeme ve elektronik teknolojisine kadar her alanda etkisini hissettirmektedir. Tekstil malzemelerinden yalıtım malzemelerine, otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan su borularına kadar pek çok alanda aktif olarak kullanılmaktadır. Polimer terimi Latince "poly": çok, "meros": birim kelimelerinden türetilmiştir. Monomer ise, birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük molekül ağırlıklı maddeler olarak tanımlanmaktadır. Polimerler özellikleri bakımından, kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısısal davranışlarına, teknolojik kullanımlarına, polimer zincirinin düzenlenilişine, tekrarlayan birimin bileşimine, polimerleşme yöntemlerine, mekanik özelliklere ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılmaktadır [1].

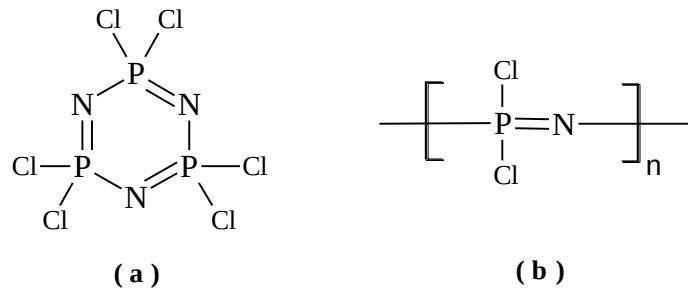
Fosfor bileşikleri ile azot atomu içeren nükleofillerin reaksiyonlarından P–N bağlı bileşikler oluşur. Fosfor(P) ve azot(N) arasında çift bağ bulunduran bileşikler fosfazenler olarak adlandırılırlar. Fosfazenler, lineer, halkalı ve polimerik olmak üzere üç gruba ayrılır. Fosfazen bileşikleri aseton, tetrahidrofuran vb. organik çözücülerde çözündükleri için organik, fosfor ve azot elementlerinin oluşturdukları P=N zincirinden dolayı da anorganik olarak sınıflandırılır. $-N=PX_2-$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak küçük molekül kütleli bileşik gruplarından (trimer, tetramer ve hekzamer gibi), polimerlere (poli(organofosfazen) gibi) kadar birçok bileşik grubunu içine alan, inorganik makro moleküllerin sınıflarından biridir. $-P=N-$ bileşikleri genel olarak, monofosfazenler, polifosfazenler ve siklofosfazenler olarak gruplandırılırlar. Polifosfazenler sahip oldukları özelliklerden dolayı yıllardır bilimsel çalışmalara konu olmuşlardır. Halkalı fosfazenler termal olarak halka açılması ile veya zincir büyümesi ile düz zincirli bir yapıya dönüşebilirler [2,3]. Polifosfazen yapısı içerisinde bulunan $-Cl$ atomları kolaylıkla yer değiştirme reaksiyonları verir. Bu özelliklerinden dolayı termal kararlılığı, esnekliği, kimyasal reaktivliği ve işlenebilirlik özellikleri farklı olan polifosfazenler sentezlenebilmektedir. Böylece, poli(diklorofosfazen)lere farklı sübstitüentlerin bağlanması ile elastomerden camsı yapıya, suda çözünebilenden hidrofobiğe, biyoinertten biyoaktif, elektriksel iletken yalıtkana kadar değişik özelliklerde polimerler elde edilebilmektedir [3].

Bu çalışmada, 4'-hidroksiasetofenon ile sübstitüe benzaldehitlerin reaksiyonlarından 4'-hidroksi-(sübstitüe)kalkon (**1a-m**) bileşikleri sentezlendi. Daha sonra 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**3**) bileşiğinin polimerizasyonu sonucu bifenol bağlı poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)}}]fosfazen (**4**) elde edildi. **4** polimeri, sübstitüe hidroksikalkon (**1a-m**) bileşikleri ile reaksiyona sokularak kalkon sübstitüentli poli[{3,3,5,5-tetra(4-oksi-sübstitüe-kalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)}}]fosfazen polimerleri (**4a-m**) sentezlendi. Kalkon bileşiklerinin yapıları FT-IR, ¹H, ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Polifosfazenlerin, molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), yumuşama sıcaklıkları DSC, bozunma sıcaklıkları TGA termal analiz yöntemleri ile belirlendi. Polifosfazenlerin yapıları ise ³¹P, ¹H-NMR, ¹³C, ¹³C-APT NMR, FT-IR ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Elde edilen poli[{3,3,5,5-tetra(4-oksi-sübstitüe-kalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)}}] fosfazen polimerlerinin (**4a-m**), dielektrik davranışları frekansın bir fonksiyonu olarak incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fosfazenler

Fosfazenler, yapılarında tekrarlanan $-P=N-$ birimlerinden oluşan, her bir fosfor atomunda iki organik veya inorganik yan grupların (R), bağlı bulunduğu lineer veya halkalı yapıya sahip bileşiklerdir. Üzerinde çok çalışılan ve çok bilinen fosfazen bileşikleri heksaklorosiklotrifosfazen **(a)** ve polifosfazenlerdir **(b)**. Heksaklorosiklotrifosfazende **(a)** fosfor beş değerlikli, azot ise üç değerliklidir [2,3].



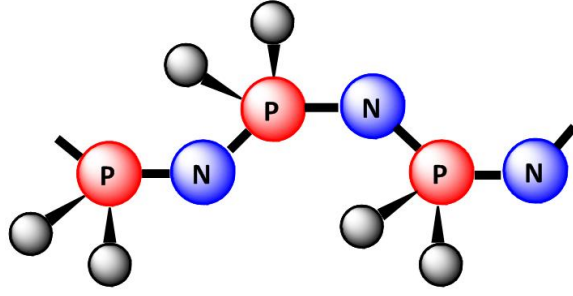
Şekil 2.1. (a) Heksaklorosiklotrifosfazen, (b) Poli(diklorofosfazen)

Fosfazen bileşikleri, yapısında bulunan $-Cl$ atomlarının reaktifliğinden dolayı aminoliz, hidroliz, alkoliz, fenoliz ve Friedel-Crafts gibi birçok reaksiyonu vermektedir. Bahsedilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen lineer ve halkalı bileşiklerin süstitüentleri olabilir [2,3].

2.2. Polifosfazenler

Polifosfazenler, fosfazenlerin katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu yöntemleri ile elde edilmektedir. Ayrıca polimerleştirilerek yapısında fosfor ve azot gruplarından başka $-Cl$ veya organik yan gruplar bulunabilmektedir. Bu güne kadar çok sayıda ve farklı tipte polifosfazenler sentezlenmiş ve fiziksel ve biyolojik özellikleri araştırılmıştır [2-4].

Polifosfazenlerin, lineer, yıldız, organik bloklı kopolimer, siklolineer ve siklomatriks şeklinde olmak üzere birçok farklı tipi bulunmaktadır [2-4].



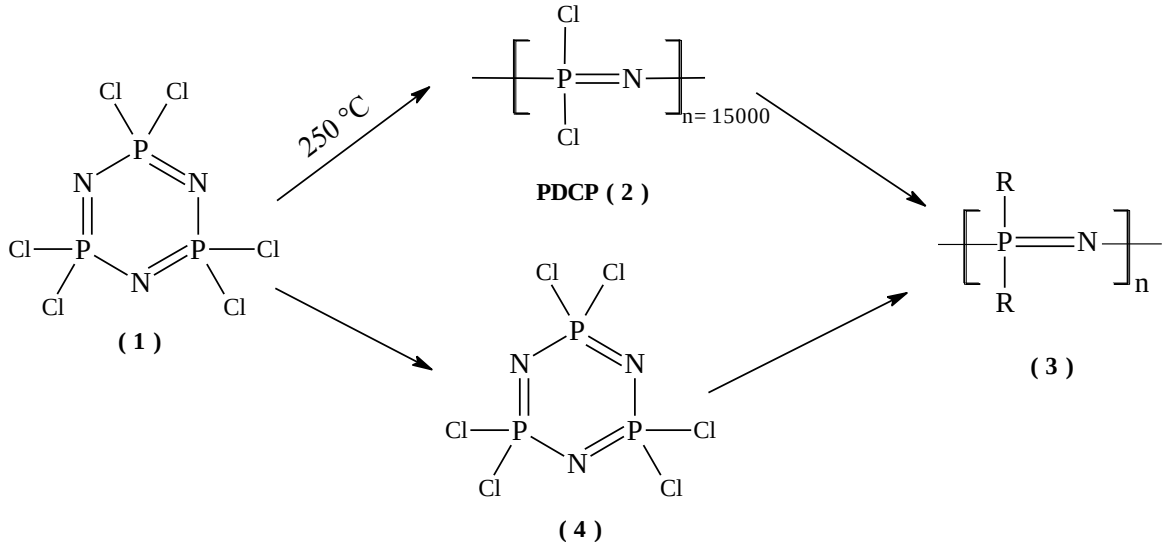
Şekil 2.2. Polifosfazenlerin genel yapısı

2.3. Lineer Poli(organofosfazen)lerin Elde Ediliş Yöntemleri

2.3.1. Halka Açılma Polimerizasyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazenin termal olarak halka açılma polimerizasyonu için farklı yöntemler vardır. Genellikle siklotrifosfazenin polimerleştirilmesinde kullanılan üç yöntemin şartları aşağıda verilmiştir [5-10].

- Siklotrifosfazenin, katalizörsüz ve 250 °C sıcaklıkta
- Siklotrifosfazenin, susuz AlCl_3 katalizörlüğünde ve 250 °C sıcaklıkta
- Siklotrifosfazenin, 1,2,4-triklorobenzen çözücüsünde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve sülfamik asit ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) varlığında, 220 °C’de halka açılma polimerizasyonu yöntemleridir.



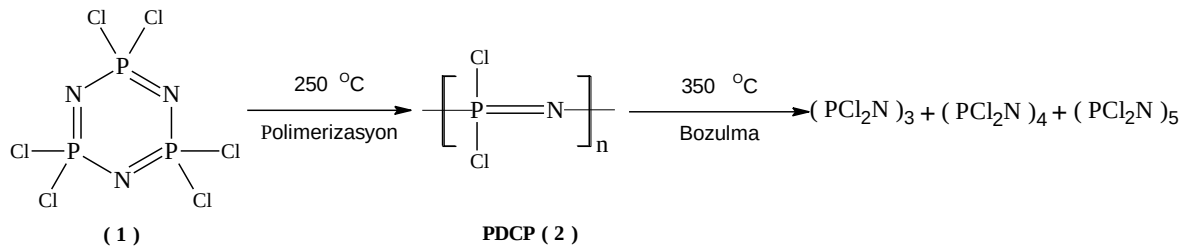
Şekil 2.3. Halka açılma polimerizasyonunun genel sentez şeması

Şekil 2.3’de, heksaklorosiklofosfazenin (1) termal olarak halka açılma polimerizasyonu ile 250 °C’de poli(diklorofosfazen) (PDCP) (2) elde edilmiştir. Daha

sonra klor grupları, organik, inorganik veya organometalik (R) gruplar ile yer değiştirmesinin sağlanması ile süstitüe poli(organo)fosfazen) **(3)** bileşikler sentezlenebilmektedir [5-9]. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin süstitüsyon reaksiyonları sonucu farklı R grupları yapıya bağlanabilir. Bu süstitüe siklofosfazen bileşiklerinin polimerleştirilmesi ile poli(organo)fosfazen **(3)** bileşiği elde edilmektedir [10]. Bu iki yöntemden en çok kullanılanı hekzaklorosiklotrifosfazenin **(1)** önce polimerleştirilip **(2)** daha sonra süstitüsyonların gerçekleştirildiği yöntemdir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı **2** polimerinin neme karşı çok hassas olmasıdır. Süstitüe fosfazen bileşiğinin polimerleştirilmesinde böyle bir durum söz konusu değildir. Bu yöntemin dezavantajlarından birisi polimerizasyon şartlarının oldukça zor olmasıdır. Diğer bir dezavantajı ise polimerlerin molekül ağırlıklarının düşük olarak elde ediliyor olmasıdır.

2.3.1.1. Halka Açılma Polimerizasyon Mekanizması

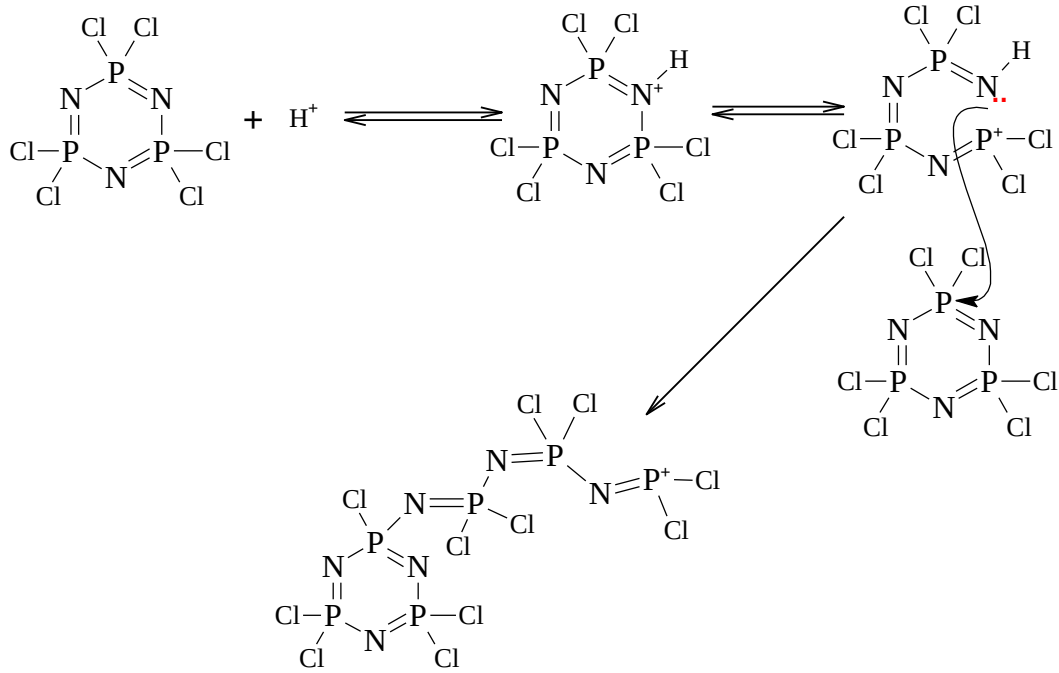
Fosfazenlerin halka açılma polimerizasyonu için hem hekzaklorosiklotrifosfazenin (trimer) saflığı hemde polimerizasyon sıcaklığı oldukça önemlidir. Polimerizasyon için en uygun sıcaklık 250 °C dir. Bu sıcaklığın altında polimerizasyon yavaş gerçekleşmektedir [11]. 250 °C'nin üzerinde bir sıcaklıkta polimerizasyon gerçekleştirildiğinde ise hem polimerizasyon hızlanmakta hemde çözünmeyen ürün miktarı artmaktadır. 350 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda polimer bozularak trimer ve diğer halkalı yapılar oluşmaktadır [11].



Şekil 2.4. 250 °C ve 350 °C sıcaklıklardaki polimerizasyon ve bozulma ürünleri

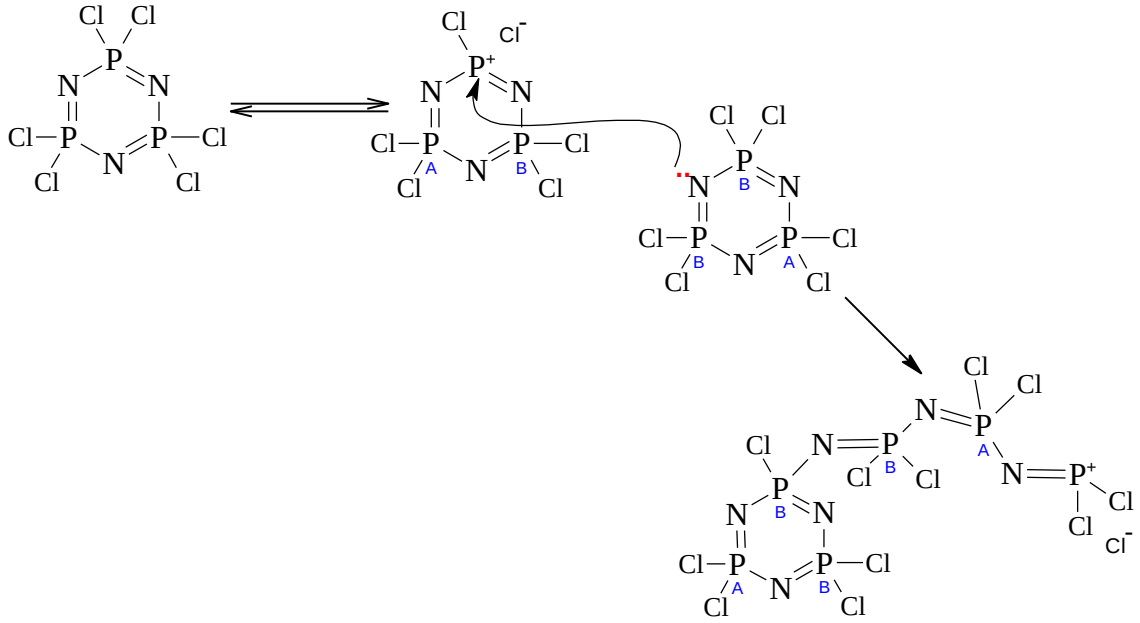
Trimerin çözücü ortamında ve erime yoluyla olmak üzere açıklanan 2 tip halka açılması polimerizasyonu mekanizması vardır. Başlangıç adımı hariç, halka açılma polimerizasyonu mekanizmasının her ikisinde katyonik zincir büyüme polimerizasyonudur. Emsley tarafından önerilen mekanizmada, fosforlar arasındaki azotların protonlanması şeklindedir. Azot atomu protonlandıktan sonra azot fosfordan ayrılarak üzerindeki

ortaklanmamış elektron çifti ile diğer halkaya ait fosfor atomuna saldırı gerçekleştirerek polimerizasyon başlamaktadır. Bu mekanizmaya göre, protonların kaynağı polimerizasyon tüpüne bağlı sudan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, halka açılması polimerizasyonunun başlayabilmesi için eser miktarda suyun ortamda bulunmasının gerektiği öne sürülmüştür [11-15]. Fakat gerekli olan miktar tam olarak belirlenememiştir. Böylece, polimerizasyon tüpü içerisine trimer ilave edilmeden önce su ile bolca yıkandıktan sonra en az bir saat etüvde kalması gerektiği belirtilmiştir. Bunun sebebini ise yapılan çalışmalar ile şöyle açıklanmıştır; Suyun eser miktarı polimerizasyon için bir başlatıcı gibi davranmakta ve polimerizasyonu hızlandırmaktadır. Bu durumu Emsley önerdiği polimerizasyon mekanizması ile desteklemiştir. Suyun yüksek miktarı ise P-Cl grubunu P-OH'a kadar dönüştürmekte ve çapraz bağların oluşmasına neden olmaktadır. Fakat suyun düşük konsantrasyondaki varlığı ise fosfordan klorun iyonlaşmasına yardımcı olmaktadır. Bu durum polimerizasyon verimini arttırmaktadır. Polimerizasyon basamağı için diğer önemli durumun ise trimerin saflığı olduğunu belirtmiştir. İnert atmosfer altında muhafaza edilen trimer ile atmosfere maruz bırakılan trimer karşılaştırıldığında inert atmosfer altında muhafaza edilen trimerin daha hızlı polimerleştiği bulunmuştur. Trimere göre su %0.2 mol den daha fazla olduğunda, polimerizasyon süreci yavaşlamaktadır ve yüksek su konsantrasyonu (>1%) durumunda ise çözünmeyen polimer ürünleri ile sonuçlanmaktadır [11-15].



Şekil 2.5. Emsley tarafından önerilen trimerin halka açılma polimerizasyon mekanizması

Allcock tarafından önerilen halka açılma polimerizasyonunun mekanizmasına göre trimerde bulunan klor atomlarından birinin iyonlaşmasıyla ilk olarak fosfazenyum katyonu oluşur. Bir sonraki aşamada, diğer trimer atomunun üzerinde bulunan azot atomundaki bir çift elektronlar, fosfazenyum katyonuna atak yapmasıyla polimerizasyon başlamakta ve bu şekilde zincir yayılarak polimer zinciri oluşmaktadır. Trimer moleküllerinin reaksiyona girmediği durumda ise polimerizasyon sonlanmaktadır. Başlangıçta yalnızca termal aktivasyon ile klor atomunun iyonlaşması sağlanabilmektedir. Bunun ile birlikte sistem içerisine AlCl_3 veya BCl_3 gibi lewis asitleri eklenerek hem klor atomlarının iyonlaşması kolaylaştırılır hemde polimerizasyon daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olur [11,14-17].



Şekil 2.6. Harry R. Allcock tarafından önerilen trimerin halka açılma polimerizasyon mekanizması

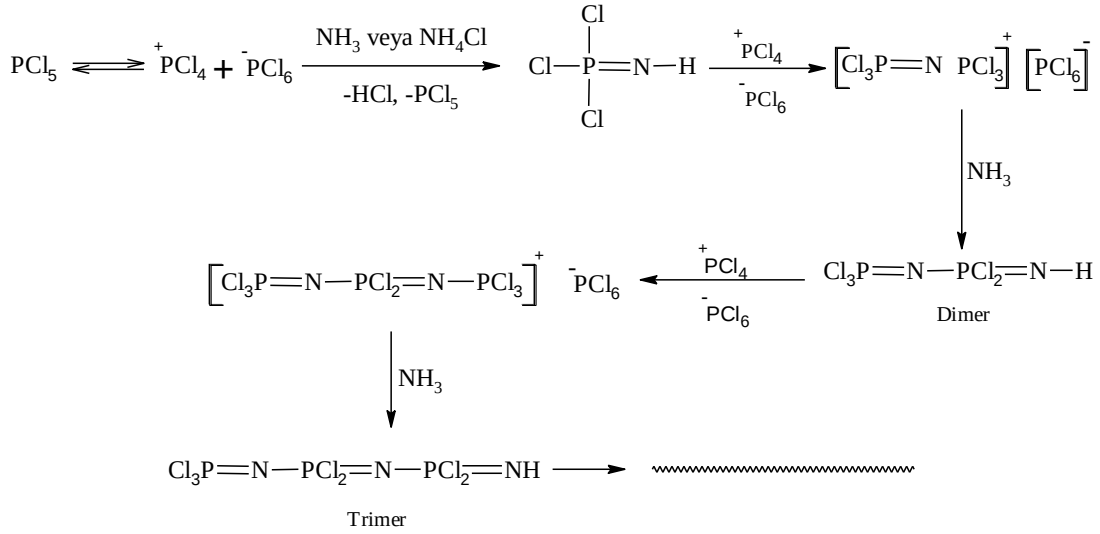
Allcock tarafından önerilen halka açılma polimerizasyonunun mekanizması daha yaygın olarak kabul görmekte ve kullanılmaktadır.

2.3.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Siklotrifosfazen bileşiğinin polimerizasyonunda halka açılması yönteminin yanında kondenzasyon gibi farklı polimerizasyon yöntemleride bulunmaktadır.

2.3.2.1. Fosforpentaklorür (PCl₅) ile Amonyakın (NH₃) Kondenzasyonu

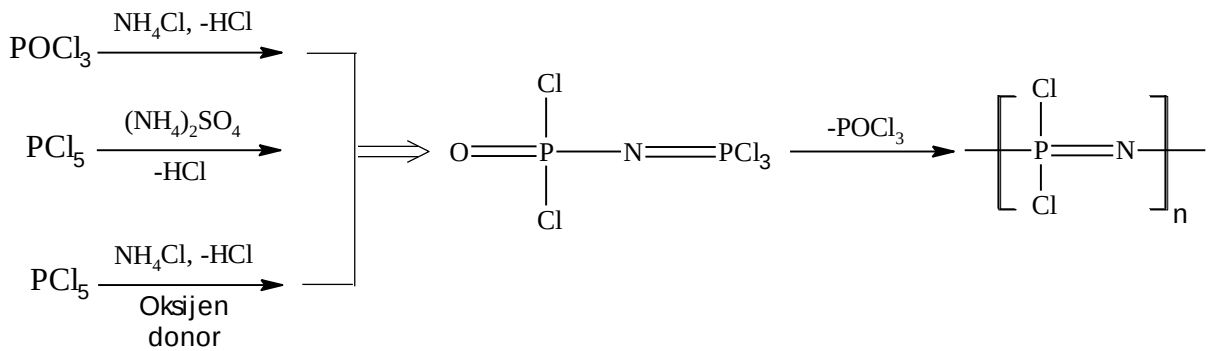
Trimerin elde edilme reaksiyonunda olduğu gibi fosforpentaklorür (PCl₅) ile amonyak (NH₃)/amonyum klorür (NH₄Cl) arasındaki reaksiyon birkaç basamakta ilerleyerek hidrojen klorür ayrılması ile monomer oluşur. Lineer dimer, trimer ve tetramerin oluşumu ile reaksiyon ilerleyerek devam etmektedir. Bu yöntem genel olarak daha düşük molekül ağırlıklı poli(diklorofosfazen)in elde edilmesinde kullanılmaktadır [18-22].



Şekil 2.7. PCl₅ ile NH₃'ün kondenzasyonu

2.3.2.2. Cl₃P=N-P(O)Cl₂'nin Kondenzasyonu

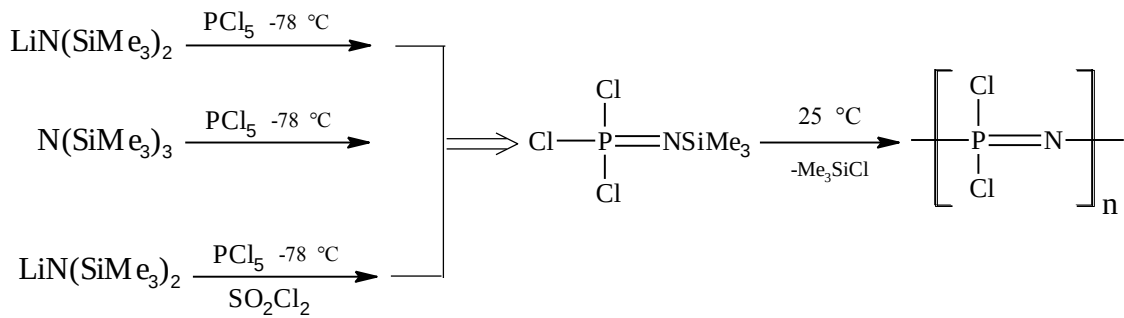
De Jaeger ve çalışma grubu OCl₂PN=PCl₃ monomerinin polimerizasyonu üzerine çalışmalar yapmıştır [3,23-25]. Monomer, oksidatif koşullar altında (a) PCl₅ ve amonyum sülfatın reaksiyonu (b) fosforiklorür ve amonyum klorür reaksiyonu veya (c) PCl₃ ve amonyum klorürün reaksiyonundan sentezlenebilir. 240-290 °C arasında ve atmosferik basınçta polimerleşme reaksiyonu monomerden fosforil klorürün (POCl₃), eliminasyonu ile poli(diklorofosfazen) elde edilmiştir. Düşük maliyetli olması bu metodu avantajlı kılmıştır. Fakat heterojenlik indisinin yüksek olması ve diğer metotlara göre daha düşük molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlenmesi dezavantaj oluşturmaktadır. Buna rağmen ticari olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.8. OCl₂PN=PCl₃ monomerinden poli(diklorofosfazen)in elde edilmesi

2.3.2.3. N-Sililfosforaniminin ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PCl}_3$) Yaşayan Katyonik Polimerizasyonu

Poli(diklorofosfazen), Allcock, Manners ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak çok az miktarda Lewis asitlerinin kullanıldığı bu yöntem N-Sililfosforanimin monomerinin oda sıcaklığındaki, çözelti faz veya kütle polimerizasyonudur [26-29]. Bu yöntem ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerlerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir ve monomer ile başlatıcı arasındaki oran ayarlanarakda molekül ağırlığı kontrol edilebilmektedir. Bu yöntemde monomer üç farklı yöntem ile hazırlanabilmektedir. Yaşayan katyonik zincir polimerizasyonu fonksiyonel bir yan grup taşıyan fosforaniminin ilave edilmesi ile sona erdirilir. Bu yöntem blok, graft ve tarak kopolimerlerinin oluşumunun temelidir.

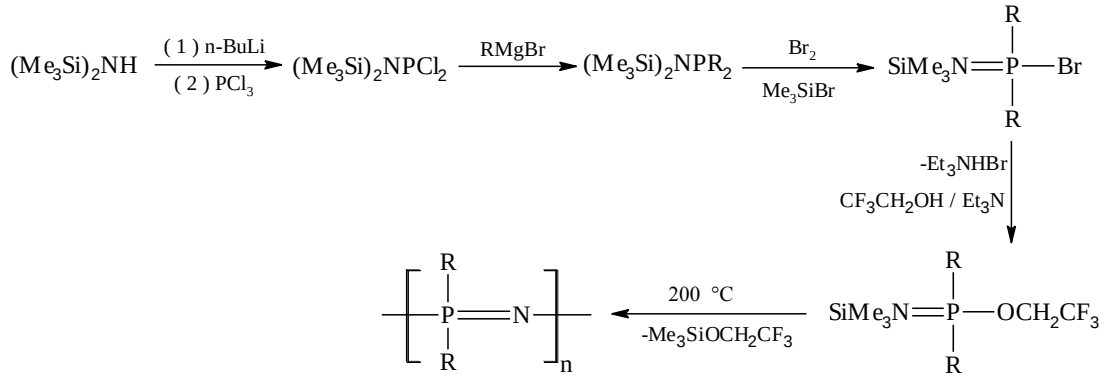


Şekil 2.9. N-Sililfosforaniminin yaşayan katyonik kondenzasyonu ile poli(diklorofosfazen)in elde edişi

2.3.3. Organik Süstitüe Fosforaniminlerin Kondenzasyon Polimerizasyonu

Poli(organofosfazen)lerin direk olarak elde edilmesinde yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi kullanılabilir. Bu metot ile ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PCl}_2\text{R}$ veya $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PClR}_2$) N-sililfosforaniminler başlatıcı olarak Lewis asitleri kullanılarak $(\text{NPClR})_n$ ve $(\text{NPR}_2)_n$ türünde polimerler elde edilebilir [26-28, 30-31]. Bunun sonucunda her bir fosfor atomunda bir klor ve bir organik grup bulunduran polimerler elde edilebilir.

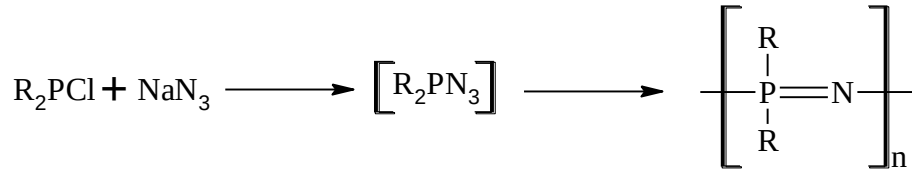
Organofosforanimin polimerizasyonu 1977 yılında Flindt, Rose ve Marsmann tarafından gerçekleştirilmiştir [32,33]. Trifloroetoksi-süstitüe monomerinin, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$, 200°C sıcaklıkta reaksiyon ortamından $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{CF}_3$ bileşiğinin eliminasyonu ile $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ polimerini elde etmişlerdir. Daha sonra Bu_4NF gibi anyonik bir başlatıcının kullanımı ile benzer monomerden yüksek molekül ağırlığında polimerler Matyjaszewski ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilmiştir [34-36].



Şekil 2.10. Organofosfaranimin polimerizasyonu ile poli(organofosfazen)lerin elde edilişi

2.3.4. Azid Kondenzasyon Yöntemi

Kondenzasyon sentezlerinin alternatif metotlarından biriside organofosforazidlerin dekompozisyonudur. Bu metot 1960'lı yıllarda ilk olarak Haber ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [37,38]. Çözelti içerisinde, N_2 'nin organofosforazidin yapısından ayrılmasıyla halkalı veya polimerik yapıda fosfazen direk olarak elde edildiği Şekil 2.11'de görülmektedir. Fosforazidler potansiyel patlayıcı maddelerdir.



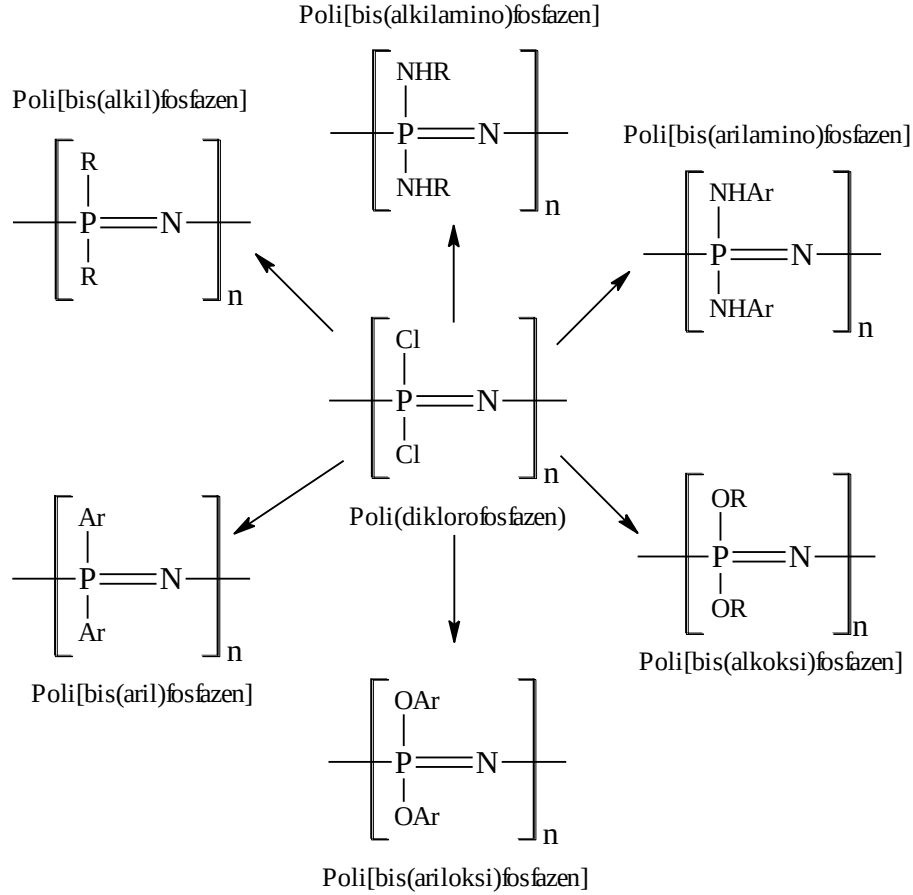
Şekil 2.11. Azit kondenzasyonu ile poli(organofosfazen)lerin elde edilişi

2.4. Polifosfazenlerde Süstitüsyon

Fosfazen bileşiklerinin yapısında bulunan $-\text{Cl}$ atomlarının aktifliğinden dolayı aminoliz, hidroliz, alkoliz, fenoliz ve Friedel-Crafts gibi birçok reaksiyon yapılmıştır [39-49].

Polifosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonlarında genellikle poli(diklorofosfazen) üzerinden gerçekleştirilen reaksiyonlardır. Poli(diklorofosfazen) yapısında bulunan $-\text{Cl}$ atomlarının reaktivitesinden dolayı organik R grupları ile (alkoksi, ariloksi, amin vb. grupları) uygun çözücü içerisindeki reaksiyonlardan poli(organofosfazen)ler elde edilmektedir. Polifosfazenin uygulamaya yönelik R grupları seçilerek biyolojik aktif gruplar (prokain, dopamin sülfodazin, vb.), suda çözünebilen gruplar (MeNH , glikoz, $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, vb.), suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı gruplar, film haline

getirilebilen gruplar ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, C_6H_5 , vb.) ile reaksiyonlar gerçekleştirilmektedir. Bu durum polifosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonlarındaki öneminide arttırmaktadır [50-55].



Şekil 2.12. Poli(organofosfazen)lerin sentezi ile ilgili genel reaksiyon şeması

2.5. Polifosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Polifosfazenlerin elde edilmesinde, klorofosfazenlerin polimerleştirilip daha sonra klorların R grupları ile yer değiştirmesi yapılabilir. Bunun ile birlikte önce klorlar ile R grupları yer değiştirilip sonra polimerizasyon yapılabilir. Yan grupların (R) türü polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmektedir. R grupları; biyolojik aktif gruplar (prokain, dopamin sülfodazin, vb.), suda çözünebilen gruplar (MeNH , glikoz, $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, vb.), suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı gruplar ve film haline getirilebilen gruplar ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, C_6H_5 , vb.) olabilmektedir [4]. Polimerlerin özellikleri, zincir uzunluğu ve zincirler arası kuvvetler gibi faktörlere bağlı olarakda değişmektedir.

Poli(organofosfazen)ler, elastomerlerden camlara, suda çözünebilir polimerlerden hidrofobik polimerlere, bioinert ve bioaktif materyallerde, metal-kasyon taşıyan ve proton iletken membranlarda, katı pil elektrolitlerde, tekstil ipleri veya fiber uygulamalarda ve ilaç salım sistemleri gibi geniş uygulama alanlarına sahiptirler [56-63]. Poli(organofosfazen)lerden bazıları kullanıldıkları alanlar ile birlikte Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı poli(organofosfazen) bileşikleri ve uygulama alanları

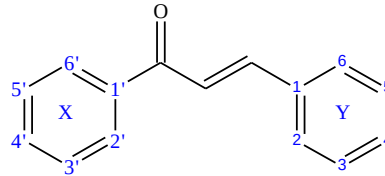
Poli(organofosfazen) Bileşikleri	Uygulamalar
$P[(OCH_2C_6H_5)N]_n$	Elastomer
$P[(OC_6H_4)(OC_6H_4C_2H_5)N]_n$	Yangın önleyici malzemeler
$P[(OCH_2CF_3)_2N]_n$	Gaz ve sıvı ayırımlar için pasif membranlar
$P[(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2N]_n$	Duyarlı membranlar
$-P[(Br-OC_6H_4-C_6H_4-OCH_2CH_2O)_2N]_n$	Yüksek refraktif indeks polimerler
$-P[(NO_2-C_6H_4CH=CHC_6H_4-OCH_2CH_2O)_2N]_n$	Nonlineer optik materialler
$-P[(OCH_2C_6H_4-C_6H_4)_2N]_n$	Sıvı kristal polimerler
$-P[(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2N]_n$	Şarj edilebilir lityum bataryalardaki lityum iyon polimerler
$-P[(OC_6H_4CH_3)(OC_6H_4SO_2NHSO_2CF_3)_2N]_n$	Yakıt hücre membranlardaki proton ileten polimerler
$-P[(OC_6H_5)_2N]_n$	Su geçirmez fiberler
$-P[(OCH_2CF_3)_2N]_n$	Yüzey kaplaması olarak filmlerde
$-P[(OCH_2CF_3)(OCH_2(CF_2)CF_2H)N]_n$	Yapışkan yüzeylerde
$-P[(OCH_2CF_3)(OCH_2CF_2)_x-CF_2H]N]_n$	Kardiovaskular replacements (pil veya diğer implant araçlarının kaplanması gibi)-Lokal anestezi
$-P[(NHCH_3)(NHC_6H_4C(O)O(CH_2)_2Net_2)N]_n$	

2.6. Kalkonlar

Kalkon bileşikleri flavonoid ailesinin bir üyesidir. Kimyasal olarak, propan zincirinin uçlarında aromatik halka, zincir üzerinde bir çift bağ ve bir keton grubunun yer alması ile kalkonlar oluşmaktadır. Doğada bulunan bitki ve meyvelerin yapılarında bol miktarda bulunmaktadır. Bitkilerden ekstraksiyon gibi yöntemler ile izole edilebildikleri gibi kimyasal olarakda sentezlenebilmektedir. Kalkon ve türevleri doğada birçok yenilebilir

faydalı bitkilerin yapısında bulunduklarından dolayıda sağlık açısından faydalı bileşiklerdir.

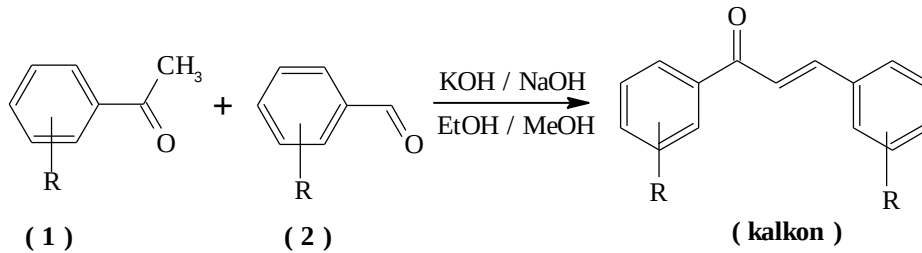
Kalkon grupları isimlendirilirken propan zincirinin uçlarındaki aromatik halkalardan keton grubuna komşu olanı **X** simgesi ile gösterilir ve yapı numaralandırılırken üssü (') numaralar verilir. Diğer aromatik halka ise (**Y**) normal olarak numaralandırılmaktadır [64].



Şekil 2.13. Kalkon bileşiğinin genel gösterimi

2.6.1. Kalkonların Sentez Yöntemleri

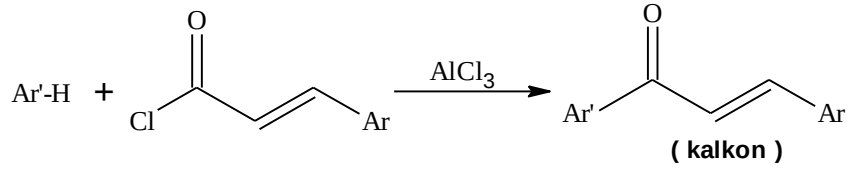
Kalkon bileşikleri, süstitüe asetofenonlar **(1)** ile süstitüe benzaldehit **(2)** türevlerinin NaOH/KOH gibi bir bazın varlığındaki reaksiyonlarından çözücü olarak etanol veya metanolde Claisen-Schmidt kondenzasyonu ile sentezlenmektedir. Bu sentez yöntemi en klasik ve en çok kullanılan yöntemdir [65-66].



Şekil 2.14. Kalkonların genel sentez yöntemi

Bu yöntemden farklı olarak değişik katalizör ve çözücüler kullanılarakda kalkon ve türevlerinin sentezi rapor edilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları şöyledir;

- 1,3,5-trimetoksibenzen ve hidrosinnamoil klorürün, $AlCl_3$ varlığında diklormetan içerisindeki reaksiyonundan kalkonlar sentezlenmiştir [67].
- Asetofenon ve benzaldehitlerin metanolde katalizör olarakda doğal fosfat katkılı sodyum nitrat/lityum nitrat ($NaNO_3/LiNO_3$) ve doğal fosfatlar kullanılarak Claisen-Schmidt kondenzasyon yöntemi ile kalkon bileşikleri sentezlenmiştir [68,69].

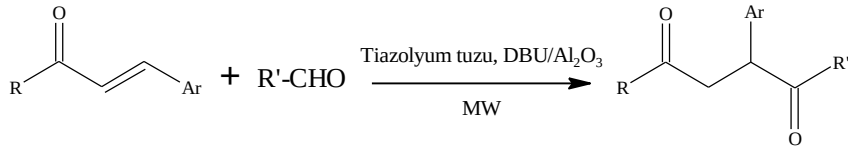


Şekil 2.15. Friedel-Crafts açılması yoluyla kalkonların sentezi

c) Kalkonların sentezi için kullanılan diğer bir yöntemde ise kullanılan asetofenon ve benzaldehitlerden farklı olarak KOH toz haline getirilmiş olarak veya metanoldeki çözeltisi ile KF-Al₂O₃ karışımı kullanılarak kalkon bileşikleri sentezlenmiştir [70].

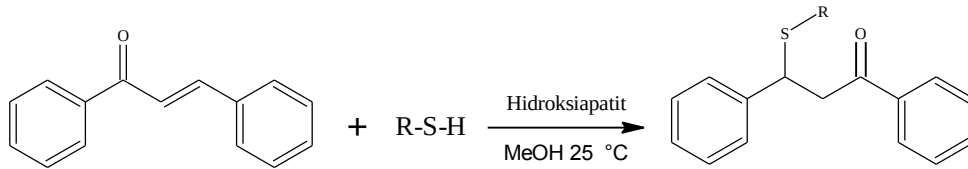
d) Susuz etanolde katalizör olarak SOCl₂ kullanılarak aldol kondenzasyonu ile kalkon ve türevleri elde edilmiştir [71].

Kalkon bileşikleri yapılarında bulunan α,β doymamış karbonil sisteminden dolayı kimyasal olarak oldukça etkin bileşiklerdir. Bu yüzden dolayı kalkon bileşikleri, farklı nükleofiller ile katılma reaksiyonları vermektedir. 1,4 katılmaları bu reaksiyonlardan biridir. Yapılan bir çalışmada, mikrodalga yöntemi ile katı bir destek maddesi olarak bazik alüminanın kullanıldığı bir reaksiyonda kalkon bileşiklerine 1,4 katılmalarının gerçekleştirildiği çok sayıda yeni ürünler sentezlenmiştir [72].



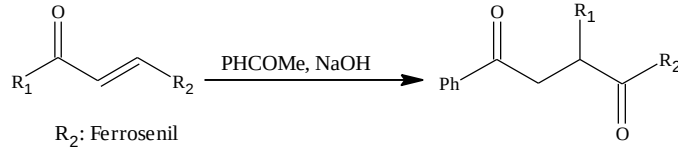
Şekil 2.16. Mikrodalga yöntemiyle 1,5-diketon sentezi

Kalkon türevlerine metanol içerisinde ve hidroksiapatit [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] katalizörlüğünde Michael katılmasıyla tiyol türevleri elde edilmiştir [73].



Şekil 2.17. Kalkonlara tiyol türevlerinin katılması

Ferrosenil içeren kalkonlar ile asetofenonun katalizör olarak NaOH kullanılması ile 1,5-diketon türevleri, Michael reaksiyonları ile elde edilmiştir [74,75].



Şekil 2.18. Ferrosenilkalkonlara, çözücüsüz ortamda 1,5-diketon katılması

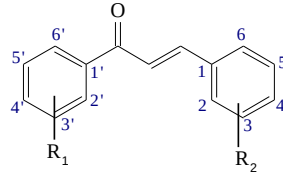
2.7. Kalkonların Uygulama Alanları

Doğal ya da sentetik metotlar ile elde edilen kalkon bileşikler geniş bir biyolojik aktiviteye sahiptirler. Kalkonlar, antikanser özellik gösterirler [76]. Bir ketovinil grubuna sahip olan kalkon bileşikler önemli derecede biyolojik aktivite göstermektedir [77]. Kalkonlarda ketovinil grubu içeren bileşikler arasındadır ve gösterdikleri biyolojik aktiviteden ve yenilebilir bitkilerde yoğun bir şekilde bulunması bu bileşiklerin kanser araştırmalarındaki önemini arttırmıştır [78].

Literatüre bakıldığında kalkonların; antikanser, antiinflamatuvar, antiinvasiv, antifungal aktivite, antioksidant, antimalarial etki gösterdiği bulunmuştur [79-81]. Ayrıca bazı kalkon türevlerinin anti-HIV aktivite gösterdiği de bulunmuştur [82]. Bunlardan bazılarına örnek verecek olursak;

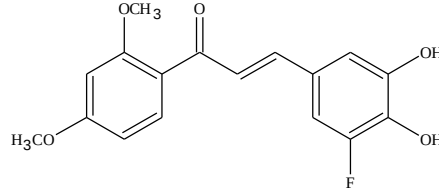
Lin ve grubu bir dizi kalkon ve flavonoid türevinin tüberküloza karşı etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar neticesinde bazı kalkon bileşiklerinin tüberküloz bakterisine karşı inhibisyon etki gösterdiği Tablo 2.2’de görülmektedir [83].

Tablo 2.2. Tüberküloza karşı inhibisyon etki gösteren bazı kalkon türevleri



Bileşik	R1	R2	12.5 mg/mL de % inhibisyon aktivitesi
a	2'-Hidroksi-4'-metoksi	-	78
b	2'-Hidroksi-6'-metoksi	4-metoksi	75
c	2'-Floro	4-metoksi	82
d	3'-Amino	2-iyodo	88
e	2'-Hidroksi-4'-kloro	-	89
f	2'-Hidroksi	3-kloro	90
g	2'-Hidroksi	3-iyodo	92

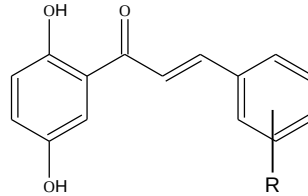
Kalkon bileşiklerinin antitümör aktiviteleri üzerine yapılan bir çalışmada 3,4-dihidroksi-5-floro-2',4'-dimetoksikalkon bileşiği *in vitro* şartlarda farklı meme, akciğer, kolon, cilt, yumurtalık, prostat gibi kanser hücreleri üzerinde antitümör etki göstermektedir [84].



Şekil 2.19. 6-fluoro-3,4-dihidroksi-2',4'-dimetoksikalkon

2',4',6'-trimetoksikalkon, 2'-hidroksi-4',6'-dimetoksi-2,3-dimetoksikalkon ve 2'-hidroksi-4'-2,5-dimetoksikalkon bileşikleri jurgat ve U937 insan lösemi kanser hücrelerine karşı potansiyel inhibitör aktivite göstermektedir [78].

Nam ve grubuda, bir dizi 2',5'-dihidroksikalkon türevlerinin kanser hücrelerine (B16 fare cilt kanseri hücresi, HCT 116 insan kalın bağırsak kanseri hücresi, A31 insan epitelium kanser hücresi) karşı sitotoksik etkilerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre kalkonların potansiyel anjiyogenez inhibitörü olabileceğini öne sürmüşlerdir [85].



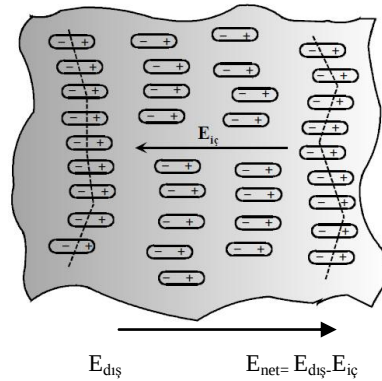
Şekil 2.20. 2',5'-Dihidroksikalkon türevleri

Kalkon ve türevlerinin biyolojik etkisinin yanında optik materyallerde UV-absorbsiyon filtreleri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıda endüstrisi ve holografik kayıt teknolojisi gibi birçok alandada etkin bir şekilde kullanılmaktadır [86].

2.8. Polimerlerin Dielektrik Özellikleri

Bir madde üzerine bir elektrik alan uygulandığında bu madde enerji depolama yeteğine sahipse “dielektrik” olarak adlandırılır. Bu maddeler elektrik iletkenliği göstermezler. Fakat uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Dışarıdan uygulanan elektrik alan etkisi ile molekül içerisindeki elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda madde üzerinde elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan bu kutuplanma, maddenin dışarıdan uygulanan elektrik alana karşı tepkisidir [87-88].

Dielektrik sabiti ise, bu malzemenin dış elektrik alanda depoladığı enerji ve madde içerisindeki kaybolan enerjinin bir ifadesidir ve elektrik yükleri arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir niceliktir. Aynı zamanda, bir maddenin ne kadar yalıtkan olduğunda bir ölçüsüdür. Potansiyeli sabit tutulan bir kondansatörün levhaları arasına konulan bir dielektrik madde, kutuplanmalardan dolayı daha düşük bir potansiyel gösterecektir. Çünkü oluşan kutuplanma alanı, dış alana zıt yönlüdür (Şekil 2.21). İletken maddelerde bu iki alan aynı büyüklükte olduğu için net alan sıfırdır ve bu neden ile iletken özellikteki maddelerde net bir kutuplanmadan bahsedilmez [87-90].



Şekil 2.21. Elektrik alan içine konulmuş dielektrik maddede iç alan oluşumunun şematik gösterimi

Kutuplanma derecesi, dışarıdan uygulanan elektrik alan şiddetine bağlı olduğu kadar maddenin özelliğine de bağlıdır. Polimerlerin dielektrik davranışları ile ilgili yapılan çalışmalarda, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, farklı frekans ve sıcaklık aralığındaki değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 2.0'den büyüktür. Aynı zamanda değişen frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılmış olan çalışmalar ve araştırmalardan elde edilen sonuçların raporlarına göre dielektrik sabiti, frekans arttıkça azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır.

Sıcaklık yükseldikçe dielektrik sabiti artmaktadır. Polimerlerin dielektrik sabiti, yapısında bulunan polar grupların etkisi ile genel olarak arttığı yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [88-90].

Katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve DF (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [87-90].

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A: Numunenin alanı (m²)

ε': Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

ε₀: Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² F/m)

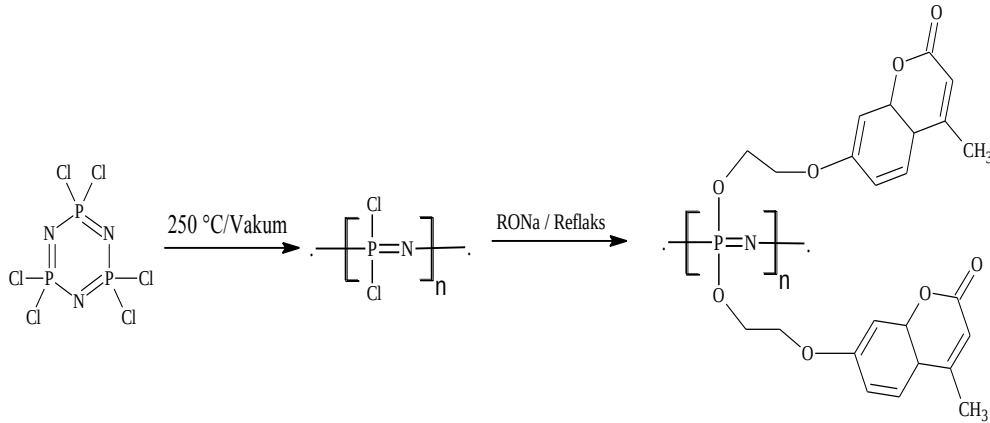
d: Numunenin çapı (m)

ε'': Dielektrik kayıp

2.9. Konu ile İlgili Literatür Çalışmaları

Yapısında Schiff Bazı, sülfür, amin, formil vb. gruplar taşıyan polifosfazenler ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

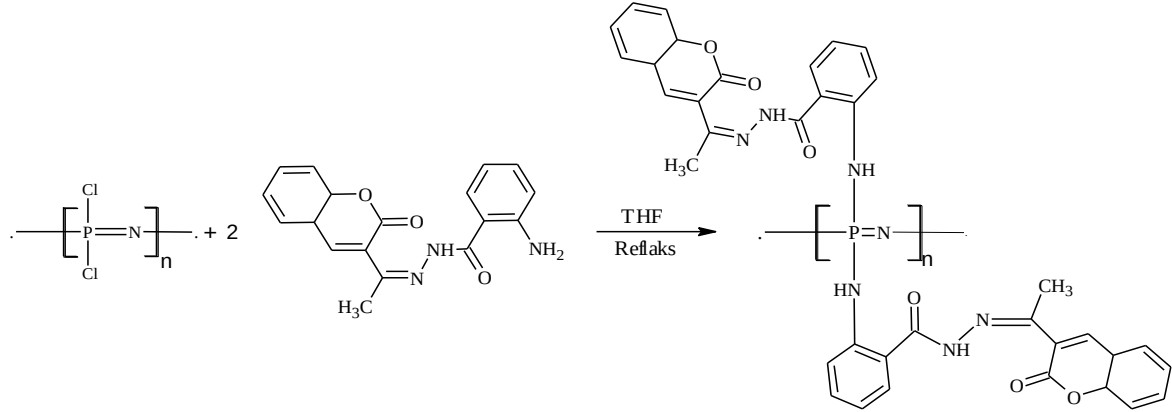
Cheng-mei Liu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada poli(diklorofosfazen) bileşiği ile 7-(2-hidroksi)-4-metil kumarinin reaksiyonu sonucu, kumarinli polifosfazen bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.22). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, NMR, GPC ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir [91].



Şekil 2.22. Kumarin içeren poli(organofosfazen) sentezi

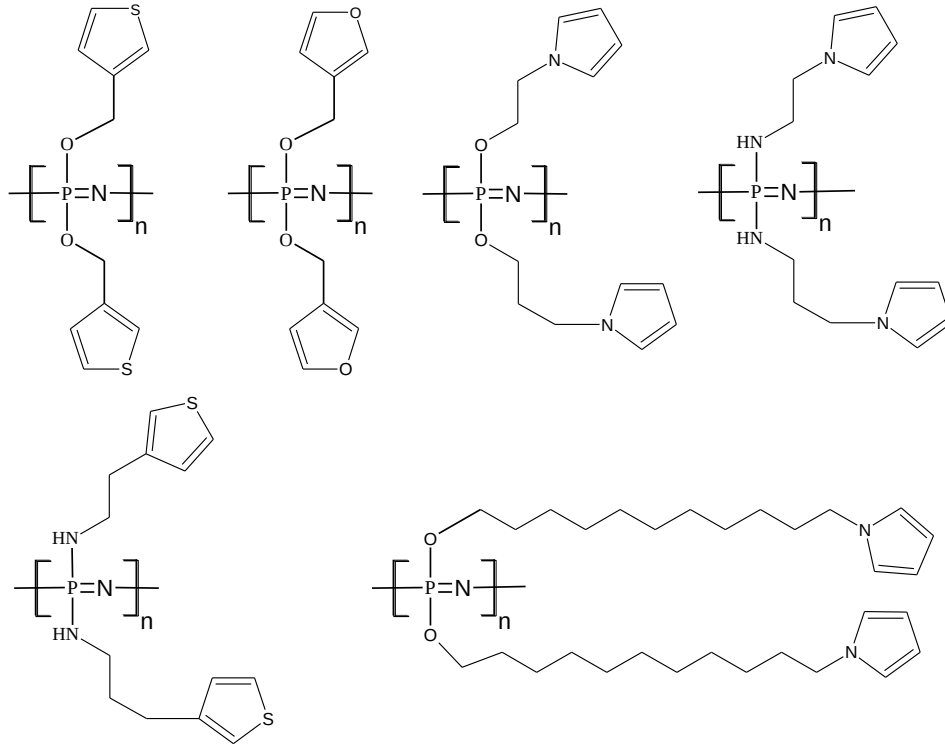
K.B. Gudasi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada poli(diklorofosfazen) ile 3-asetilkumarin-o-aminobenzoilhidrazonin reaksiyonu sonucu kumarinli polifosfazen

(poli(bis(3-asetilkumarin-o-aminobenzoihidrazon)fosfazen) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, ^1H , ^{31}P -NMR yöntemleriyle karakterize edilmiştir. TGA ile molekülün termal özellikleri incelenmiş bunun sonucunda elde edilen polimerin $210\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı olduğu gözlenmiştir [92].



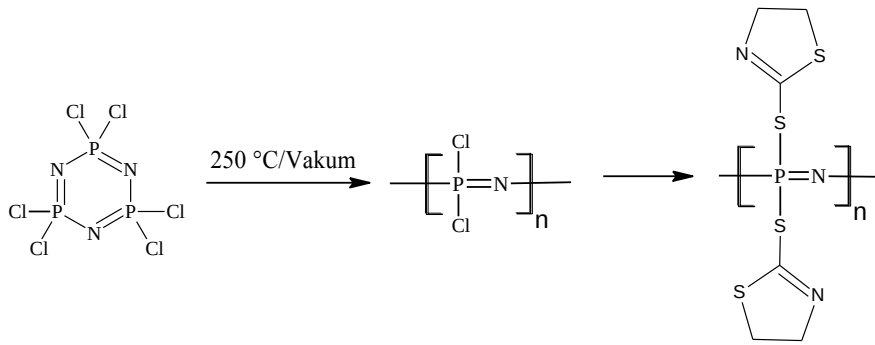
Şekil 2.23. Poli(bis(3-asetilkumarin-o-aminobenzoihidrazon)fosfazenin sentezi

Harry R. Allcock ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada pirol, tiyofen ve furan yan grupları içeren poli[organofosfazen] bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.24). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, TGA ve GPC yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen polifosfazenlerin kimyasal oksidasyon özellikleri incelenmiştir. Polimerlerin elektrik iletkenlikleri ölçülmüştür [93].



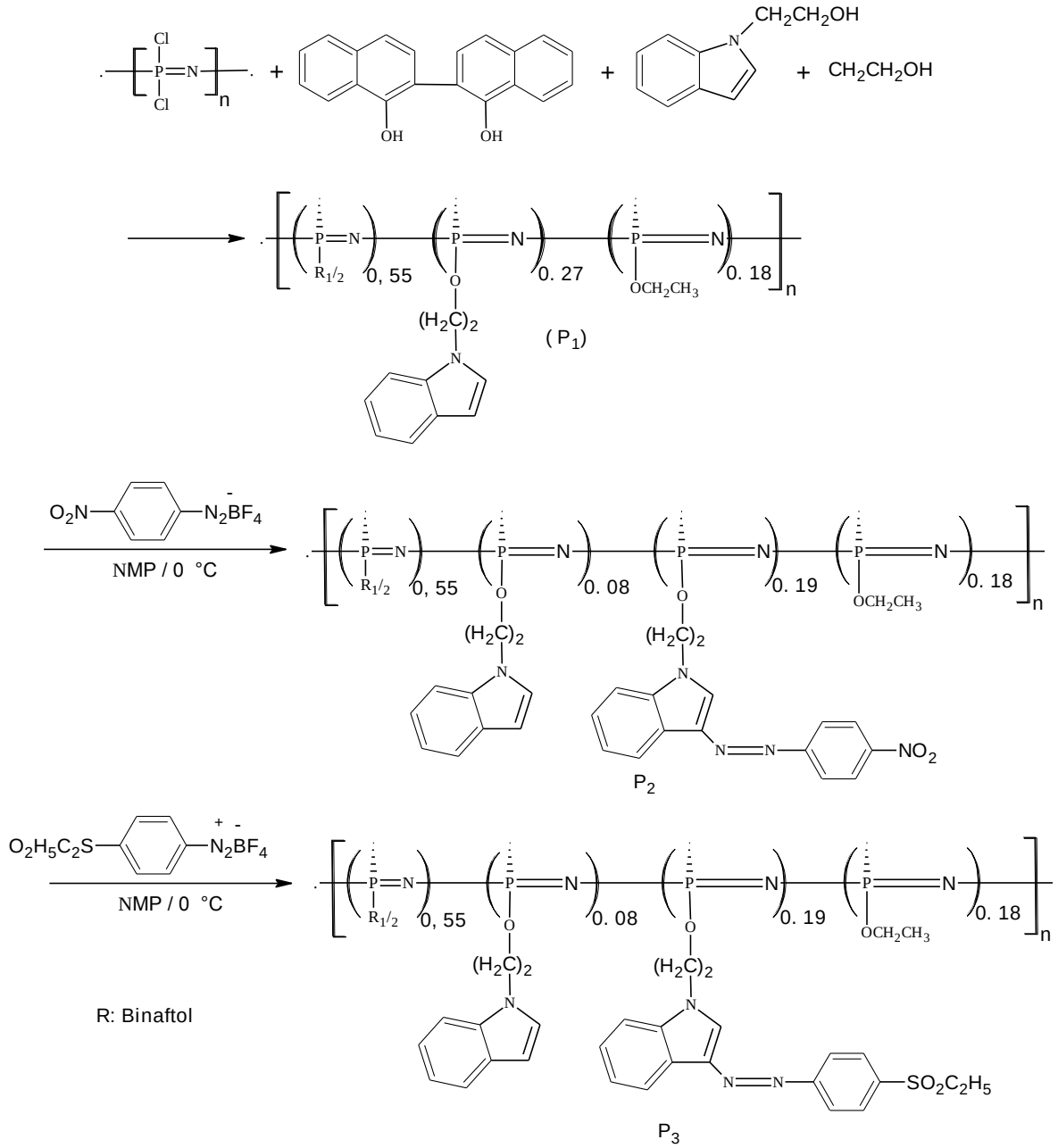
Şekil 2.24. Piyol, tiyofen ve furan yan grupları içeren poli[organofosfazen] bileşikleri

Hongyang Ma ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada sülfür yan grupları içeren poli(organofosfazen) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.25). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, UV, ^1H -NMR, DTA ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir [94].



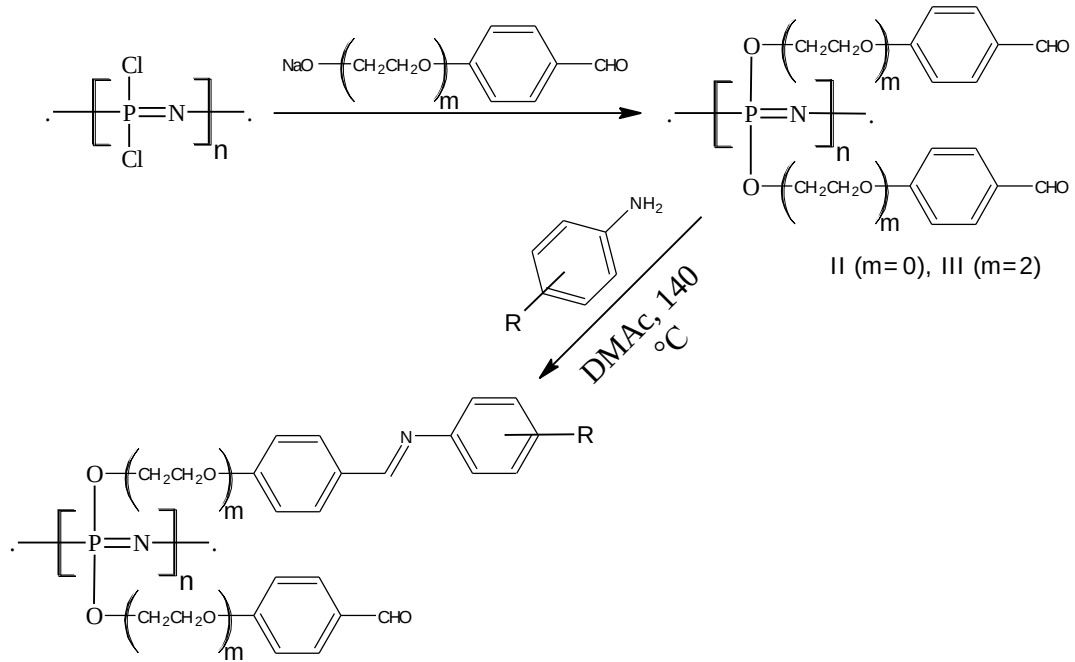
Şekil 2.25. Sülfür sübtitüentli poli(organofosfazen)in elde edilişi

Zhen Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada binaftol ve indol yan grupları içeren poli[organofosfazen] bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.26). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, UV, ^1H -NMR, DSC ve GPC yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlenen poli[organofosfazen] bileşiklerinin nonlinear optik özellikleri incelenmiştir [95].



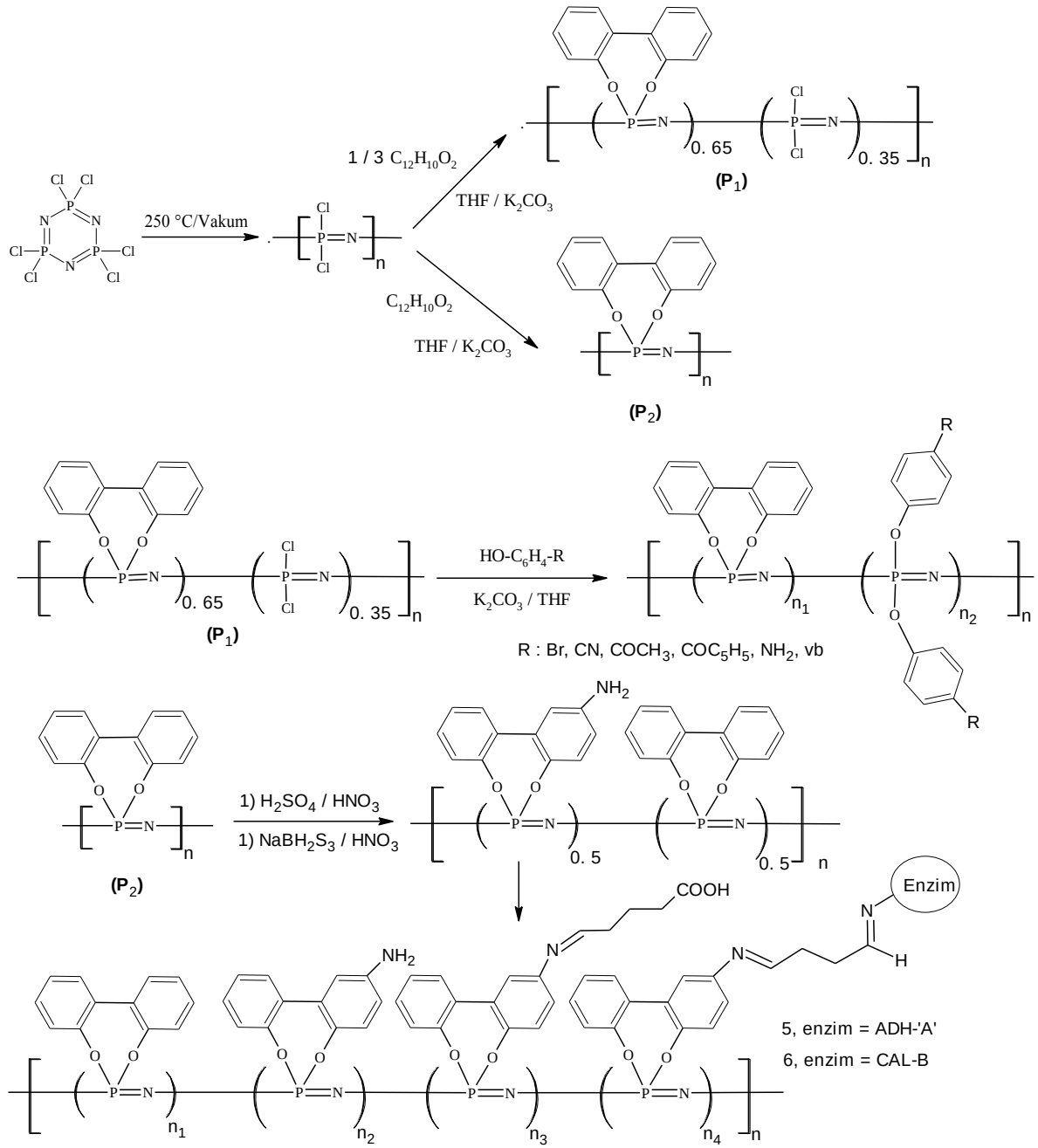
Şekil 2.26. Binaftol ve indol süstituentli poli(organofosfazen)in elde edilişi

Ki Ho Lee ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada formil grubu içeren poli[organofosfazen] bileşikleri sentezlenmiş ve bu polimerlerin Schiff Bazları reaksiyonları yapılmıştır (Şekil 2.27). Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^{13}P , ^1H -NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmiştir [96].



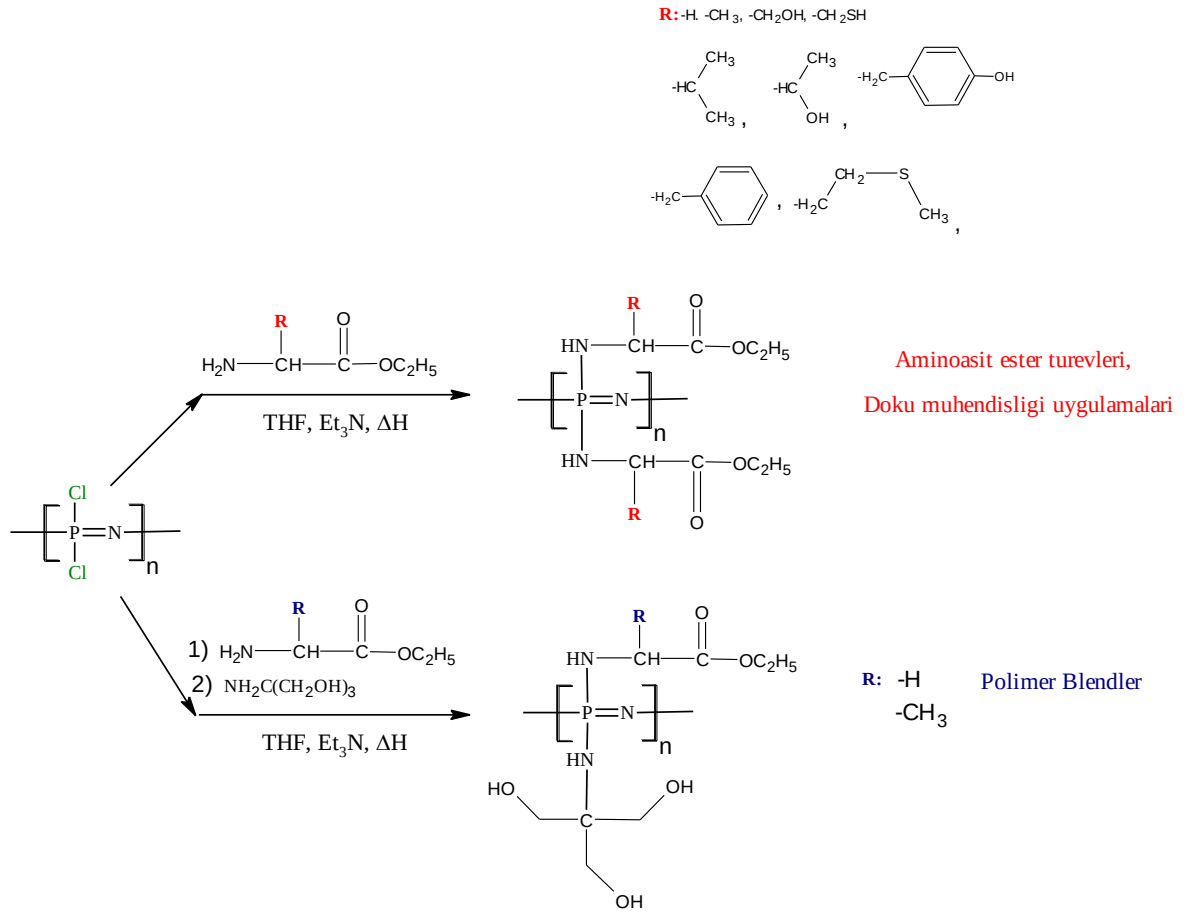
Şekil 2.27. Schiff Bazı içeren poli(organofosfazen)lerin sentezi

Carriedo ve çalışma grubu tarafından sentezlenen poli(diklorofosfazen) polimeri üzerinden 1:3 ve 1:1 oranında 2,2'-dioksibifenol ile reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir. Hem klor hemde bifenol içeren bu polifosfazen bileşikleri üzerinden çeşitli süstitüsyon reaksiyonları yapılmıştır. Sentezledikleri polimerlerin yapıları FT-IR, ^{13}P , ^1H , ^{13}C -NMR, DSC ve TGA yöntemleriyle karakterize edilmiştir ve uygulama esaslı olan bu çalışmalardan bazıları için genel bir reaksiyon şeması Şekil 2.28'de verilmiştir [97-101].



Şekil 2.28. 2,2'-Dioksibifenil grubu içeren polifosfazenler

Harry R. Allcock ve çalışma grubunun poli(organo-fosfazen) bileşikleri için yapmış olduğu birçok çalışma bulunmaktadır. Uygulama esaslı olan bu çalışmalar ve kullanılan R gruplarından bazıları için genel bir reaksiyon şeması Şekil 2.29 ve 2.30'da verilmiştir [102-113].



Şekil 2.29. Aminoasit ester türevleri ve uygulama alanlarına uygun R grupları

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), 2,2'-dioksibifenol 1,2,4-triklorobenzen, kalsiyumsülfat dihidrat, amidosülfürik asit, 4'-hidroksiasetofenon, benzaldehit, 2-klorobenzaldehit, 3-klorobenzaldehit, 4-klorobenzaldehit, 2-florobenzaldehit, 3-florobenzaldehit, 4-florobenzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 3-metilbenzaldehyt, 4-metilbenzaldehyt, potasyum karbonat, sodyum karbonat ve tetrahidrofuran Merck firmasından, n-hekzan, kloroform, sodyum hidroksit ve etil alkol Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. NMR çalışmaları için döteryumlu çözücü olarak kullanılan DMSO-d₆ ve CDCl₃ Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Spektroskopik Çalışmalar

Elde edilen bileşiklerin karakterizasyonunda ve fiziksel ölçümlerinde aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

- İnfrared spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans (10 °C/dk) cihazı kullanılmıştır.
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans (10 °C/dk) cihazı kullanılmıştır.
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı kullanılmıştır.
- ¹H, ¹³C, ³¹P-NMR Spektrumları için Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR kullanılmıştır.
- Elementel analiz sonuçları Adıyaman Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında THERMO marka flash 2000 model CHNS cihazı kullanılmıştır.
- Dielektrik özelliklerinin sonuçlarının elde edilmesinde Quadtech 7600 Precision LCR meter cihazı kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), n-hekzanda ve petrol eterinde kristallendirilerek kullanıldı. Tetrahidrofuran (THF), benzofenon ile muamele edilerek destillendi ve daha

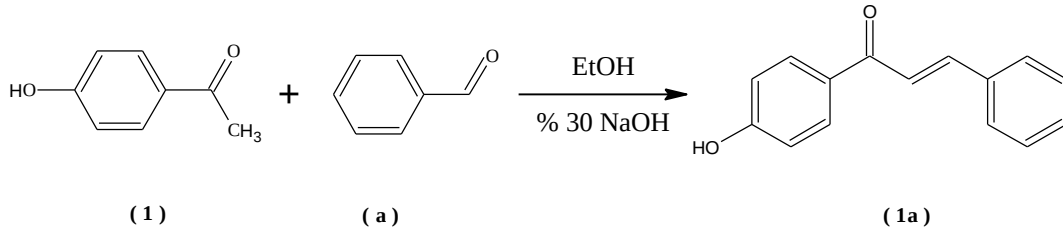
sonra metalik sodyum ile tekrar saflaştırıldı. Satın alınan 1,2,4-triklorobenzen, kalsiyumsülfat dihidrat ve amidosülfürik asit ek bir saflaştırma işlemi olmaksızın kullanıldı. Sezyum karbonat, potasyum karbonat ve sodyum karbonat etüvde kurutularak kullanıldı.

3.4. Sübstitüe Hidroksikalkon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

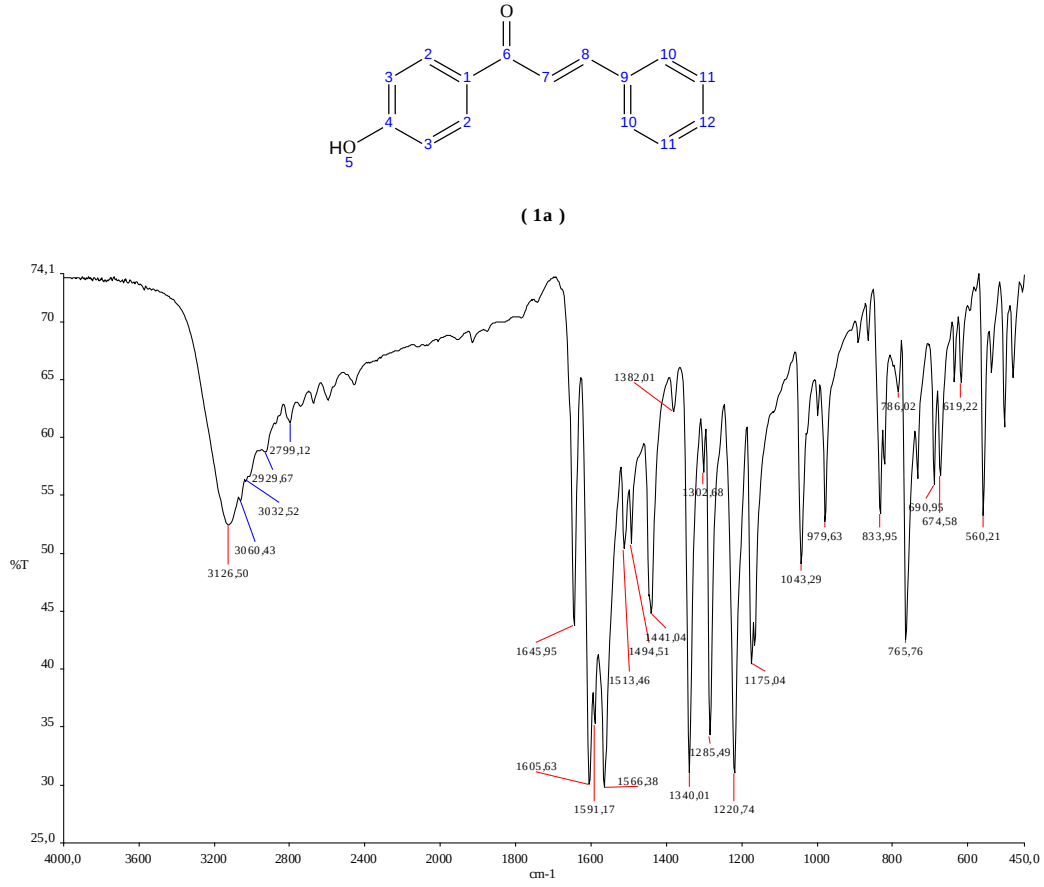
Sentezlenen hidroksikalkon bileşikleri Claisen–Schmidt kondenzasyon protokolüne göre sentezlendi[65-66].

3.4.1.4'-Hidroksikalkon (1a) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (**1**) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözöldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözölen benzaldehit (**a**) 2.34 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdüröldü. Daha sonra etil alkolün çoğü buharlaştırıldı, 500 mL su içerisine ilave edilerek çöktüröldü ve pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktüröldü. Çöken sarı renkli katı madde süzölerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözöldü ve %5'lik sulu sodyumbisülfid çözeltisinde tekrar çöktüröldü. Madde süzöldükten sonra kurutuldu. 4.44 g sarı renkli katı ürün (**1a**) elde edildi. Verim: %90. Molekül ağırlığı (C₁₅H₁₂O₂) 224.25 g/mol.

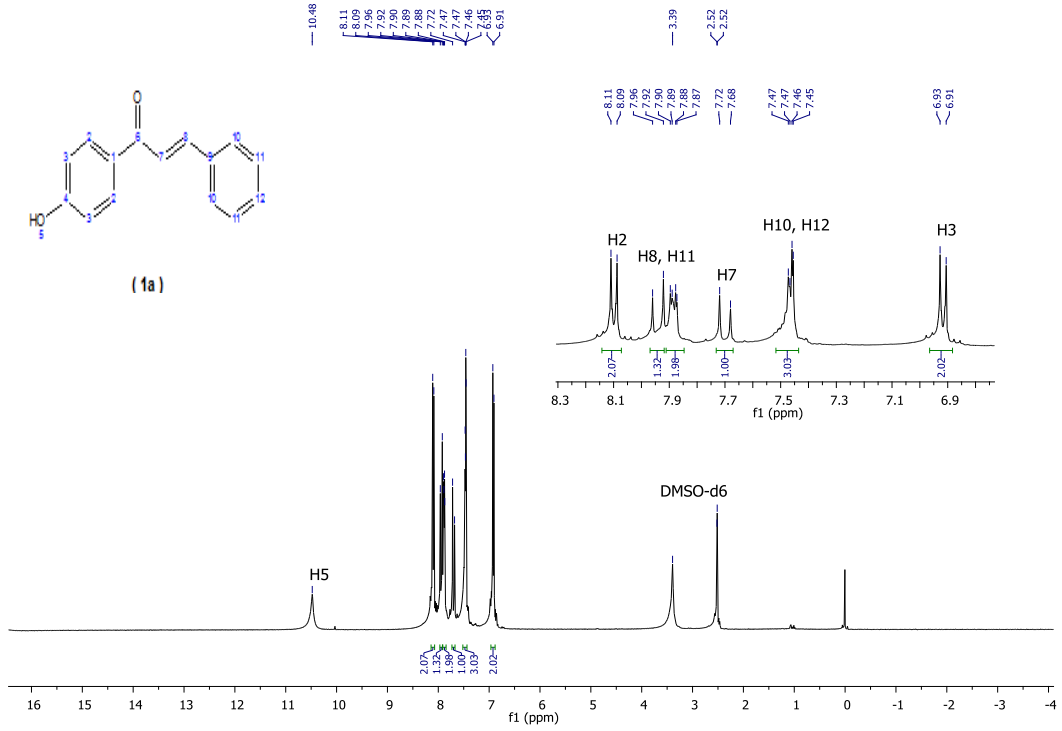


3.4.1.1. 4'-Hidroksikalkon (1a) Bileşiğinin Karakterizasyonu



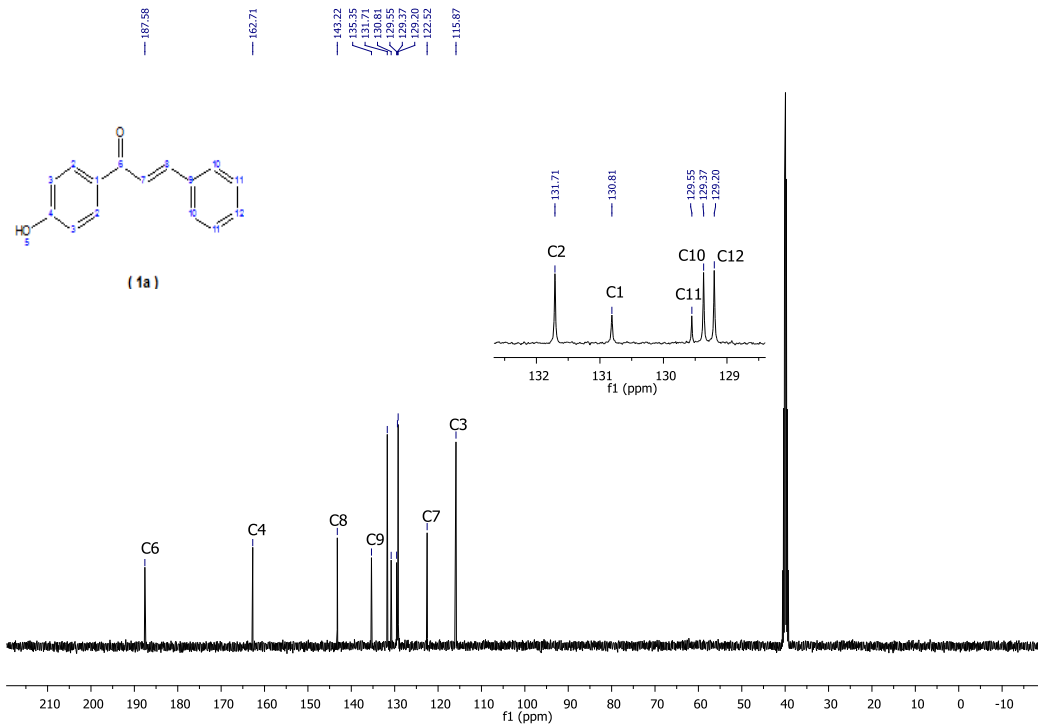
Şekil 3.1. 1a Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.1'deki **1a** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik –OH grubuna ait pik 3126 cm^{-1} 'de, aromatik C–H gerilme titreşimine ait pikler 3032 ve 3060 cm^{-1} 'de, alifatik C–H gerilme titreşimine ait pikler 2929 ve 2799 cm^{-1} 'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1645 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1513 , 1566 , 1591 ve 1605 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 3.2. **1a** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.2'deki **1a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda 10.48 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna H^5 'e aittir. 8.11 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^2 'ye, 7.87-7.96 ppm'deki 3 protonluk multiplet pik H^8 ve H^{11} , 7.72 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^7 , 7.45-7.47 ppm'deki 3 protonluk multiplet pik H^{10} ve H^{12} ve 6.93 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^3 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda benzaldehite (**a**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.39 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

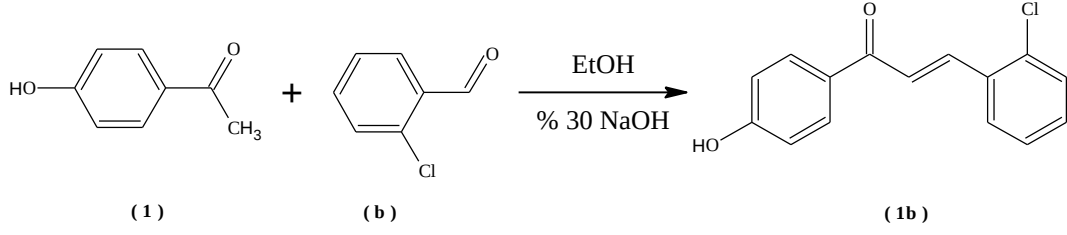


Şekil 3.3. **1a** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

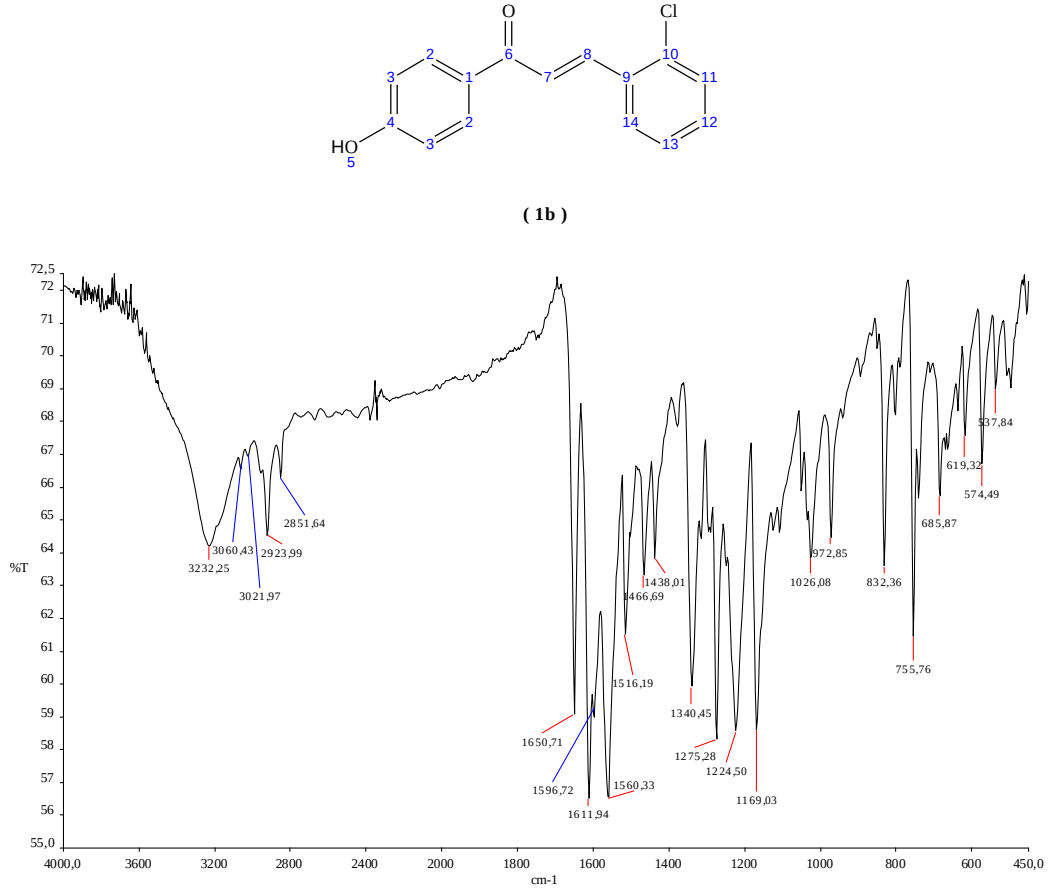
Şekil 3.3'deki **1a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda; 115.87 ppm'deki pik C^3 , 122.52 ppm'deki pik C^7 , 129.20 ppm'deki pik C^{12} , 129.37 ppm'deki pik C^{10} , 129.55 ppm'deki pik C^{11} , 130.81 ppm'deki pik C^1 , 131.71 ppm'deki pik C^2 , 135.35 ppm'deki pik C^9 , 143.22 ppm'deki pik C^8 , 162.71 ppm'deki pik C^4 ve 187.58 ppm'deki pik C^6 'ya aittir. 40 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

3.4.2.4'-Hidroksi-2-klorokalkon (**1b**) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (**1**) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözülen 2-klorobenzaldehit (**b**) 3.01 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra etil alkolün çoğu buharlaştırıldı, 500 mL su içerisine ilave edildi ve madde pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken sarı renkli katı madde süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözüldü ve %5'lik sulu sodyumbisülfid çözeltisinde tekrar çöktürüldü. Madde süzildükten sonra kurutuldu. 4.56 g sarı renkli katı ürün (**1b**) elde edildi. Verim: %80. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$) 258.70 g/mol.

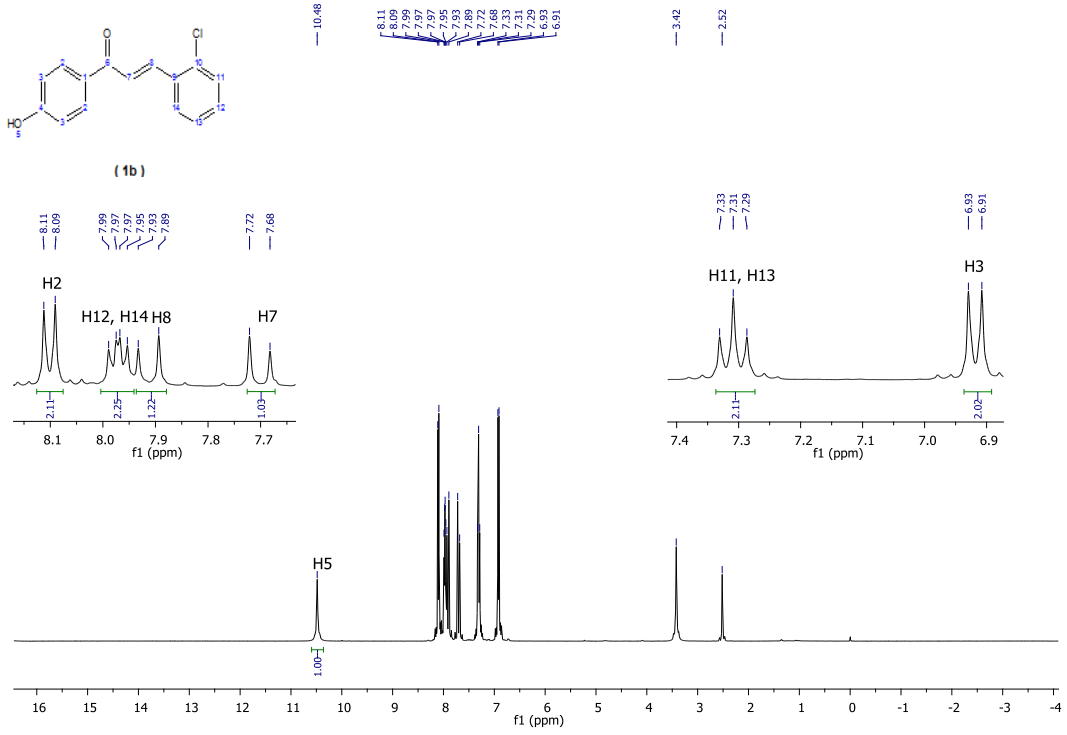


3.4.2.1. 4'-Hidroksi-2-klorokalkon (1b) Bileşiğinin Karakterizasyonu



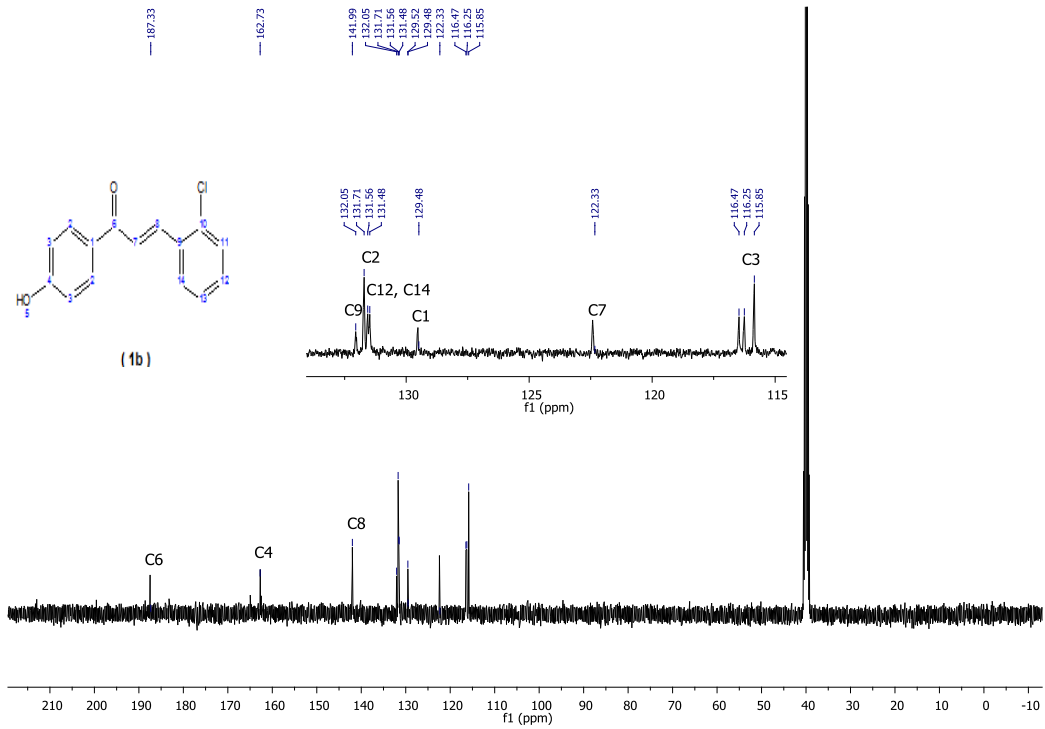
Şekil 3.4. 1b Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.4'deki **1b** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3232 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3021 ve 3060 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2923 ve 2851 cm⁻¹'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1650 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1516, 1560, 1596 ve 1611 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 3.5. **1b** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.5'deki **1b** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 10.48 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik-OH protonuna H⁵'e aittir. 8.11 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H²'ye, 7.95-7.99 ppm'deki 2 protonluk multiplet pikler H¹² ve H¹⁴, 7.93 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁸, 7.68 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁷, 7.29-7.33 ppm'deki 2 protonluk multiplet pikler H¹¹ ve H¹³, 6.91 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H³'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 2-klorobenzaldehite (**b**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.42 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

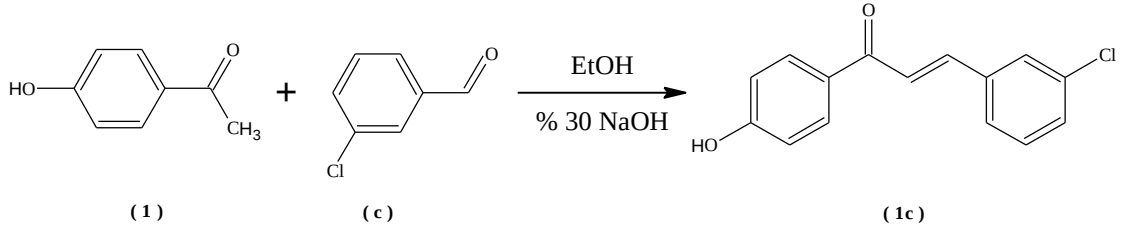


Şekil 3.6. **1b** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

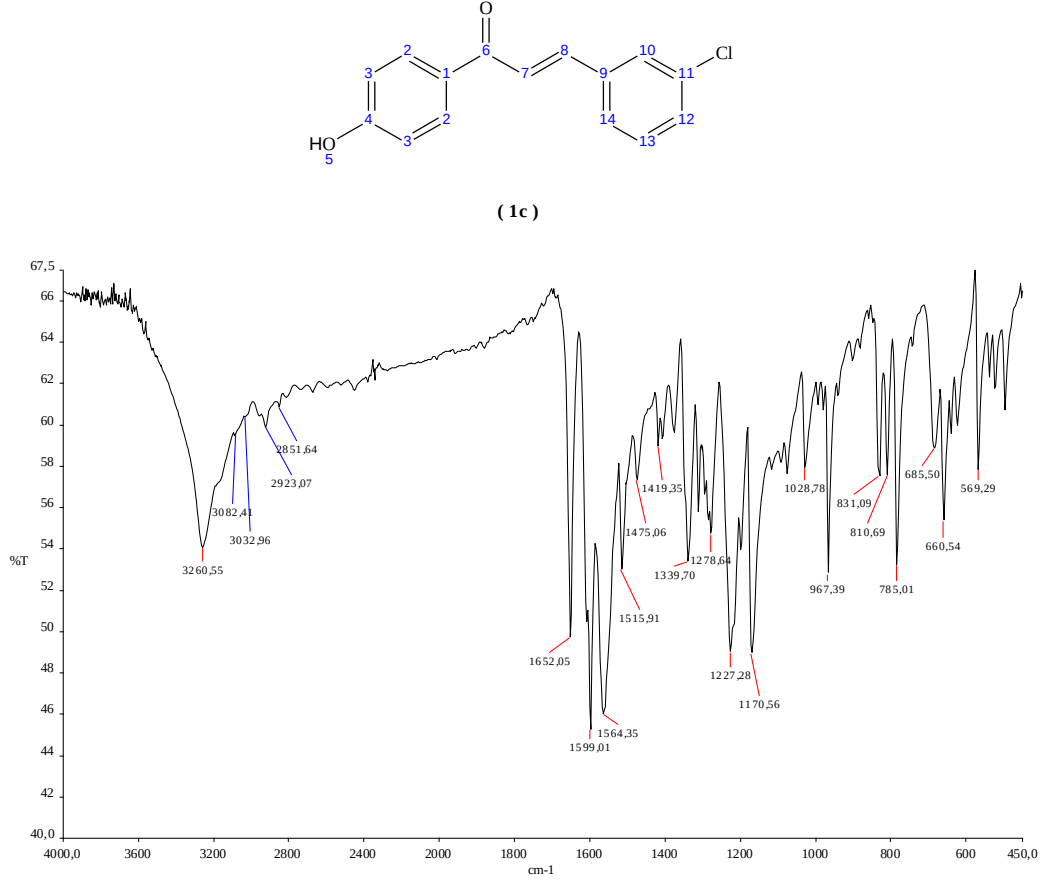
Şekil 3.6'daki **1b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 115.85 ppm'deki pik C^3 , 116.25-116.47 ppm'deki pik C^{11} ve C^{13} , 122.33 ppm'deki pik C^7 , 129.48 ppm'deki pik C^1 , 131.48-131.56 ppm'deki pik C^{12} ve C^{14} , 131.71 ppm'deki pik C^2 , 132.05 ppm'deki pik C^9 , 141.99 ppm'deki pik C^8 , 162.73 ppm'deki pik C^4 ve 187.33 ppm'deki pik C^6 'ya aittir.

3.4.3. 4'-Hidroksi-3-klorokalkon (**1c**) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (**1**) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözülen 3-klorobenzaldehit (**c**) 3.01 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra etil alkolün çoğu buharlaştırıldı, 500 mL su içerisine ilave edilerek çöktürüldü ve madde pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken sarı renkli katı madde süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözüldü ve %5'lik sodyumbisülfid çözeltisinde tekrar çöktürüldü. Madde süzildükten sonra kurutuldu. 4.84 g beyaz renkli katı ürün (**1c**) elde edildi. Verim: %85. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$) 258.70 g/mol.

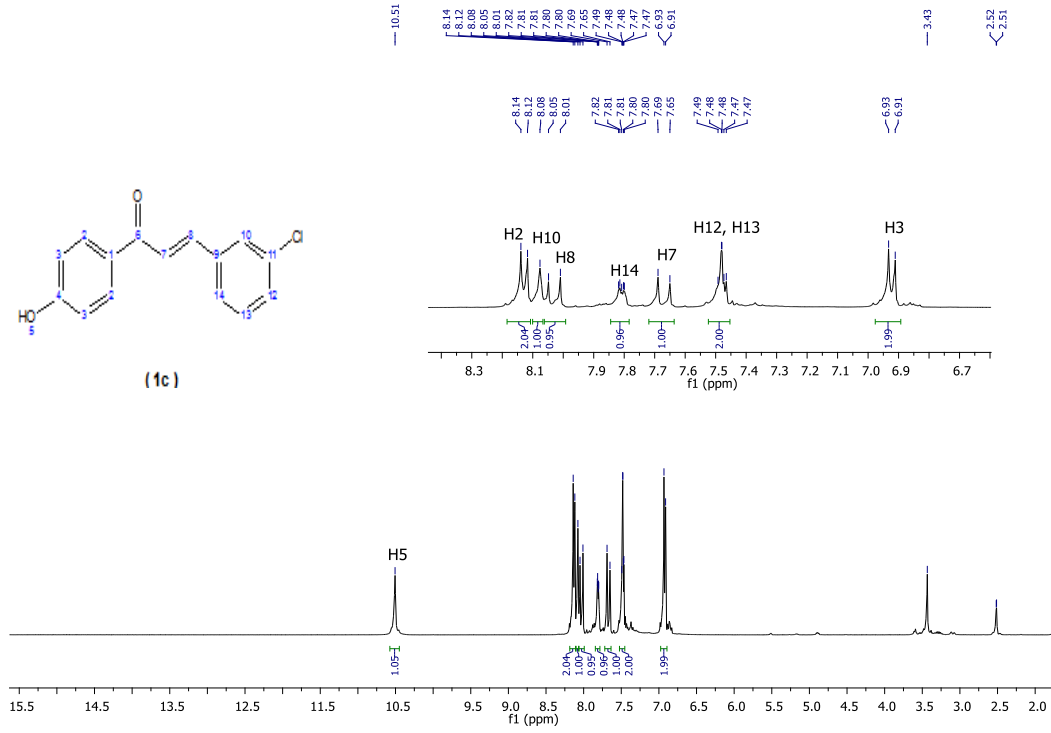


3.4.3.1. 4'-Hidroksi-3-klorokalkon (1c) Bileşiğinin Karakterizasyonu



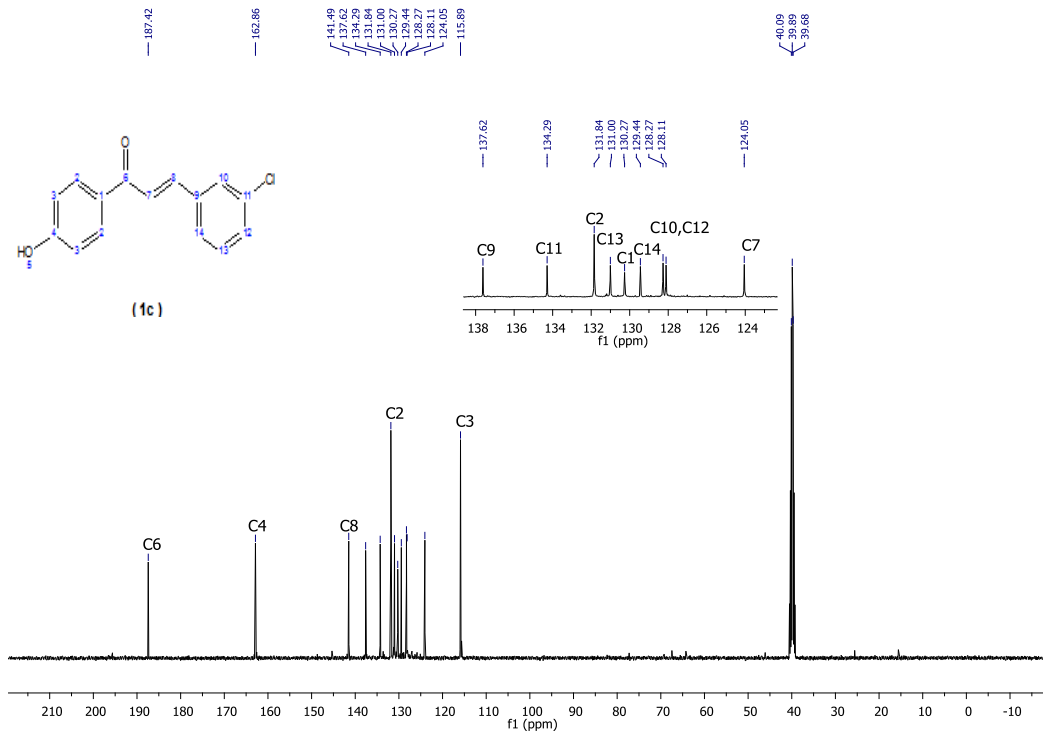
Şekil 3.7. 1c Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.7'deki **1c** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3260 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3082 ve 3032 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2923 ve 2851 cm^{-1} 'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1652 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1515 , 1564 , 1599 ve 1601 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 3.8. **1c** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.8'deki **1c** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda 10.51 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna aittir. 8.12 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^2 'ye, 8.0 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} 'a, 8.05 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^8 , 7.80 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{14} , 7.69 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^7 , 7.47-7.49 ppm'deki 2 protonluk multipllet pik H^{12} ve H^{13} , 6.93 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^3 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 3-klorobenzaldehit (**c**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.43 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

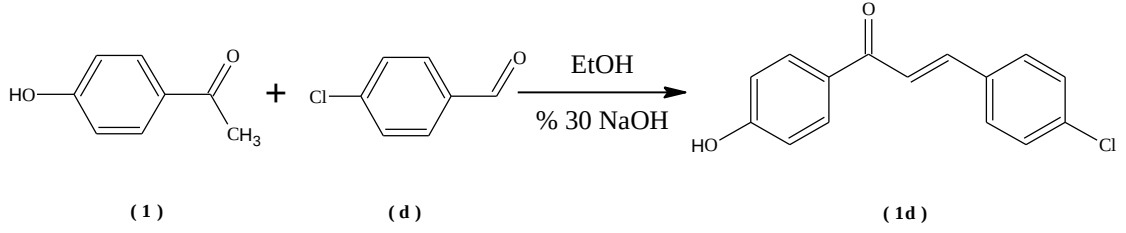


Şekil 3.9. 1c Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

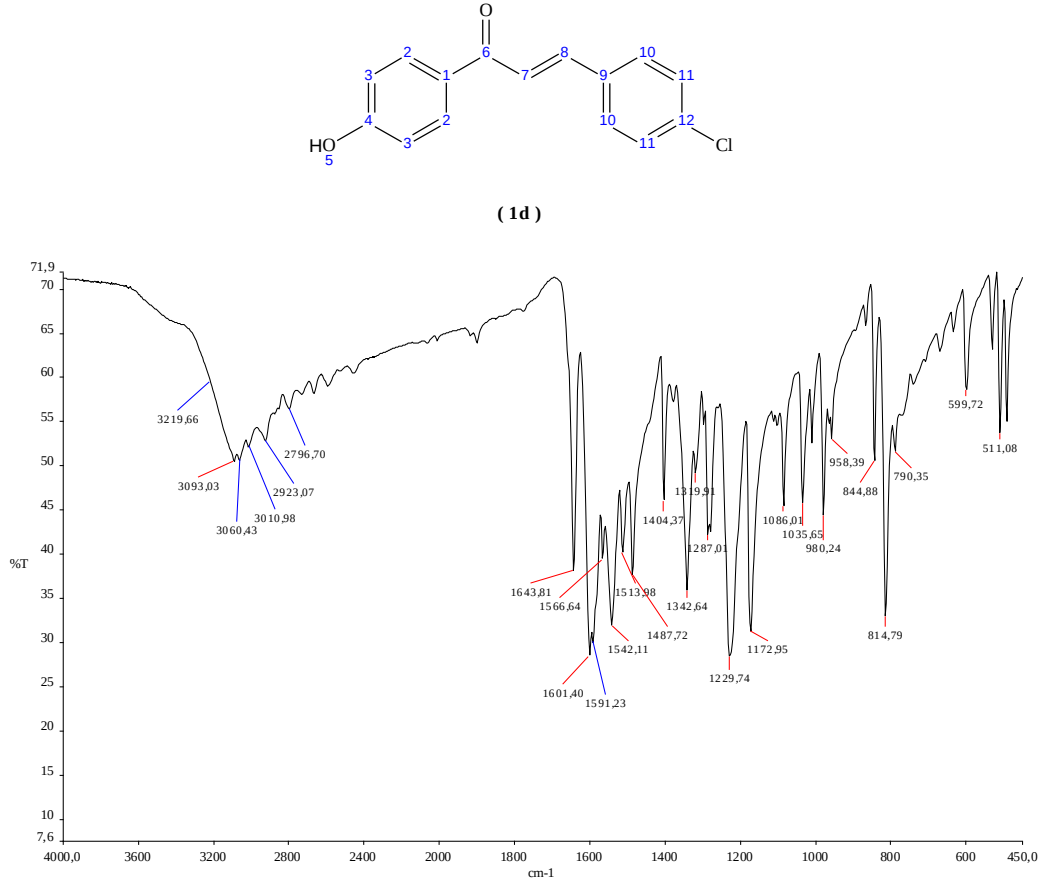
Şekil 3.9'daki 1c bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda; 115.89 ppm'deki pik C^3 , 124.05 ppm'deki pik C^7 , 128.11-128.27 ppm'deki pik C^{10} ve C^{12} , 129.44 ppm'deki pik C^{14} , 130.27 ppm'deki pik C^1 , 131.00 ppm'deki pik C^{13} , 131.84 ppm'deki pik C^2 , 134.29 ppm'deki pik C^{11} , 137.62 ppm'deki pik C^9 , 141.49 ppm'deki pik C^8 , 162.86 ppm'deki pik C^4 ve 187.42 ppm'deki pik C^6 'ya aittir.

3.4.4.4'-Hidroksi-4-klorokalkon (1d) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (1) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözülen 4-klorobenzaldehit (d) 3.01 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra etil alkolün çoğu buharlaştırıldı ve 500 mL su içerisine ilave edildi ve madde pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken sarı renkli katı madde süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözüldü ve %5'lik sodyumbisülfid çözeltisinde tekrar çöktürüldü. Madde süzildükten sonra kurutuldu. 4.28 g sarı renkli katı ürün (1d) elde edildi. Verim: %75. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$) 258.70 g/mol.

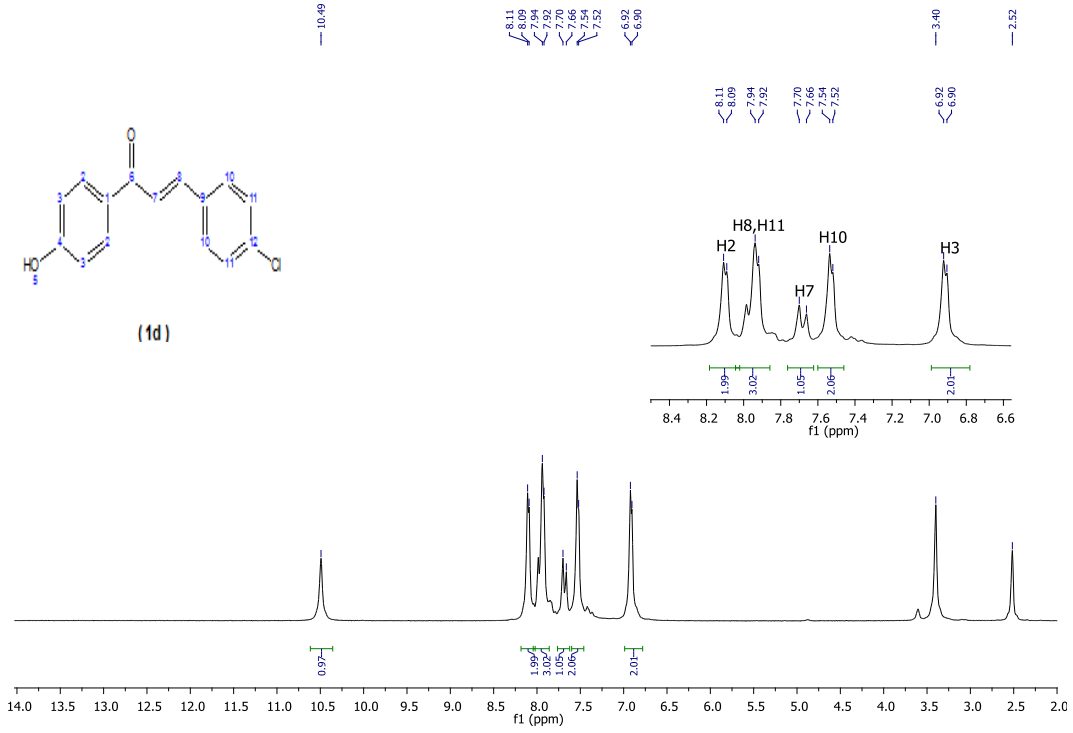


3.4.4.1. 4'-Hidroksi-4-klorokalkon (1d) Bileşiğinin Karakterizasyonu



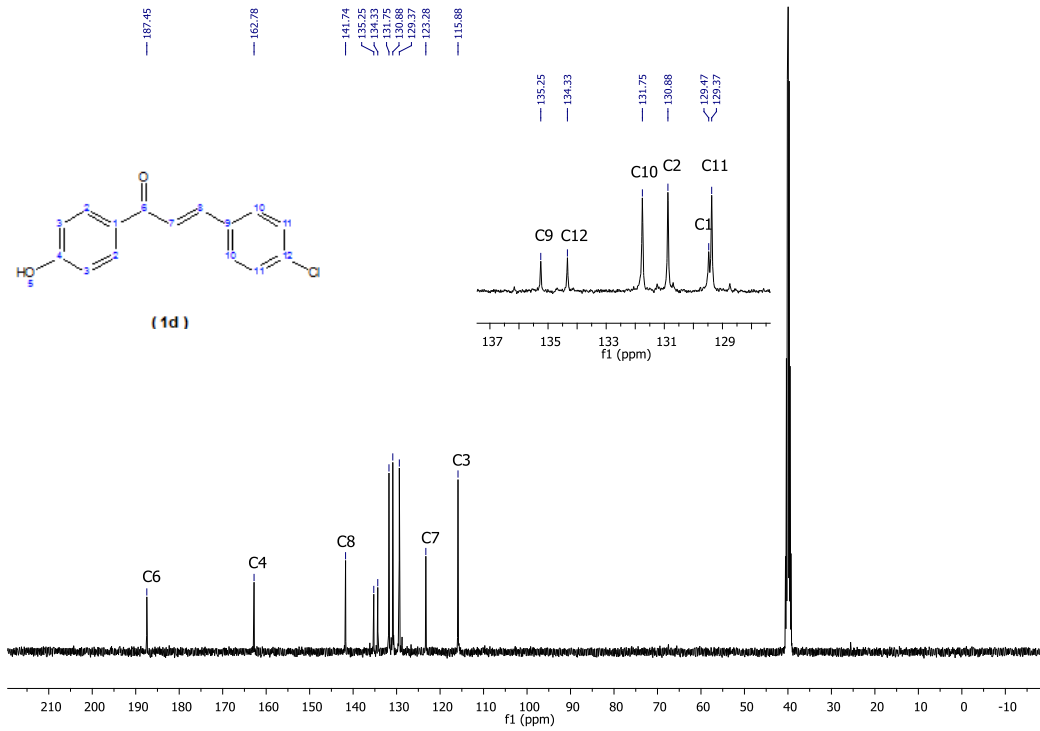
Şekil 3.10. 1d Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.10'daki **1d** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3219 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3060 ve 3093 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2923 ve 2796 cm⁻¹'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1643 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1513, 1542, 1566, 1591 ve 1601 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 3.11. **1d** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.11'deki **1d** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 10.49 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna aittir. 8.11 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H²'ye, 7.92-7.94 ppm'deki 3 protonluk multiplet pik H⁸ ve H¹¹, 7.70 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁷, 7.52-7.54 ppm'deki 3 protonluk multiplet pik H¹⁰ ve H¹²'ye ve 6.93 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H³'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 4-klorobenzaldehite (**d**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.40 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

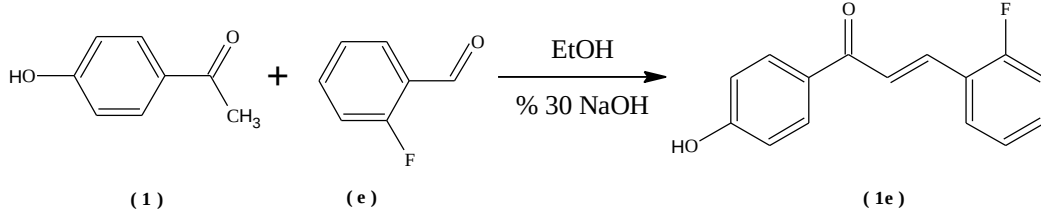


Şekil 3.12. **1d** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

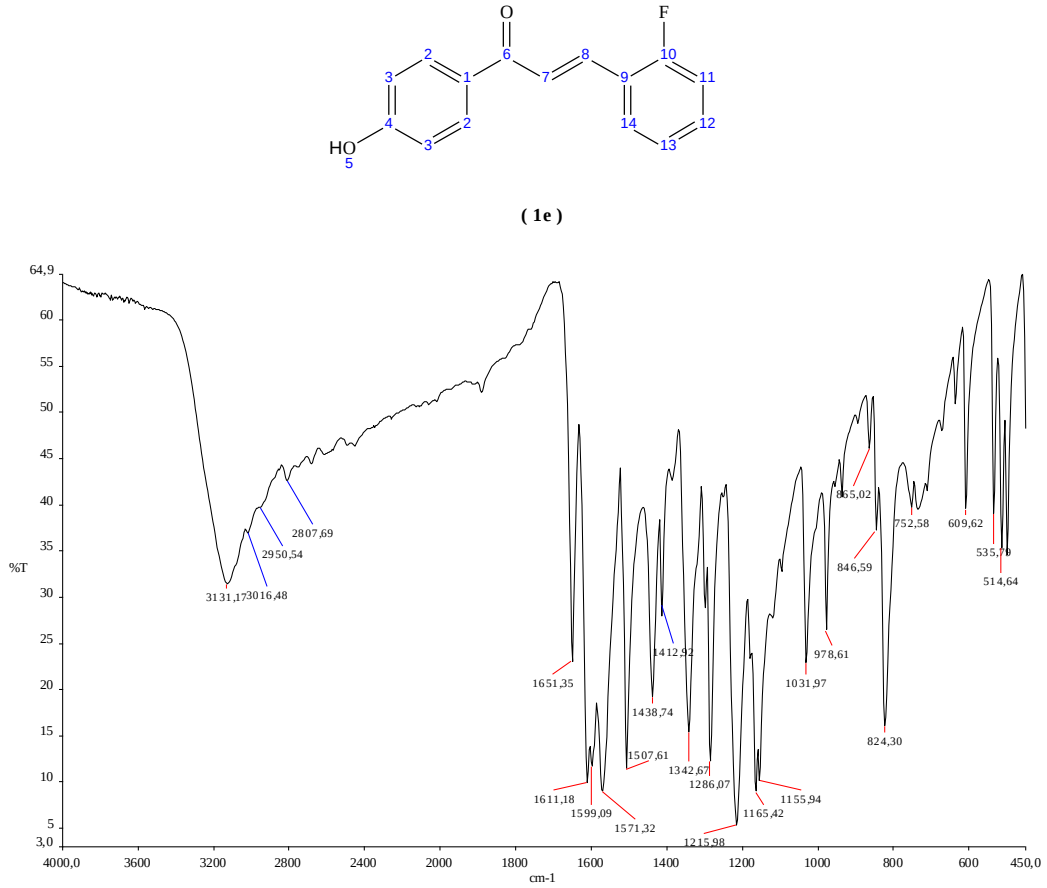
Şekil 3.12'deki **1d** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 115.88 ppm'deki pik C^3 , 123.28 ppm'deki pik C^7 , 129.37 ppm'deki pik C^{11} , 129.47 ppm'deki pik C^1 , 130.88 ppm'deki pik C^2 , 131.75 ppm'deki pik C^{10} , 134.33 ppm'deki pik C^{12} , 135.25 ppm'deki pik C^9 , 141.74 ppm'deki pik C^8 , 162.78 ppm'deki pik C^4 ve 187.45 ppm'deki pik C^6 'ya aittir.

3.4.5.4'-Hidroksi-2-florokalkon (**1e**) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (**1**) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözülen 2-florobenzaldehit (**e**) 2.74 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra etil alkolün çoğu buharlaştırıldı ve 500 mL su içerisine ilave edildi ve madde pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken sarı renkli katı madde süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözüldü ve %5'lik sulu sodyumbisülfid çözeltisinde tekrar çöktürüldü. Madde süzildükten sonra kurutuldu. 4.28 g açık sarı renkli katı ürün (**1e**) elde edildi. Verim: %75. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}$) 242.25 g/mol.

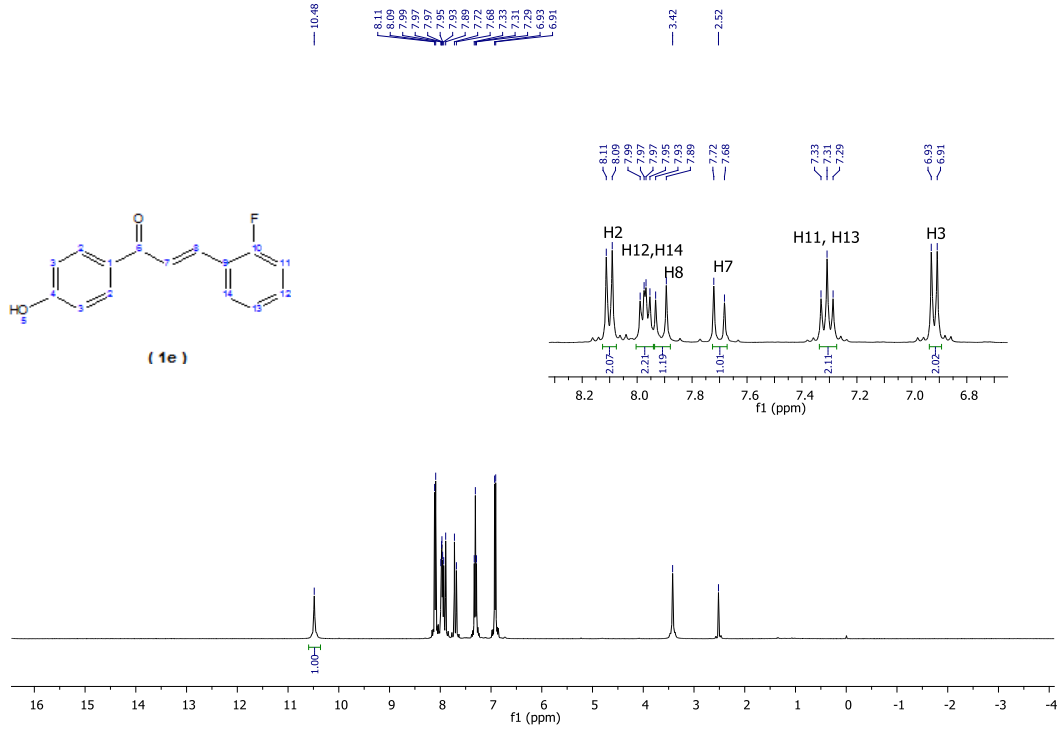


3.4.5.1. 4'-Hidroksi-2-florokalkon (1e) Bileşiğinin Karakterizasyonu



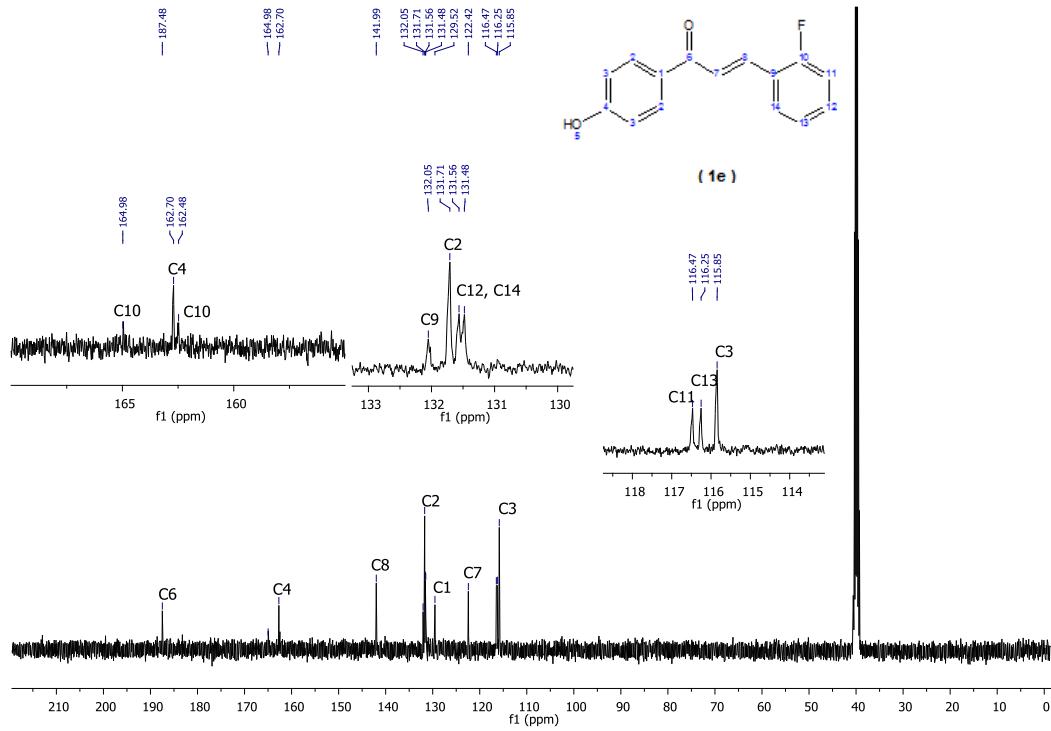
Şekil 3.13. 1e Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.13'deki **1e** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3131 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3016 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2807 ve 2950 cm^{-1} 'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1651 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1507 , 1571 , 1599 ve 1611 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 3.14. **1e** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.14'deki **1e** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 10.48 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna aittir. 8.11 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H²'ye, 7.95-7.99 ppm'deki 2 protonluk multiplet pikler H¹² ve H¹⁴, 7.89 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁸, 7.72 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁷, 7.29-7.33 ppm'deki 2 protonluk multiplet pikler H¹¹ ve H¹³, 6.93 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H³'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 2-florobenzaldehite (**e**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.43 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

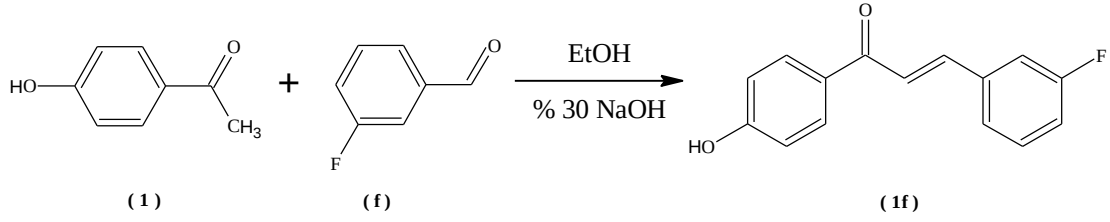


Şekil 3.15. **1e** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

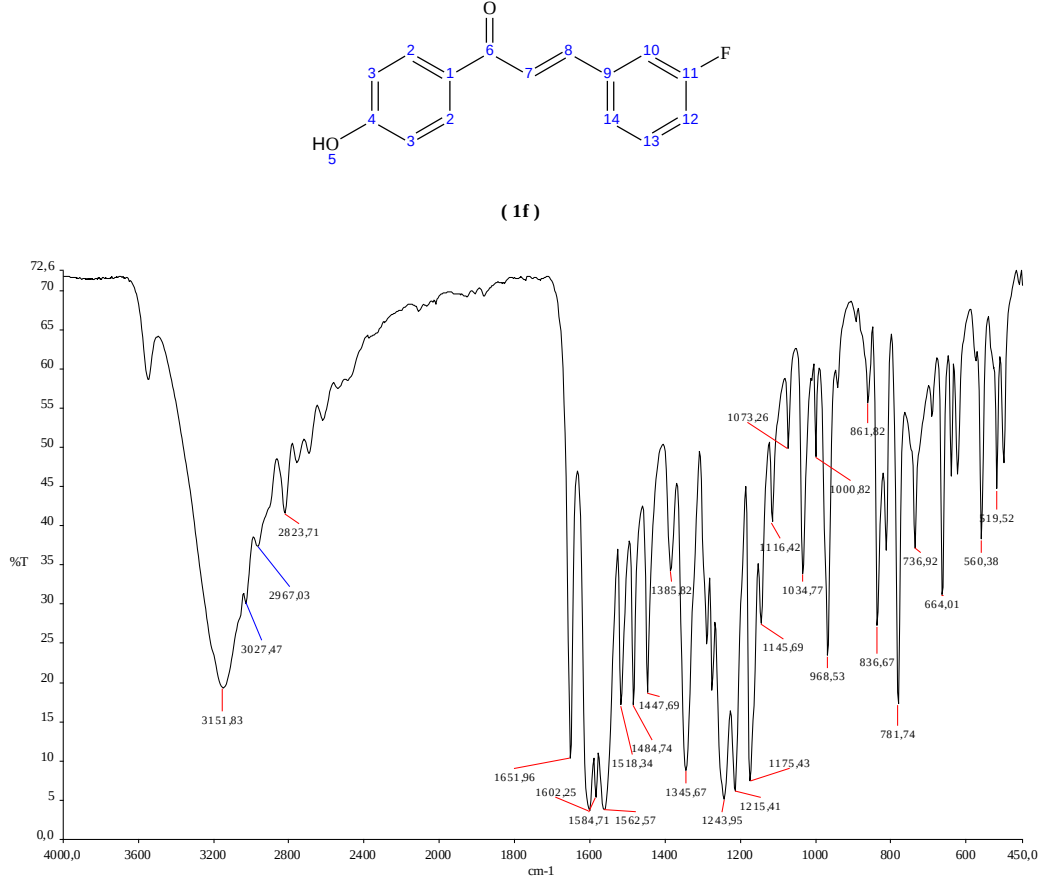
Şekil 3.15'deki **1e** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 115.85 ppm'deki pik C^3 , 116.25-116.47 ppm'deki pik C^{11} ve C^{13} , 122.42 ppm'deki pik C^7 , 129.52 ppm'deki pik C^1 , 131.48-131.56 ppm'deki pik C^{12} ve C^{14} , 131.71 ppm'deki pik C^2 , 132.05 ppm'deki pik C^9 , 141.99 ppm'deki pik C^8 , 162.70 ppm'deki pik C^4 , 162.48 ve 164.98 ppm'deki pik C^{10} ve 187.48 ppm'deki pik C^6 'ya aittir.

3.4.6.4'-Hidroksi-3-florokalkon (**1f**) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (**1**) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözülen 3-florobenzaldehit (**f**) 2.74 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra etil alkolün çoğu buharlaştırıldı ve 500 mL su içerisine ilave edildi ve madde pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken sarı renkli katı madde süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözüldü ve %5'lik sodyumbisülfid çözeltisinde tekrar çöktürüldü. Madde tekrar süzüldükten sonra kurutuldu. 4.38 g beyaz renkli katı ürün (**1f**) elde edildi. Verim: %82. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}$) 242.25 g/mol.

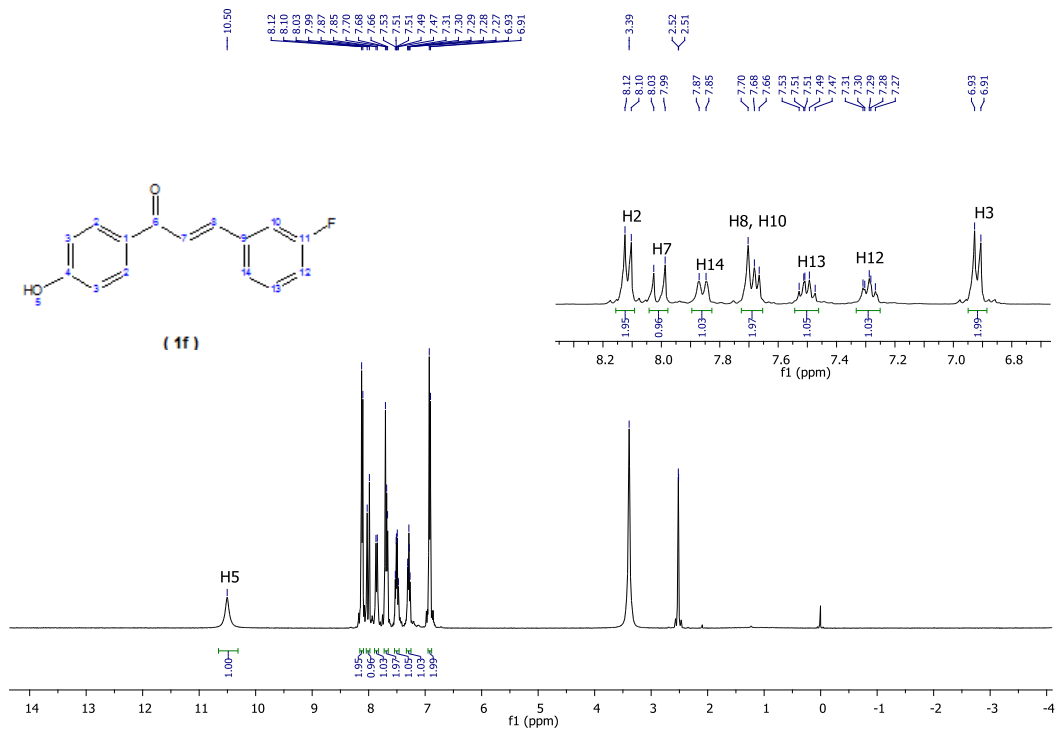


3.4.6.1. 4'-Hidroksi-3-florokalkon (1f) Bileşığının Karakterizasyonu



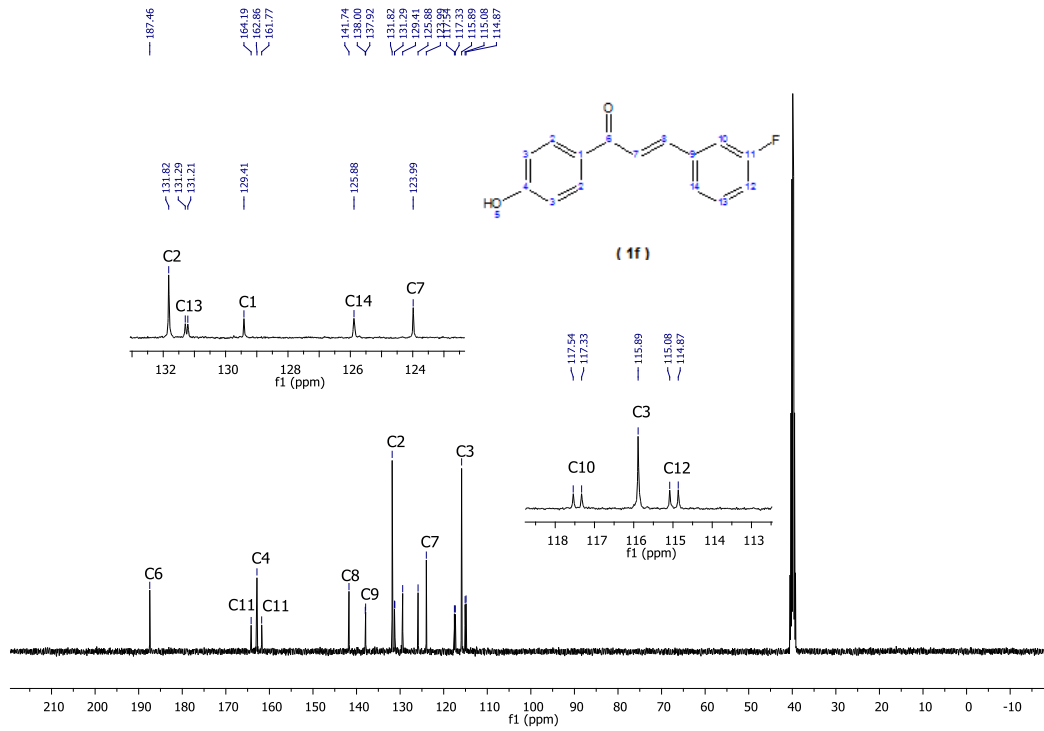
Şekil 3.16. 1f Bileşığının FT-IR spektrumu

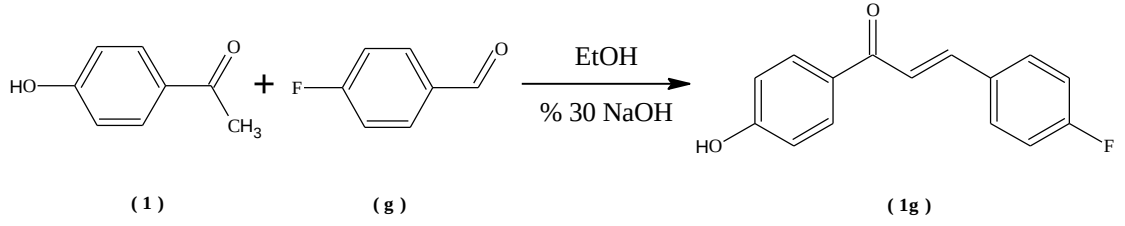
Şekil 3.16'daki **1f** bileşığının FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3151 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3027 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2823 ve 2967 cm⁻¹'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1651 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1518, 1560, 1584 ve 1602 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



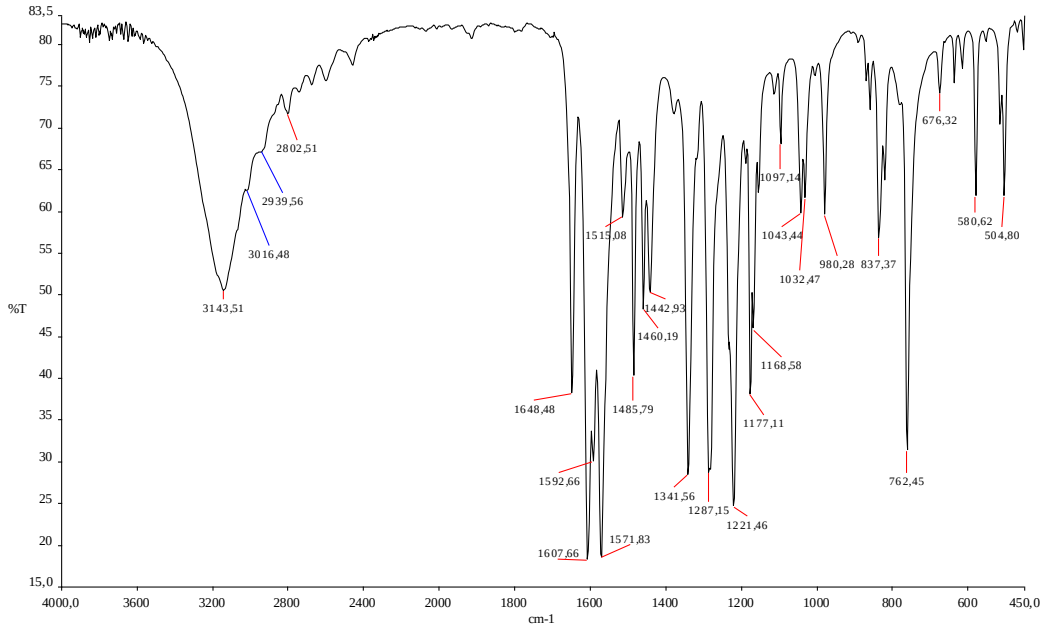
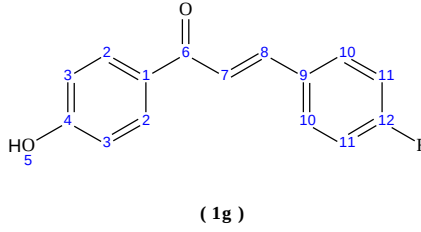
Şekil 3.17. **1f** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.17'deki **1f** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 10.50 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna aittir. 8.12 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H²'ye, 8.03 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁷'ye, 7.87 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H¹⁴'e, 7.66-7.70 ppm'deki 2 protonluk multiplet pik H⁸ ve H¹⁰'a, 7.47-7.53 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H¹³'e, 7.27-7.31 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H¹²'ye, 6.93 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H³'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 3-florobenzaldehite (**f**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.39 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.



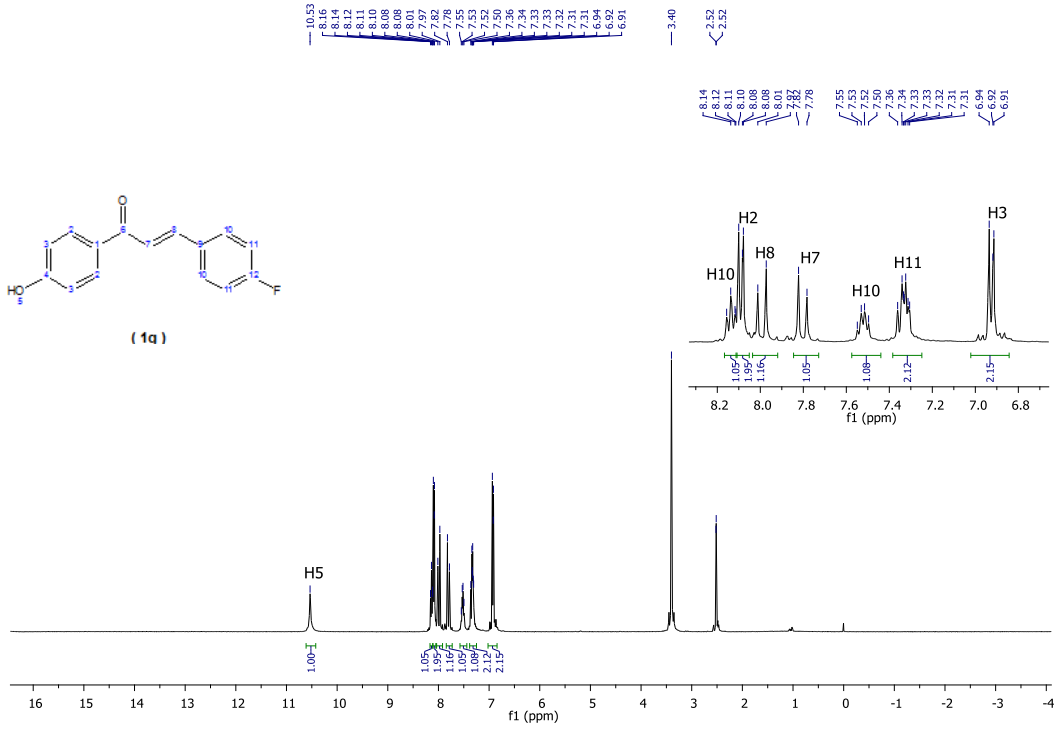


3.4.7.1. 4'-Hidroksi-4-florokalkon (1f) Bileşiğinin Karakterizasyonu



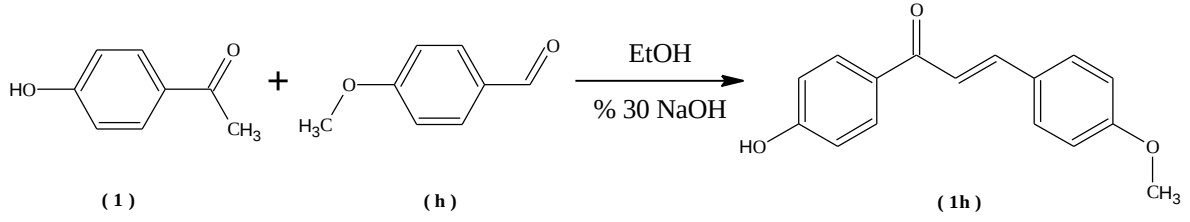
Şekil 3.19. 1g Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.19'daki **1g** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3143 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3016 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2802 ve 2939 cm⁻¹'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1648 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1515, 1571, 1592 ve 1607 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

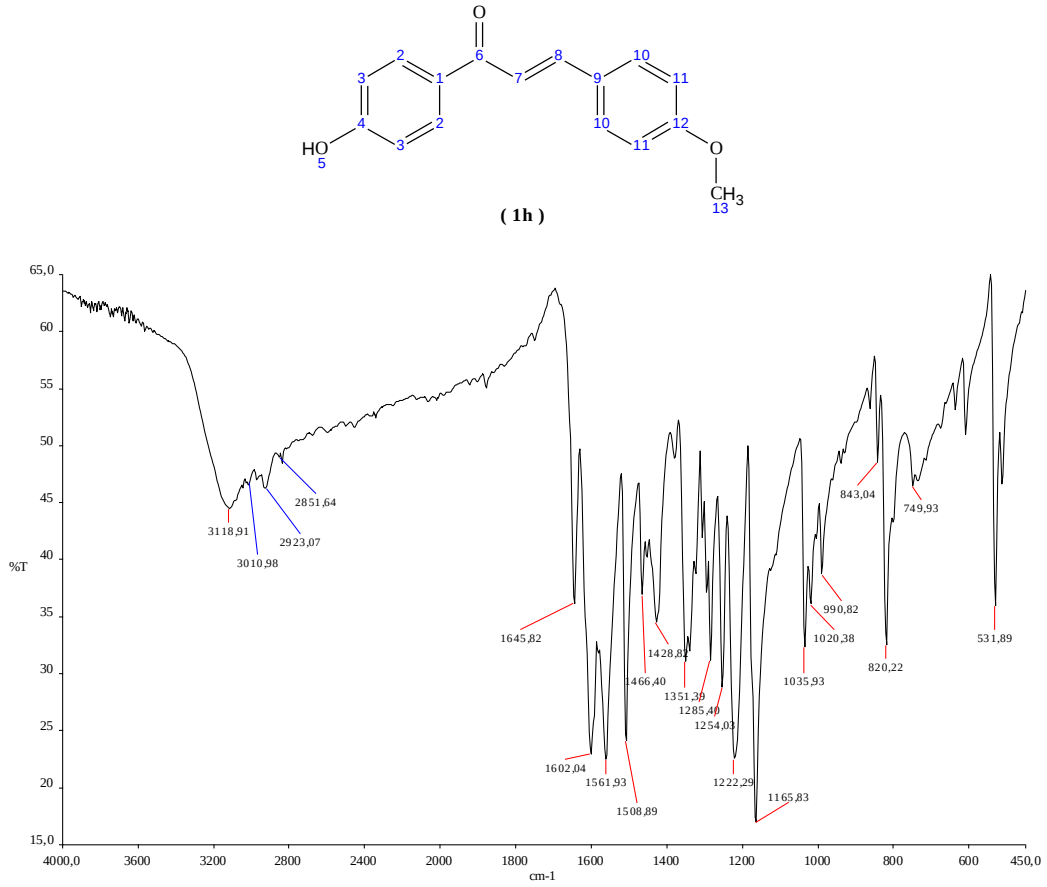


Şekil 3.20. **1g** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.20'deki **1g** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 10.53 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna aittir. 8.12 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H¹⁰, 8.08 ppm'deki 2 protonluk triplet pik H², 7.97 ppm'deki 1 protonluk multipllet pik H⁸, 7.72 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁷, 7.55 ppm'deki 1 protonluk pik H¹⁰, 7.31 ppm'deki 2 protonluk pik H¹¹ ve 6.93 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H³'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 4-florobenzaldehite (**g**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.40 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

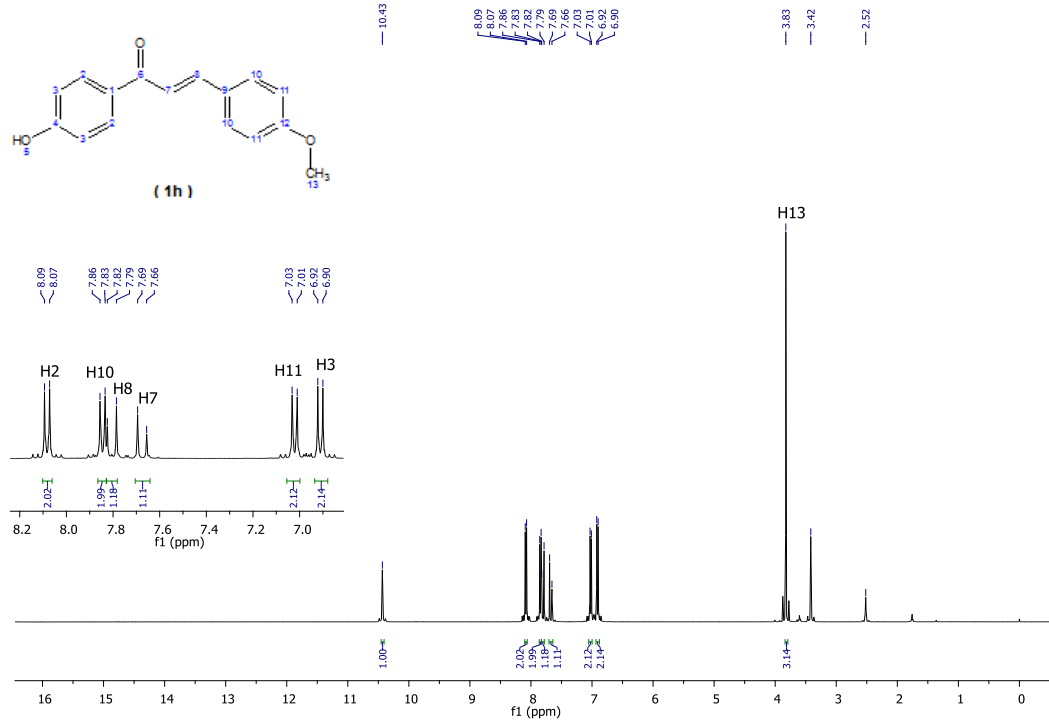


3.4.8.1. 4'-Hidroksi-4-metoksikalkon (1h) Bileşiğinin Karakterizasyonu



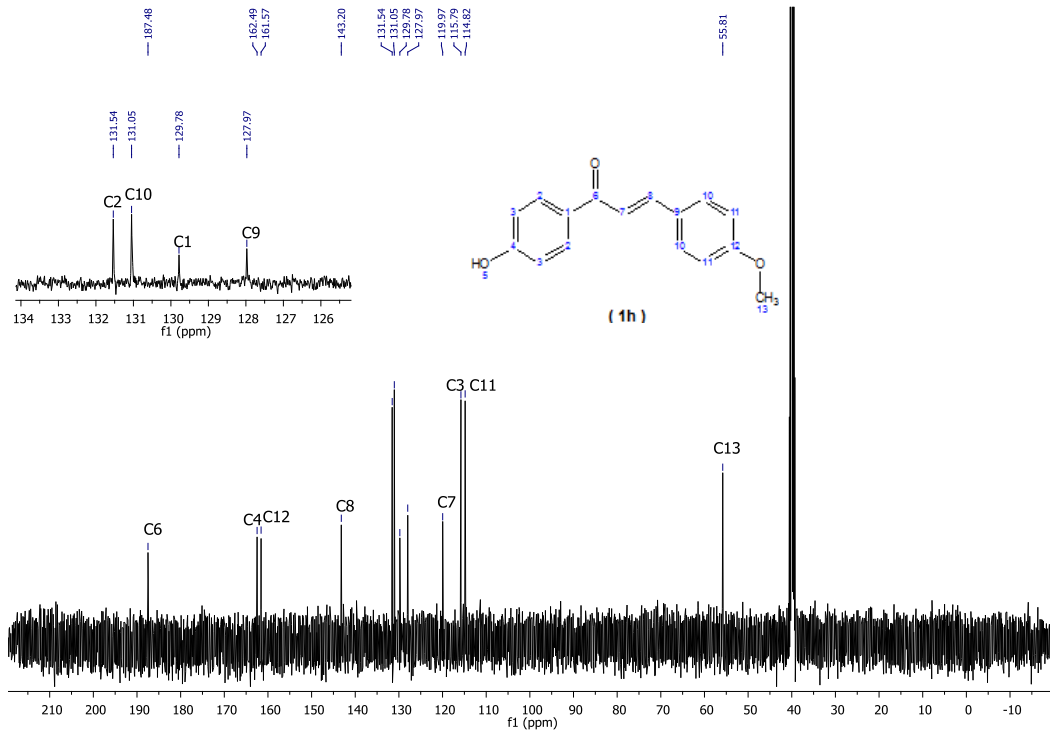
Şekil 3.22. 1h Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.22'deki **1h** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik –OH grubuna ait pik 3118 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3010 ve 3049 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2923 ve 2851 cm⁻¹'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1645 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1508, 1561, 1589 ve 1602 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 3.23. **1h** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.23'deki **1h** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 10.43 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna H⁵'e aittir. 8.09 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H²'ye, 7.83-7.86 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H¹⁰, 7.79-7.82 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁸, 7.66-7.69 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁷, 7.01-7.03 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H¹¹, 6.92 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H³ ve 3.83 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H¹³'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 4-metoksibenzaldehyde (**h**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.42 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

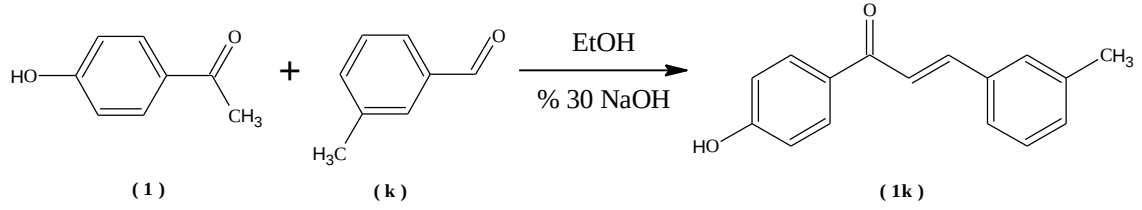


Şekil 3.24. **1h** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

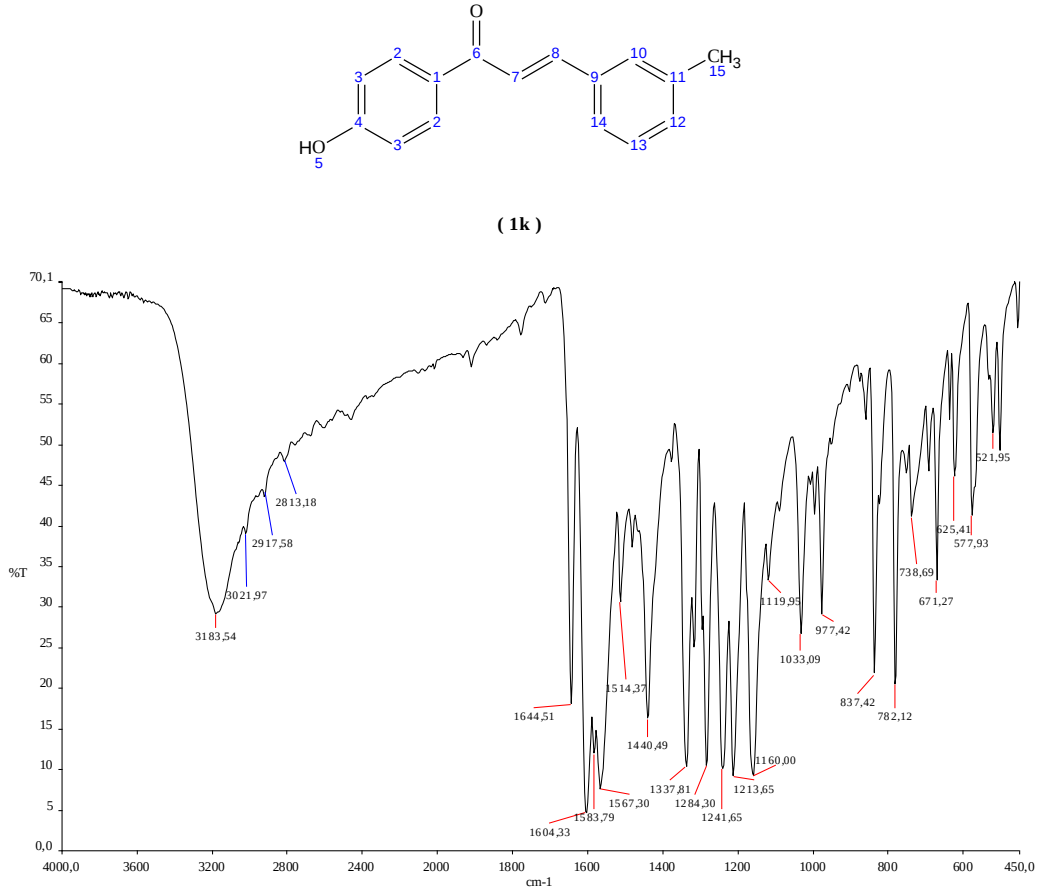
Şekil 3.24'deki **1h** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 55.81 ppm'deki pik C^{13} , 114.82 ppm'deki pik C^{11} , 115.79 ppm'deki pik C^3 , 119.97 ppm'deki pik C^7 , 127.97 ppm'deki pik C^9 , 129.78 ppm'deki pik C^1 , 131.05 ppm'deki pik C^{10} , 131.54 ppm'deki pik C^2 , 143.20 ppm'deki pik C^8 , 161.57 ppm'deki pik C^{12} , 162.49 ppm'deki pik C^4 ve 187.48 ppm'deki pik C^6 'ya aittir.

3.4.9.4'-Hidroksi-3-metilkalkon (**1k**) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (**1**) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözülen 3-metilbenzaldehit (**k**) 2.65 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra etil alkolün çoğu buharlaştırıldı ve 500 mL su içerisine ilave edildi ve madde pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken sarı renkli katı madde süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözüldü ve %5'lik sulu sodyumbisülfite çözeltisinde çöktürüldü. Madde süzöldükten sonra kurutuldu. 4.30 g sarı renkli katı ürün (**1k**) elde edildi. Verim: %82. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$) 238.28 g/mol.

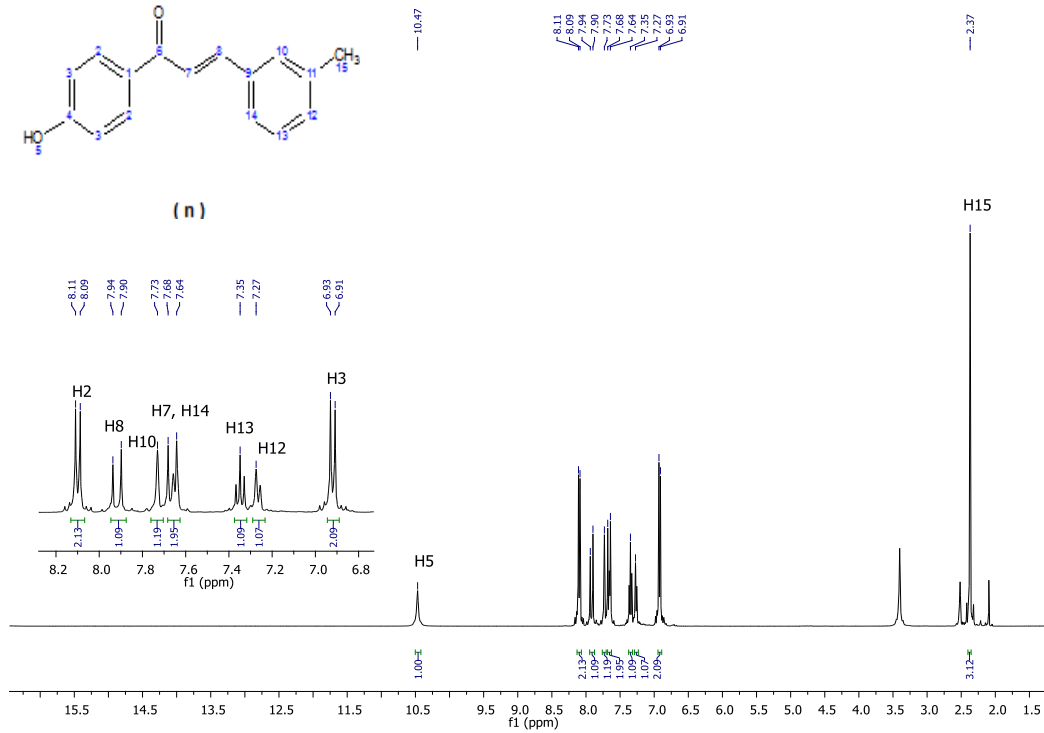


3.4.9.1. 4'-Hidroksi-3-metilkalkon (1k) Bileşığının Karakterizasyonu



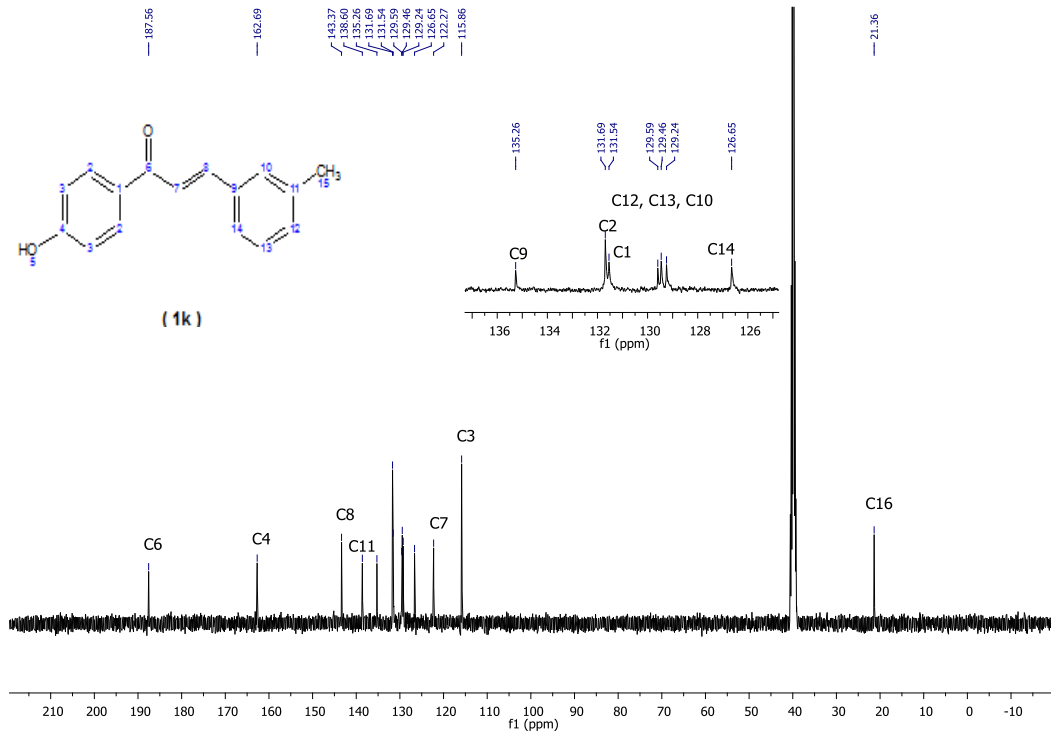
Şekil 3.25. 1k Bileşığının FT-IR spektrumu

Şekil 3.25'deki 1k bileşığının FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3183 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3021 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2813 ve 2917 cm⁻¹'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1644 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1514, 1567, 1583 ve 1604 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 3.26. **1k** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ($\text{DMSO}-d_6$)

Şekil 3.26'daki **1k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda, 2.37 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{15} 'e, 10.47 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonu H^5 'e aittir. 8.11 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^2 'ye, 7.94 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^8 'e, 7.73 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} , 7.64-7.68 ppm'deki 2 protonluk multipllet pik H^7 ve H^{14} 'e, 7.35 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H^{13} 'e, 7.27 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{12} 'ye, 6.93 ppm'deki 2 protonluk dubleti pik H^3 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 3-metilbenzaldehyde (**k**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik $-\text{CH}_3$ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.40 ppm'deki pikler çözücü olan $\text{DMSO}-d_6$ 'ya aittir.

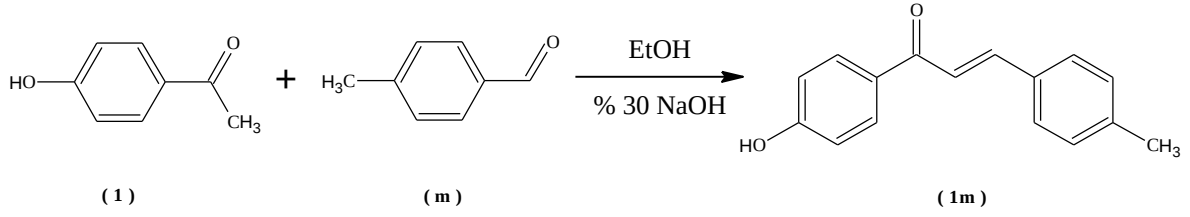


Şekil 3.27. **1k** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

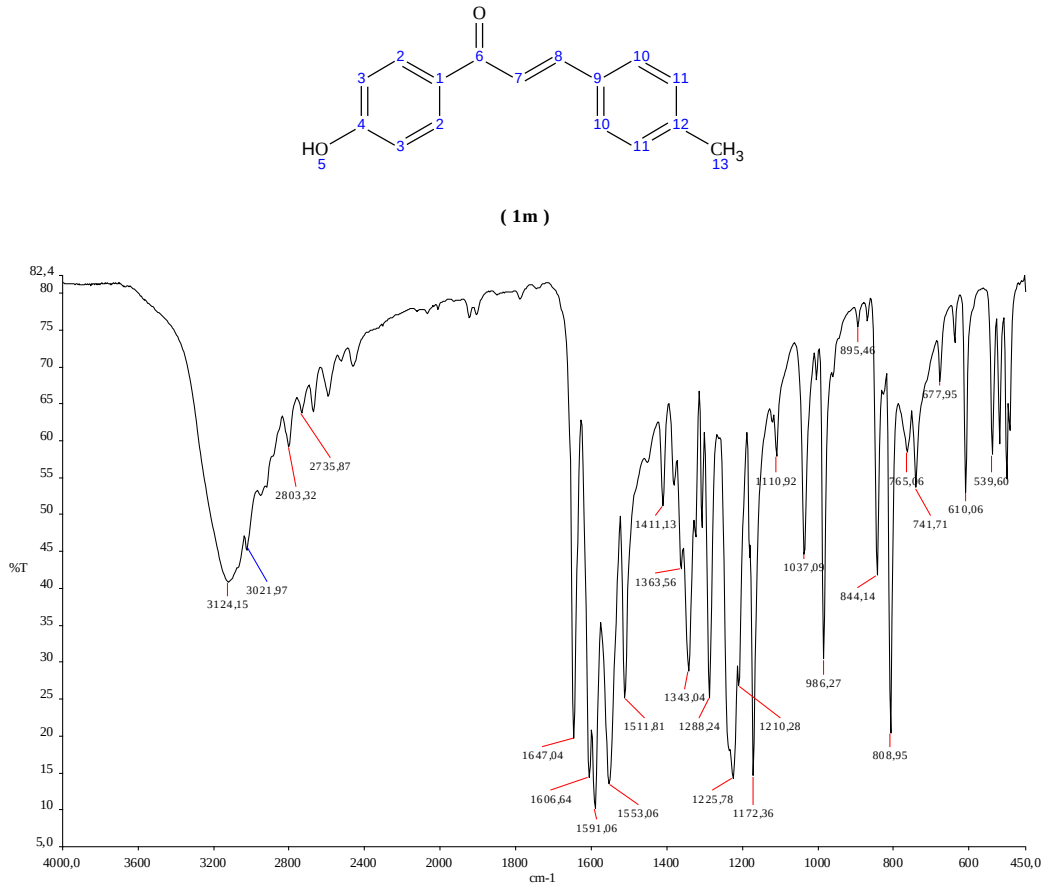
Şekil 3.27'deki **1k** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 21.36 ppm'deki pik C^{15} , 115.86 ppm'deki pik C^3 , 122.27 ppm'deki pik C^7 , 126.65 ppm'deki pik C^{14} , 129.24 ppm'deki pik C^{10} , 129.46 ppm'deki pik C^{13} , 129.59 ppm'deki pik C^{12} , 131.54 ppm'deki pik C^1 , 131.69 ppm'deki pik C^2 , 135.26 ppm'deki pik C^9 , 138.60 ppm'deki pik C^{11} , 143.37 ppm'deki pik C^8 , 162.69 ppm'deki pik C^4 ve 187.56 ppm'deki pik C^6 'ya aittir.

3.4.10. 4'-Hidroksi-4-metilkalkon (**1m**) Bileşiğinin Sentezi

4'-Hidroksiasetofenon (**1**) 3 g (22.03 mmol), 75 mL etil alkolde çözüldü ve üzerine %30'luk NaOH çözeltisinden 30 mL eklenerek soğuk ortamda 15 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 30 mL etil alkolde çözülen 4-metilbenzaldehit (**m**) 2.65 g (22.03 mmol) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Daha sonra etil alkolün çoğu buharlaştırıldı ve 500 mL su içerisine ilave edildi ve madde pH 5 olana kadar %15'lik hidroklorik asit çözeltisi ile çöktürüldü. Çöken sarı renkli katı madde süzülerek su ile yıkandı ve kurutuldu. Kurutulan katı madde asetonda çözüldü ve %5'lik sodyumbisülfid çözeltisinde çöktürüldü. Madde süzildükten sonra kurutuldu. 4.73 g açık sarı renkli katı ürün (**1m**) elde edildi. Verim: %90. Molekül ağırlığı ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$) 238.28 g/mol.

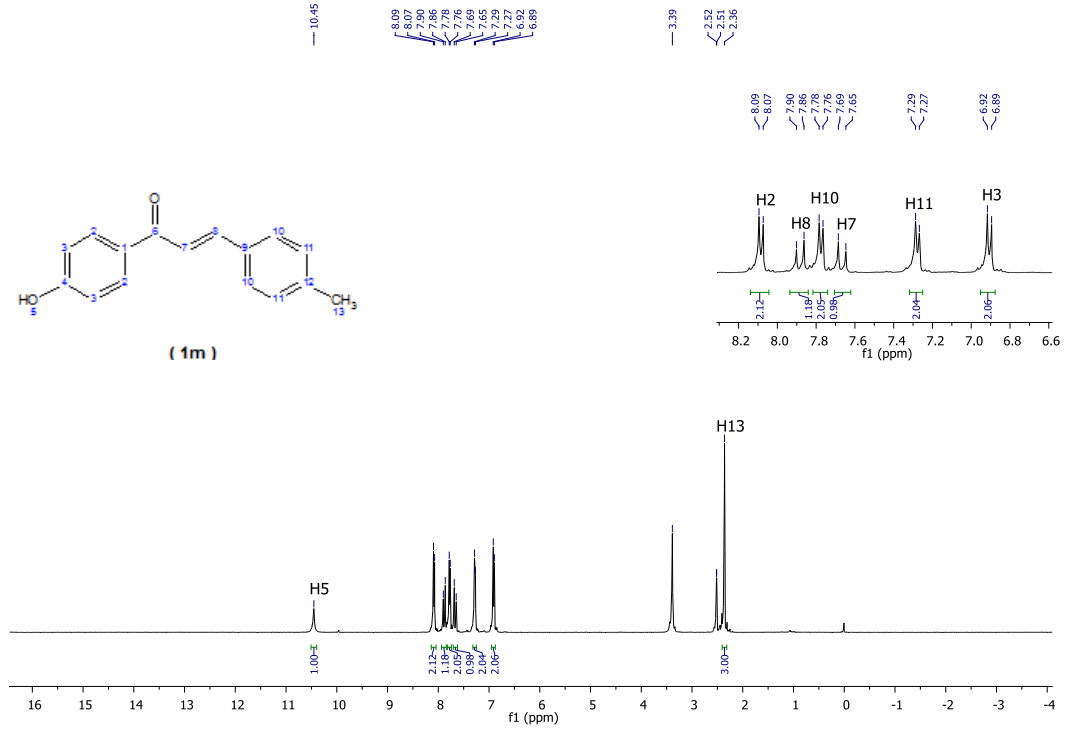


3.4.10.1.4'-Hidroksi-4-metilkalkon (1m) Bileşiğinin Karakterizasyonu



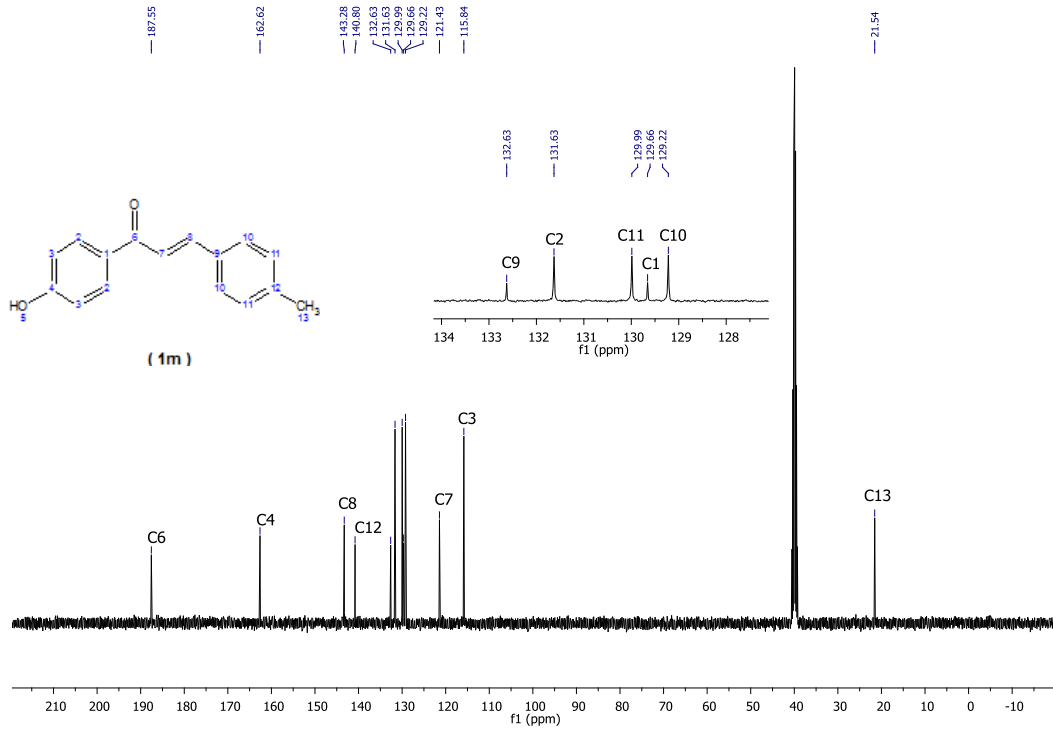
Şekil 3.28. 1m Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.28'deki **1m** bileşiğinin FT-IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH grubuna ait pik 3124 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3021 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2735 ve 2803 cm⁻¹'de, C=O (karbonil) grubuna ait pik 1647 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1511, 1553, 1591 ve 1606 cm⁻¹'de gözlenmiştir.



Şekil 3.29. **1m** Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.29'daki **1m** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda 10.45 ppm'deki 1 protonluk singlet pik fenolik -OH protonuna H⁵'e aittir. 8.09 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H²'ye, 7.86-7.90 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁸, 7.76-7.78 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H¹⁰, 7.65-7.69 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁷, 7.27-7.29 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H¹¹, 6.92 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H³ ve 2.36 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H¹³'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 4-metilbenzaldehyde (**m**) ait aldehit protonunun ve 4'-hidroksiasetofenon (**1**) bileşiğine ait alifatik -CH₃ protonlarının gözlenmemesi ve integral yüksekliklerinin yapıya uygun olması yapının oluştuğunu gösterir. 2.52 ve 3.40 ppm'deki pikler çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.



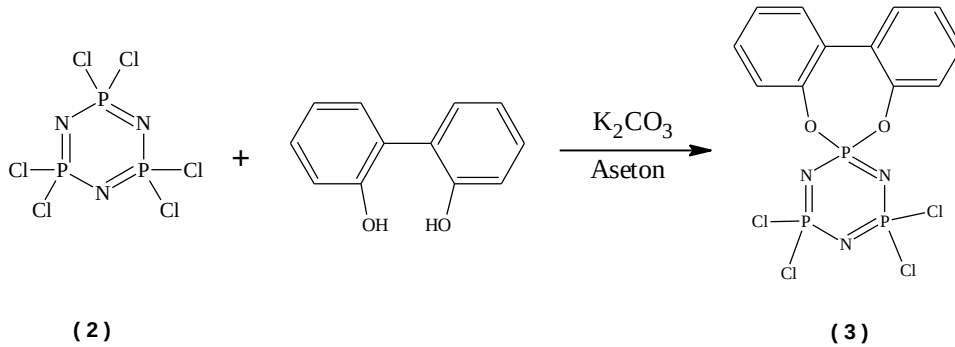
Şekil 3.30. **1m** Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.30'daki **1m** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda 21.54 ppm'deki pik C¹³, 115.84 ppm'deki pik C³, 121.43 ppm'deki pik C⁷, 129.22 ppm'deki pik C¹⁰, 129.66 ppm'deki pik C¹, 129.99 ppm'deki pik C¹¹, 131.63 ppm'deki pik C², 132.63 ppm'deki pik C⁹, 140.80 ppm'deki pik C¹², 143.28 ppm'deki pik C⁸, 162.62 ppm'deki pik C⁴ ve 187.55 ppm'deki pik C⁶'ya aittir.

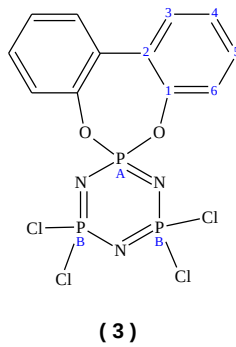
3.5. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (3) Sentezi

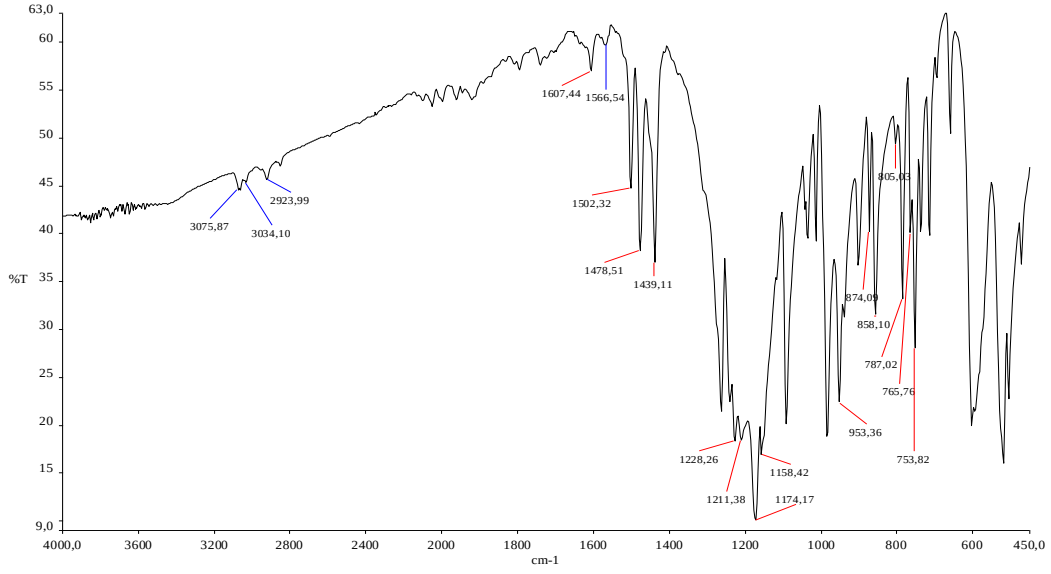
2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen bileşiği literatürdeki metoda göre sentezlendi [98].

Argon atmosferinde, 50 mL aseton üzerine 10.2 g (29.38 mmol) heksaklorosiklotrifosfazen (2), 20.4 g (147.72 mmol) K₂CO₃ ilave edilerek reaksiyon ortamı buz ile soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile 5-10 dakika karıştırıldı. Üzerine 5.47 g (29.38 mmol) 2,2'-bifenol eklenerek reaksiyon başlatıldı. Oda sıcaklığında 15 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sona erdirildikten sonra, çözücü rotary ile ortamdan alındı. Geri kalan kısım, diklorometan (3x50 mL) fazına alındı ve çözünmeyen kısımdan süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü rotay ile buharlaştırılarak beyaz katı madde elde edildi. Elde edilen beyaz katı madde diklorometan/petrol eteri (1:2) karışımında kristallendirildi. 12.17 g 3 bileşiği, %90 verimle elde edildi. Elde edilen (3) bileşiğinin molekül ağırlığı (C₁₂H₈Cl₄N₃O₂P₃) 460.94 g/mol'dür.



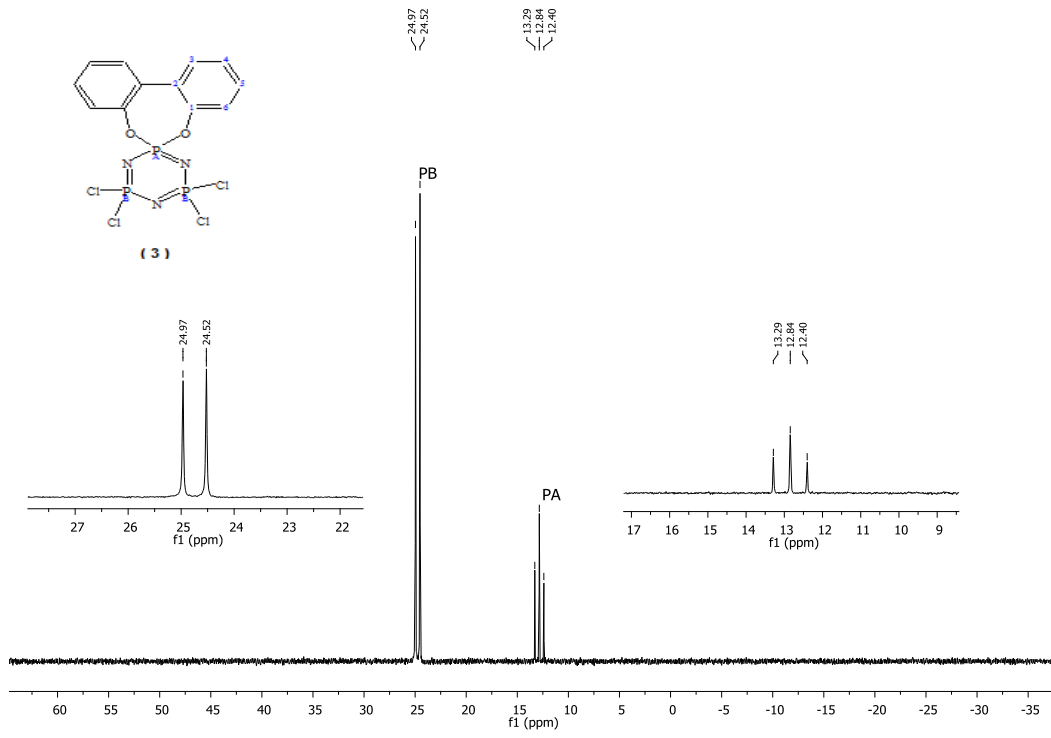
3.5.1.2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (3) Karakterizasyonu





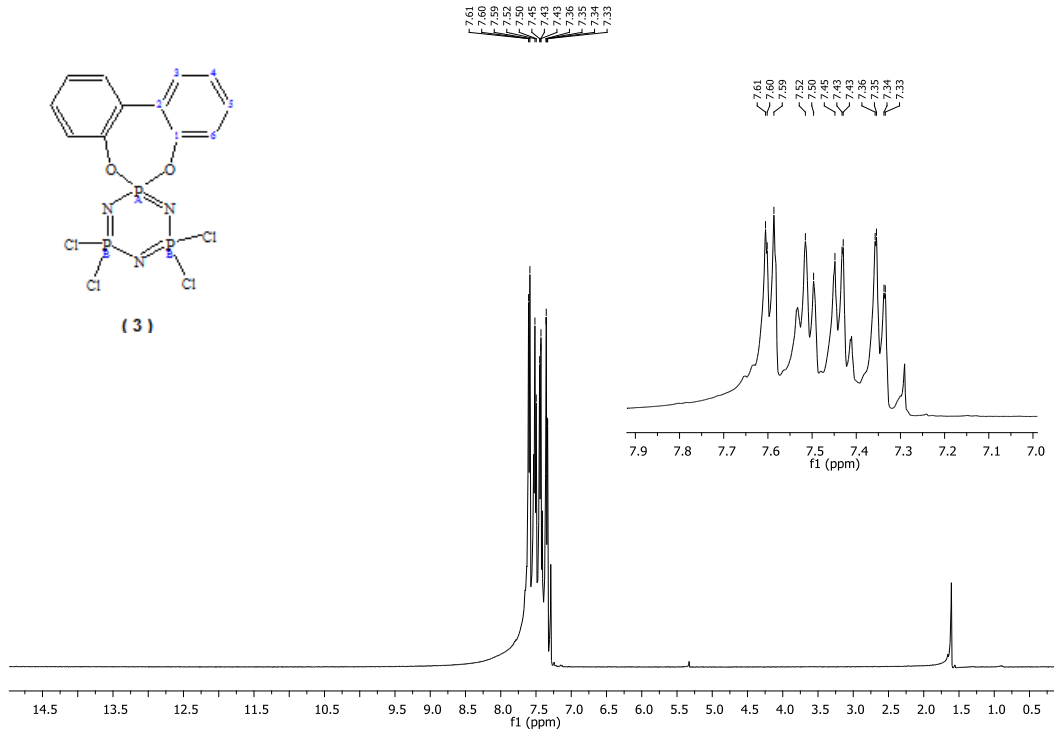
Şekil 3.31. 3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.31'deki **3** bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3034 ve 3075 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2923 ve 2857 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1439, 1478, 1502, 1566 ve 1607 cm^{-1} 'de, fosfazen halkasındaki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1174, 1211 ve 1228 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 953 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleride 858 ve 874 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



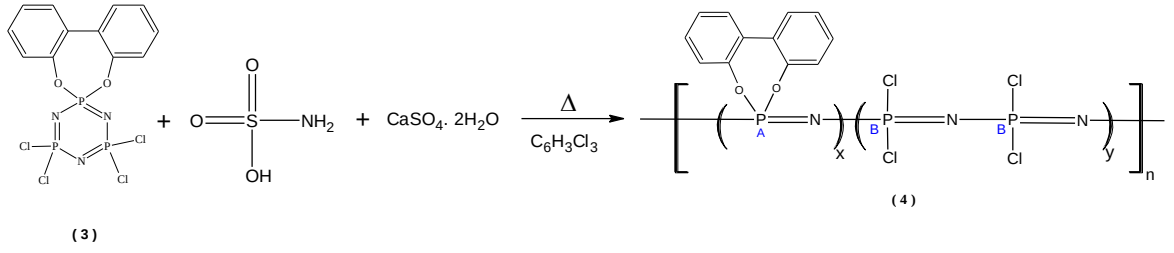
Şekil 3.32. **3** Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

Şekil 3.32'deki **3** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 12.84 [t, 1P], 24.52 [d, 2P,] ppm'de gözlenmiştir.

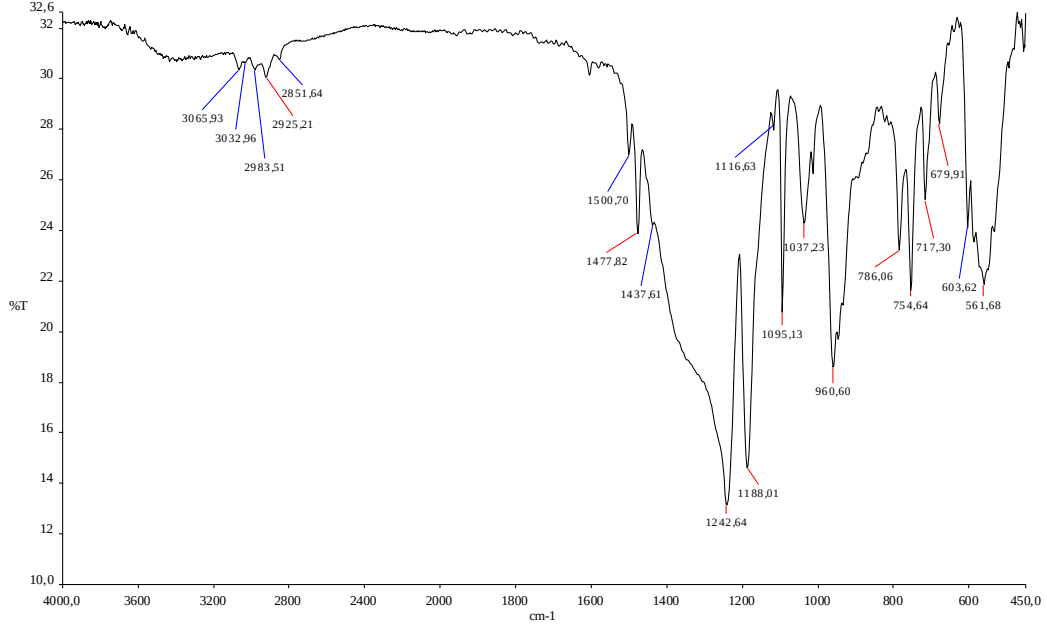
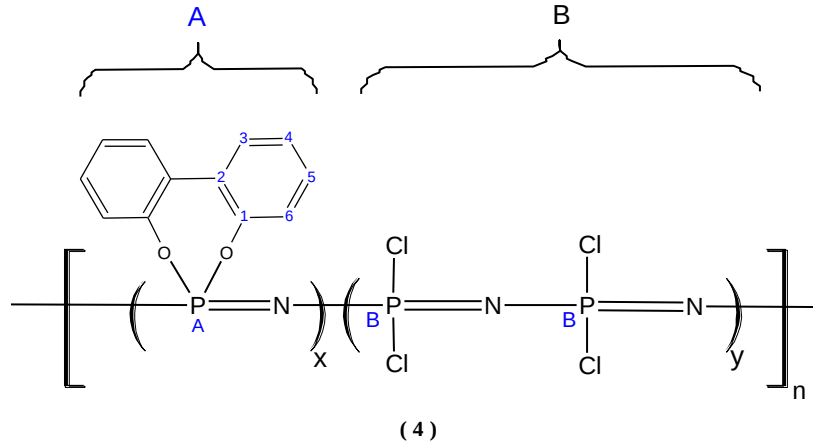


Şekil 3.33. 3 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-d}$)

Şekil 3.33’deki 3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halka protonlarına ait pikler 7.33-7.61 ppm’de (m, 8H) gözlenmiştir. 1.5 ppm’deki pik kloroform-d’den kaynaklanmaktadır.



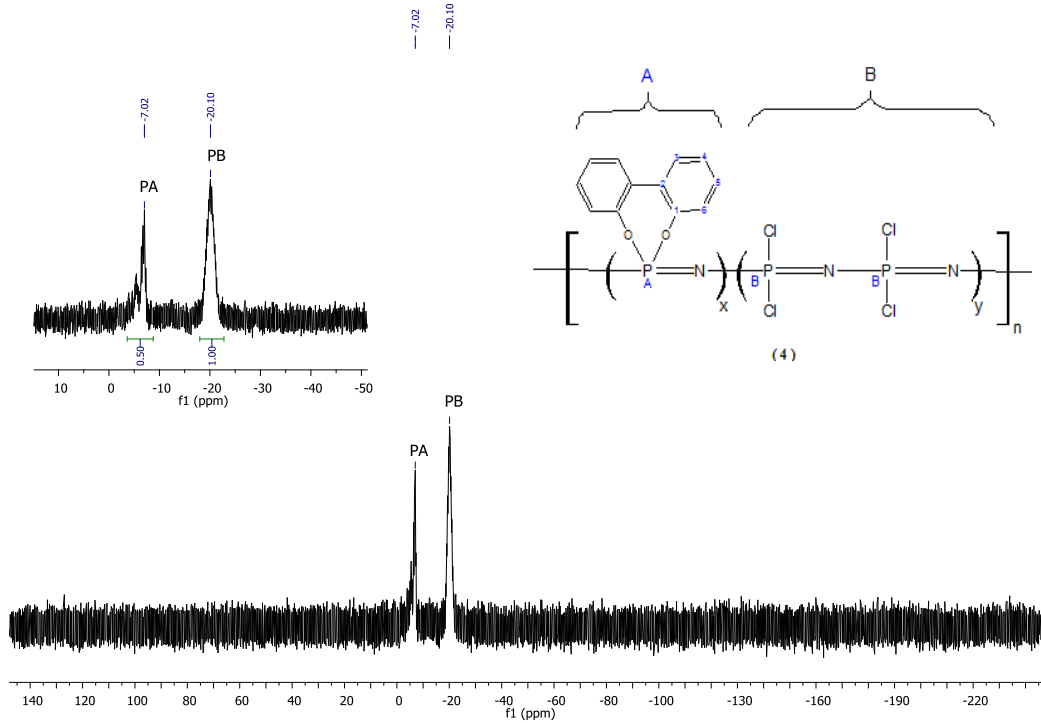
3.6.1. Poli[3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen}in (4) Karakterizasyonu



Şekil 3.35. 4 Polimerinin FT-IR spektrumu

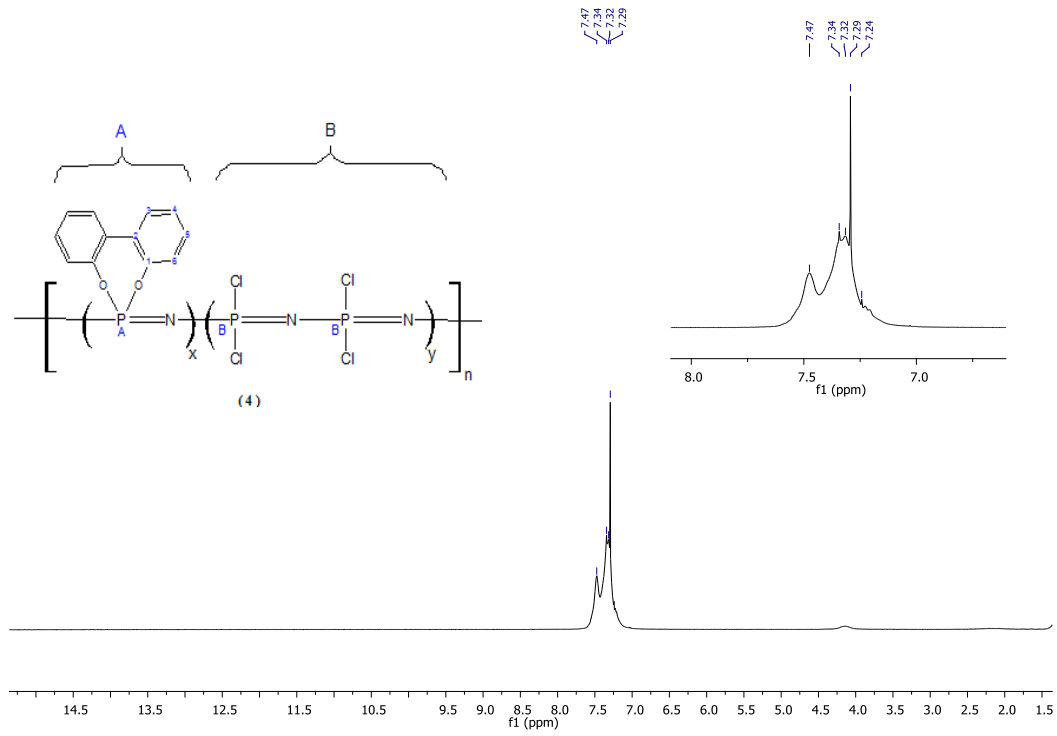
Şekil 3.35'deki 4 polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3032 ve 3065 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851, 2925 ve 2983 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1437,

1477 ve 1500 cm^{-1} 'de, fosfazen halkasındaki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1188 ve 1242 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 960 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



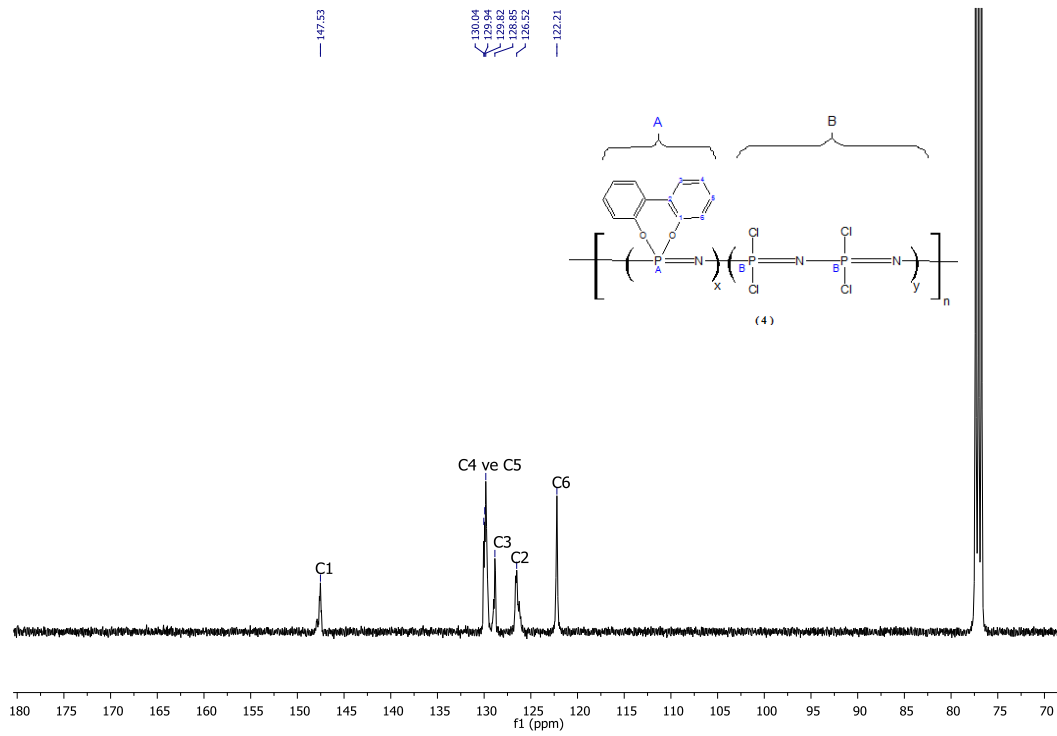
Şekil 3.36. 4 Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-d}$)

Şekil 3.36'daki 4 polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) -7.02 [1P], -20.10 [2P] ppm'de gözlenmiştir. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)] siklotrifosfazen (3) bileşiğine ait olan fosfor piklerinin gözlenmemesi ve oluşan polimerde fosfor piklerinin negatif bölgeye kayması polimerin oluştuğunu göstermektedir. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.



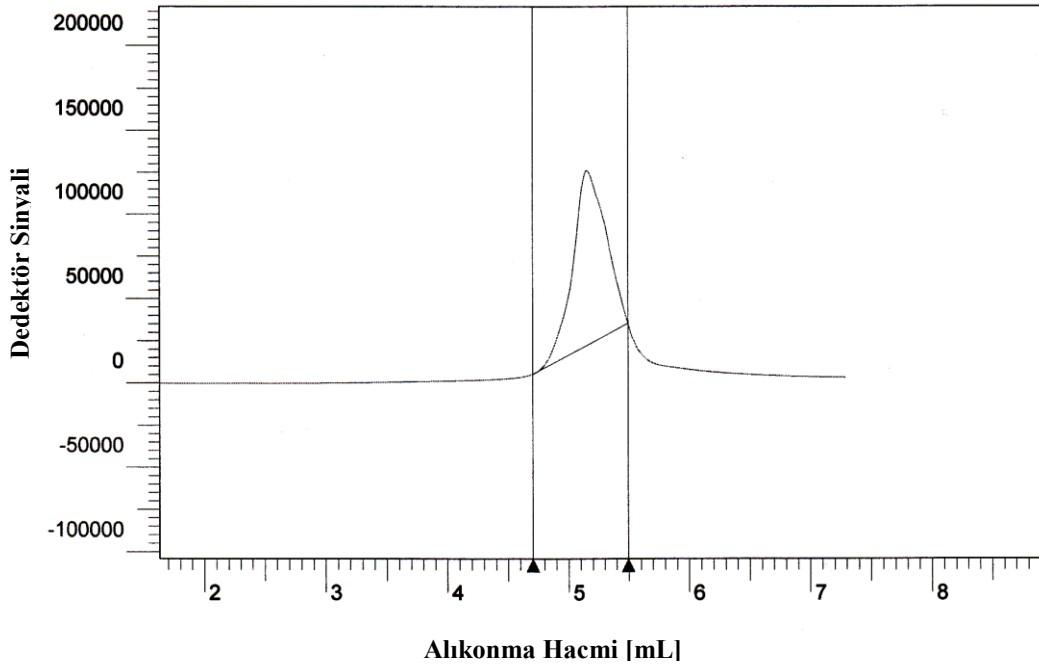
Şekil 3.37. 4 Polimerinin ^1H -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-d}$)

Şekil 3.37'deki 4 polimerinin ^1H -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) aromatik halka protonlarına ait pikler 7.24-7.47 ppm'de yayvan olarak (m, 8H) gözlenmiştir.



Şekil 3.38. 4 Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{CDCl}_3\text{-d}$)

Şekil 3.38'deki **4** polimerinin ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik karbonlara ait pikler 122.21 ppm'deki pik C^6 , 126.52 ppm'deki pik C^2 , 128.85 ppm'deki pik C^3 , 129.82 ppm'deki pik C^4 , 130.04 ppm'deki pik C^5 ve 147.53 ppm'deki pik C^1 'e aittir.



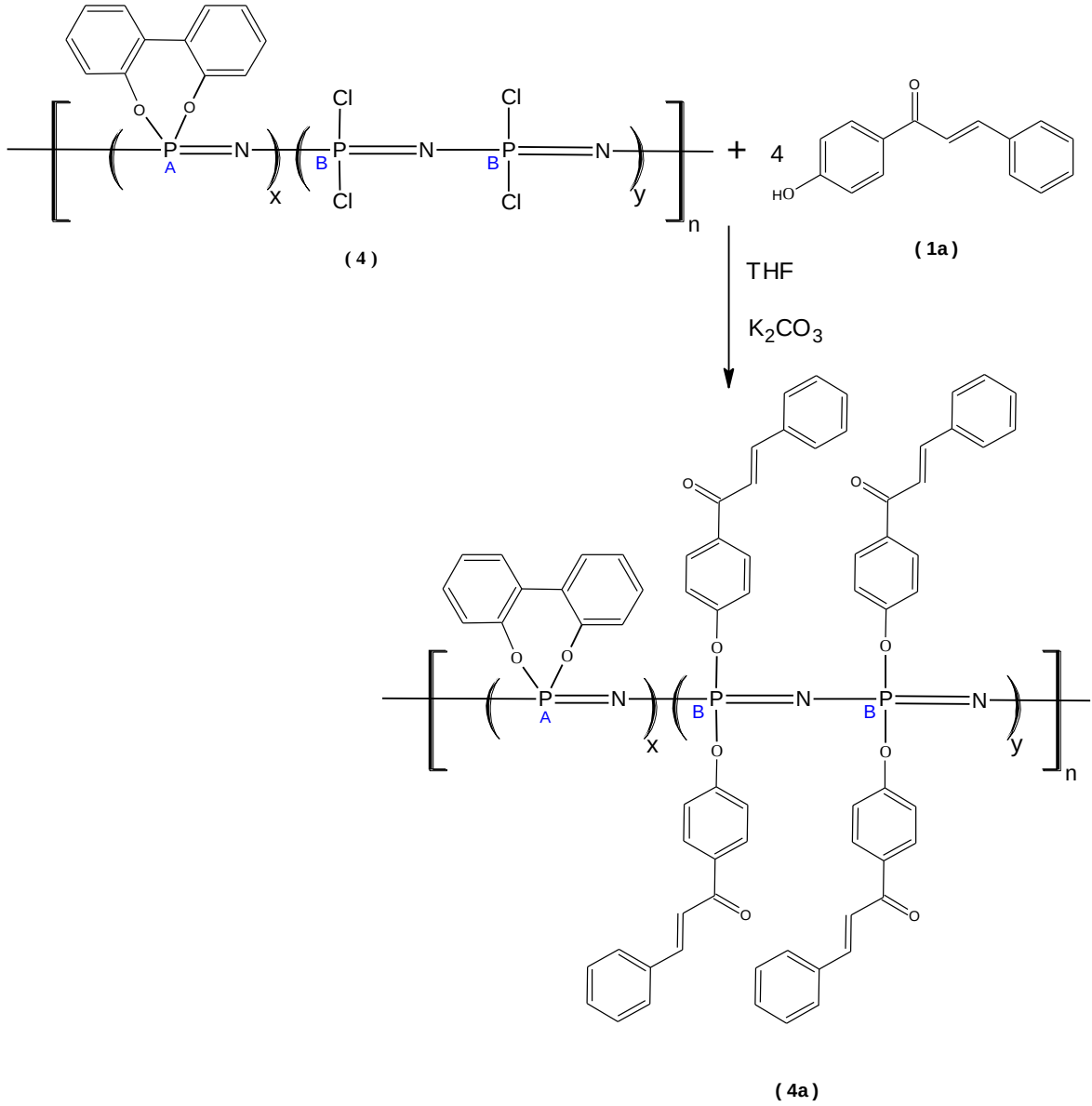
Şekil 3.39. **4** Polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği (THF)

Şekil 3.39'daki **4** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarına göre farklı zamanlarda sentezlenen **4** polimerinin ortalama molekül ağırlıkları 6.856×10^3 ile 1.231×10^4 g/mol arasında belirlenmiştir. Tekrar eden birim sayısı 15 ile 29 arasında bulunmuştur. Tekrar eden sonuçlara göre heterojenlik indisleride (M_w/M_n :H.I) 1.43 ile 1.93 arasında bulunmuştur. Bütün veriler, sonuç ve tartışma bölümünde Tablo 4.1'de verilmiştir.

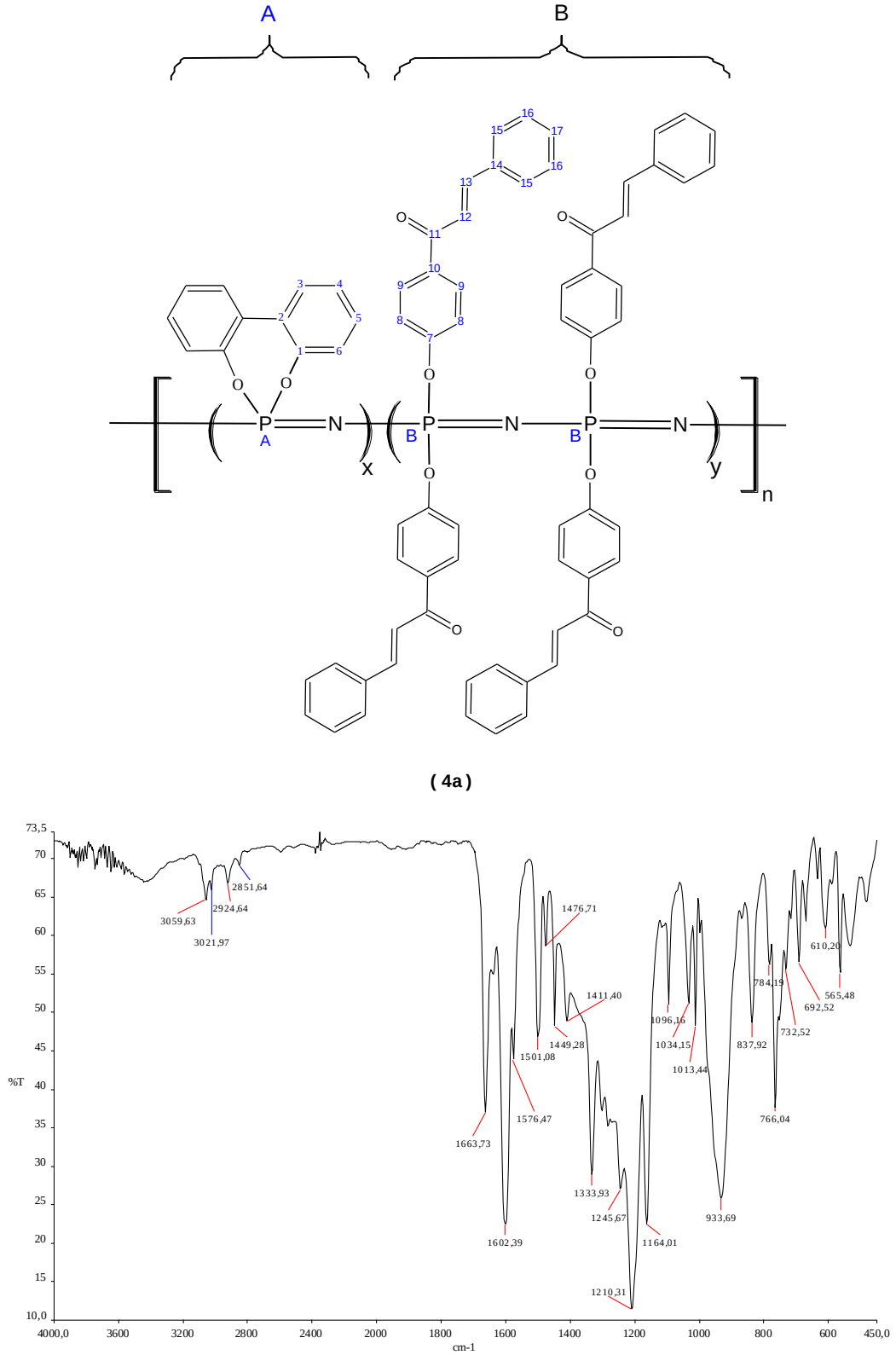
3.7. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]}in (**4a**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.38 g (1.675 mmol) 4'-hidroksikalkon (**1a**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]}in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks

oldu. Oda sıcaklığında reaksiyon 24 saat karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzütünün çözücüsü rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü, su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4a**, 0.3 g, %68 verimle elde edildi.

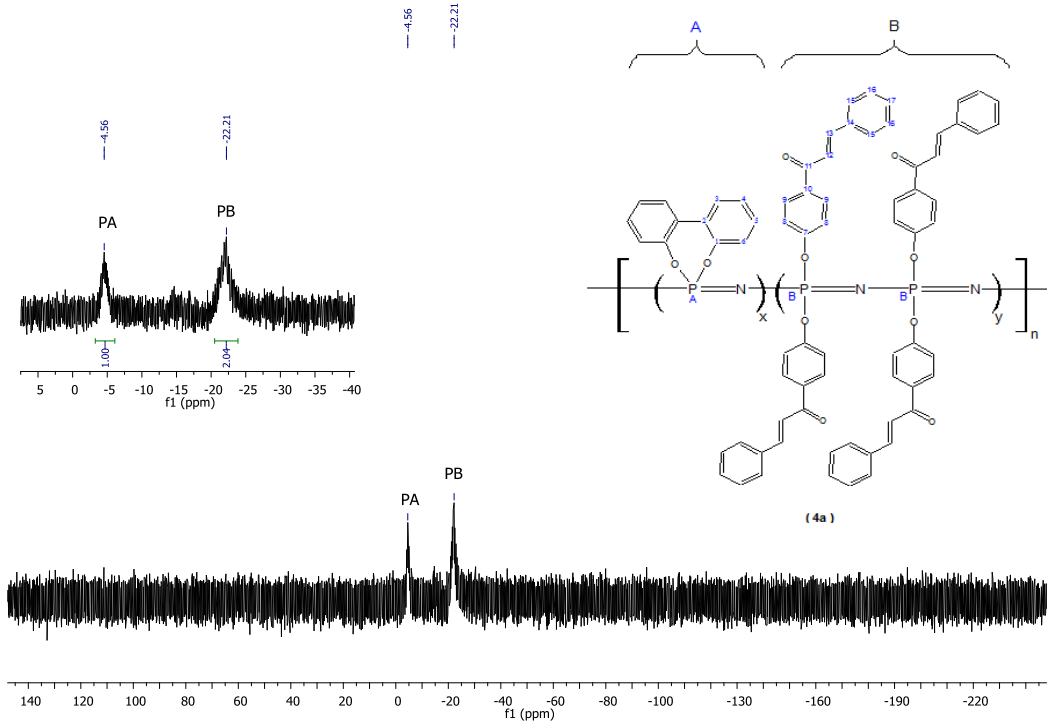


3.7.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen}in (4a) Karakterizasyonu



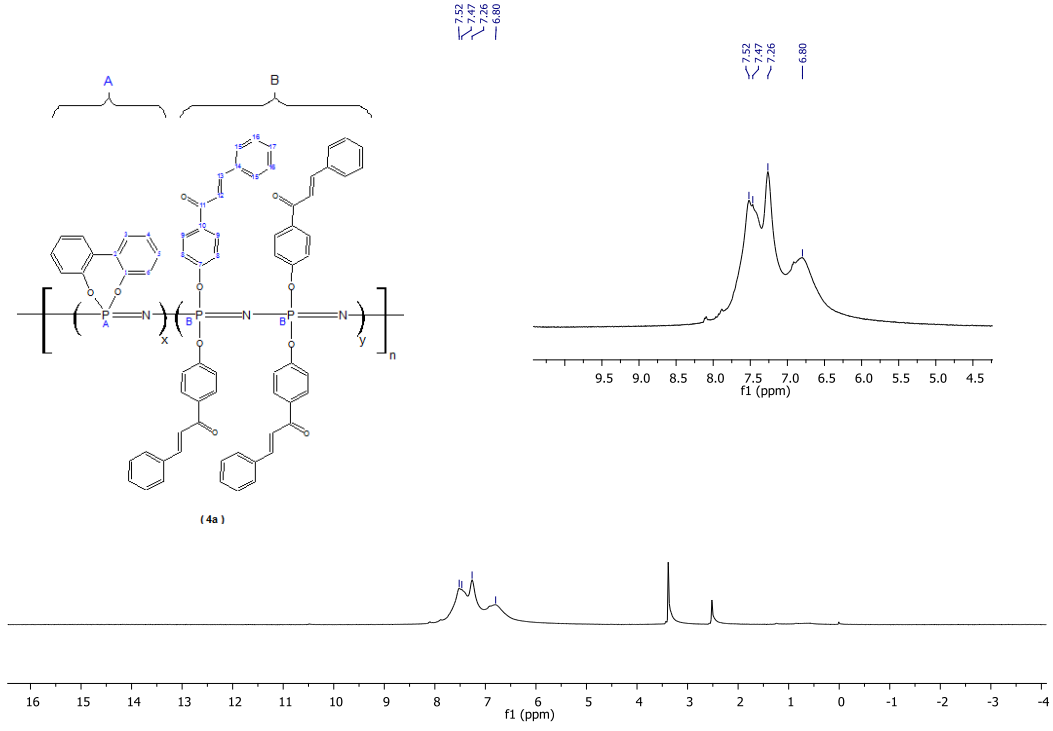
Şekil 3.40. 4a Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.40'daki **4a** bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3021 ve 3059 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851 ve 2924 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1663 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1501, 1576 ve 1602 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1164 ve 1210 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 933 cm^{-1} 'de görüldü.



Şekil 3.41. **4a** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

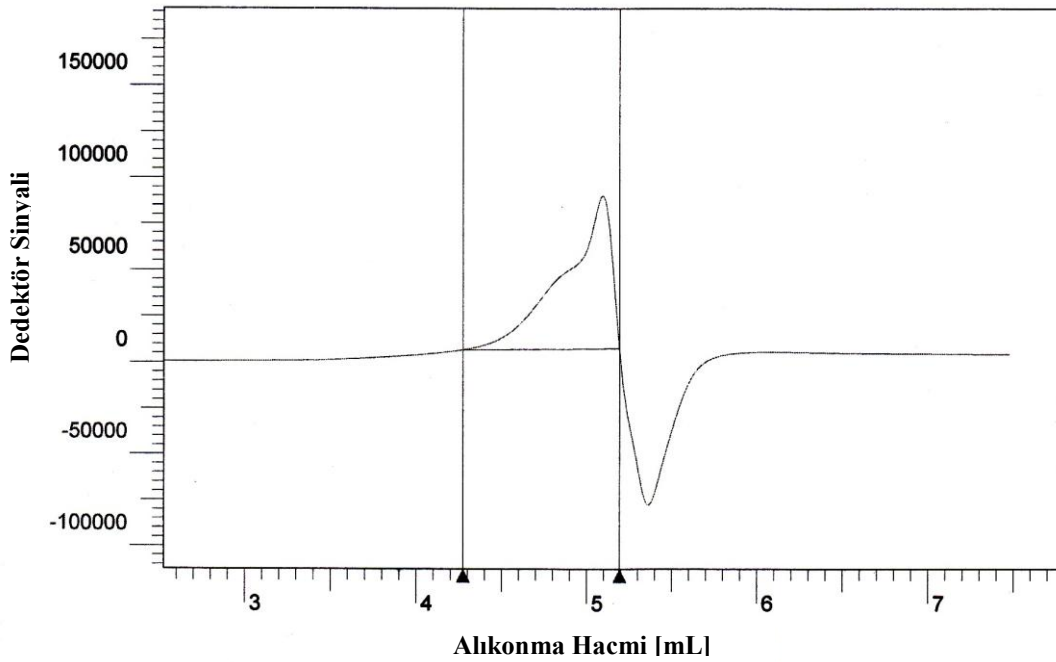
Şekil 3.41'deki **4a** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.56 [1P], -22.21 [2P,] ppm'de görüldü. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.



Şekil 3.42. **4a** Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.42'deki **4a** polimerinin ^1H -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) aromatik halka protonlara ait pikler 6.80-7.52 ppm'de yayvan olarak (m, 52H) gözlenmektedir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmektedir. 6.80 ppm'de gözlenen yeni proton pikleri (H^8) kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.

Şekil 3.43 ve 3.44'deki **4a** polimeri ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre aromatik karbonlara ait pikler 115.87 ppm'deki pik C^8 , 120.49 ppm'deki pik C^{12} , 121.57 ppm'deki pik C^3 , 122.57 ppm'deki pik C^6 , 129.04-129.37 ppm'deki pikler C^4 ve C^5 'e, 130.31 ppm'deki pik C^{17} 'e, 130.81 ppm'deki pik C^{15} 'e, 131.69 ppm'deki pik C^{16} 'e, 134.09 ppm'deki pik C^{14} 'e, 134.82 ppm'deki pik C^2 ve C^{10} 'a, 143.07 ppm'deki pik C^{13} 'e, 144.10 ppm'deki pik C^9 'e, 148.00 ppm'deki pik C^1 'e, 154.35 ppm'deki pik C^7 'ye, ve 187.68 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.



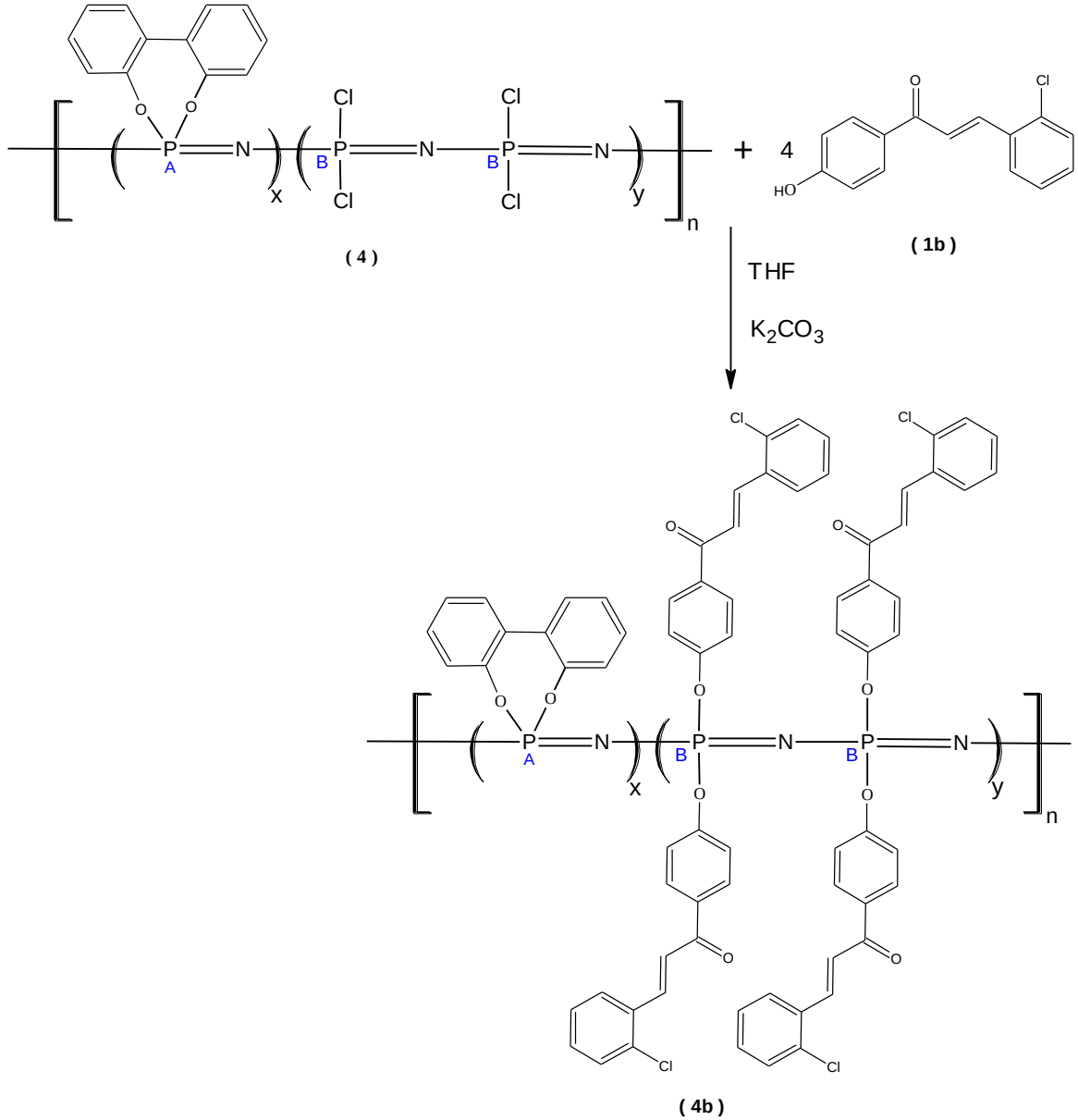
Şekil 3.45. **4a** Polimerinin GPC grafiği(THF)

Şekil 3.45'deki **4a** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 3.17×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 1.62 olarak elde edildi.

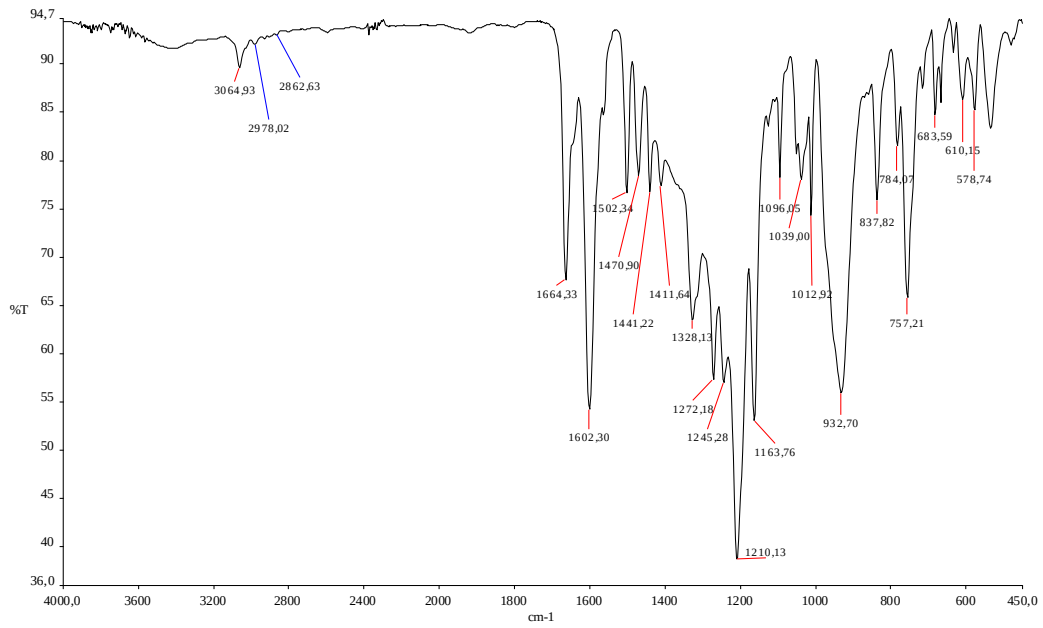
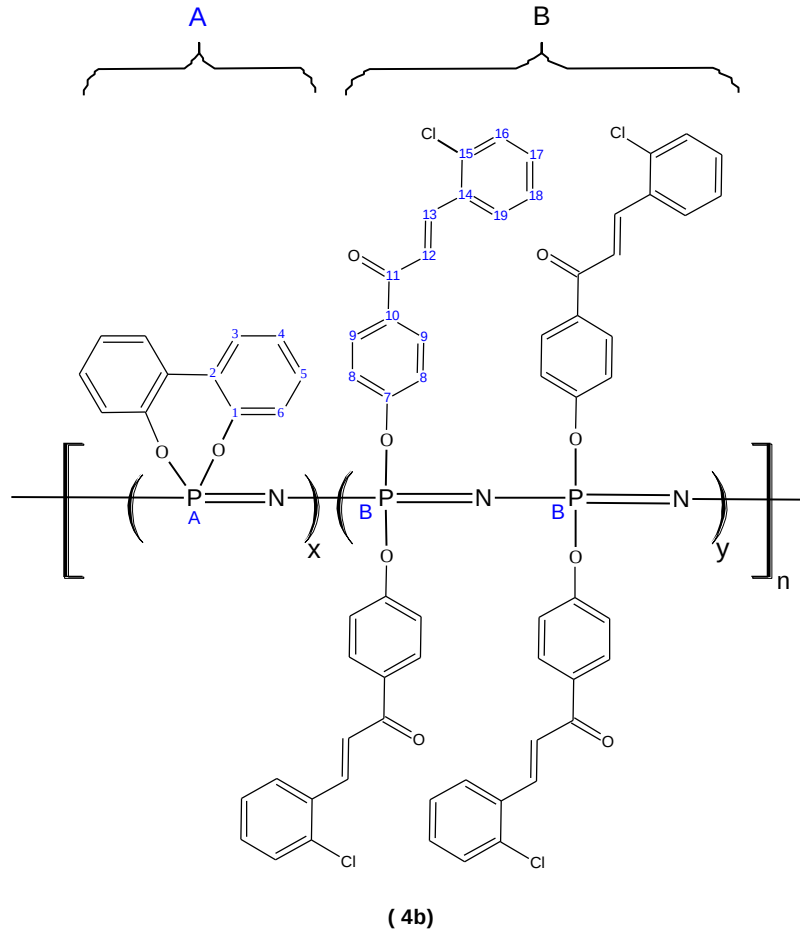
3.8. Poli[3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4b**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna Argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.44 g (1.70 mmol) 4'-hidroksi-2-klorokalkon (**1b**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında

reflaks oldu. Oda sıcaklığında reaksiyon 24 saat karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzütünün çözücüsü rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4b**, 0.3 g, %55 verimle elde edildi.

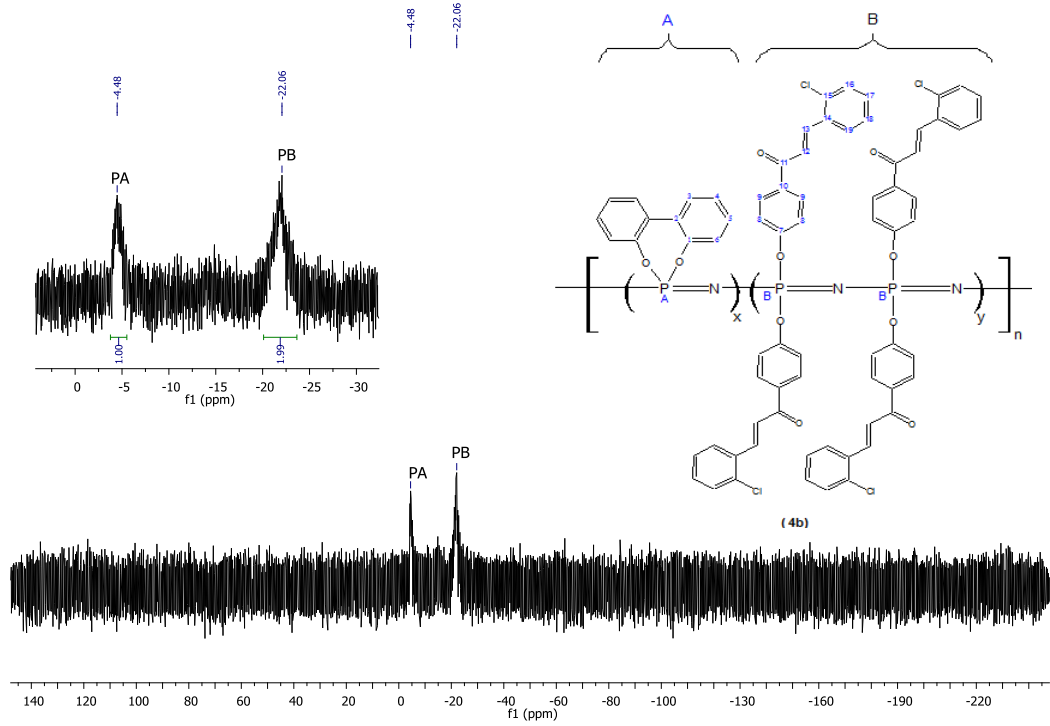


3.8.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen]in (4b) Karakterizasyonu



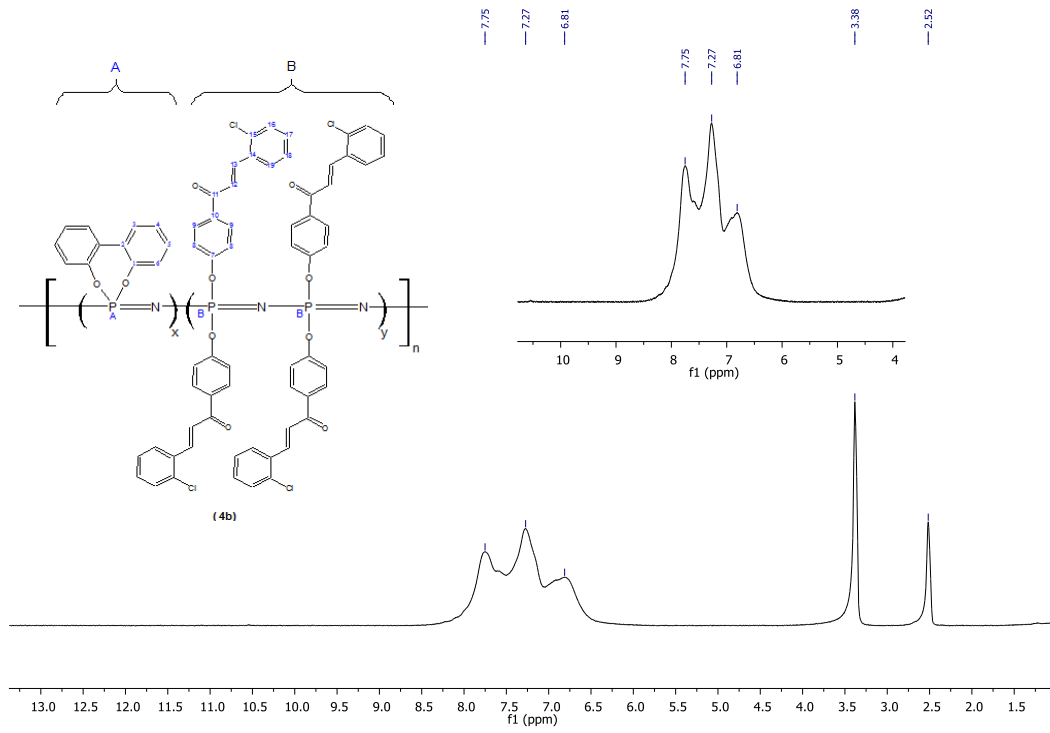
Şekil 3.46. 4b Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.46'daki **4b** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pik 3064 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2862 ve 2978 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1664 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1502 , 1576 ve 1602 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1163 ve 1210 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 932 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



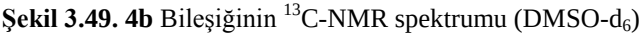
Şekil 3.47. **4b** Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.47'deki **4b** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.48 [1P], -22.06 [2P,] ppm'de gözlemlendi. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.

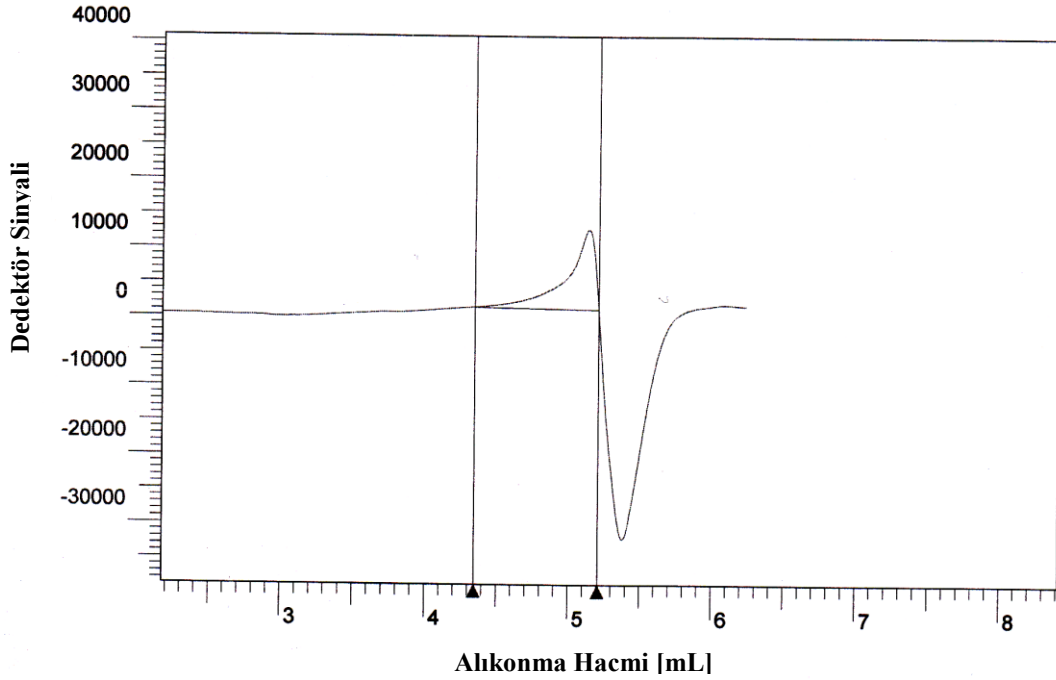


Şekil 3.48. **4b** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

Şekil 3.48'deki **4b** polimerinin ^1H -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO- d_6) aromatik halka protonlarına ait pikler 6.81, 7.27 ve 7.75 ppm'de yayvan olarak (m, 48H) gözlenmektedir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmektedir. 6.81 ppm'de gözlenen yeni proton (H^8) pikleri kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.



Şekil 3.49 ve 3.50'deki **4b** polimerinin ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre aromatik karbonlara ait pikler 120.57 ppm'deki pik C^{12} , 124.19 ppm'deki pik C^6 , 127.73 ppm'deki pik C^3 , 128.52 ppm'deki pik C^{18} , 130.24 ppm'deki pikler C^4 ve C^5 'e, 131.99 ppm'deki pik C^{17} ve C^{19} 'a, 132.56 ppm'deki pik C^{15} 'e, 133.88 ppm'deki pik C^{14} 'e, 134.76 ppm'deki pik C^2 ve C^{10} 'a, 138.74 ppm'deki pik C^9 ve C^{13} 'e, 148.30 ppm'deki pik C^1 'e, 154.49 ppm'deki pik C^7 'ye, ve 187.60 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.



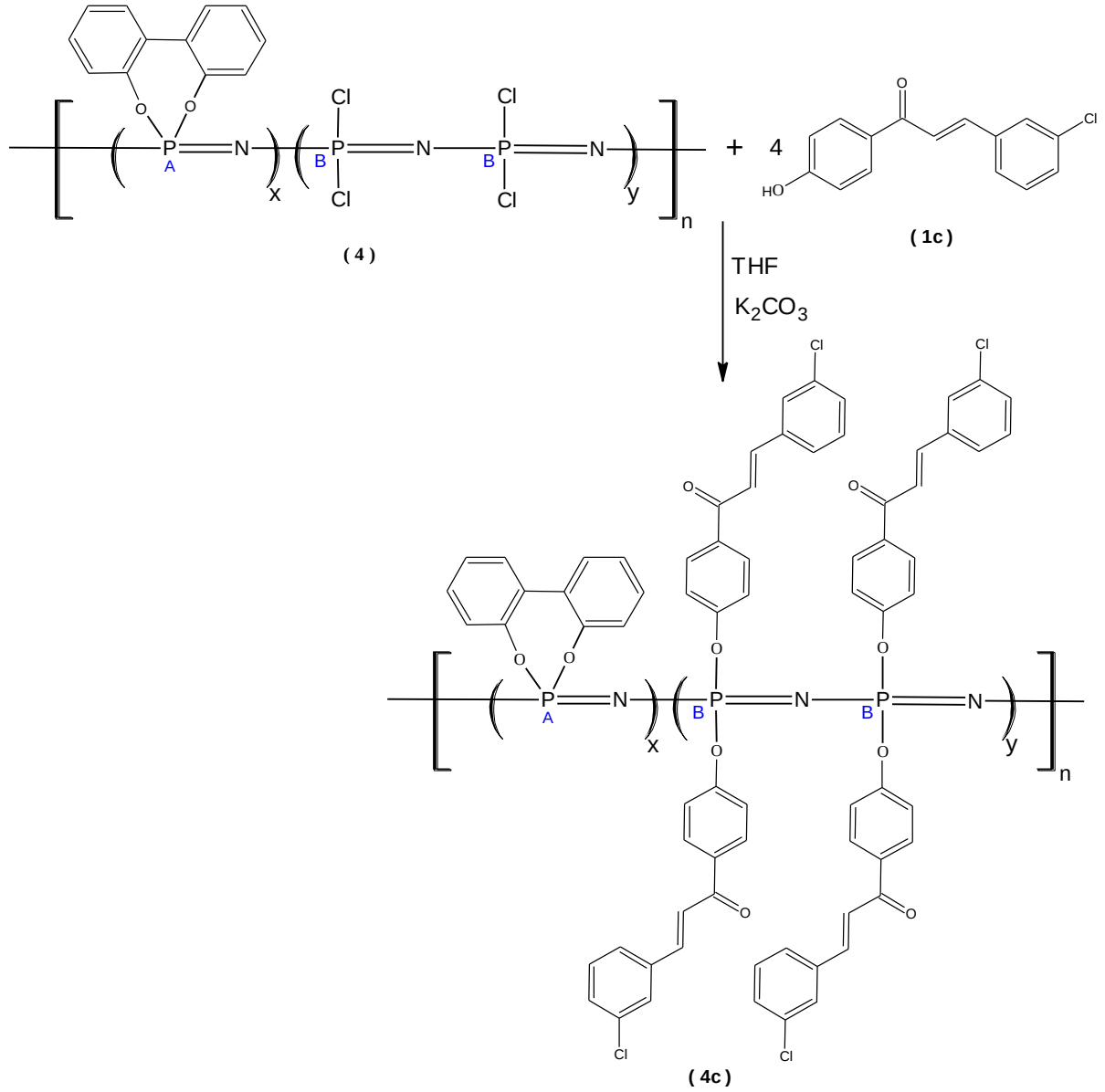
Şekil 3.51. **4b** Bileşiğinin GPC grafiği (THF)

Şekil 3.51'deki **4b** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 2.3×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 2.67 olarak elde edildi.

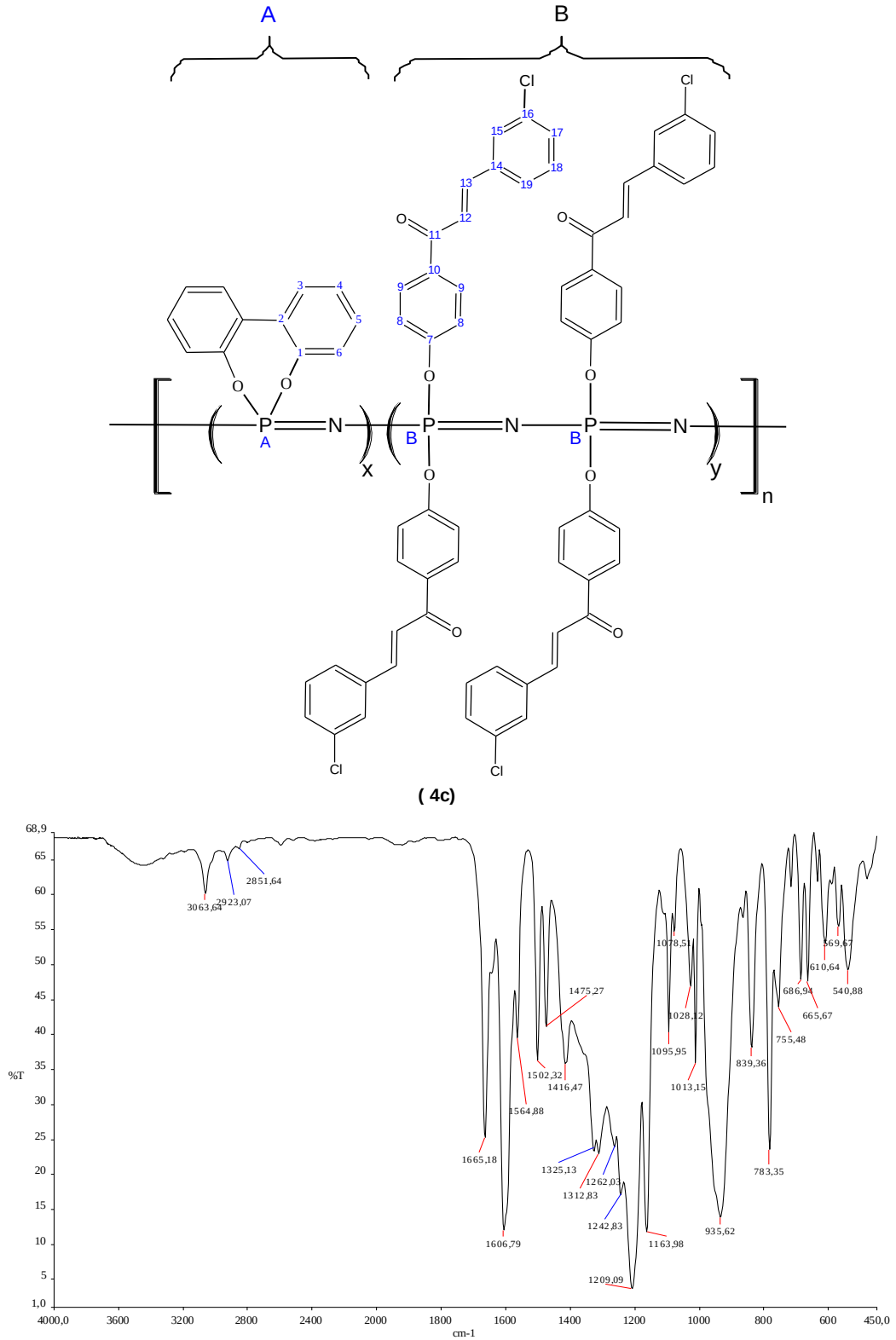
3.9. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen]in (4c) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.44 g (1.70 mmol) 4'-hidroksi-3-klorokalkon (**1c**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks oldu. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzüntünün çözücüsü

rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4c**, 0.27 g, %50 verimle elde edildi.

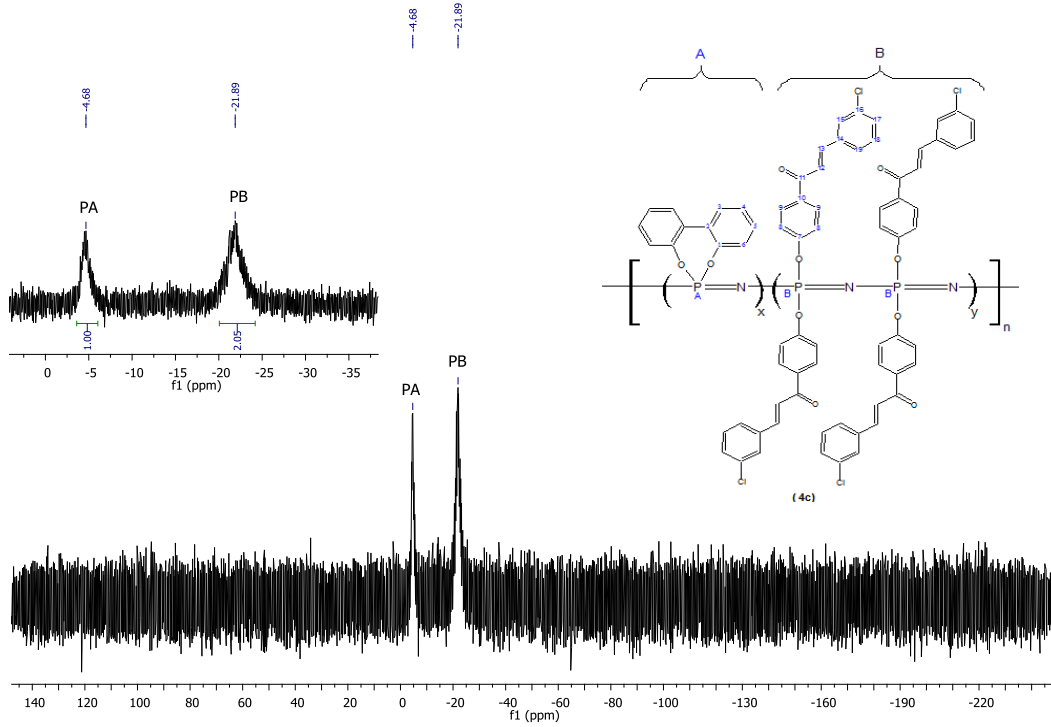


3.9.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen}in (4c) Karakterizasyonu



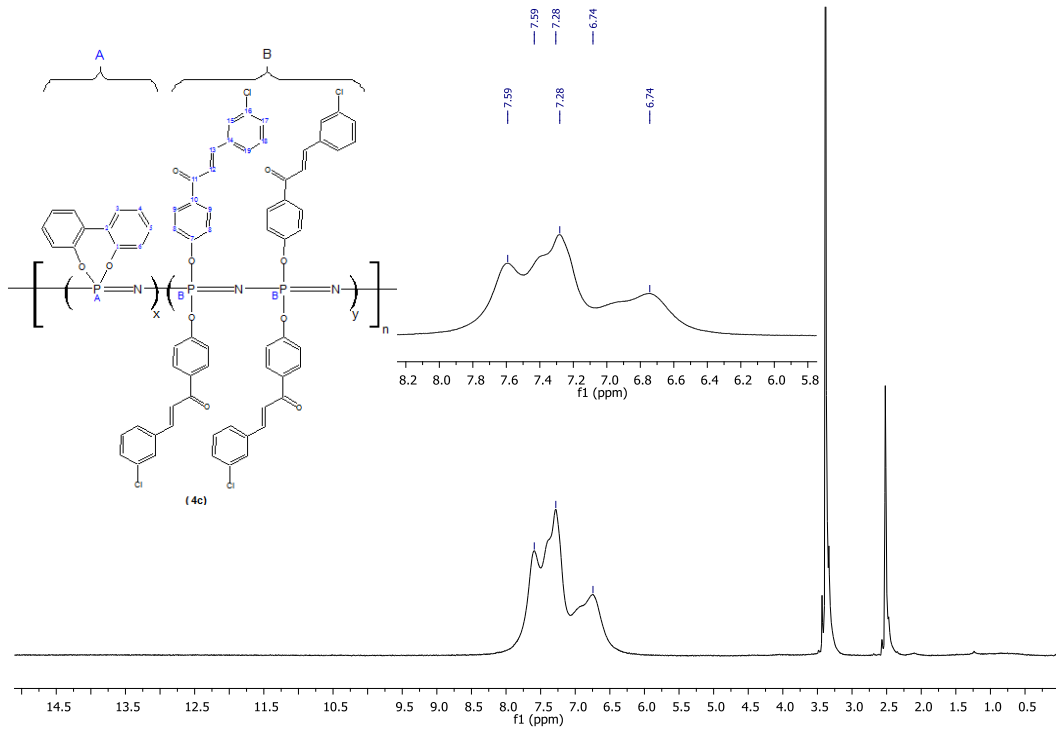
Şekil 3.52. 4c Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.52'deki **4c** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3063 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851 ve 2921 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1665 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1502 , 1564 ve 1606 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1163 ve 1209 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 935 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



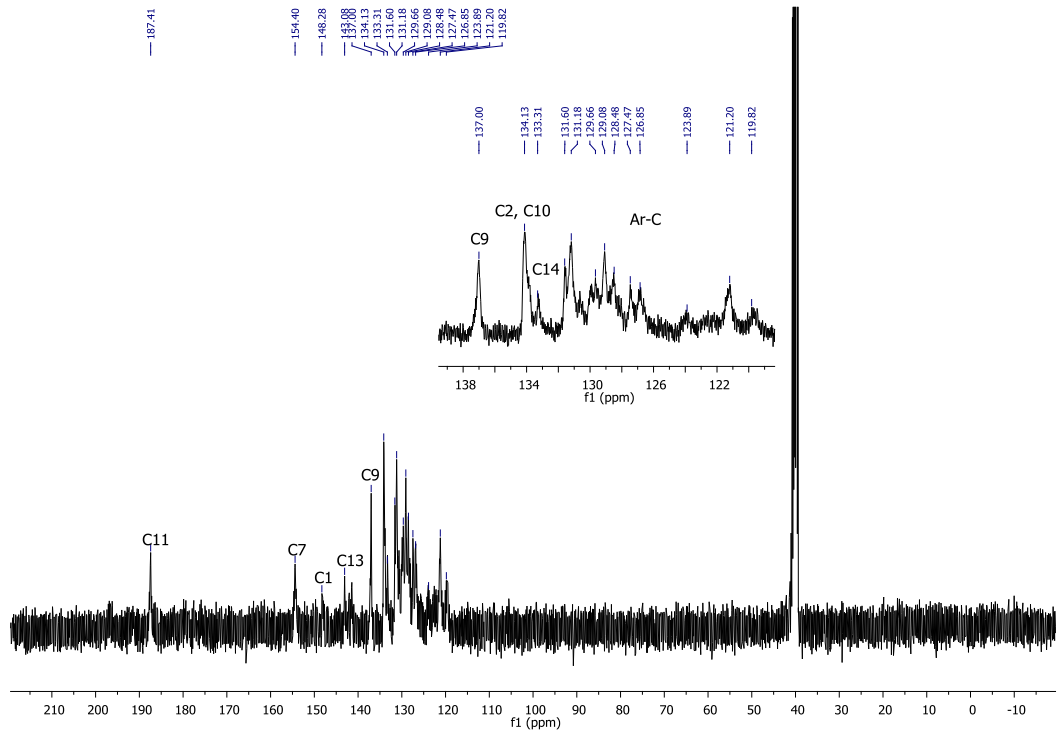
Şekil 3.53. **4c** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

Şekil 3.53'deki **4c** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO- d_6) -4.68 [1P], -21.89 [2P,] ppm'de gözlemlendi. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.

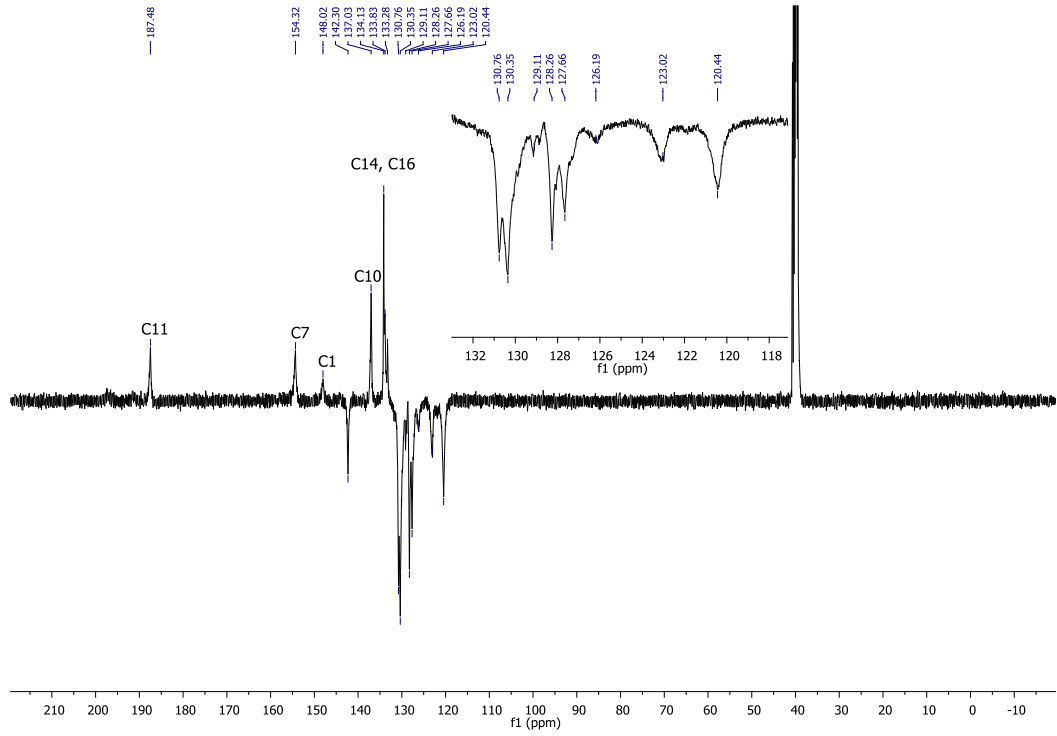


Şekil 3.54. **4c** Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.54'deki **4c** polimerinin ^1H -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) aromatik halka protonlarına ait pikler 6.74, 7.28 ve 7.59 ppm'de yayvan olarak (m, 48H) gözlenmektedir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmektedir. 6.74 ppm'de gözlenen yeni proton (H^8) pikleri kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.

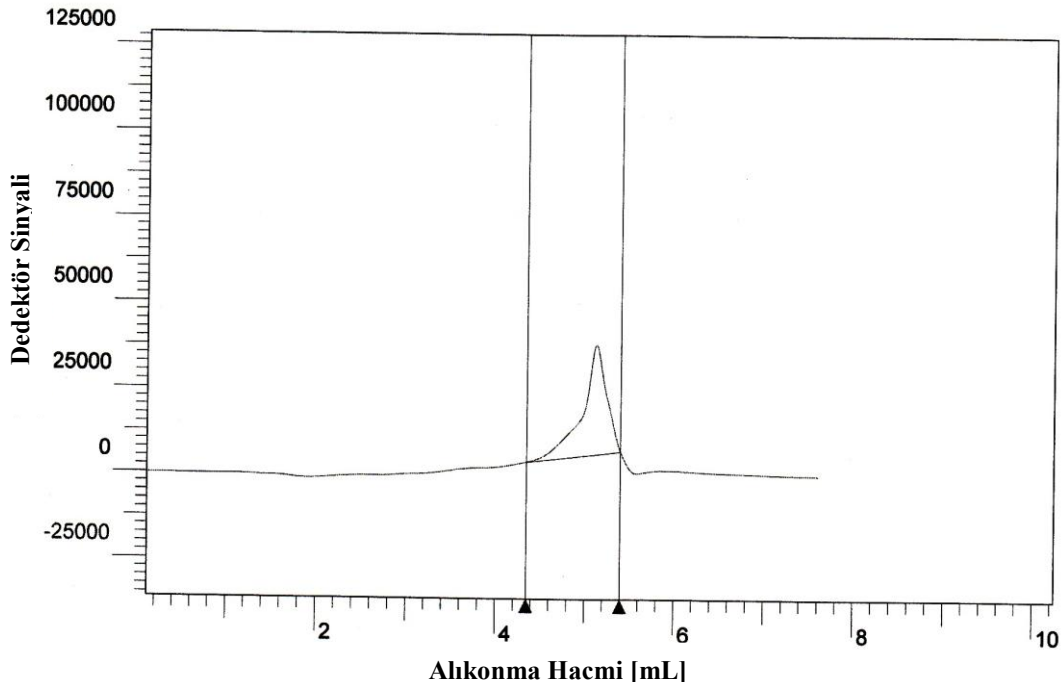


Şekil 3.55. 4c Polimerinin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆)



Şekil 3.56. 4c Polimerinin ¹³C-APT NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.55 ve 3.56'daki **4c** polimerinin ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre 119.82-131.60 ppm'deki pikler aromatik karbonlara aittir. 133.31 ppm'deki pik C^{14} 'e, 134.13 ppm'deki pik C^2 ve C^{10} 'a, 137.0 ppm'deki pik C^9 , 143.08 ppm'deki pik C^{13} , 148.28 ppm'deki pik C^{11} 'e, 154.40 ppm'deki pik C^7 ve 187.41 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.



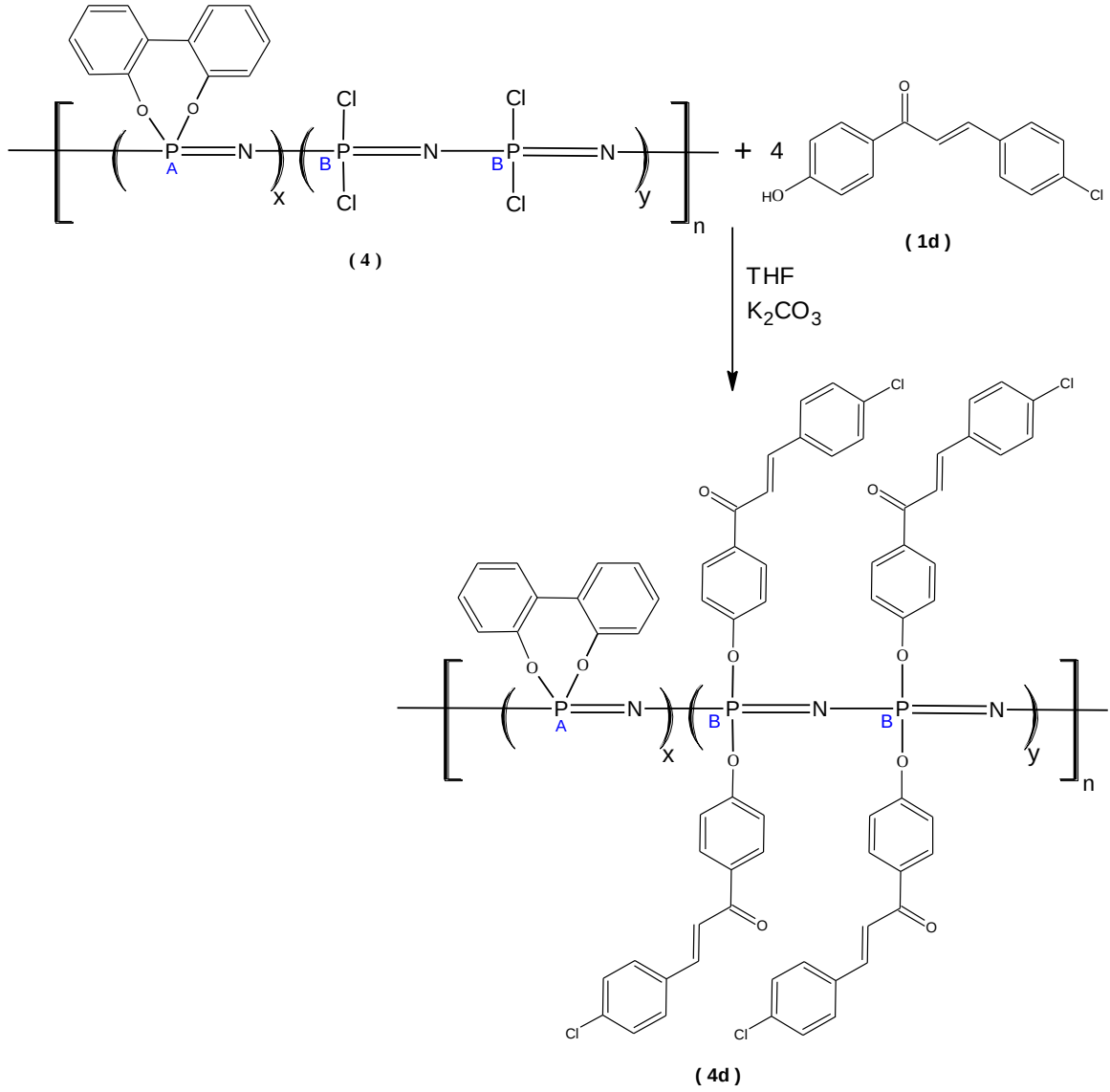
Şekil 3.57. **4c** Polimerinin GPC grafiği (THF)

Şekil 3.57'deki **4c** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 1.66×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 1.78 olarak elde edildi.

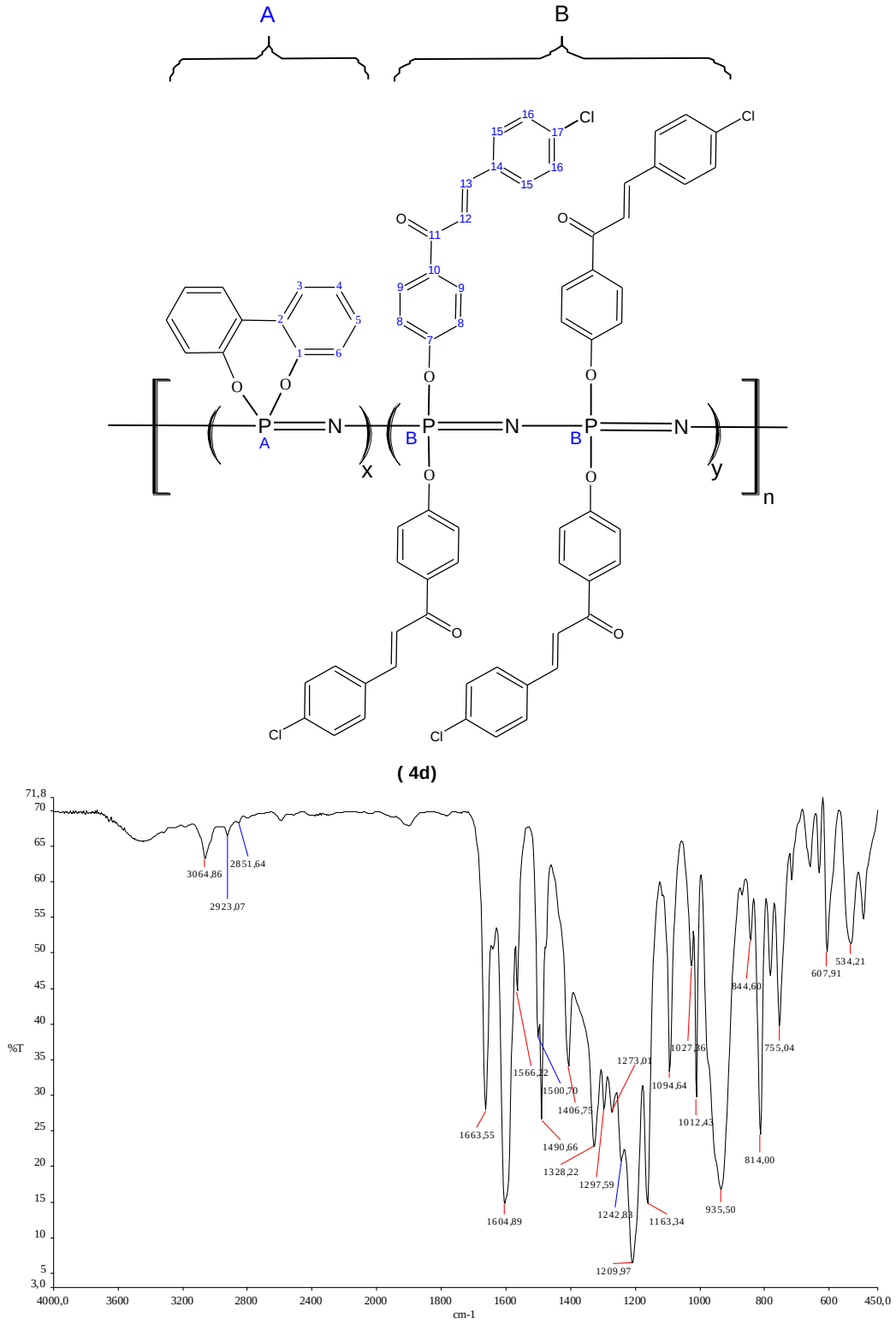
3.10. Poli[3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen]in (**4d**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.44 g (1.70 mmol) 4'-hidroksi-4-klorokalkon (**1d**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen]in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks oldu. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzüntünün çözücüsü

rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4d**, 0.36 g, % 66 verimle elde edildi.

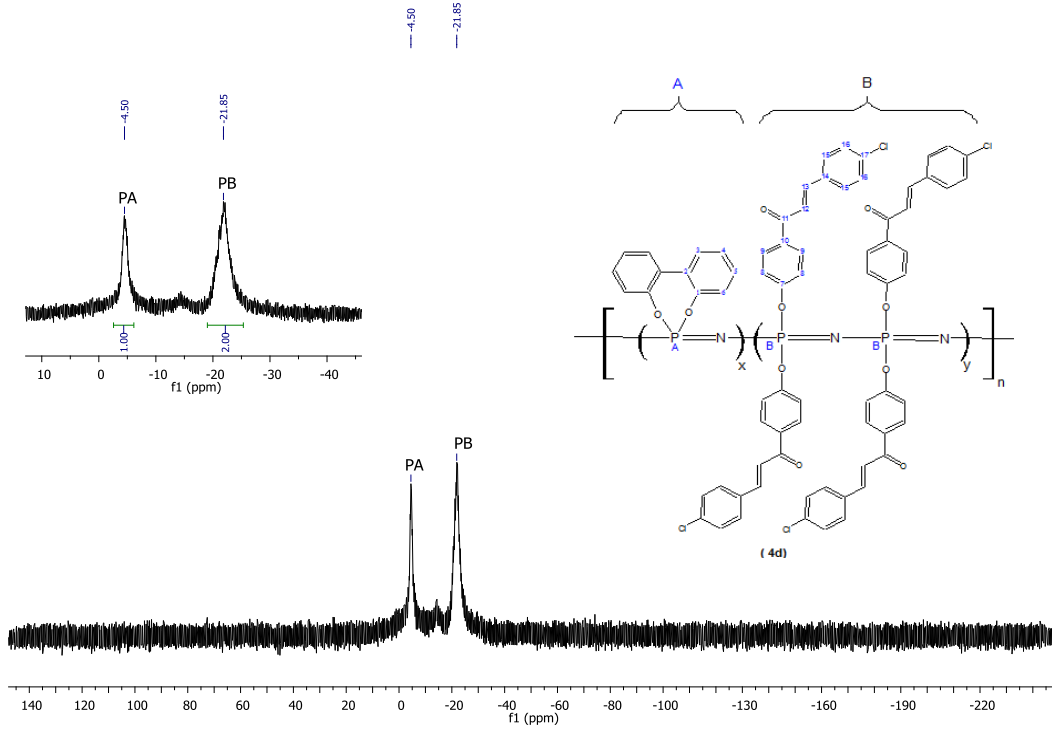


3.10.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-klorokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4d) Karakterizasyonu



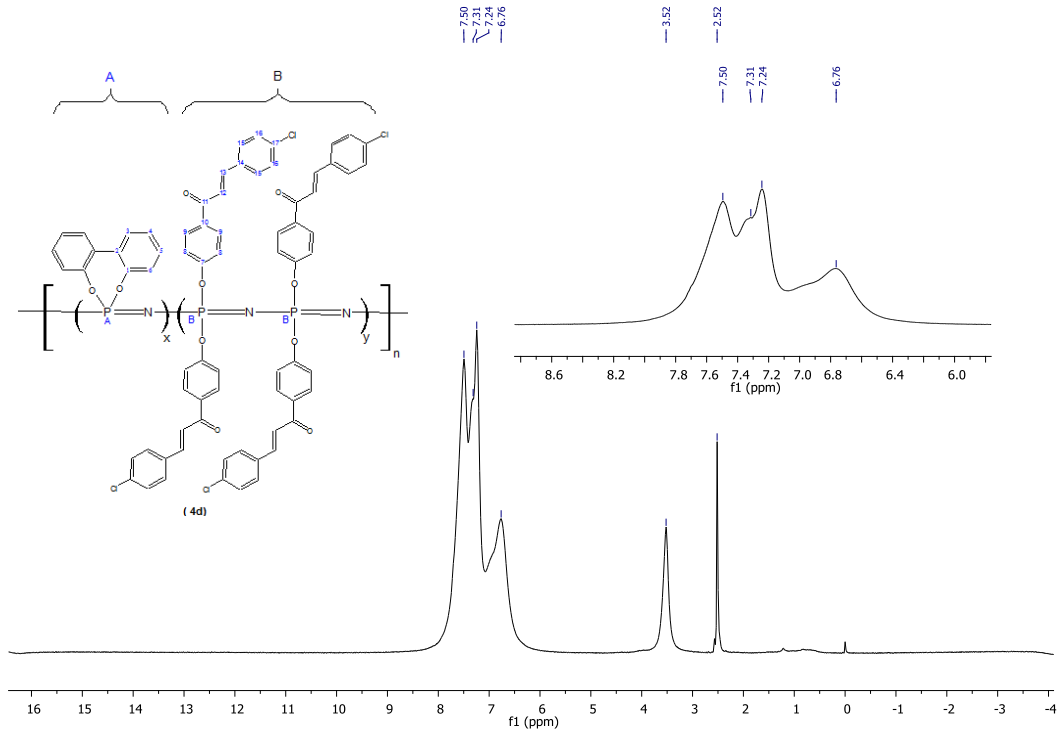
Şekil 3 58. 4d Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.58'deki **4d** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3064 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851 ve 2923 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1663 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1500 , 1566 ve 1604 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1163 ve 1209 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 935 cm^{-1} 'de görüldü.



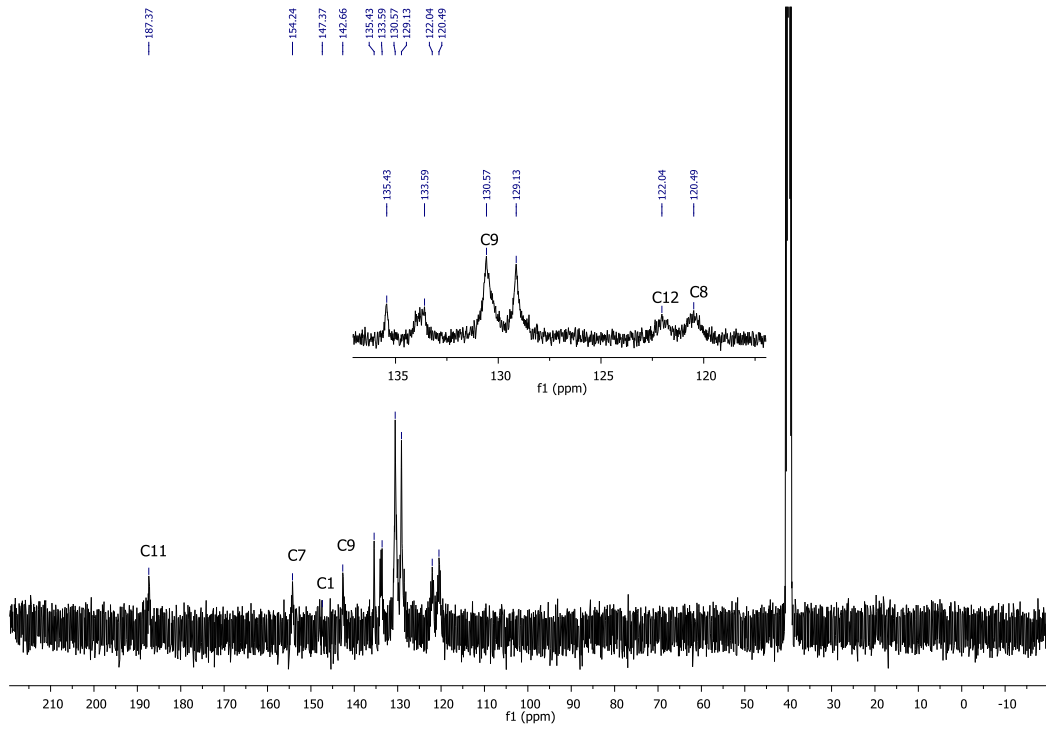
Şekil 3.59. **4d** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.59'daki **4d** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.50 [1P], -21.85 [2P,] ppm'de görüldü. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.

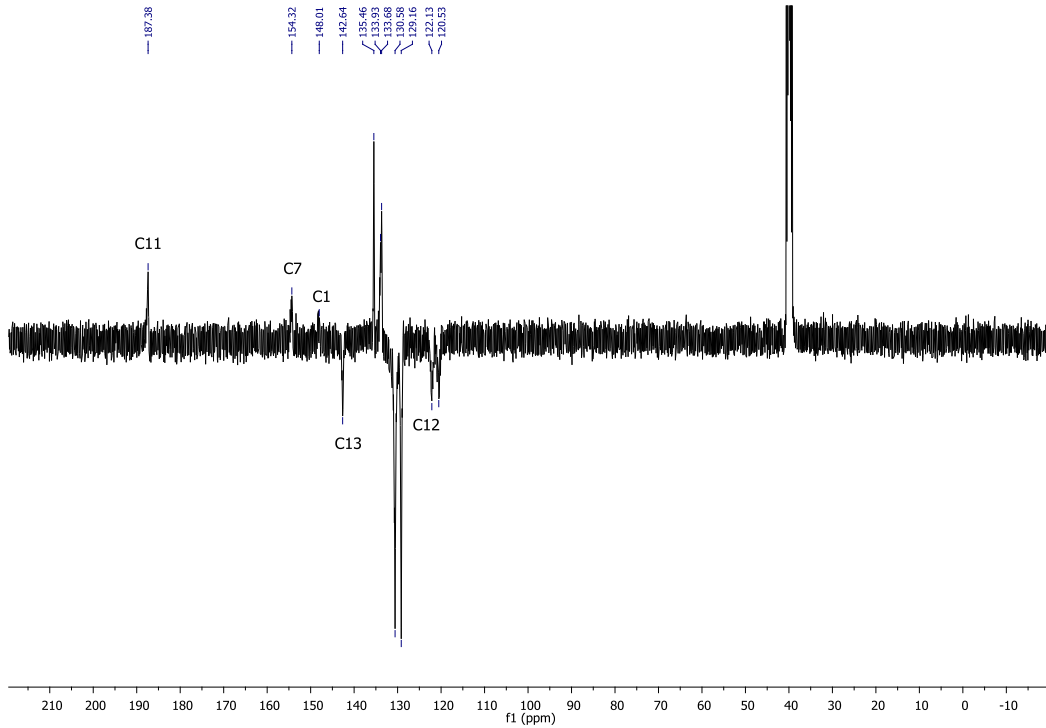


Şekil 3.60. **4d** Polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.60'daki **4d** polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) aromatik halka protonlara ait pikler 6.76, 7.24 ve 7.50 ppm'de yayvan olarak (m, 48H, $\text{C}_{68}\text{H}_{48}$) gözlenmektedir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmektedir. 6.76 ppm'de gözlenen yeni proton (H^8) pikleri kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.



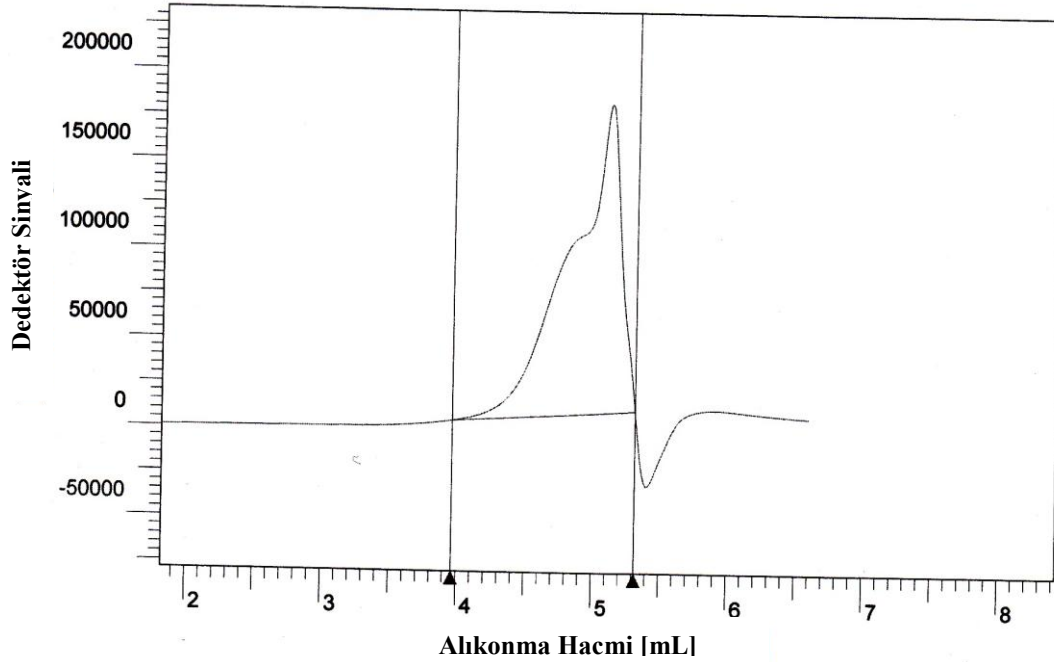
Şekil 3.61. **4d** Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.62. **4d** Polimerinin ^{13}C -APT NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.62’deki **4d** polimerinin ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre aromatik karbonlara ait pikler 122.13 ppm’deki pik C^{12} , 142.64 ppm’deki

pik C¹³, 148.01 ppm'deki pik C¹'e, 154.32 ppm'deki pik C⁷'ye ve 187.38 ppm'deki pik C¹¹'e aittir.



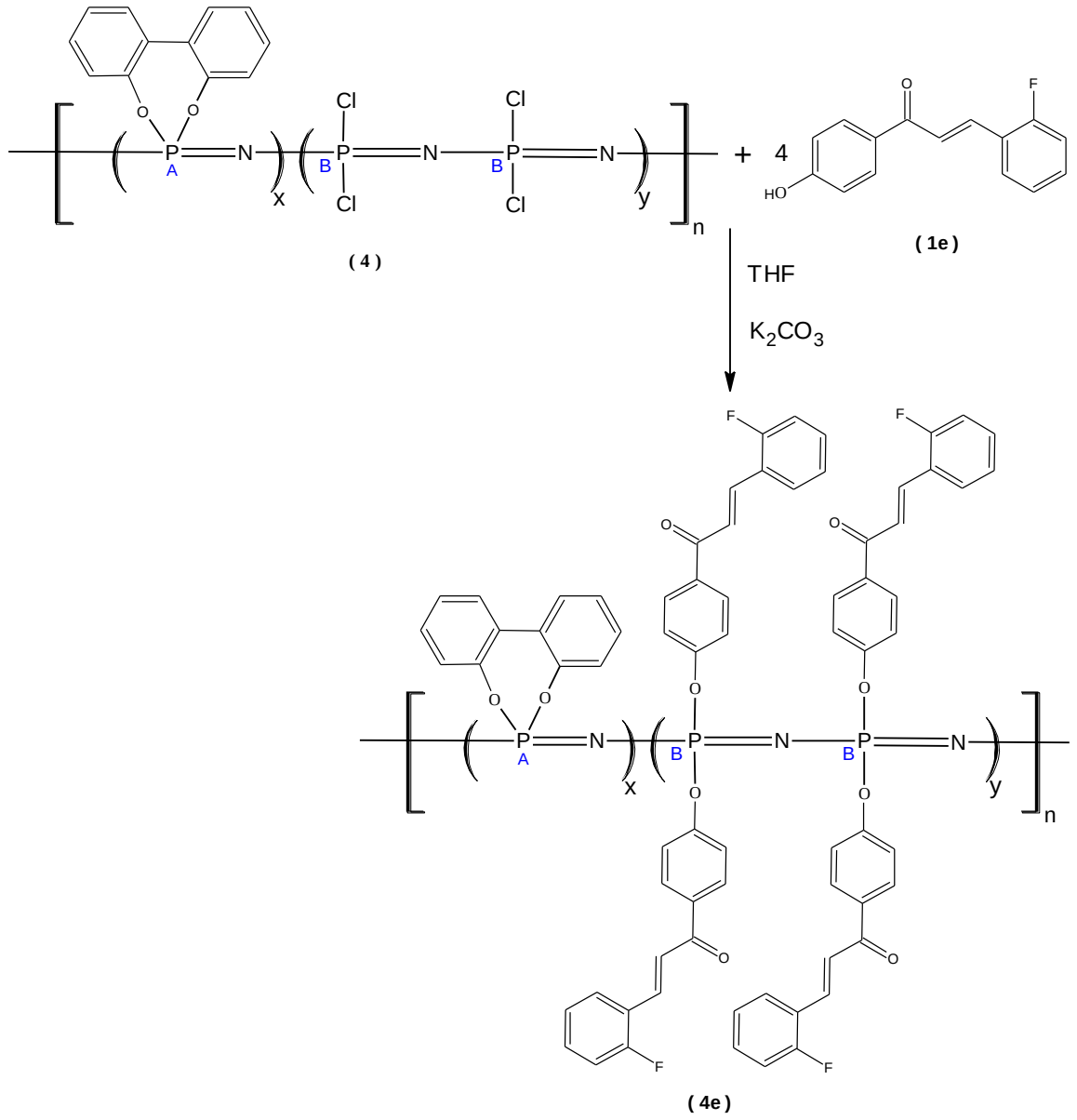
Şekil 3.63. **4d** Polimerinin GPC grafiği (THF)

Şekil 3.63'deki **4d** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (Mw) 3.56×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (Mw/Mn: H.I) 2.2 olarak elde edildi.

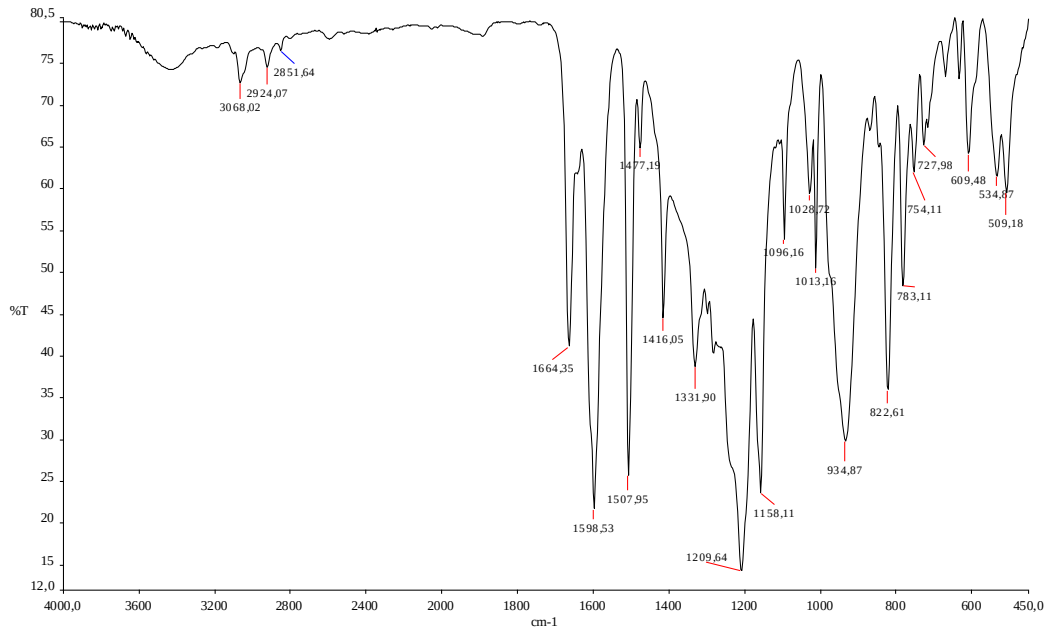
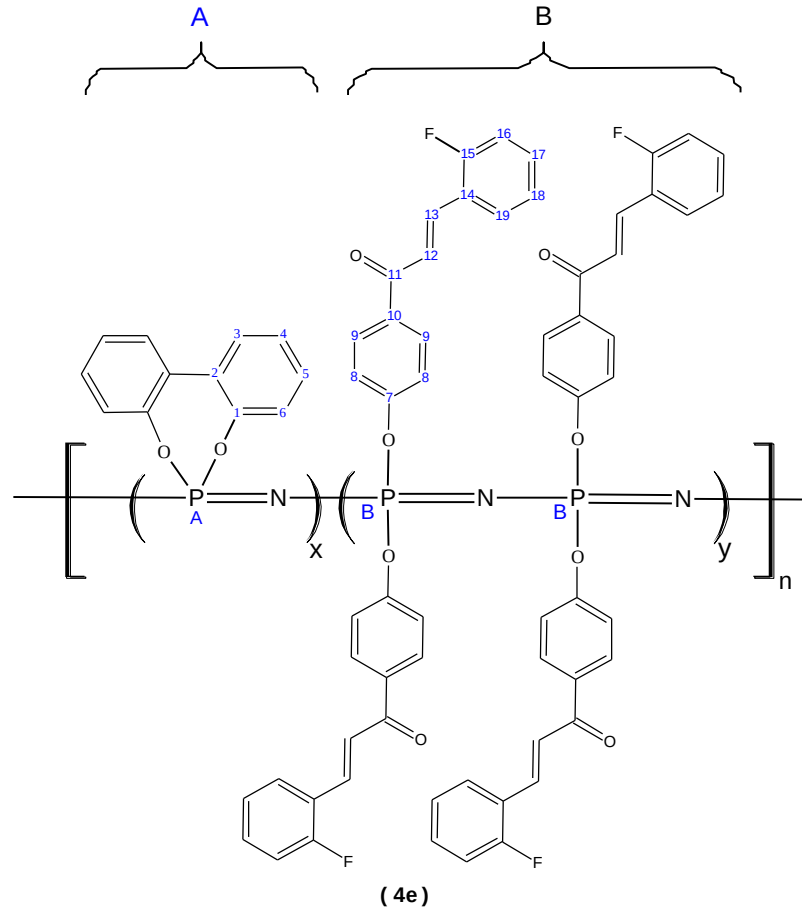
3.11. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4e**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.41 g (1.69 mmol) 4'-hidroksi-2-florokalkon (**1e**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen]in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks oldu. Oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Çözelti süzüldü, süzüntünün çözücüsü rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün

süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4e**, 0.32 g, % 52 verimle elde edildi.

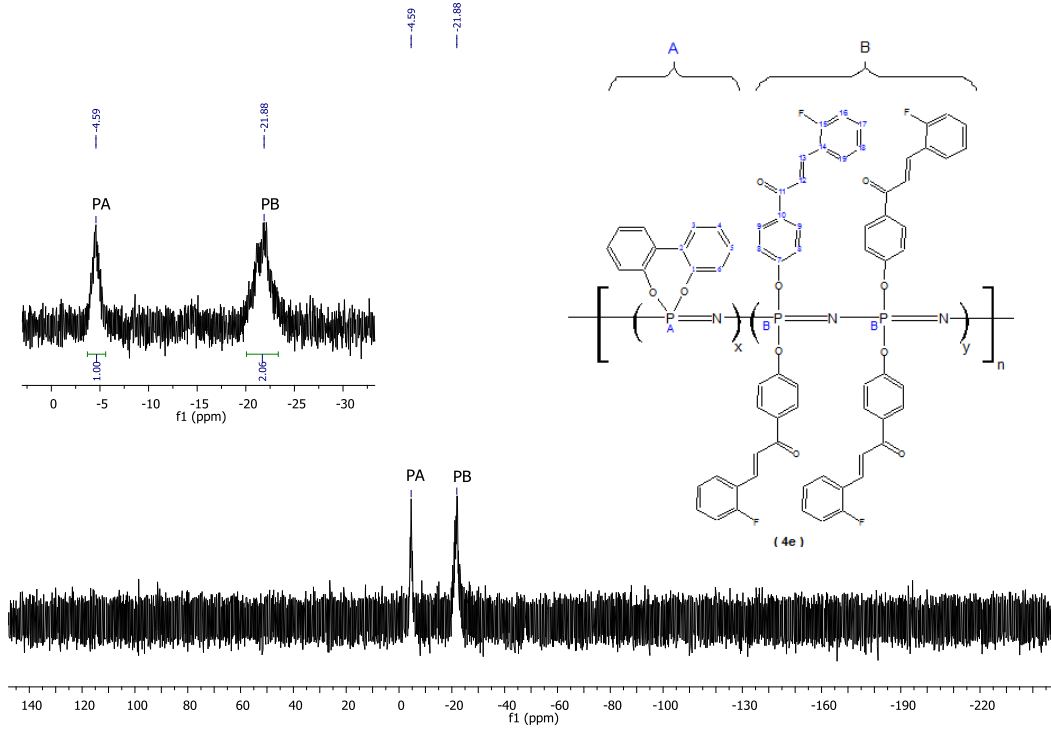


3.11.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-2-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4e) Karakterizasyonu



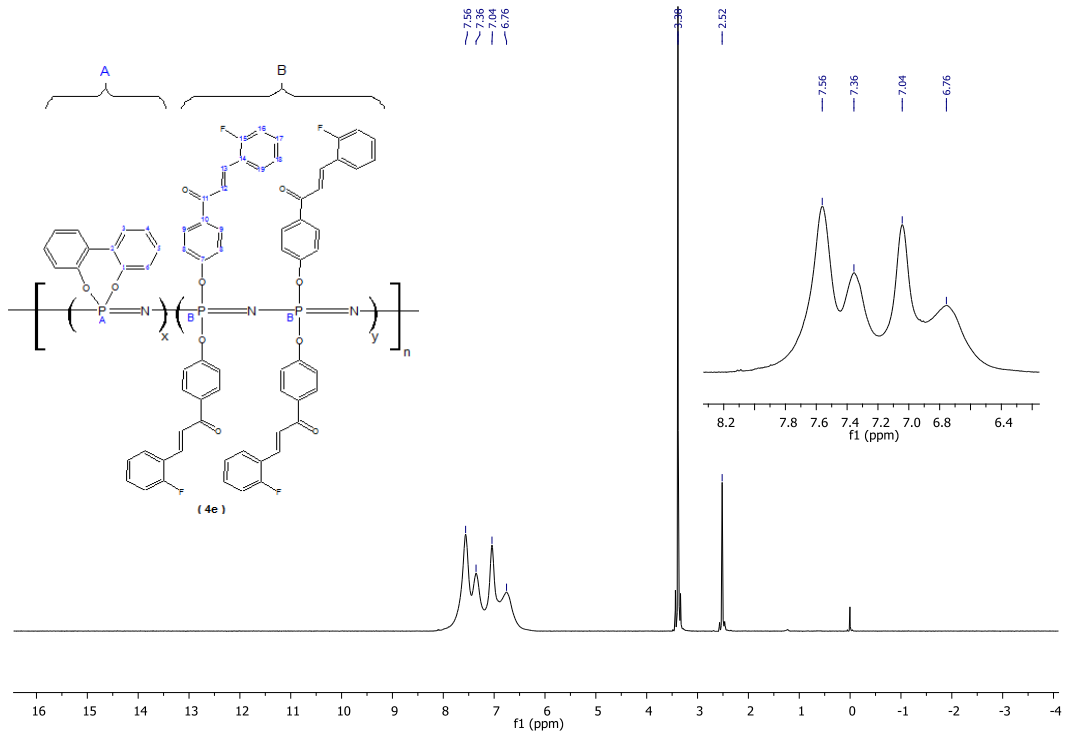
Şekil 3.64. 4e Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.64'deki **4e** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3068 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851 ve 2924 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1664 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1477 , 1507 ve 1598 cm^{-1} 'de, fosfazen halkasındaki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1158 ve 1209 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 934 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



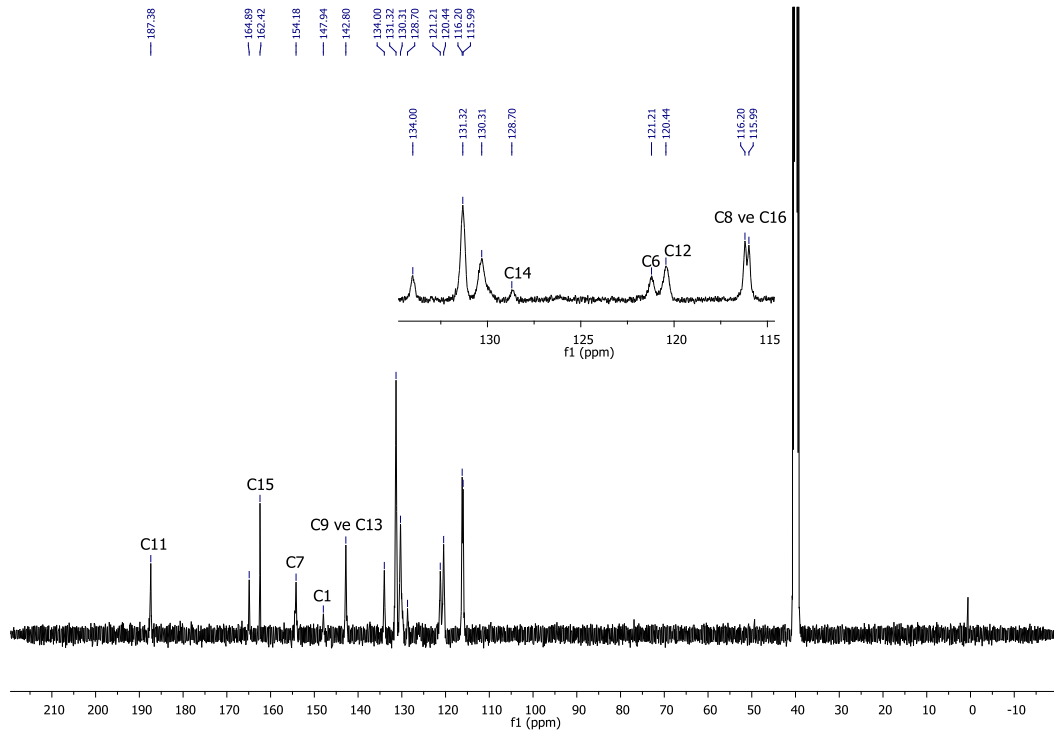
Şekil 3.65. **4e** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.65'deki **4e** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.59 [1P], -21.88 [2P,] ppm'de gözlemlendi. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.

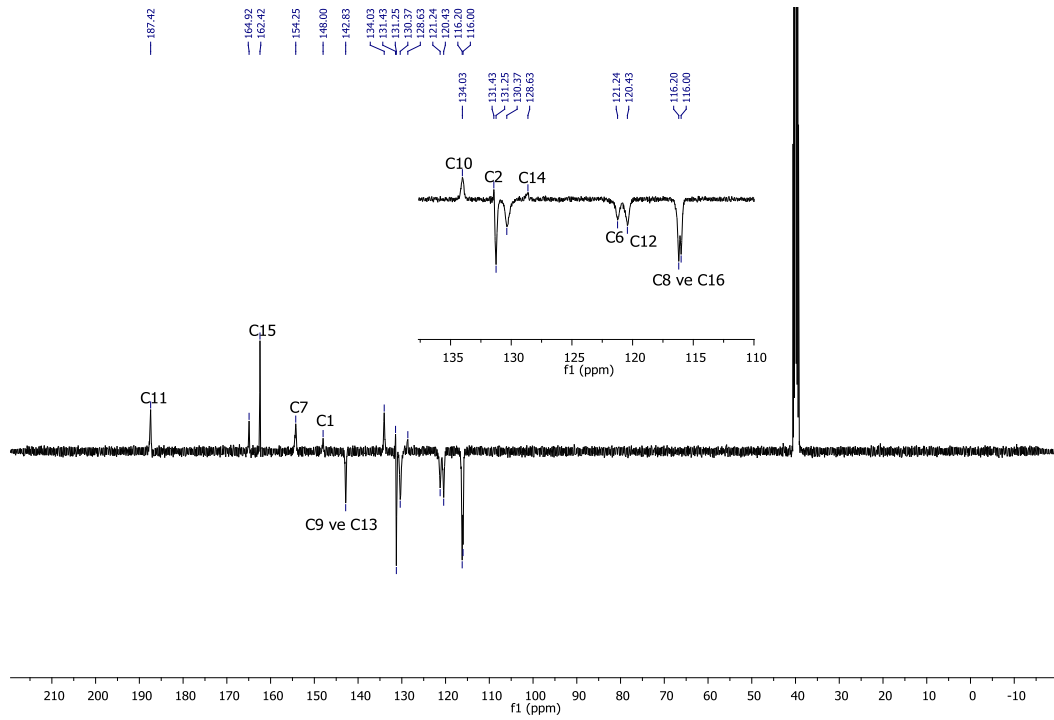


Şekil 3.66. **4e** Polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.66'daki **4e** polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) aromatik halka protonlarına ait pikler 6.76, 7.04, 7.36 ve 7.56 ppm'de yayvan olarak (m, 48H, $\text{C}_{68}\text{H}_{48}$) gözlenmektedir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmektedir. 6.76 ppm'de gözlenen yeni proton pikleri (H^8) kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.

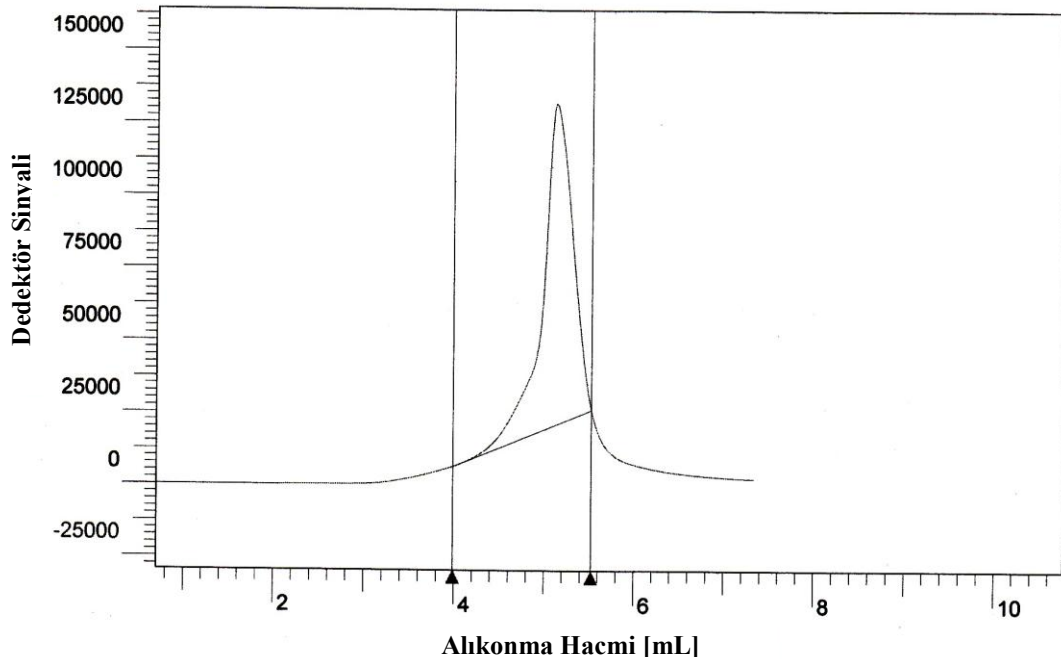


Şekil 3.67. 4e Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.68. 4e Polimerinin ^{13}C -APT NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.67 ve 3.68'deki **4e** polimerinin ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre aromatik karbonlara ait pikler 116.0-116.20 ppm'deki pik C^8 ve C^{16} , 120.44 ppm'deki pik C^{12} , 121.24 ppm'deki pik C^6 , 128.63 ppm'deki pik C^{14} , 130.37 ppm'deki pikler C^3 , C^{18} ve C^{19} 'a, 131.25 ppm'deki pik C^4 , C^5 ve C^{17} 'ye, 131.43 ppm'deki pik C^2 , 134.03 ppm'deki pik C^{10} , 142.83 ppm'deki pik C^9 ve C^{13} 'e, 147.94 ppm'deki pik C^1 , 154.18 ppm'deki pik C^7 'e, 162.42 ppm'deki pik C^{15} 'e ve 187.38 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.



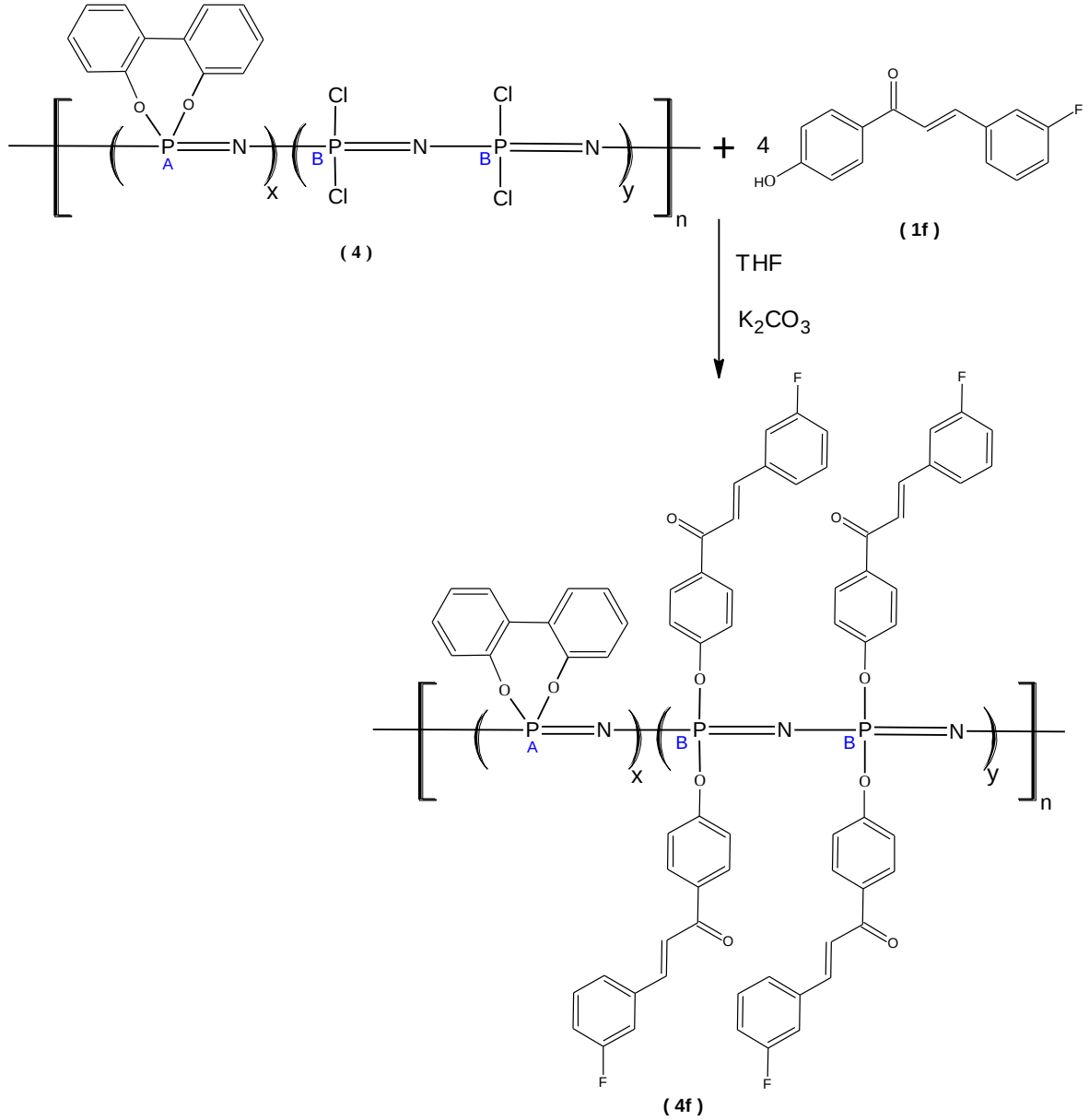
Şekil 3.69. **4e** Polimerinin GPC grafiği (THF)

Şekil 3.69'daki **4e** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 1.43×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 2.17 olarak elde edildi.

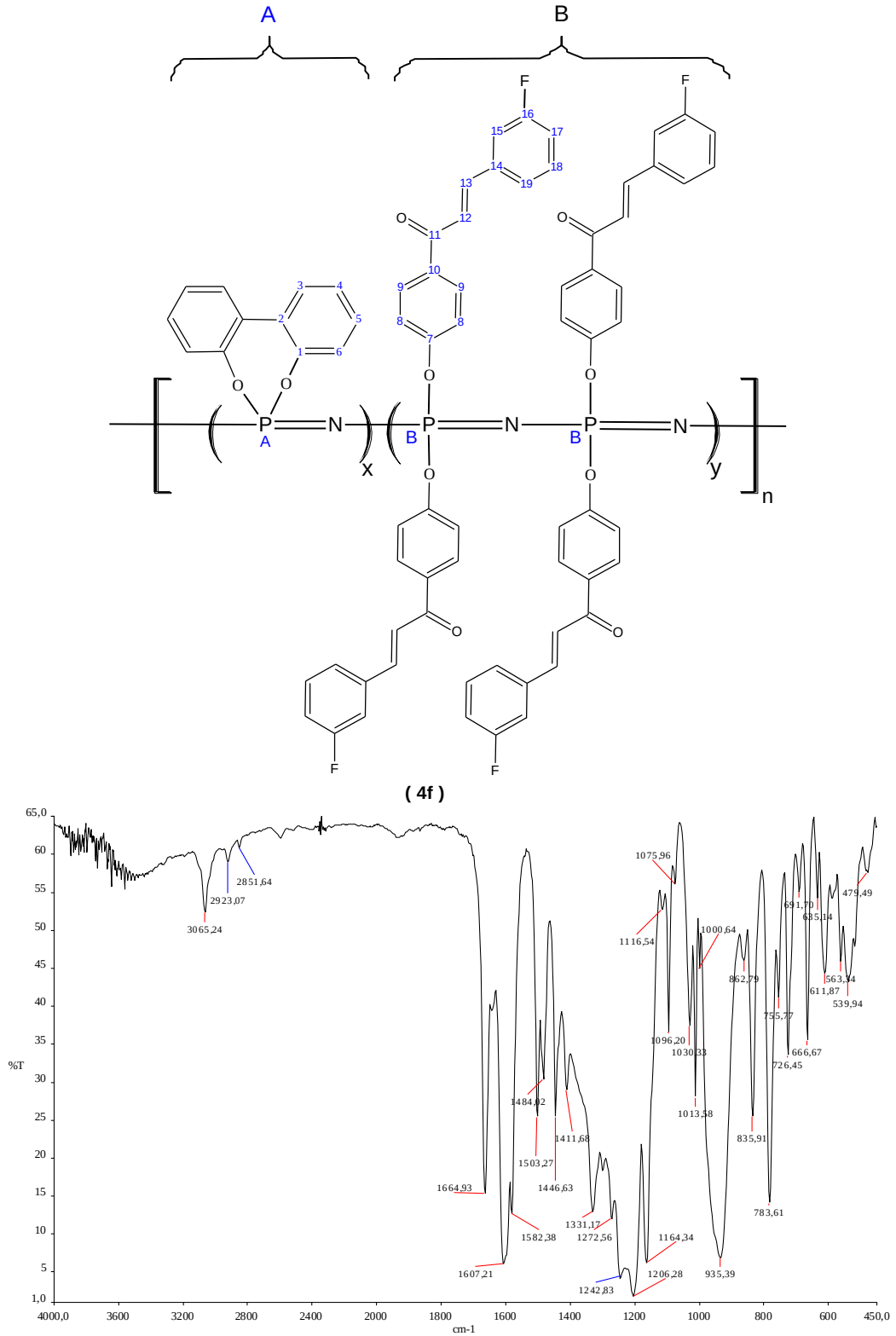
3.12. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen}in (**4f**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.41 g (1.69 mmol) 4'-hidroksi-3-florokalkon (**1f**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen}in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında

reflaks oldu. Oda sıcaklığında 24 saat sürdürüldü. Çözelti süzüldü, süzütünün çözücüsü rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4f**, 0.33 g, %52 verimle elde edildi.

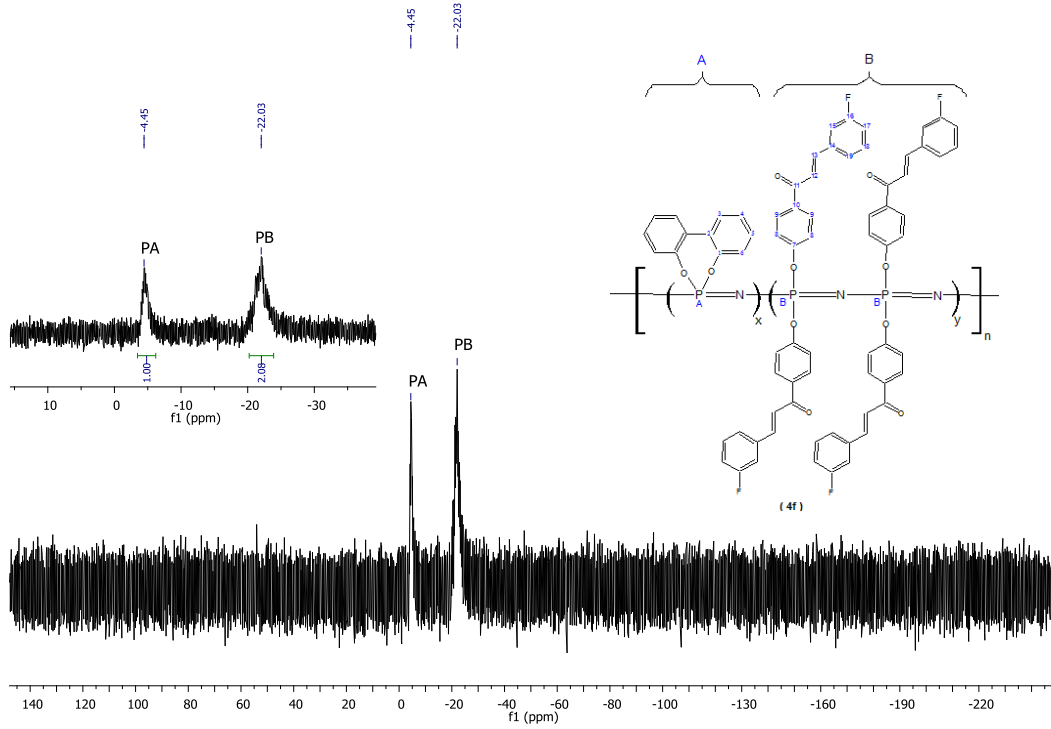


3.12.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4f) Karakterizasyonu



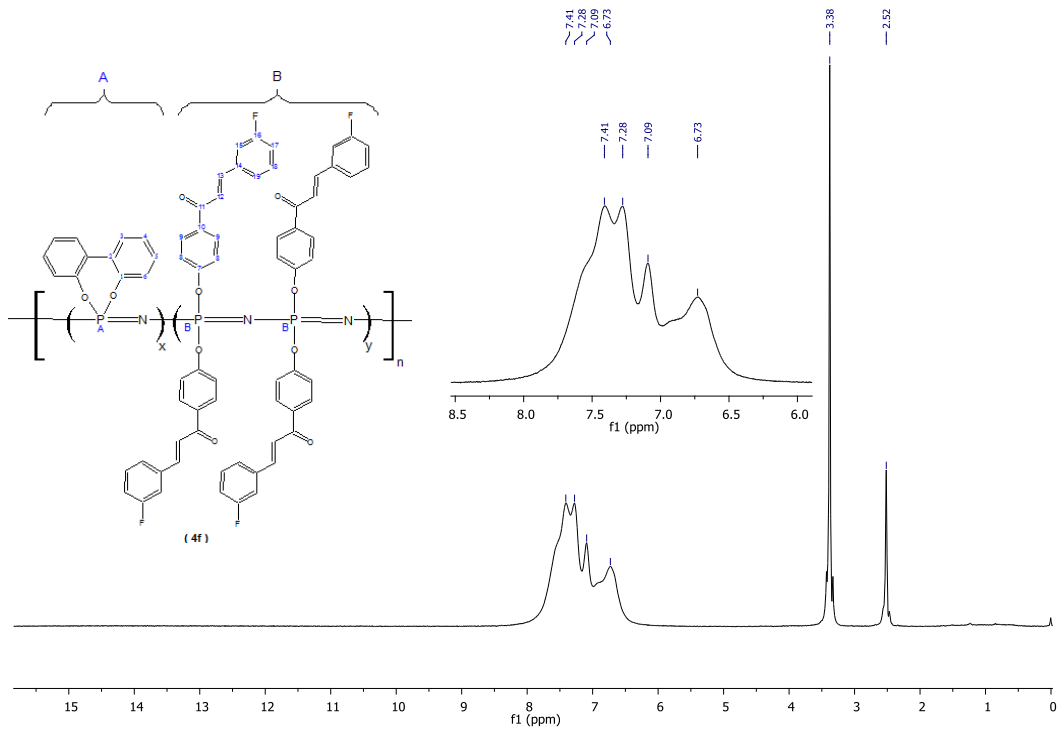
Şekil 3.70. 4f Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.70'deki **4f** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3065 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851 ve 2923 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1664 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1503 , 1582 ve 1607 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1164 ve 1206 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 935 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



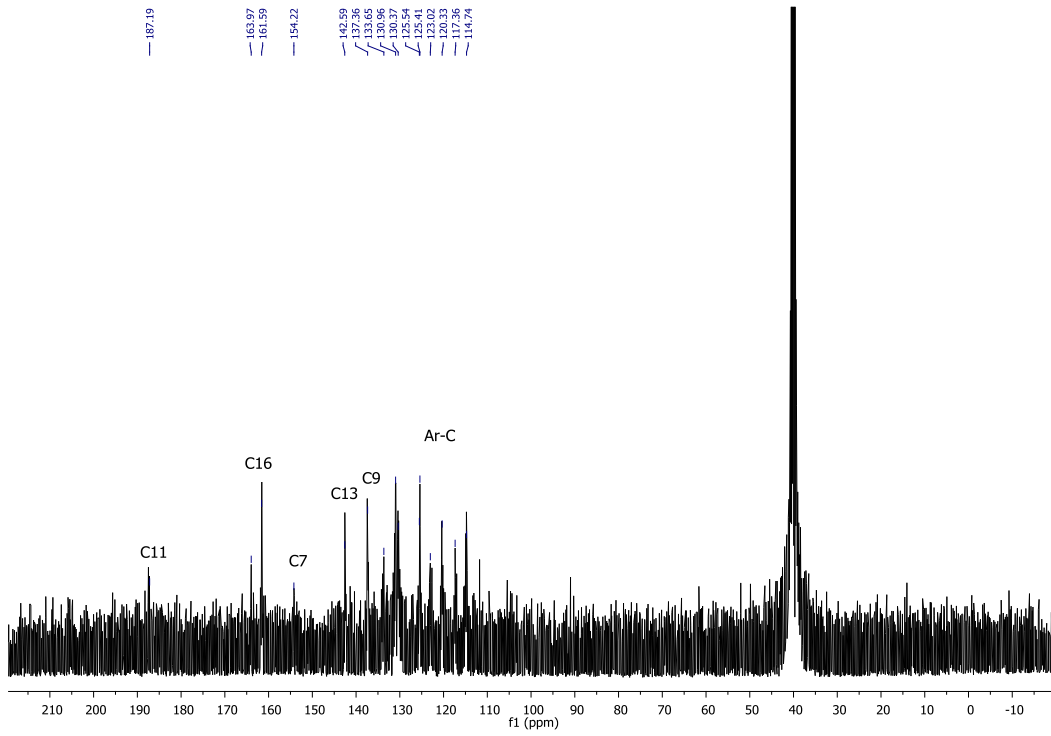
Şekil 3.71. **4f** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.71'deki **4f** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.45 [1P], -22.03 [2P,] ppm'de gözlemlendi. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.



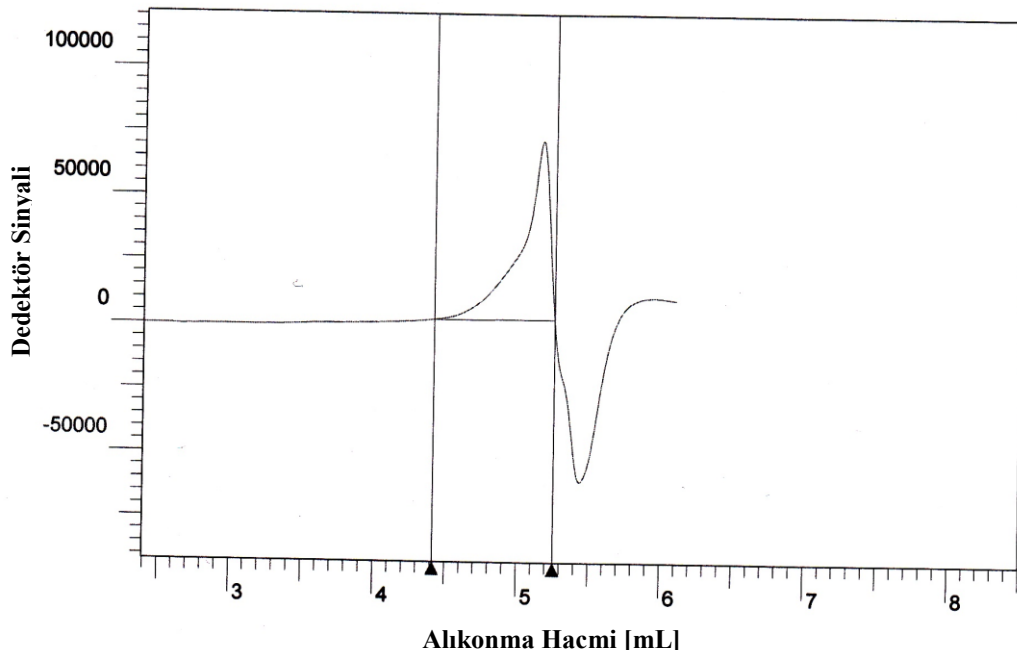
Şekil 3.72. **4f** Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.72'deki **4f** polimerinin ^1H -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) aromatik halka protonlara ait pikler 6.73, 7.09, 7.28 ve 7.41 ppm'de yayvan olarak (m, 48H) gözlenmektedir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmektedir. 6.73 ppm'de gözlenen yeni proton pikleri (H^8) kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.



Şekil 3.73. **4f** Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.73'deki **4f** polimerinin ^{13}C -NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre 114.74-130.96 ppm'deki pikler aromatik karbonlara aittir. 133.65 ppm'deki pik C^{10} , 137.36 ppm'deki pik C^9 , 142.59 ppm'deki pik C^{13} , 147.94 ppm'deki pik C^1 , 154.22 ppm'deki pik C^7 , 161.59 ppm'deki pik C^{16} ve 187.19 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.

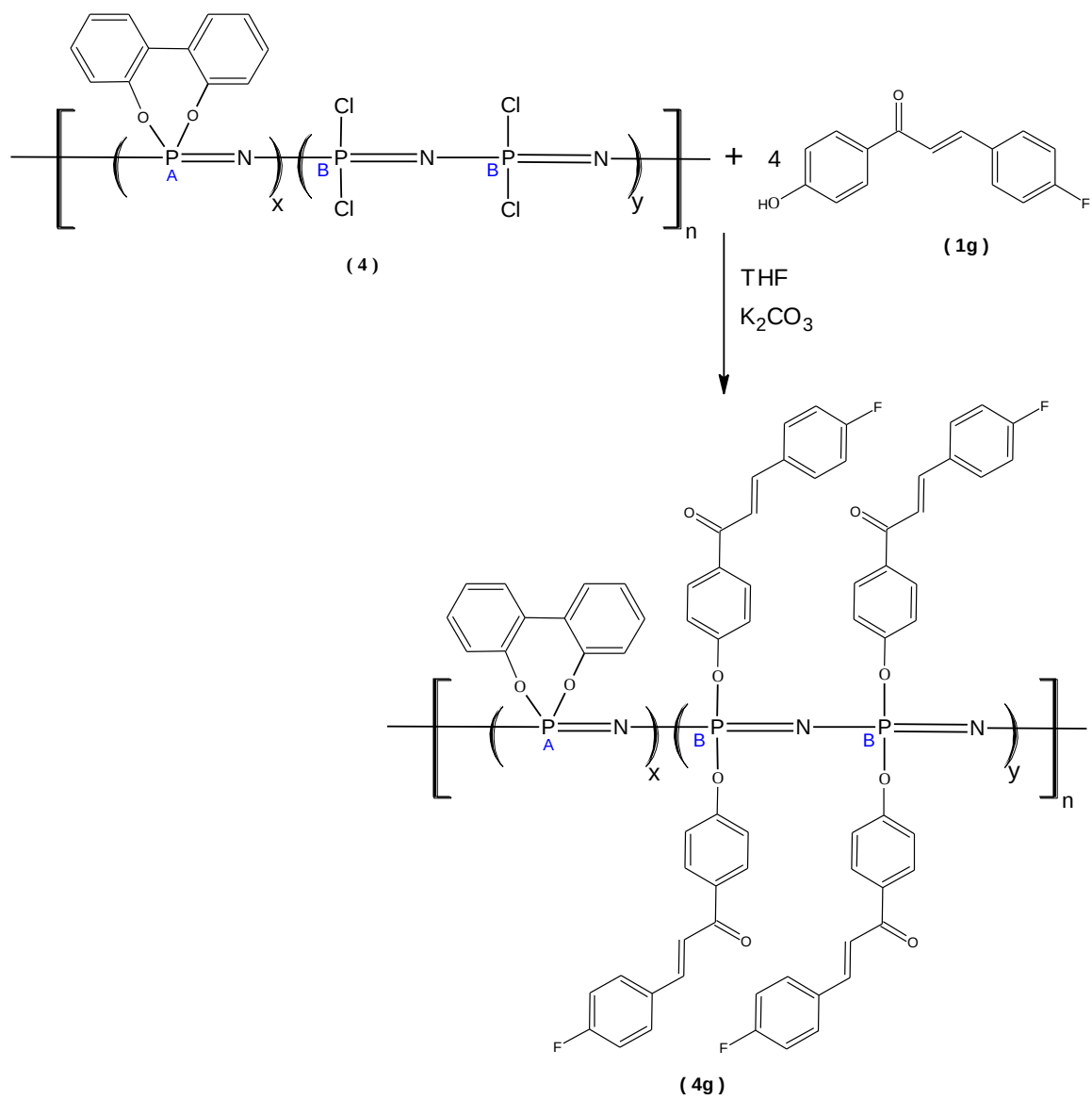


Şekil 3.74. **4f** polimerinin GPC grafiği (THF)

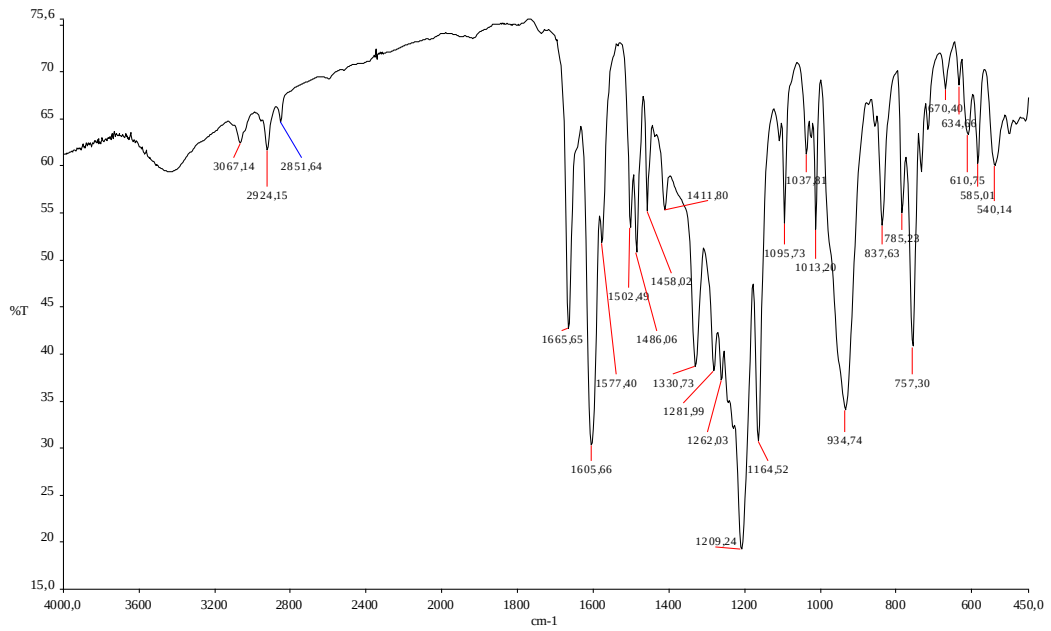
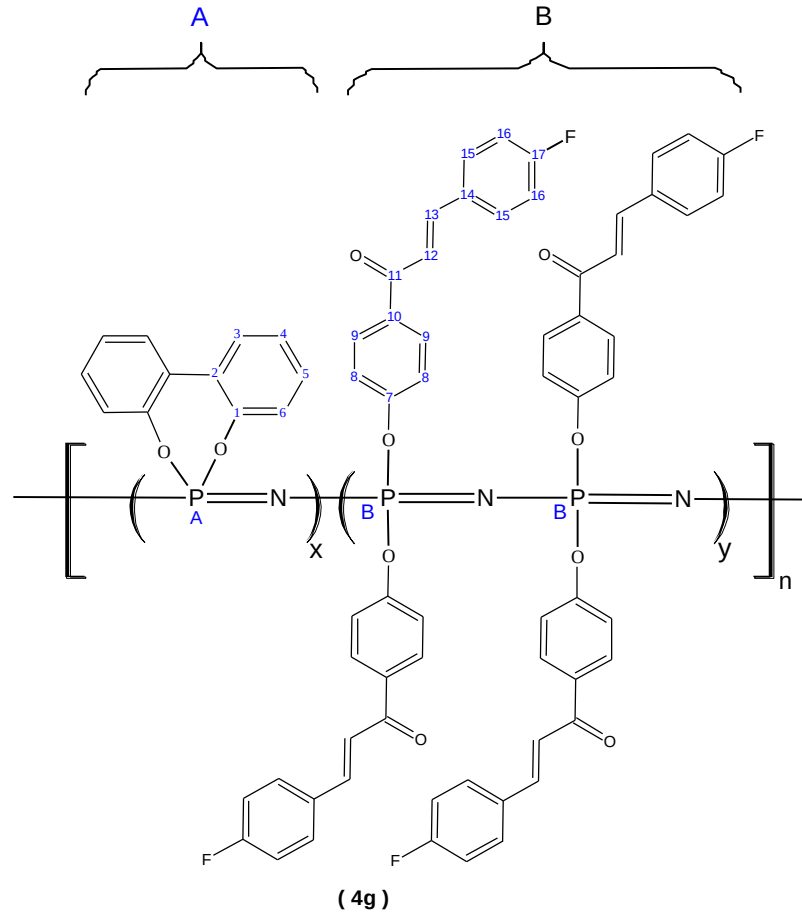
Şekil 3.74'deki **4f** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (Mw) 1.88×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (Mw/Mn: H.I) 1.6 olarak elde edildi.

3.13. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen]in (**4g**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.41 g (1.69 mmol) 4'-hidroksi-4-florokalkon (**1g**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K₂CO₃ ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks oldu. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzüntünün çözücüsü rotaryde buharlaştırdıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4g**, 0.29 g, %47 verimle elde edildi.

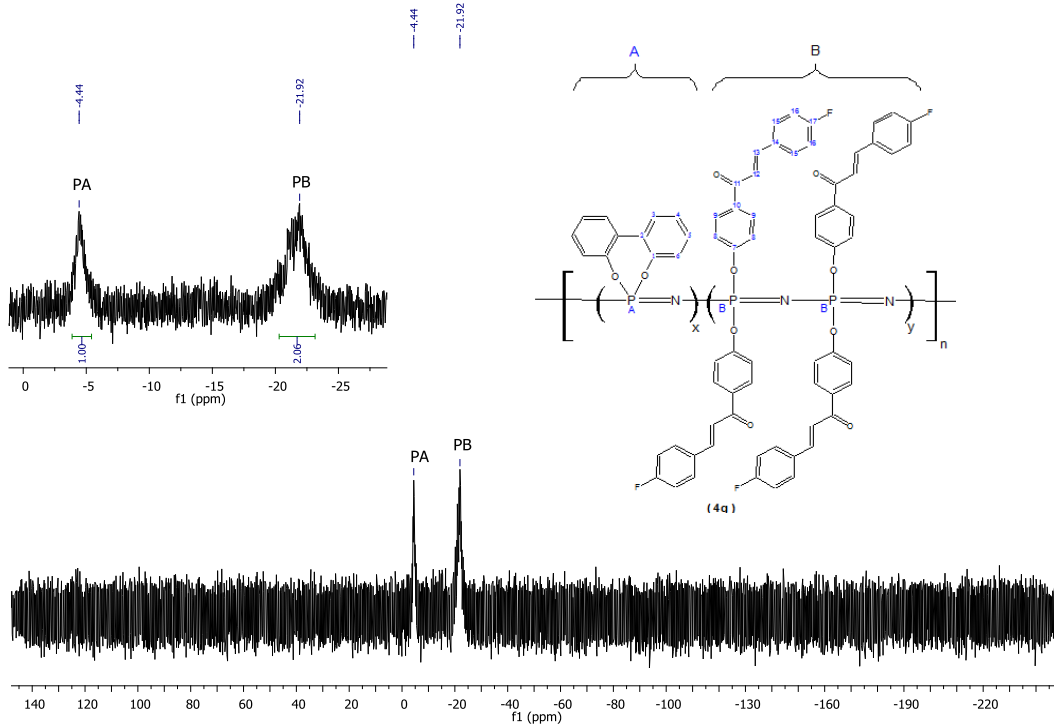


3.13.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-florokalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen}]'in (4g) Karakterizasyonu



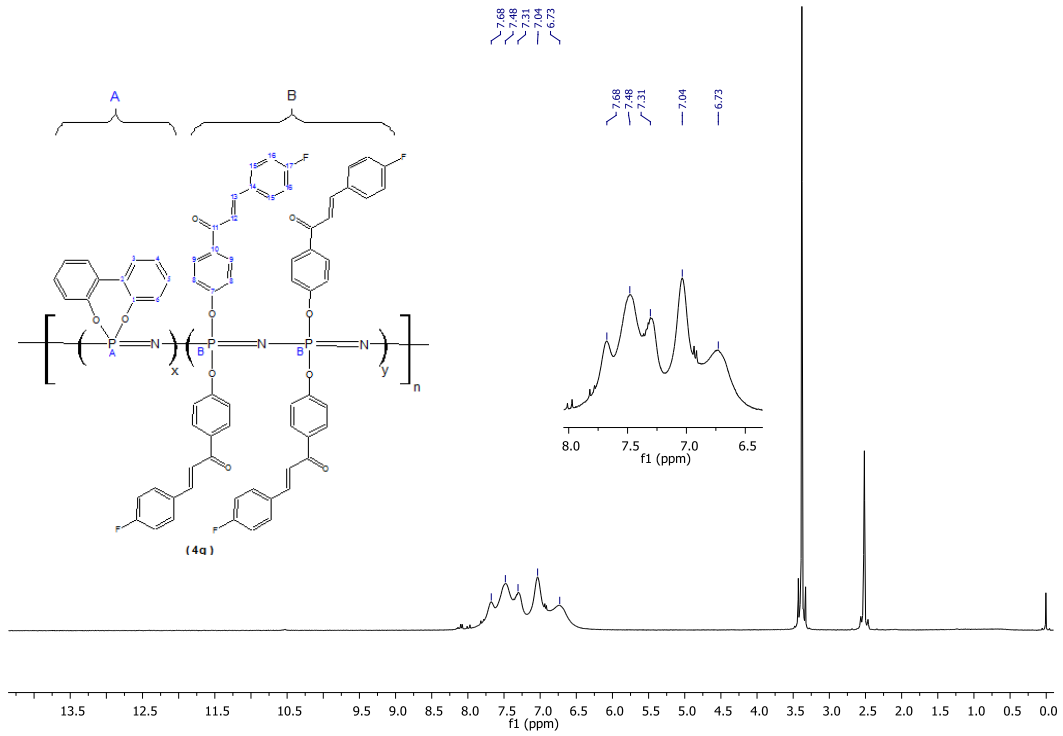
Şekil 3.75. 4g Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.75'deki **4g** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3067 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851 ve 2924 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1665 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1502 , 1577 ve 1605 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1164 ve 1209 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 934 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



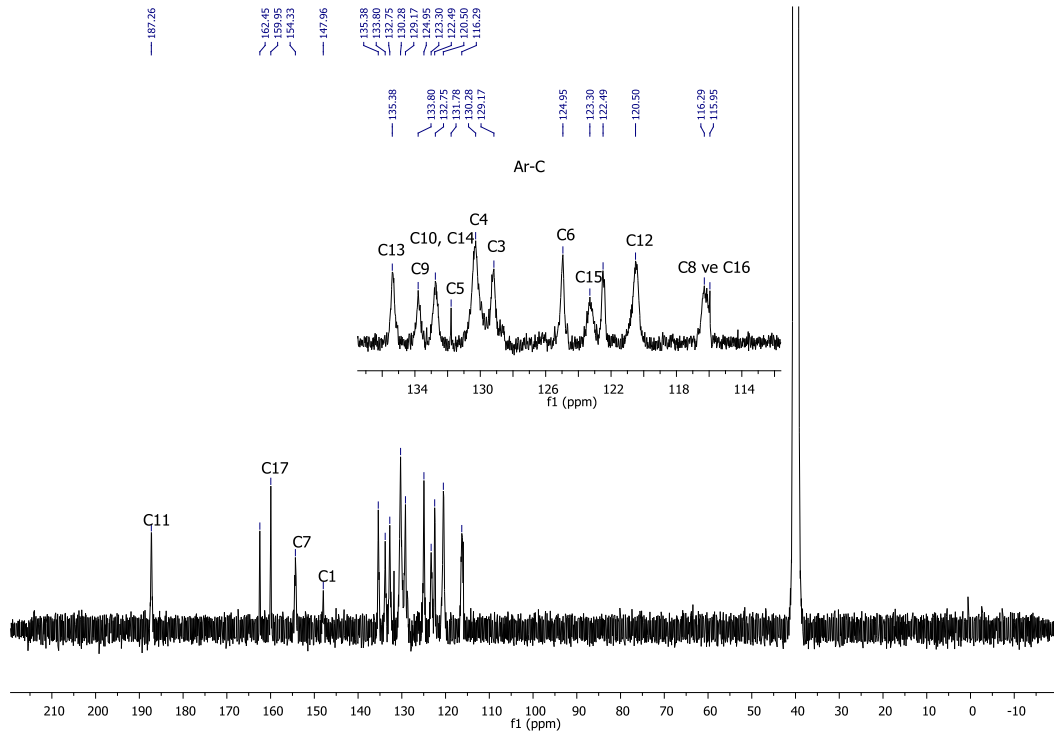
Şekil 3.76. **4g** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.76'daki **4g** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.44 [1P], -21.92 [2P,] ppm'de gözlemlendi. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.

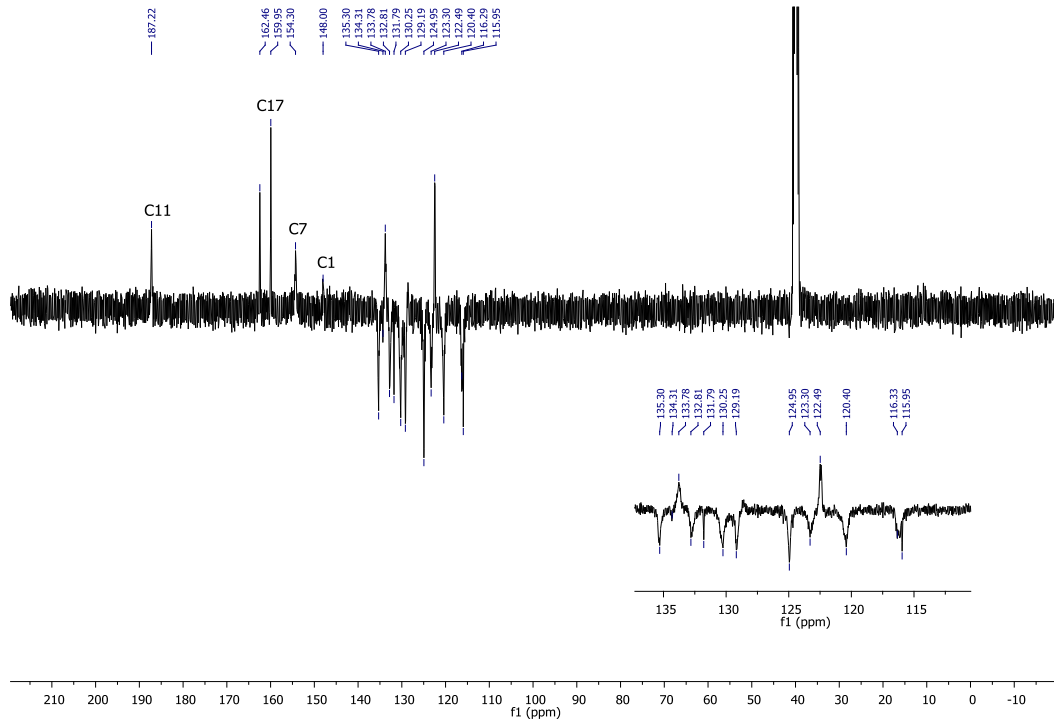


Şekil 3.77. **4g** Polimerinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.77’deki **4g** polimerinin ¹H-NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d₆) aromatik halka protonlara ait pikler 6.73, 7.04, 7.31, 7.48 ve 7.68 ppm’de yayvan olarak (m, 48H) gözlenmiştir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlendi. 6.73 ppm’de gözlenen yeni proton pikleri (H⁸) kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.



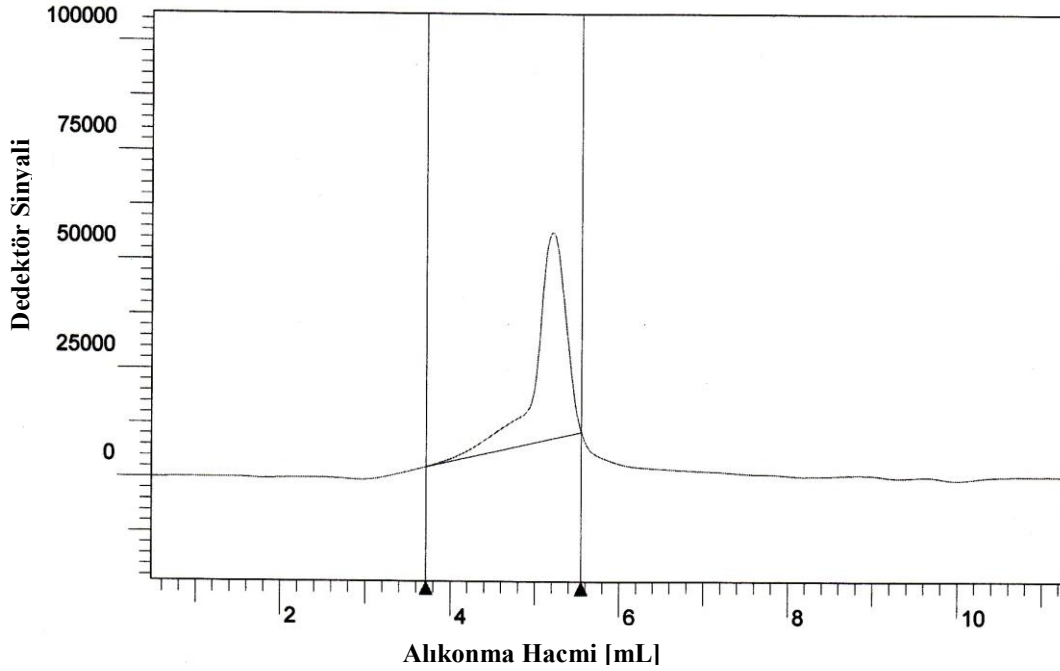
Şekil 3.78. 4g Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.79. 4g Polimerinin ^{13}C APT NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.79'daki 4g polimerinin ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre aromatik karbonlara ait pikler 115.95-116.33 ppm'deki pikler C^8 ve C^{16} ,

120.40 ppm'deki pik C^{12} , 122.49 ppm'deki pik C^2 , 123.30 ppm'deki pik C^{15} , 124.95 ppm'deki pik C^6 , 129.19 ppm'deki pik C^3 , 130.25 ppm'deki pik C^4 , 131.79 ppm'deki pik C^5 , 132.81 ppm'deki pikler C^{10} ve C^{14} 'e, 134.31 ppm'deki pik C^9 'e, 135.30 ppm'deki pik C^{13} 'e, 147.96 ppm'deki pik C^1 'e, 154.33 ppm'deki pik C^7 'ye, 159.95 ppm'deki pik C^{17} 'ye ve 187.26 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.



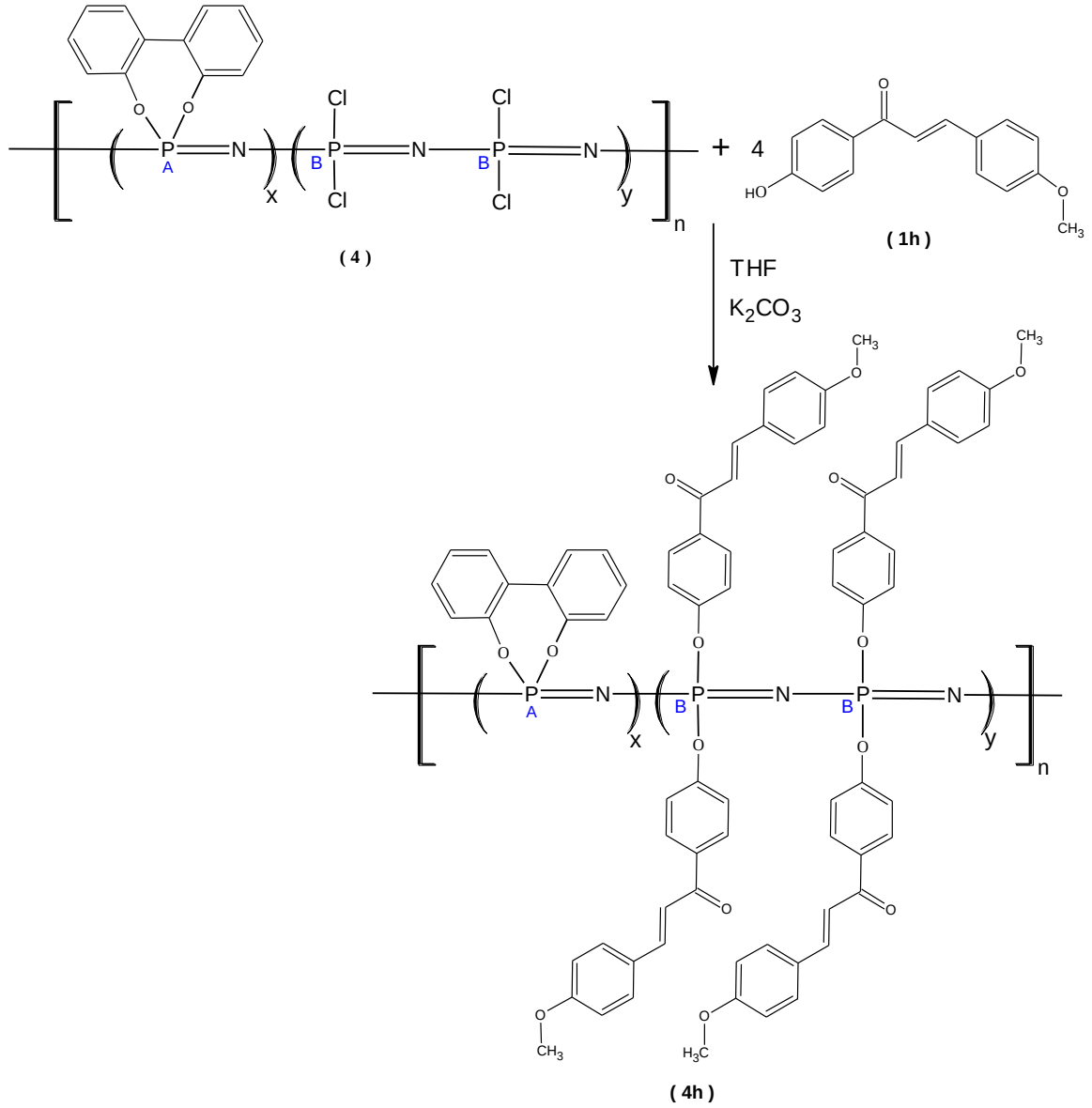
Şekil 3.80. 4g Polimerinin GPC grafiği (THF)

Şekil 3.80'daki 4g polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 2.24×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 4.4 olarak bulundu.

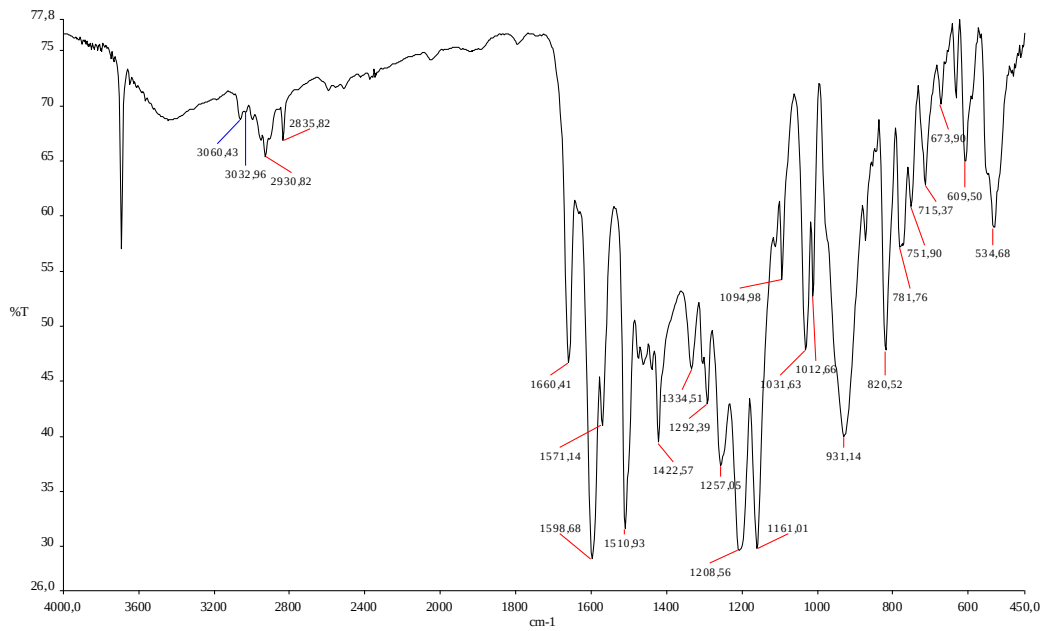
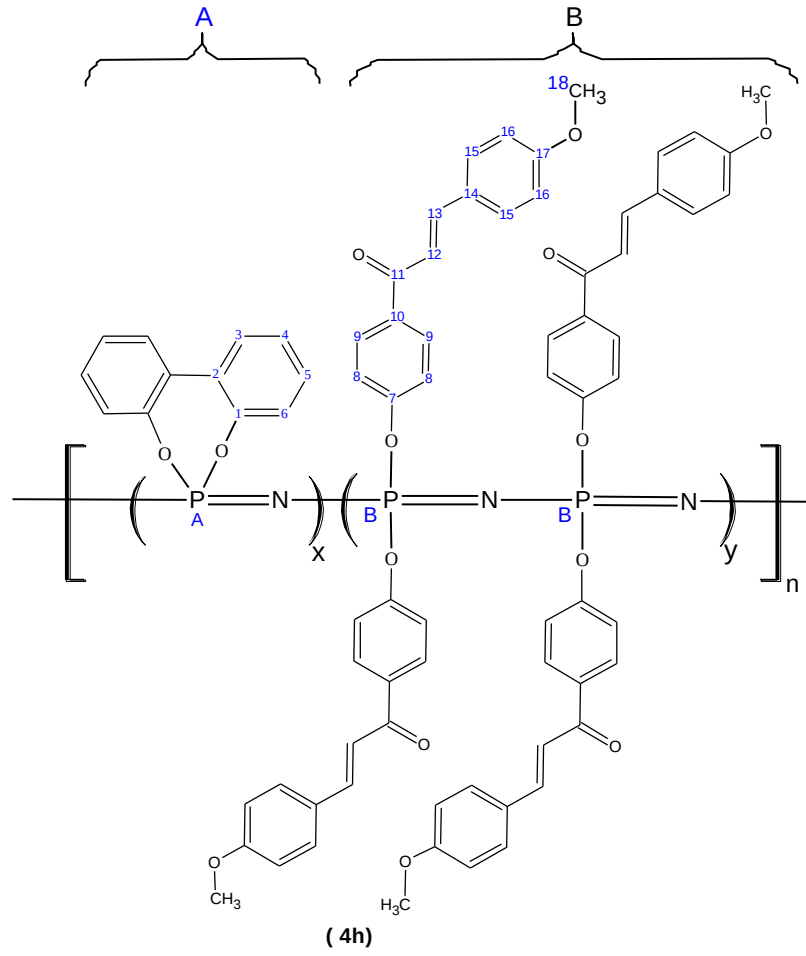
3.14. Poli[3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metoksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil) fosfazen]in (4h) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.43 g (1.69 mmol) 4'-hidroksi-4-metoksikalkon (**1h**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks oldu. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzütünün çözücüsü

rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzöldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözölerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzölerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4h**, 0.18 g, %33 verimle elde edildi.

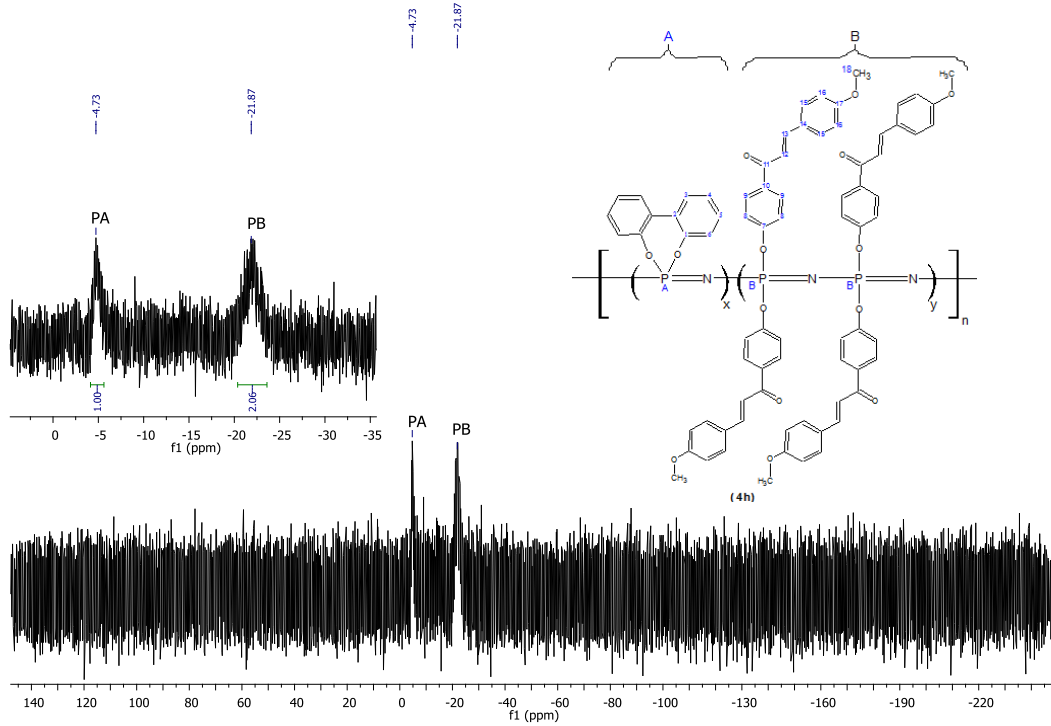


3.14.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metoksikalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4h) Karakterizasyonu



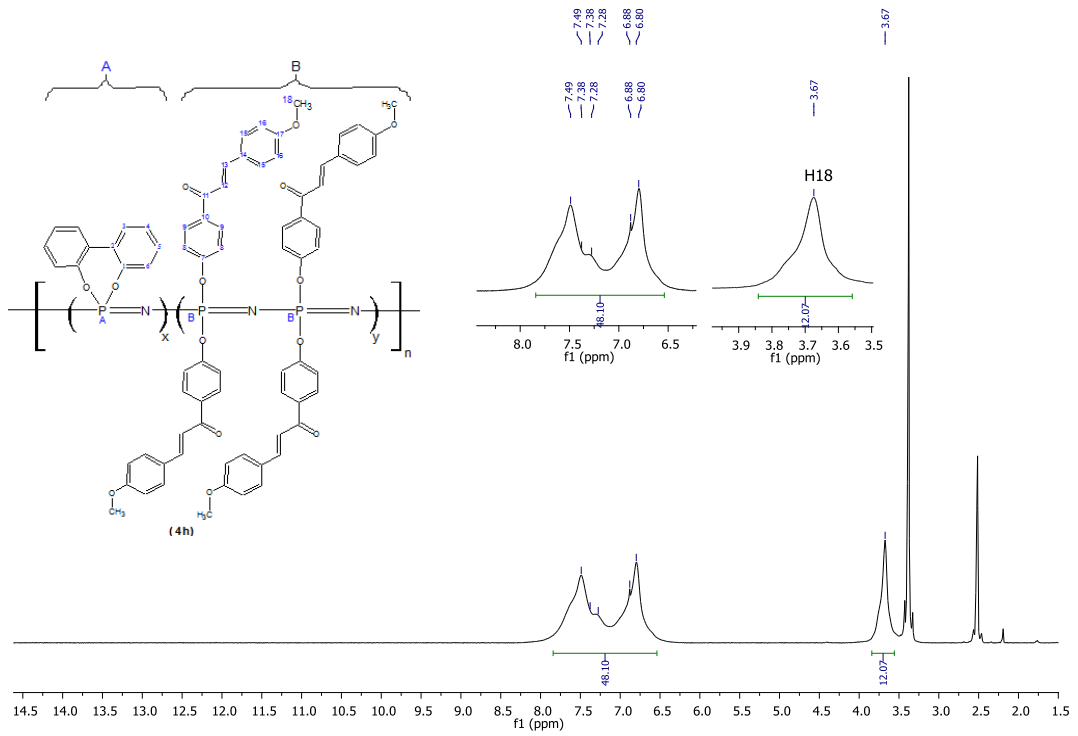
Şekil 3.81. 4h Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.81'deki **4h** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3032 ve 3060 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2835 ve 2930 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1660 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1510, 1571 ve 1598 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1161 ve 1208 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 931 cm^{-1} 'de görüldü.



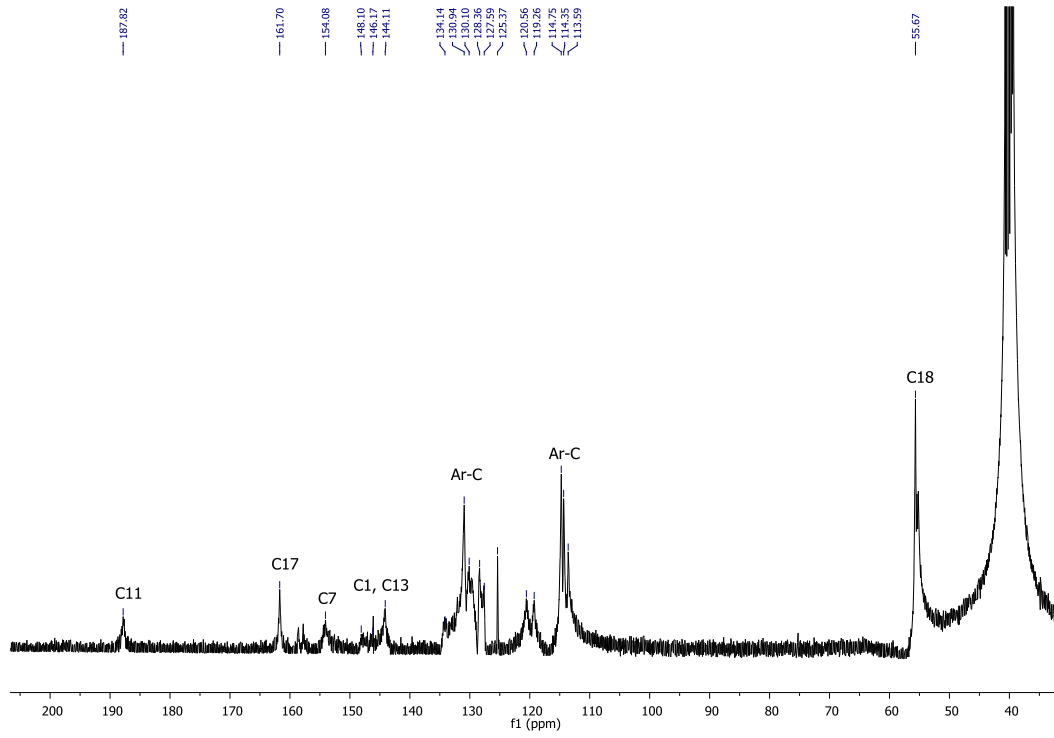
Şekil 3.82. **4h** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.82'deki **4h** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.73 [1P], -21.87 [2P,] ppm'de görüldü. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.

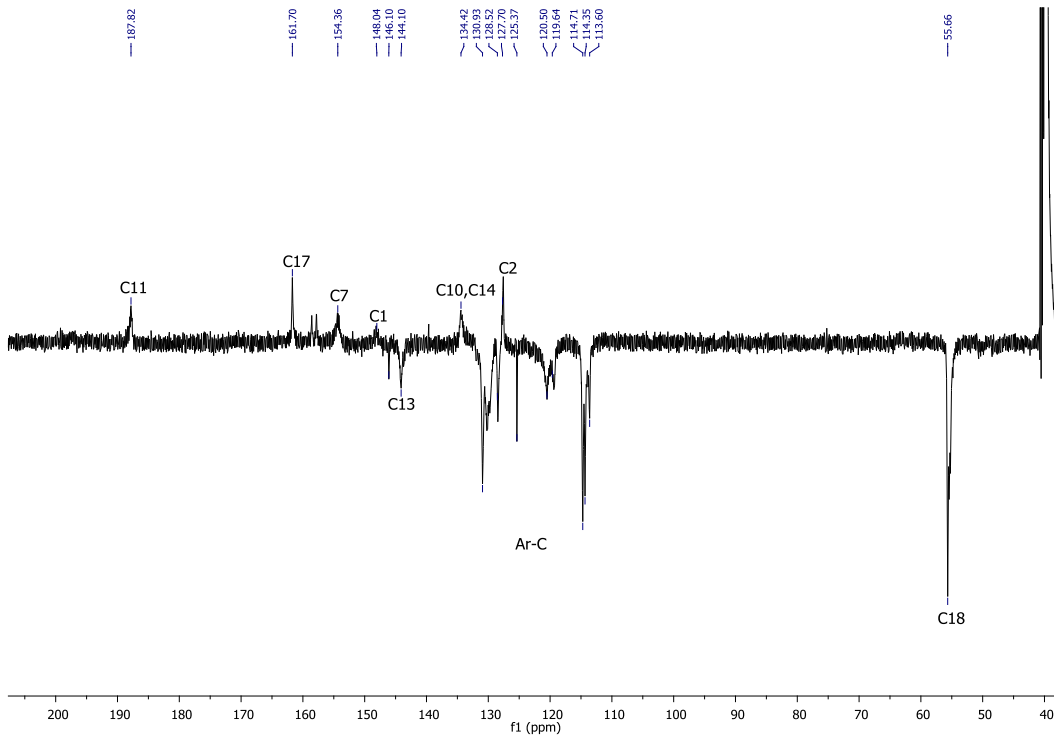


Şekil 3.83. 4h Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

Şekil 3.83'deki **4h** polimerinin ^1H -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO- d_6) 3.67 ppm'de 12 protonluk singlet pik H^{18} 'e aittir. Aromatik halka protonları ve olefinik protonlara ait pikler 6.80, 6.88, 7.28, 7.49 ve 7.68 ppm'de yayvan olarak (m, 48H) gözlemlendi. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmiştir. 6.80 ppm'de gözlenen yeni proton pikleri (H^8) kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görülmektedir. Ayrıca yapıda bulunan 3.38 ppm'deki alifatik protonların integral yüksekliği ile aromatik bölgedeki protonların integral yükseklikleri incelendiğinde yapı ile uyumlu olması polimerin oluştuğunu göstermektedir.

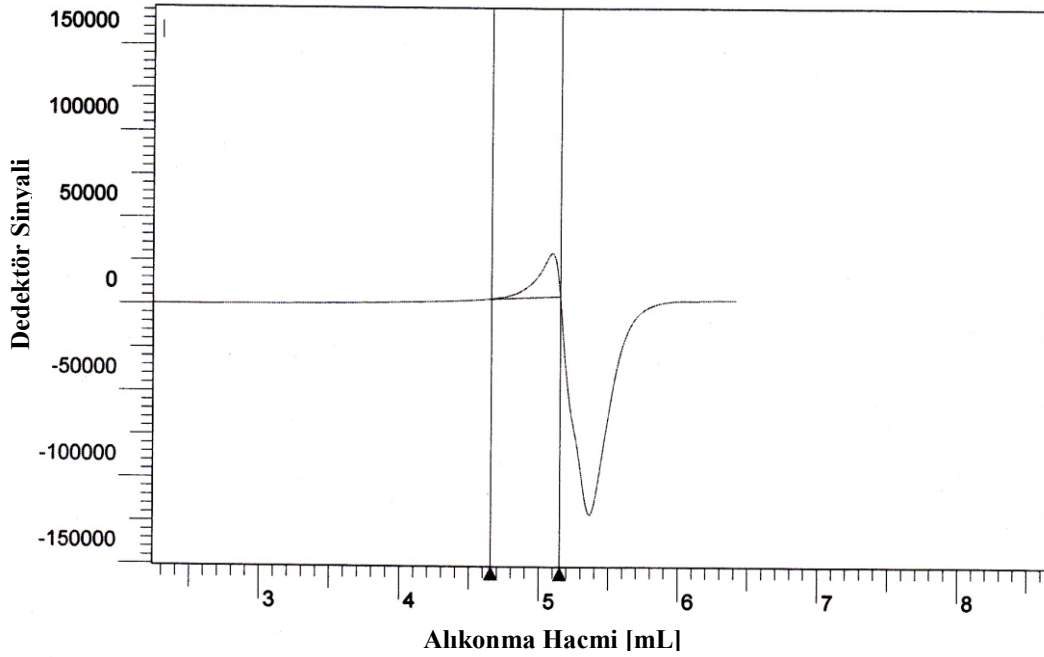


Şekil 3.84. 4h Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)



Şekil 3.85. 4h Polimerinin ^{13}C APT NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.84 ve 3.85'deki **4h** polimerinin ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre 55.67 ppm'deki pik C^{18} , 113.60-130.93 ppm'deki pikler aromatik halkadaki karbonlara aittir. 134.42 ppm'deki pik C^{10} ve C^{14} 'e, 144.11 ppm'deki pik C^{13} , 148.10 ppm'deki pik C^1 , 154.08 ppm'deki pik C^7 , 161.70 ppm'deki pik C^{17} ve 187.82 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.



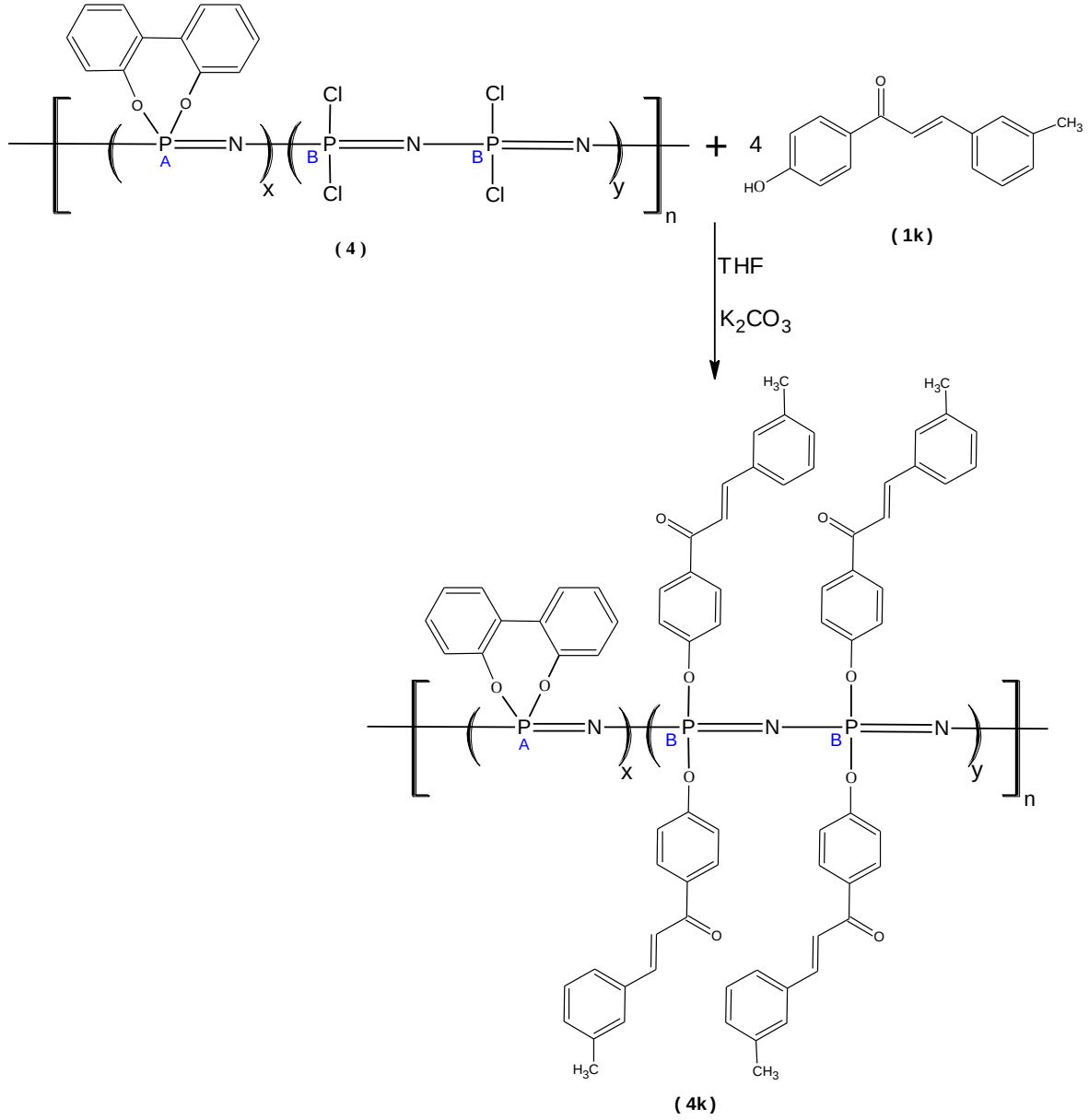
Şekil 3.86. **4h** Polimerinin GPC grafiği (THF)

Şekil 3.86'daki **4h** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 1.84×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 1.18 olarak elde edildi.

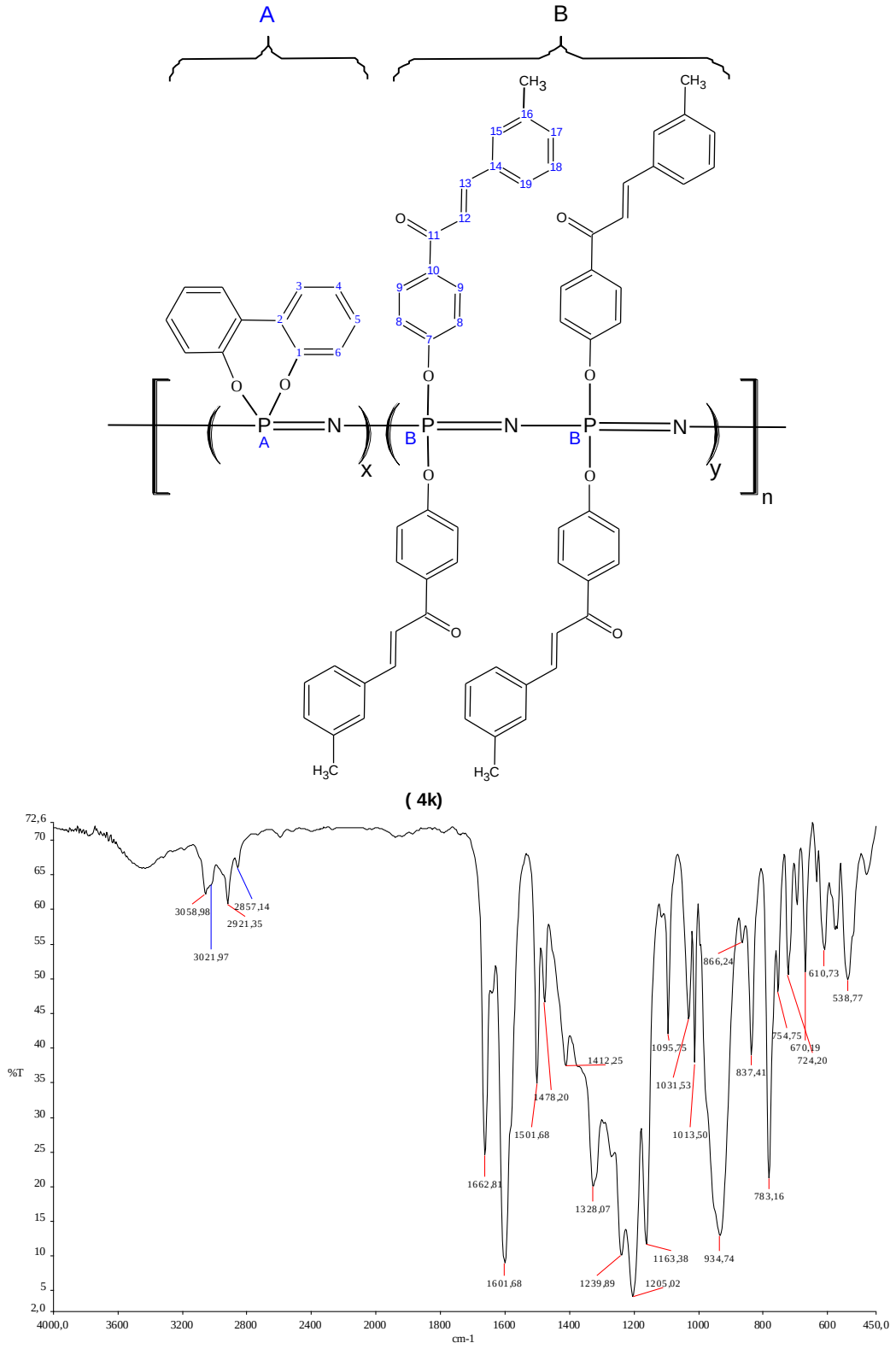
3.15. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen}in (**4k**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.40 g (1.69 mmol) 4'-hidroksi-3-metilkalkon (**1k**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen}in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks oldu. Oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzütünün çözücüsü rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün

süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-heksanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4k**, 0.29 g, %56 verimle elde edildi.

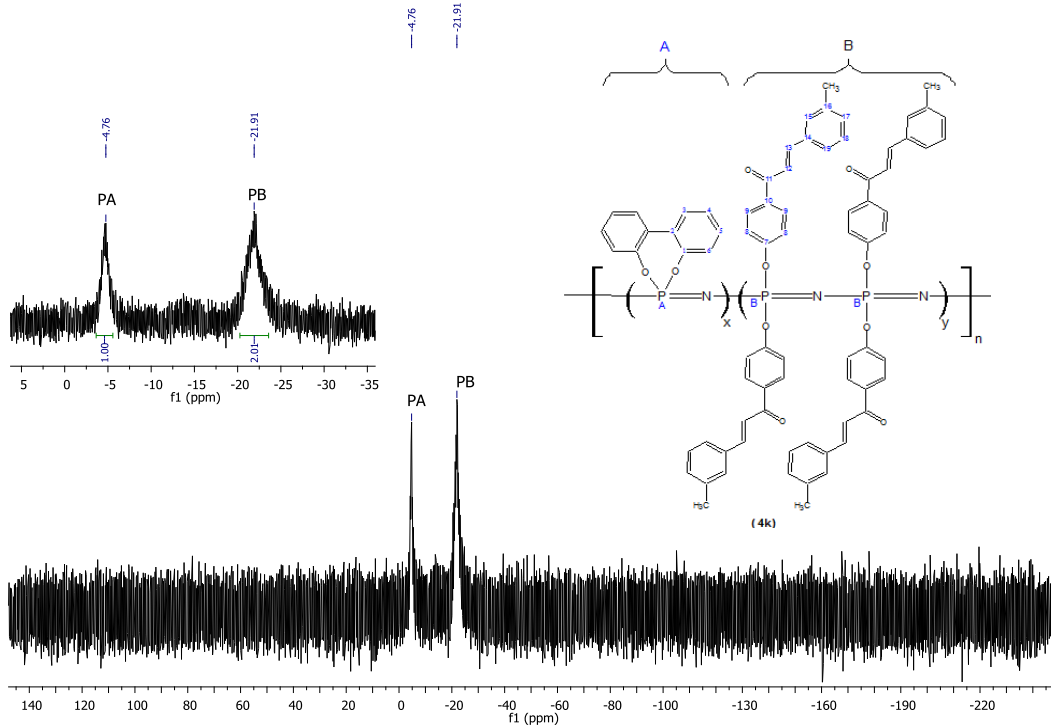


3.15.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-3-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4k) Karakterizasyonu



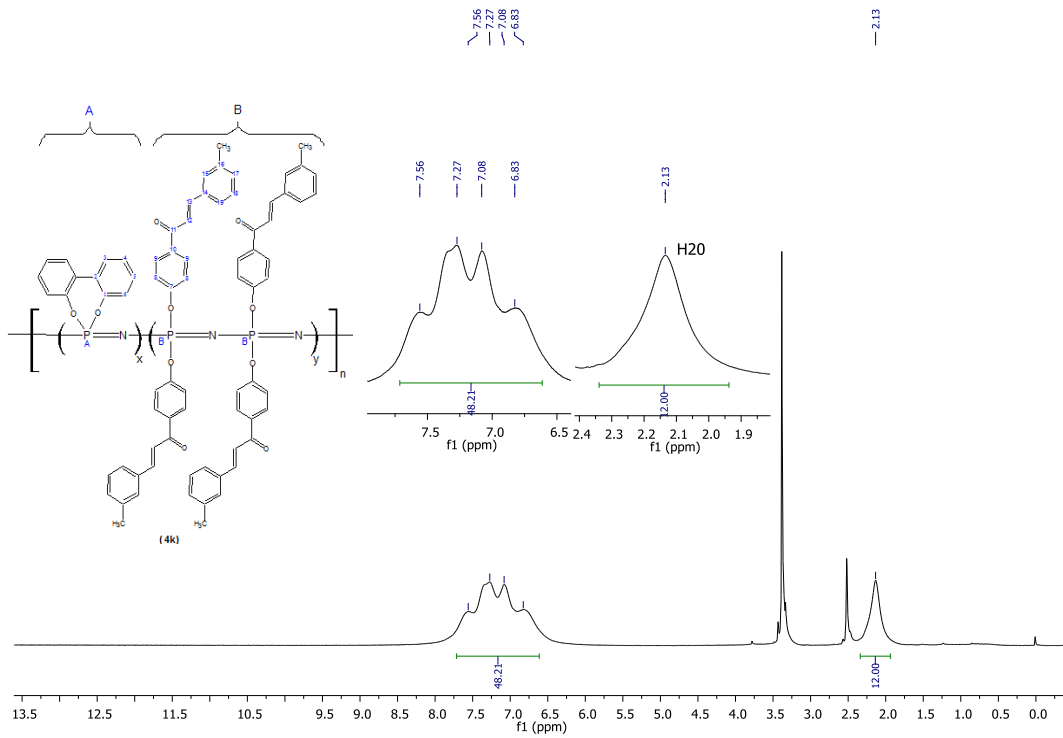
Şekil 3.87. 4k Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.87'deki **4k** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3021 ve 3058 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2857 ve 2921 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1662 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1478, 1501 ve 1601 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1163 ve 1205 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 934 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



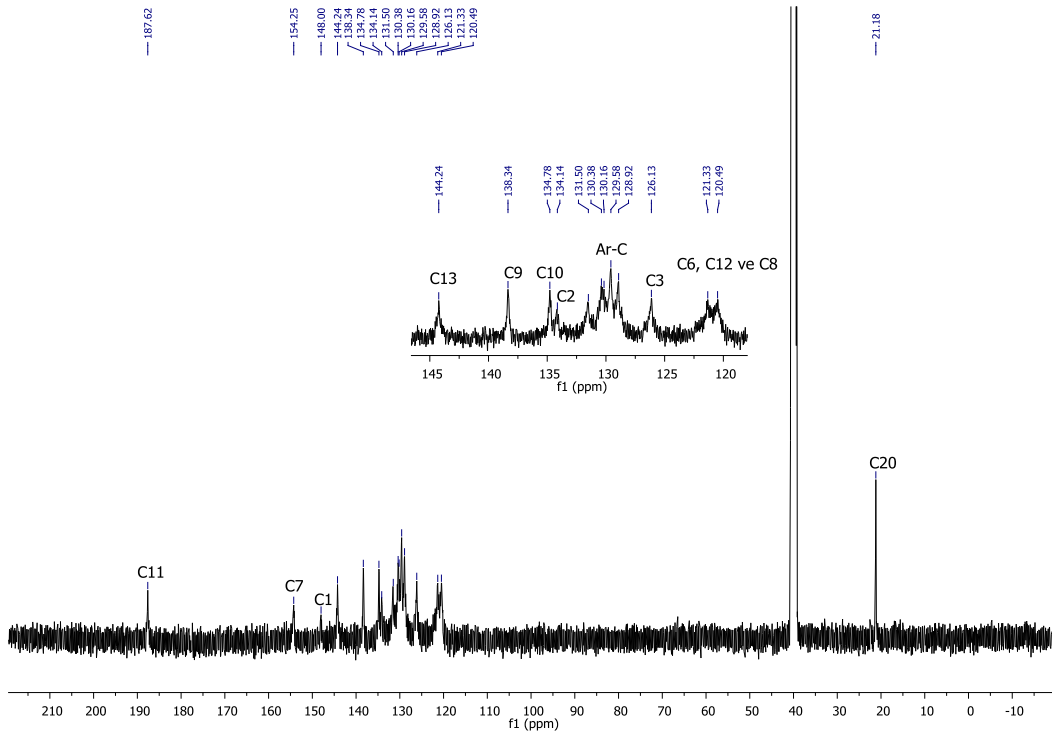
Şekil 3.88. **4k** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.88'deki **4k** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.76 [1P], -21.91 [2P,] ppm'de gözlemlendi. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.



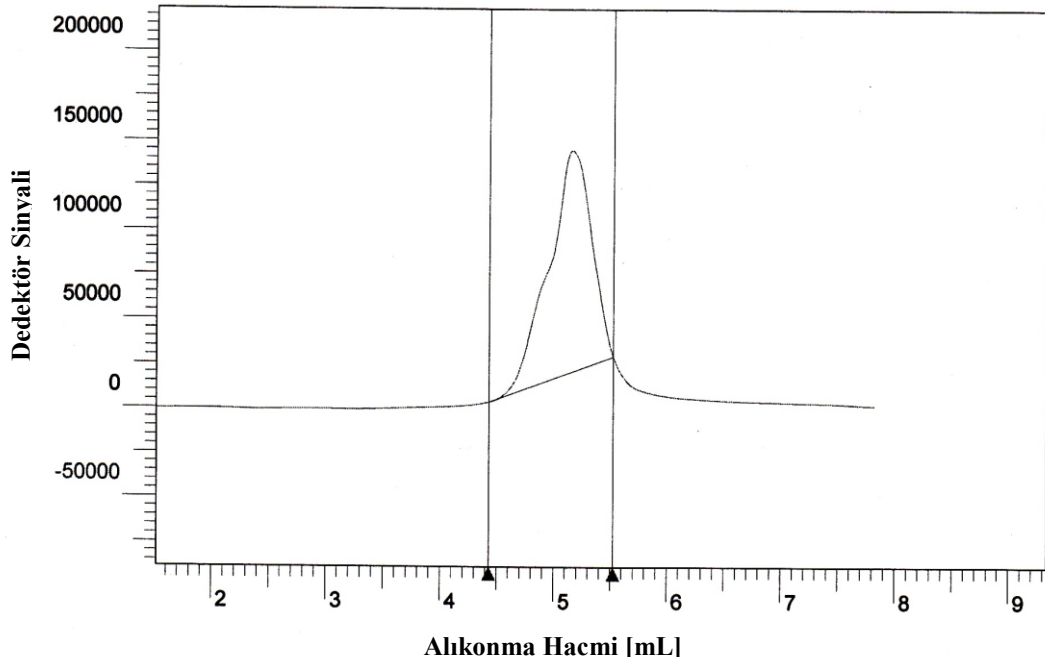
Şekil 3.89. 4k Polimerinin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6)

Şekil 3.89'daki **4k** polimerinin ^1H -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO- d_6) 2.13 ppm'de 12 protonluk singlet pik H^{20} 'e aittir. Aromatik halka protonları ve olefinik protonlara ait pikler 6.83, 7.08, 7.27 ve 7.56 ppm'de yayvan olarak (m, 48H, $\text{C}_{68}\text{H}_{48}$) gözlemlendi. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmiştir. 6.83 ppm'de gözlenen yeni proton pikleri (H^8) kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görülmektedir. Ayrıca yapıda bulunan 2.13 ppm'deki alifatik protonların integral yüksekliği ile aromatik bölgedeki protonların integral yükseklikleri incelendiğinde yapı ile uyumlu olması polimerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.90. **4k** Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.90'daki **4k** polimerinin ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre 21.18 ppm'deki pik C^{20} , 120.49-121.33 ppm deki pikler C^6 , C^8 ve C^{12} 'ye aittir. 126.13 ppm'deki pik C^3 , 128.92-131.50 ppm'deki pikler diğer aromatik karbon (Ar-C) atomlarına aittir. 134.14 ppm'deki pik C^2 , 134.78 ppm'deki pik C^{10} , 138.34 ppm'deki pik C^9 , 144.24 ppm'deki pik C^{13} , 148.0 ppm'deki pik C^1 , 154.25 ppm'deki pik C^7 ve 187.62 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir.

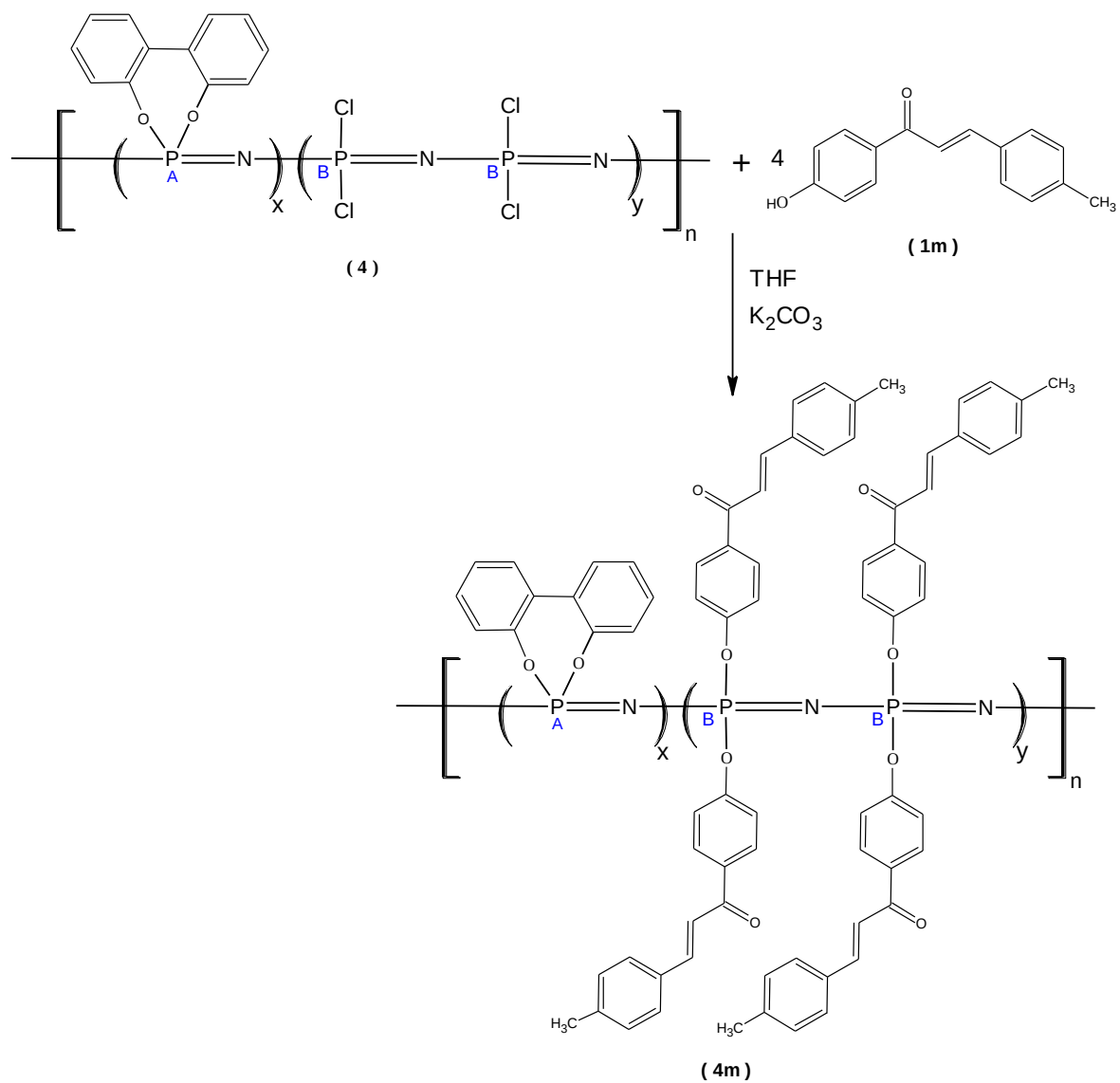


Şekil 3.91. **4k** Polimerinin GPC grafiği (THF)

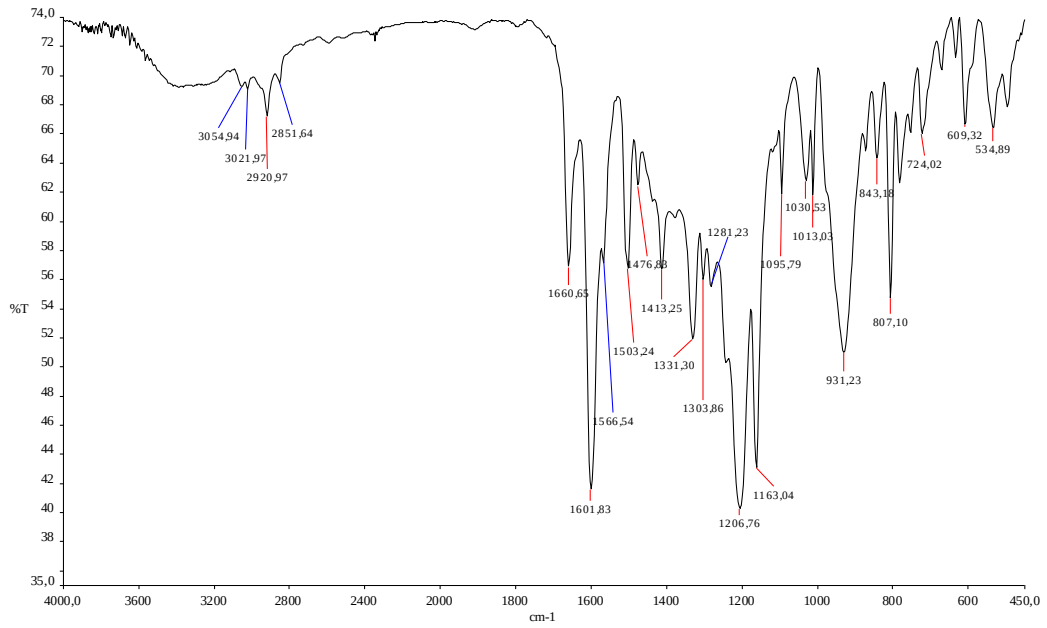
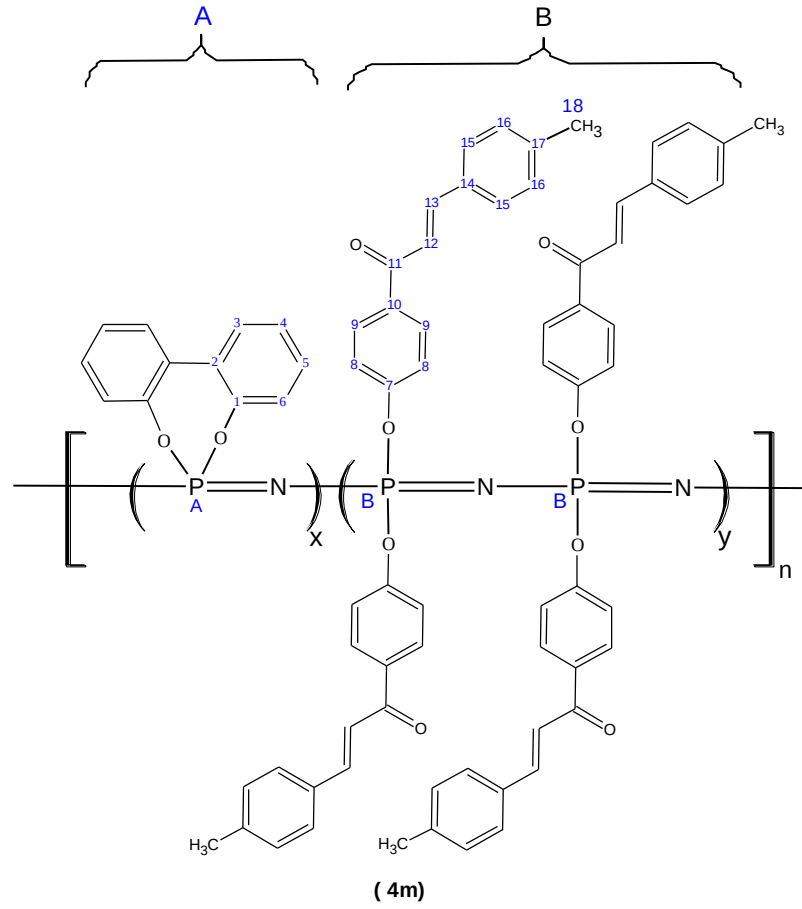
Şekil 3.91'deki **4k** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 1.46×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 2.41 olarak elde edildi.

3.16. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4m**) Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik reaksiyon balonuna argon atmosferinde, 50 mL THF, 0.41 g (1.69 mmol) 4'-hidroksi-4-metilkalkon (**1m**) ve 0.3 g (2.17 mmol) K_2CO_3 ilave edildi. Reaksiyon soğuk ortamda 30 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üzerine 0.18 g (0.42 mmol) poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (**4**) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 72 saat THF'nin kaynama noktasında reflaks oldu. Oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzüldü, süzütünün çözücüsü rotaryde buharlaştırıldıktan sonra 400 mL tuzlu suda çöktürüldü. Çöken beyaz renkli katı ürün süzüldü ve %5'lik NaOH'li su ile 5 kez, etil alkol ile 3 kez yıkanarak kurutuldu. Elde edilen katı ürün kloroformda çözülerek n-hekzanda tekrar çöktürüldü. Çöken katı ürün süzülerek kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı madde **4m**, 0.19 g, %30 verimle elde edildi.

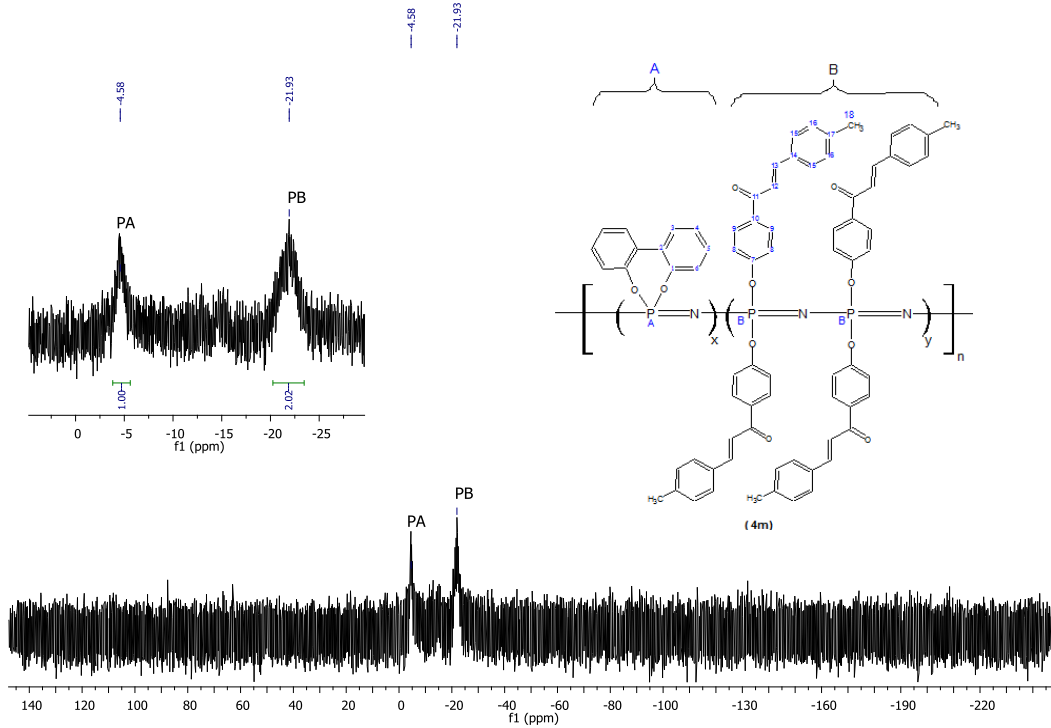


3.16.1. Poli[{3,3,5,5-tetra(4'-oksi-4-metilkalkon)-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen]in (4m) Karakterizasyonu



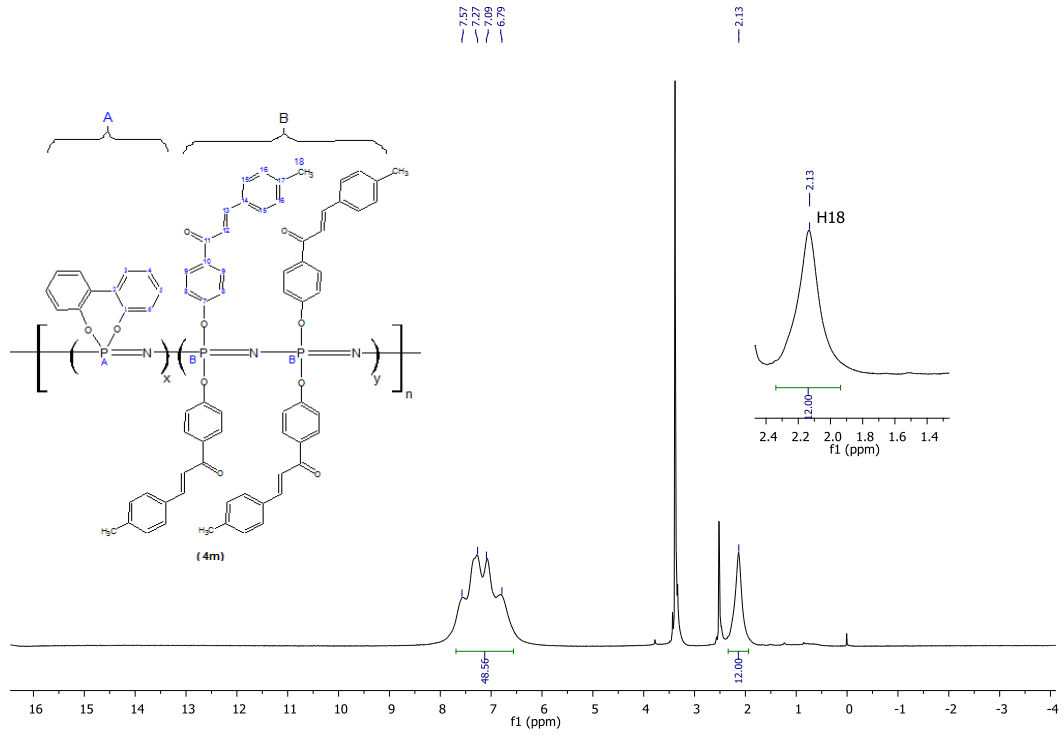
Şekil 3.92. 4m Polimerinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.92'deki **4m** polimerinin FT-IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3021 ve 3054 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2851 ve 2920 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1660 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1503, 1566 ve 1601 cm^{-1} 'de, fosfazen zincirindeki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1163 ve 1206 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 931 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



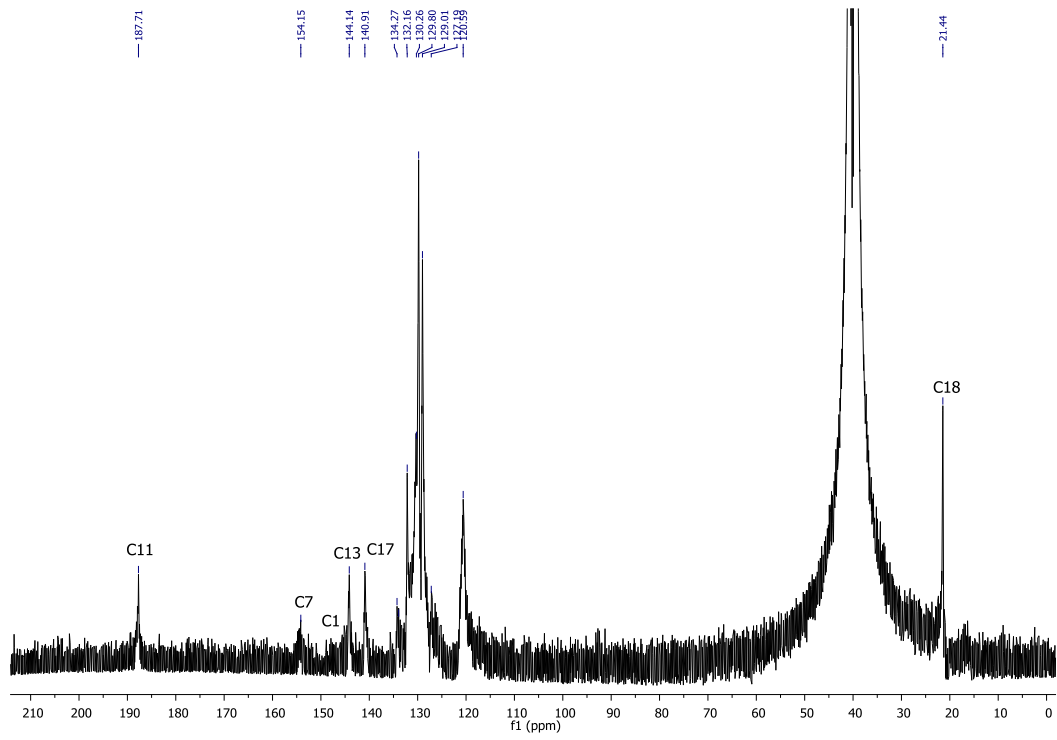
Şekil 3.93. **4m** Polimerinin ^{31}P -NMR spektrumu (DMSO-d_6)

Şekil 3.93'deki **4m** polimerinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d_6) -4.58 [1P], -21.93 [2P,] ppm'de gözlemlendi. Polimer zinciri $\sim\sim\sim\text{A-B-A-B}\sim\sim\sim$ şeklinde dir.

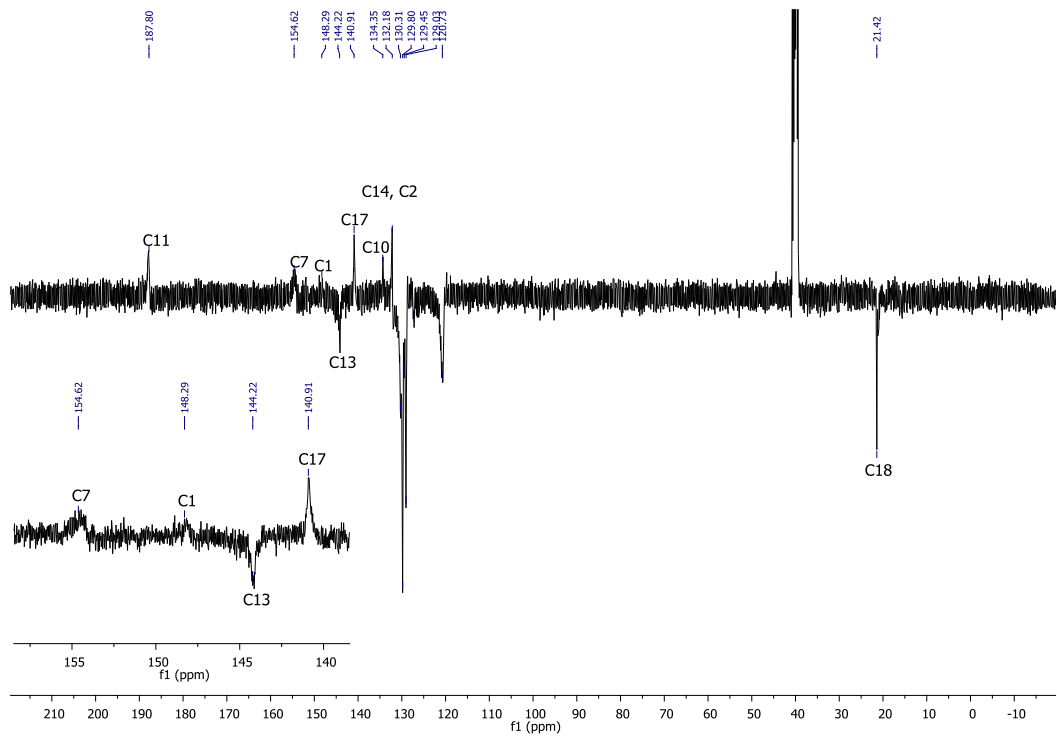


Şekil 3.94. **4m** Polimerinin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆)

Şekil 3.94'deki **4m** polimerinin ¹H-NMR spektrumunda (δ ppm, DMSO-d₆), 2.13 ppm'de 12 protonluk singlet pik H¹⁸'e aittir. Aromatik halka protonlarına ait pikler 6.79, 7.09, 7.27, ve 7.57 ppm'de yayvan olarak (m, 48H) gözlenmektedir. Kalkon protonları aromatik bölgede gözlenmiştir. 6.79 ppm'de gözlenen yeni proton pikleri (H⁸) kalkon grubunun **4** polimerine bağlandığında görüldü.

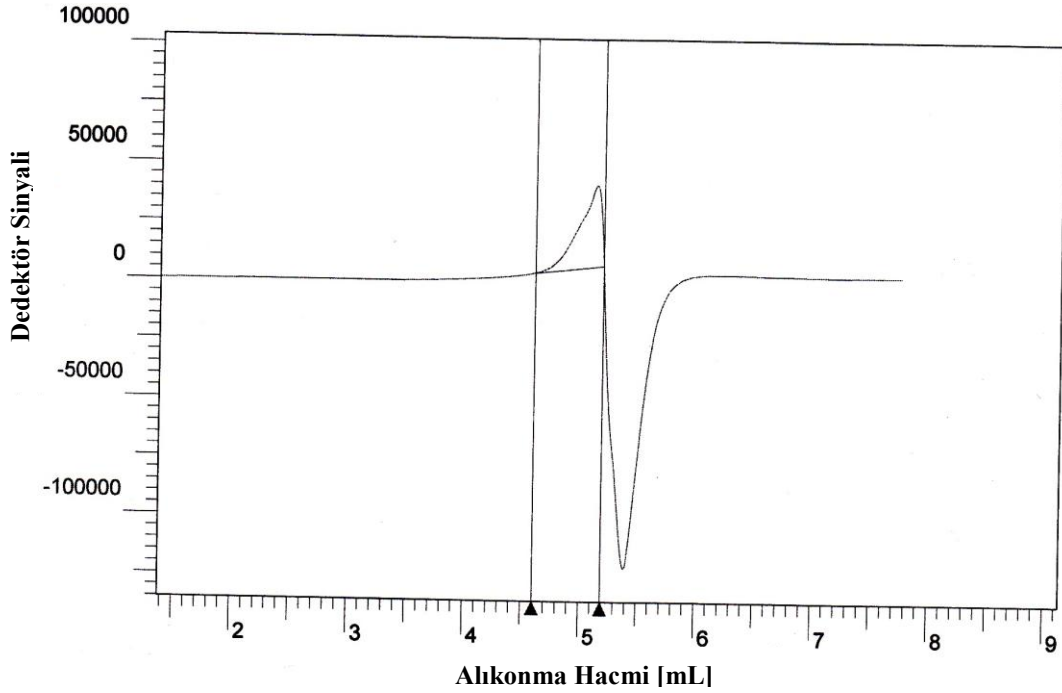


Şekil 3.95. 4m Polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6)



Şekil 3.96. 4m Polimerinin ^{13}C APT NMR spektrumu (DMSO- d_6)

Şekil 3.95 ve 3.96'daki **4m** polimerinin ^{13}C ve ^{13}C -APT NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre 21.42 ppm'deki pik C^{18} , 120.73 ppm'deki pikler C^6 , C^8 ve C^{12} , ye aittir. 126.13 ppm'deki pik C^3 , 127.19-130.31 ppm'deki pikler diğer aromatik karbon (Ar-C) atomlarına aittir. 132.18 ppm'deki pik C^2 ve C^{14} , 134.35 ppm'deki pik C^{10} , 140.91 ppm'deki pik C^{17} , 144.22 ppm'deki pik C^9 ve C^{13} , 148.29 ppm'deki pik C^1 , 154.62 ppm'deki pik C^7 ve 187.80 ppm'deki pik C^{11} , e aittir.

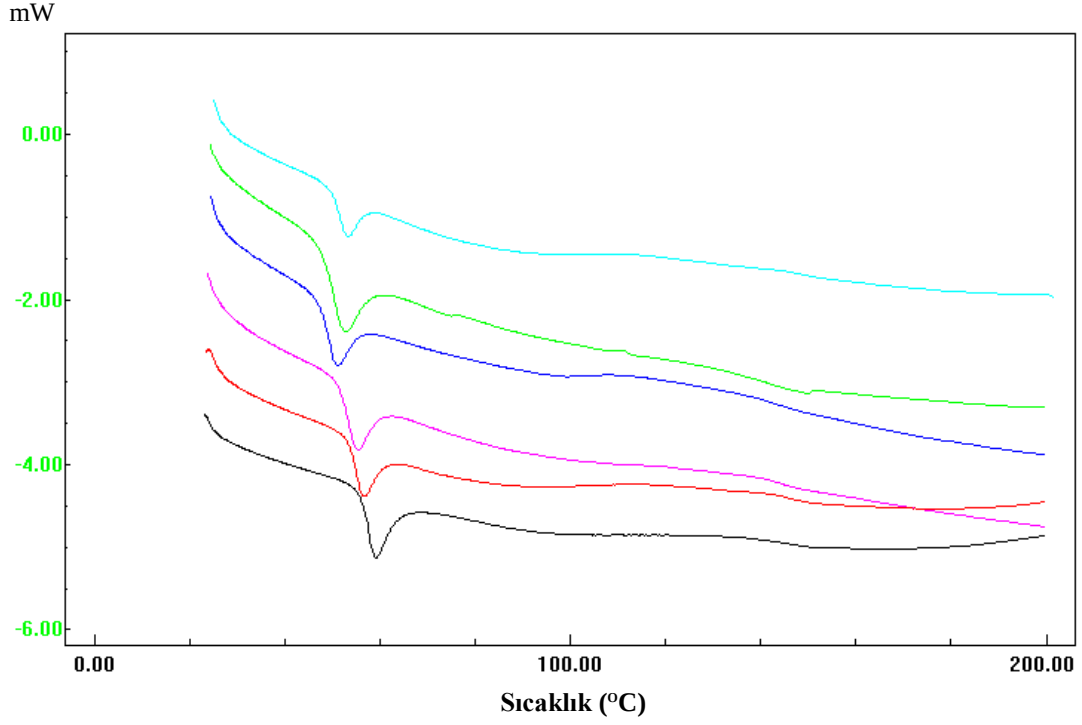


Şekil 3.97. **4m** Polimerinin GPC grafiği (THF)

Şekil 3.97'deki **4m** polimerinin GPC (Jel geçirgenlik kromatografisi) grafiği sonuçlarından elde edilen verilere göre ortalama molekül ağırlığı (M_w) 1.87×10^4 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n : H.I) 1.29 olarak elde edildi.

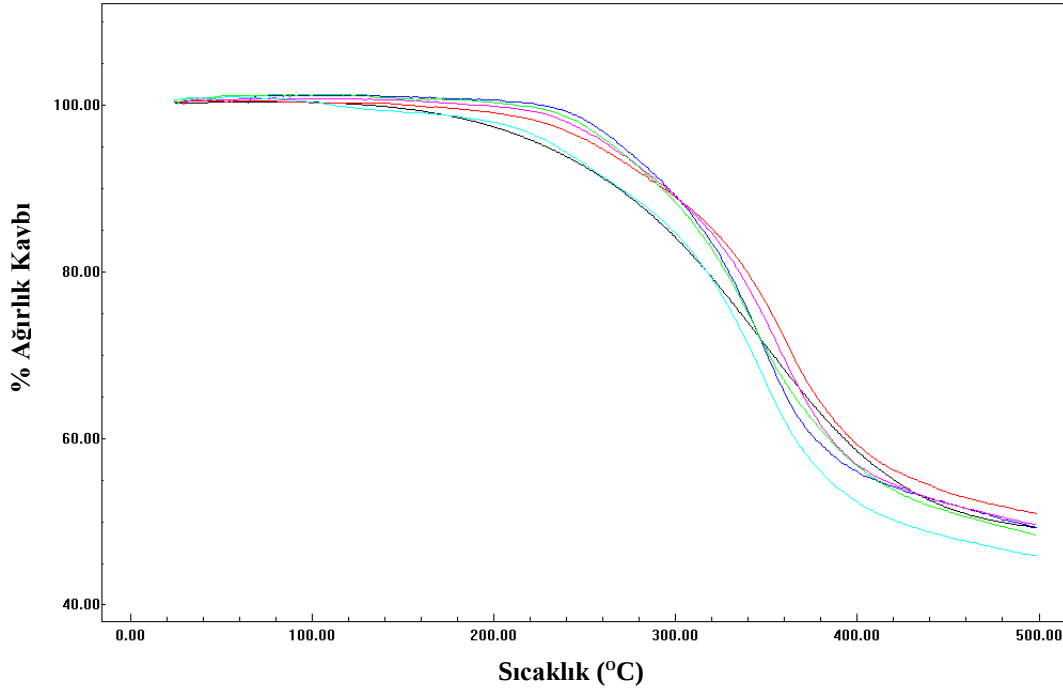
3.17. Polimerlerin Termal Analiz Sonuçları

Sentezlenen polifosfazenlerin camı geçiş sıcaklıkları (T_g) DSC termogramlarından $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 200°C 'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri kaydedildi. Polifosfazenlerin termal bozunmasında TGA $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 500°C 'ye kadar ısıtılarak TGA eğrileri kaydedildi.



Şekil 3.98. 4 Polimerinin DSC eğrisi

Şekil 3.98'deki 4 polimerinin tekrarlanan sentezleri sonucu DSC grafiği incelendiğinde yumuşama sıcaklığı (T_g) $50-55^\circ\text{C}$ arasındadır.

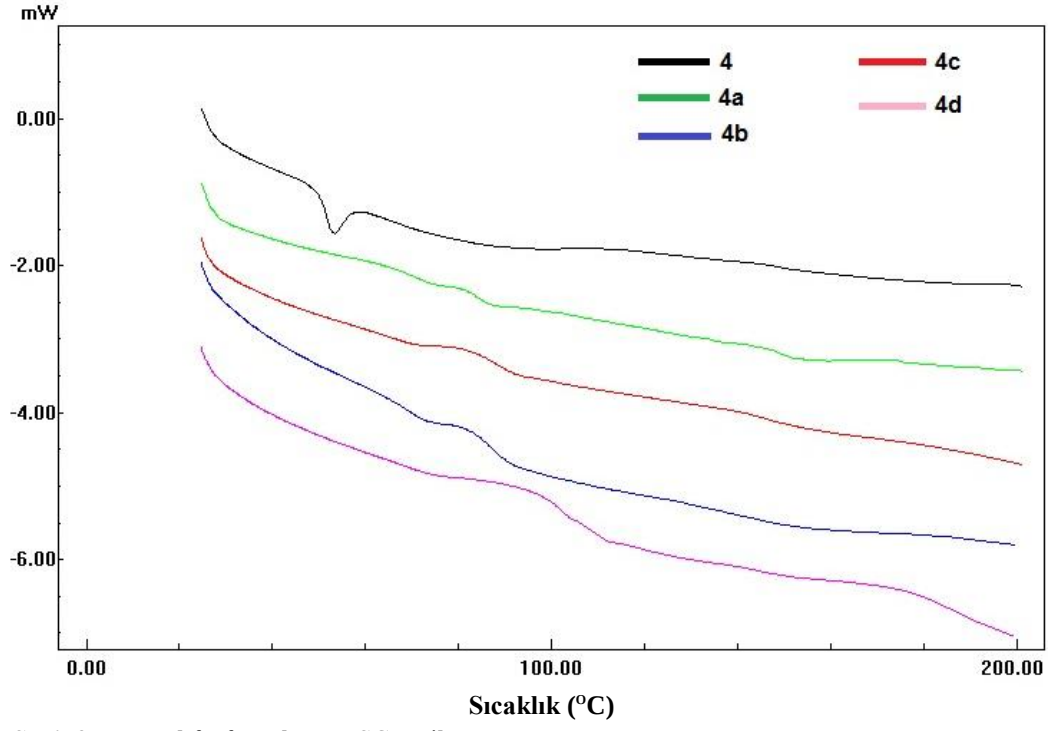


Şekil 3.99. 4 Polimerinin TGA eğrisi

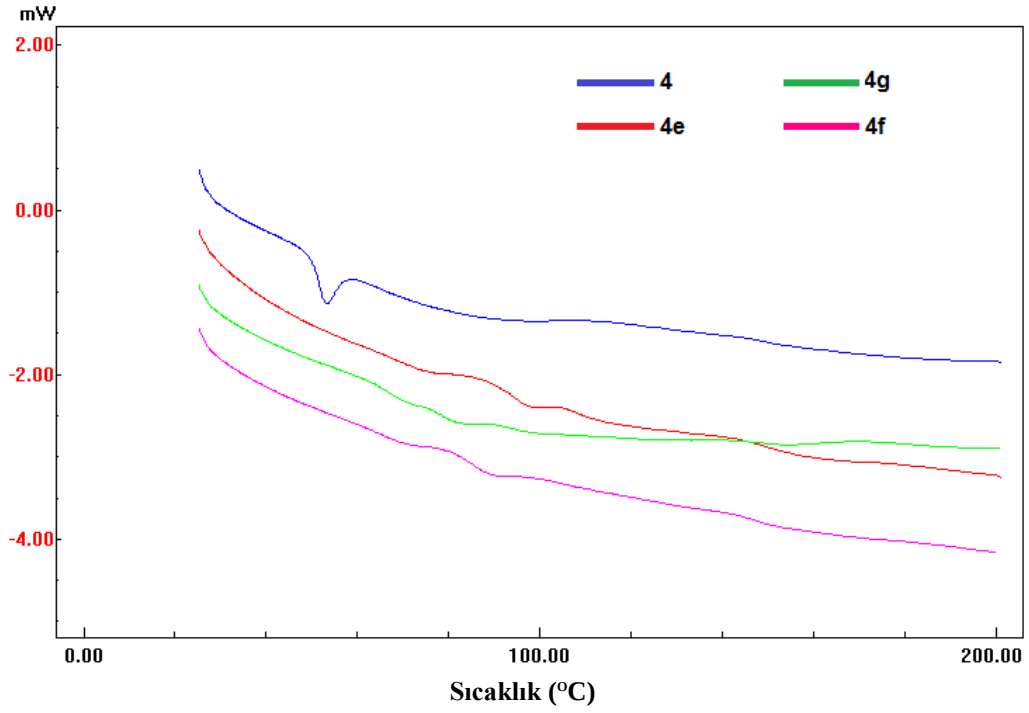
Şekil 3.99'daki 4 polimerinin tekrarlanan sentezleri sonucu TGA ölçümlerinin sonucuna göre 500 °C'ye kadar ilk bozunmanın başladığı sıcaklık 200 °C'dir. İlk bozunmanın sonlandığı sıcaklık ise 410 °C'dir. 500 °C'de yaklaşık %48 oranında atık bulunmaktadır.

Tablo 3.1. Polifosfazenlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg)

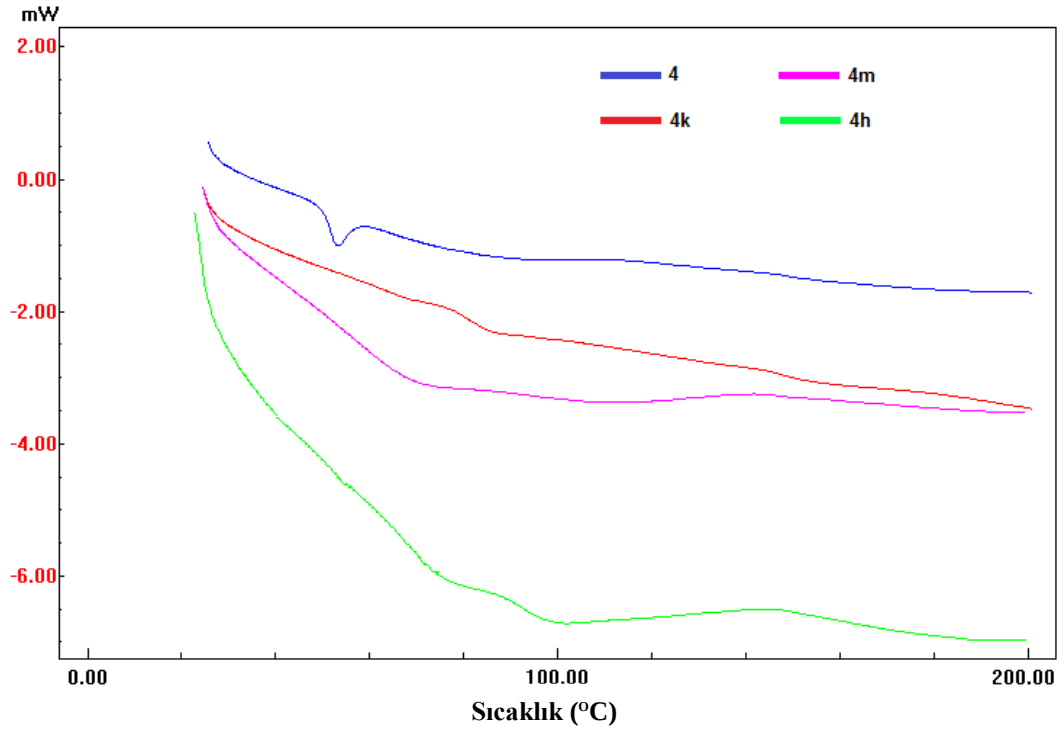
Polifosfazenler	Tg (°C)
4	50-55
4a	72 ve 84
4b	72 ve 89
4c	71 ve 89
4d	76 ve 111
4e	75 ve 95
4f	70 ve 87
4g	71 ve 78
4h	74 ve 97
4k	69 ve 83
4m	66 ve 96



Şekil 3.100. Polifosfazenlerin DSC eğrileri



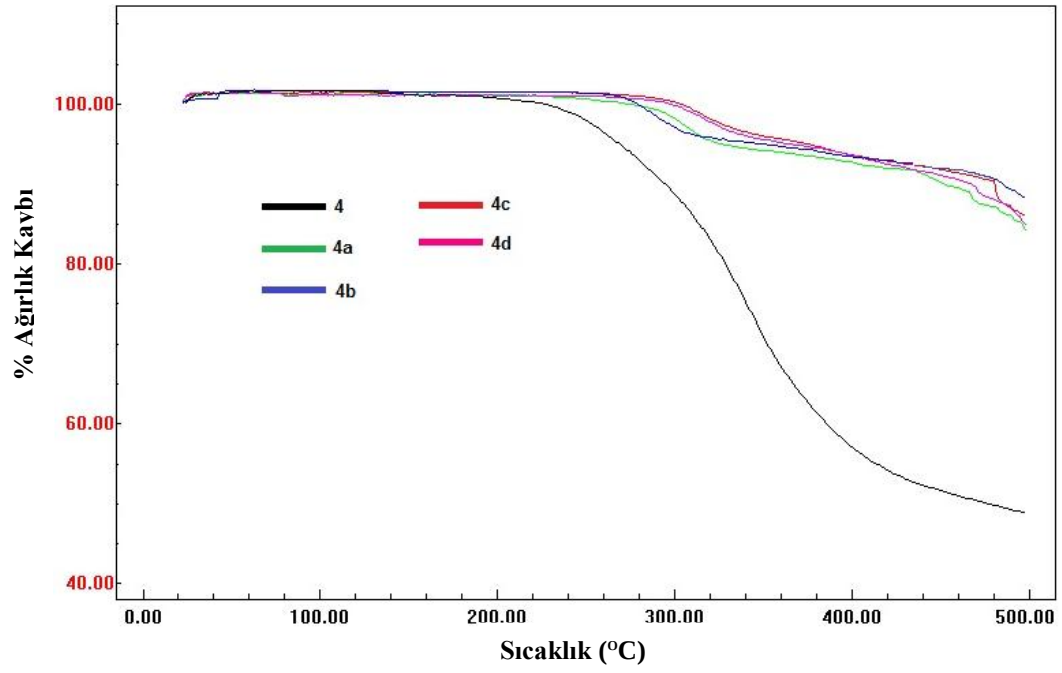
Şekil 3.101. Polifosfazenlerin DSC eğrileri



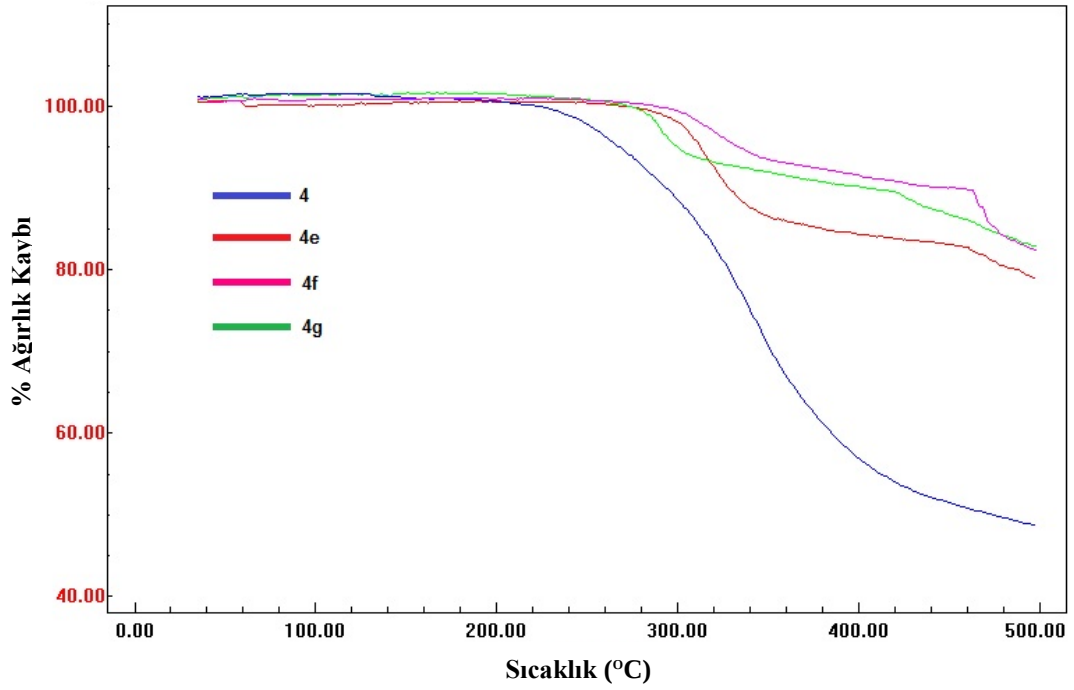
Şekil 3.102. Polifosfazenlerin DSC eğrileri

Tablo 3.2. Polifosfazenlerin TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

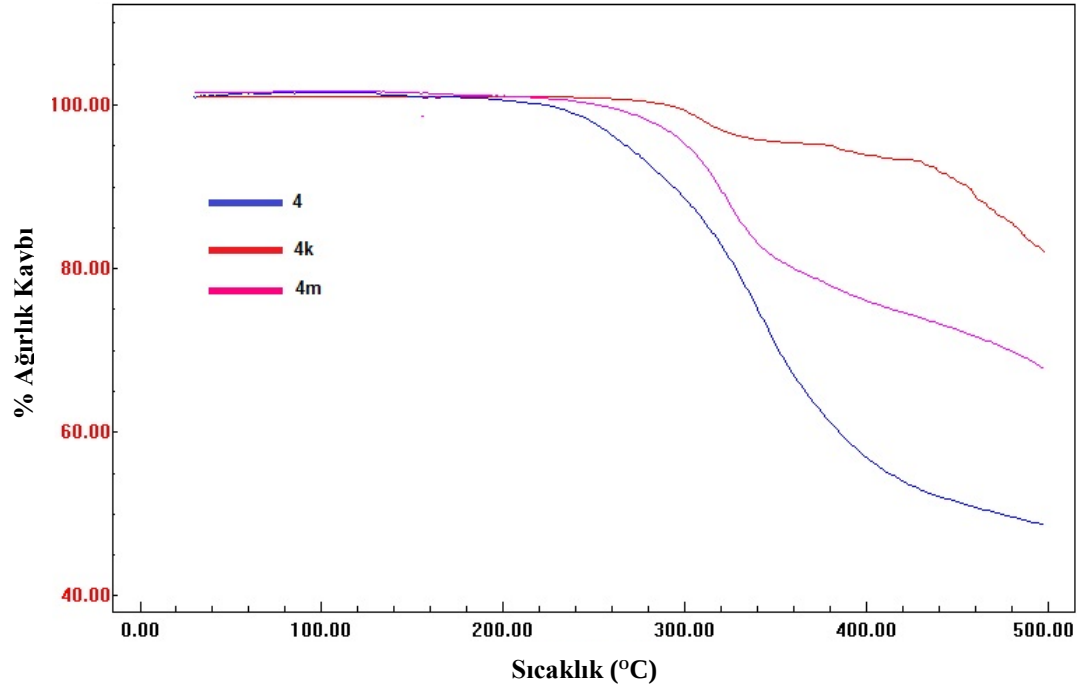
Polifosfazenler	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	500 °C'deki % atık miktarı
4	200	410	48
4a	260	435	84
4b	252	425	88
4c	264	471	85
4d	269	464	85
4e	275	470	79
4f	268	451	82
4g	263	418	84
4h	246	357	70
4k	275	433	84
4m	243	355	84



Şekil 3.103. Polifosfazenlerin TGA eğrileri



Şekil 3.104. Polifosfazenlerin TGA eğrileri



Şekil 3.105. Polifosfazenlerin TGA eğrileri

3.18. Polimerlerin Dielektrik Ölçüm Sonuçları

Sentezlenen **3**, **4**, **4b**, **4c**, **4d**, **4f**, **4h** ve **4m** bileşiklerinin dielektrik özellikleri incelendi.

Sentezlenen polimerlerin dielektrik davranışlarını incelemek amacıyla polimerler 4 ton basınç altında disk yardımıyla tablet haline getirilerek disk kalınlığı ölçüldü ve altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), dielektrik kayıp faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Ölçümler 0-4 kHz aralığında ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon' = C \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A: Numunenin alanı (m²)

ϵ' : Dielektrik sabiti

C: Numunenin kapasitansı (F)

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85x10⁻¹² F/m)

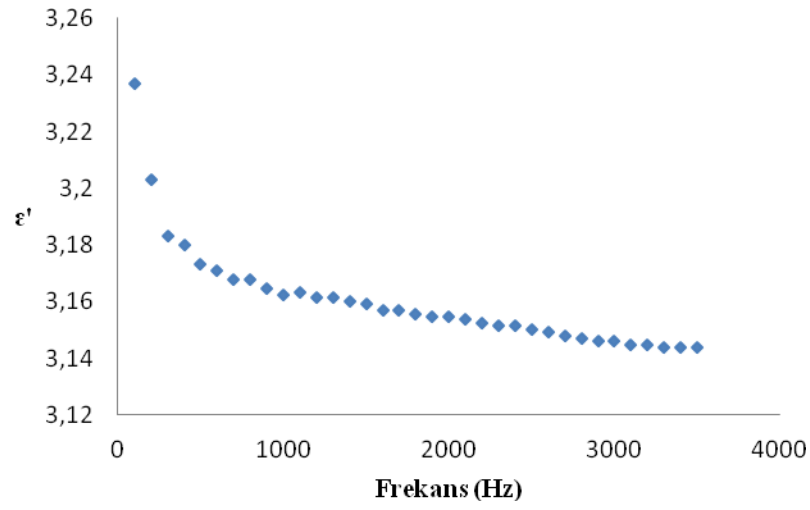
d: Numunenin çapı (m)

ϵ'' : Dielektrik kayıp

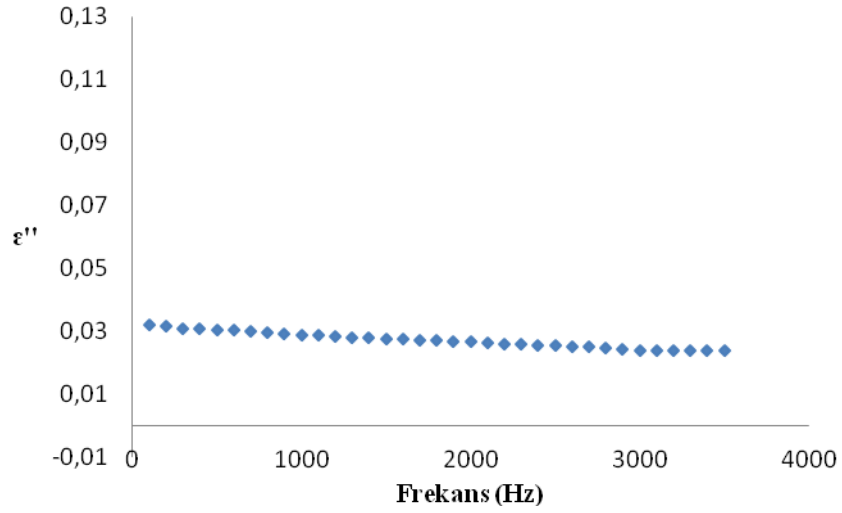
Elde edilen **3**, **4**, **4b**, **4c**, **4d**, **4f**, **4h** ve **4m** bileşikleri için frekansa karşı ölçülen dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp(ϵ'') ve iletkenlik(log σ) sonuçları grafikler halinde aşağıda verilmiştir. Tablo 3.3'de sabit frekansda (1000 Hz) bu değerler gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Siklofosfazen (**3**) ve polifosfazelerin 1000 Hz'deki dielektrik değerleri

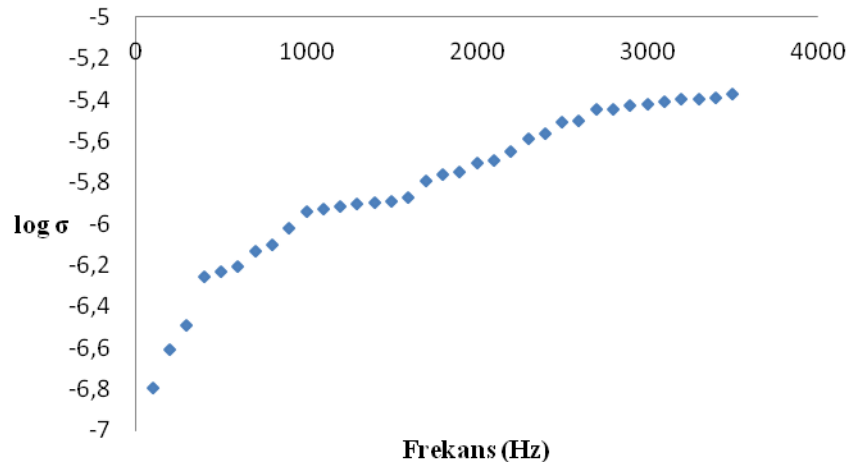
Bileşik	ϵ' : Dielektrik sabiti	ϵ'' : Dielektrik kayıp	log σ : İletkenlik
3	3.16	0.029	-5.94
4	4.39	0.0077	-5.98
4b	4.11	0.059	-5.57
4c	3.72	0.065	-5.57
4d	3.93	0.057	-5.98
4f	3.84	0.066	-5.53
4h	2.43	0.077	-5.75
4m	2.65	0.12	-6.0



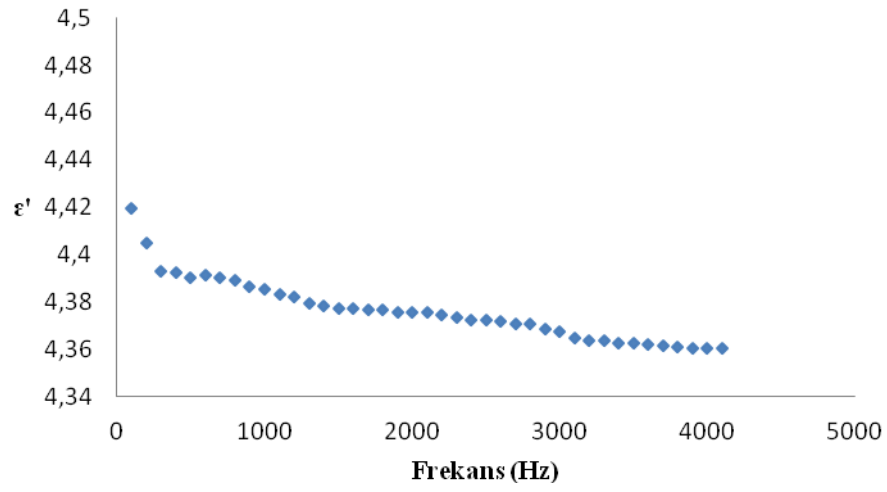
Şekil 3.106. 3 Bileşiğinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



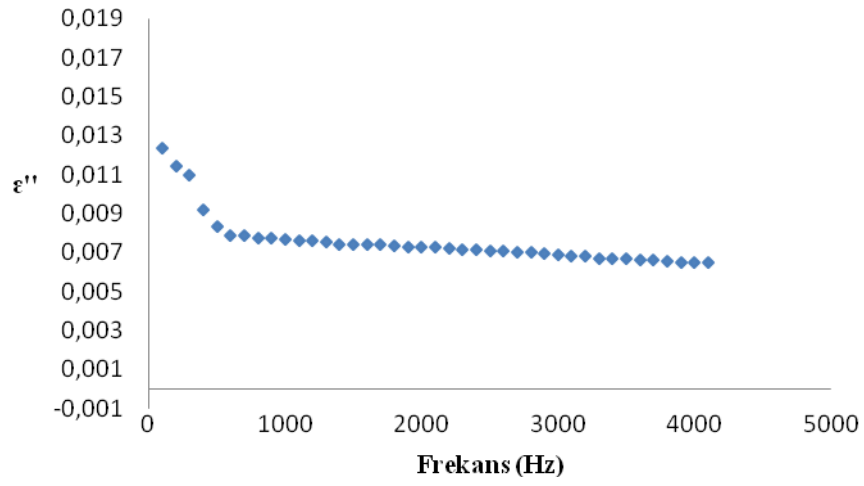
Şekil 3.107. 3 Bileşiğinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



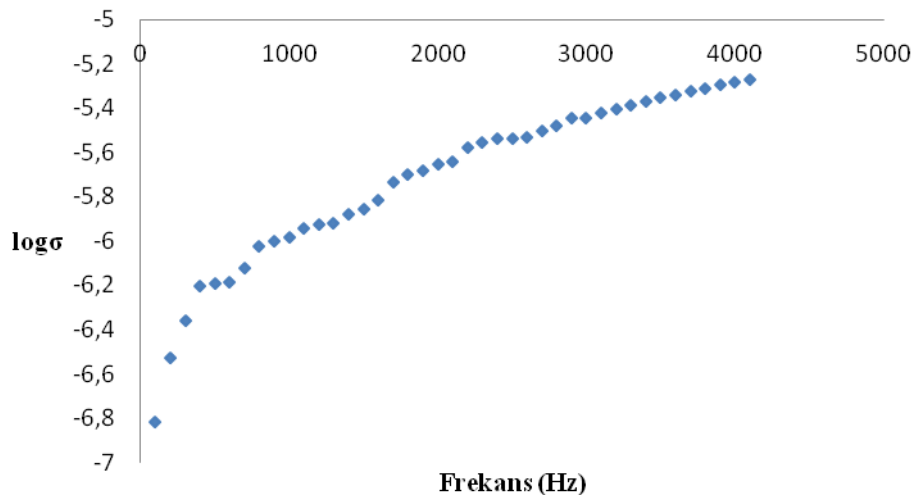
Şekil 3.108. 3 Bileşiğinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



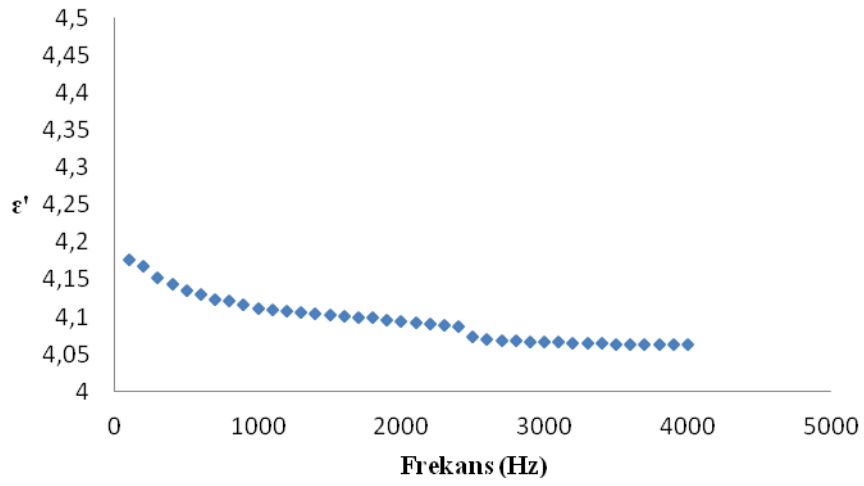
Şekil 3.109. 4 Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



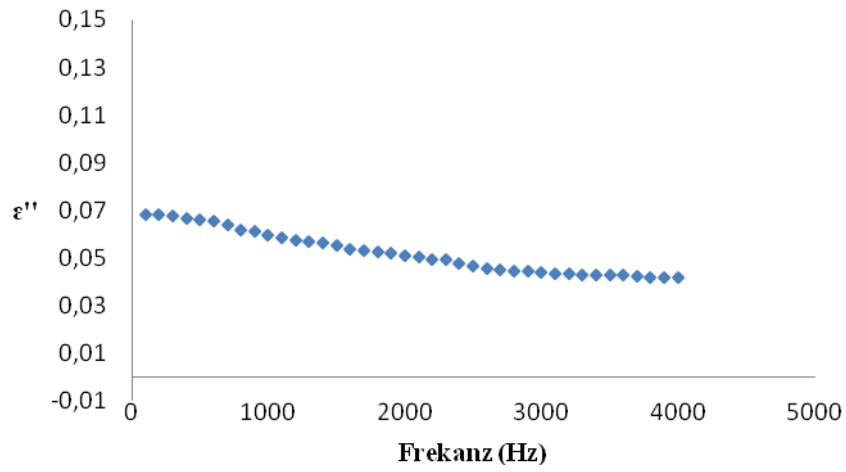
Şekil 3.110. 4 Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



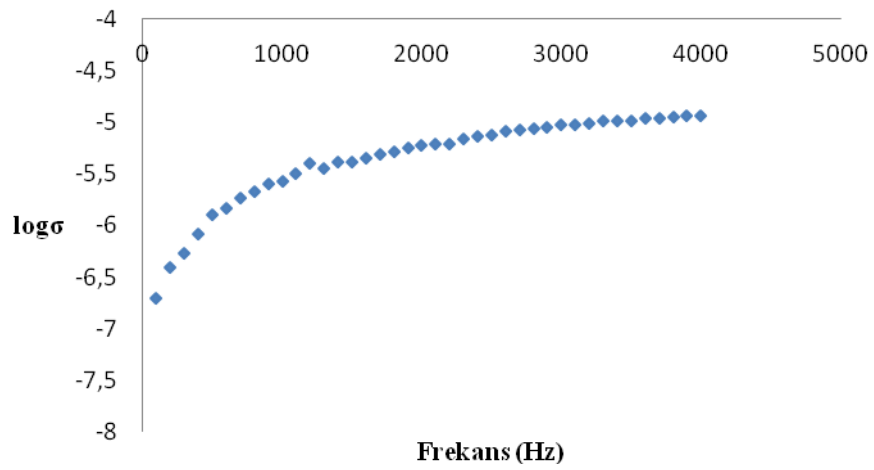
Şekil 3.111. 4 Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



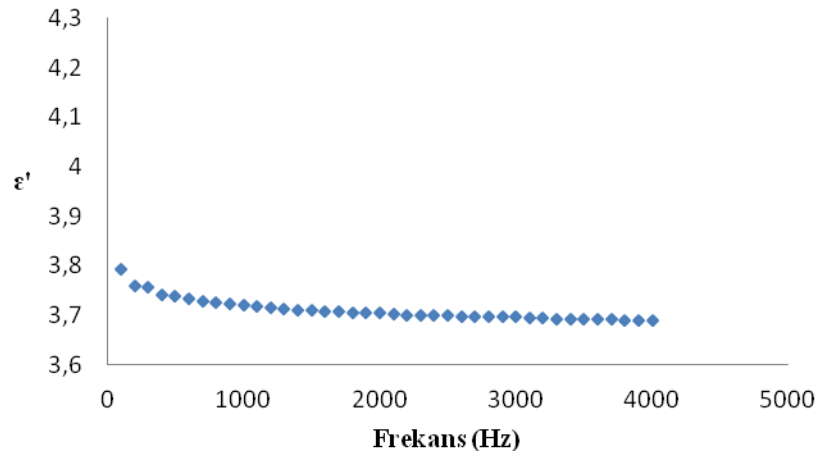
Şekil 3.112. 4b Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



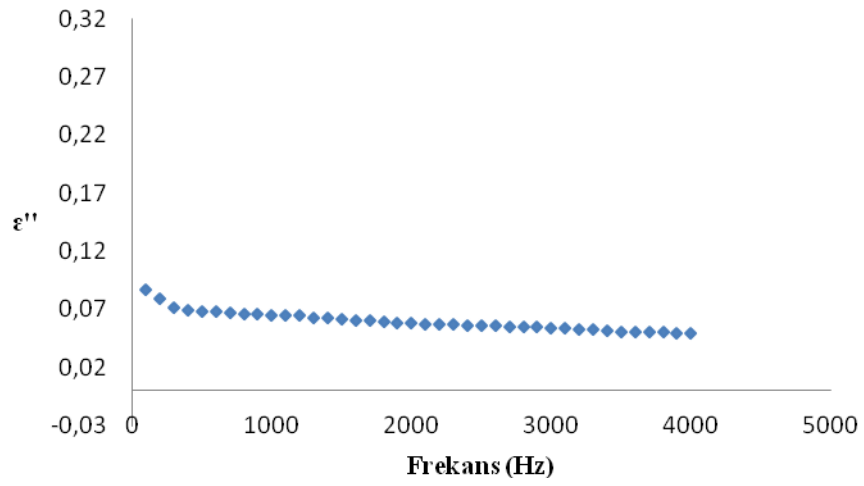
Şekil 3.113. 4b Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



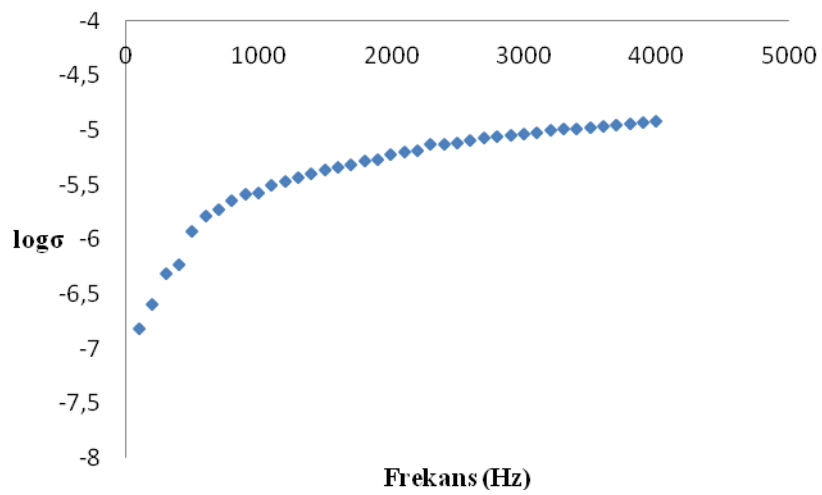
Şekil 3.114. 4b Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



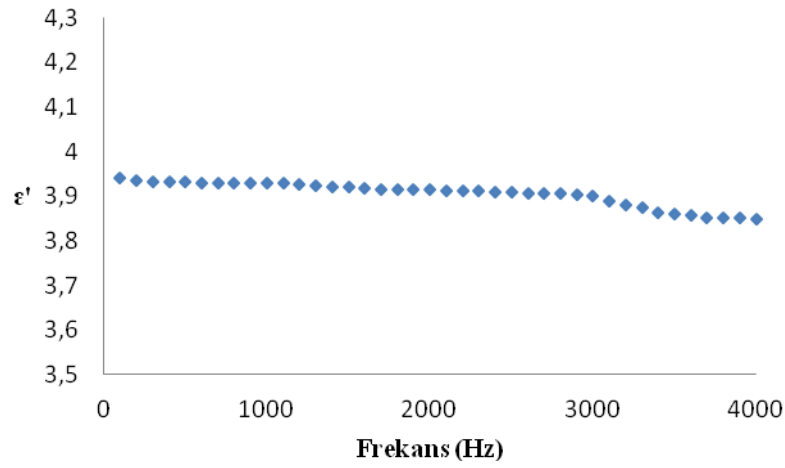
Şekil 3.115. 4c Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



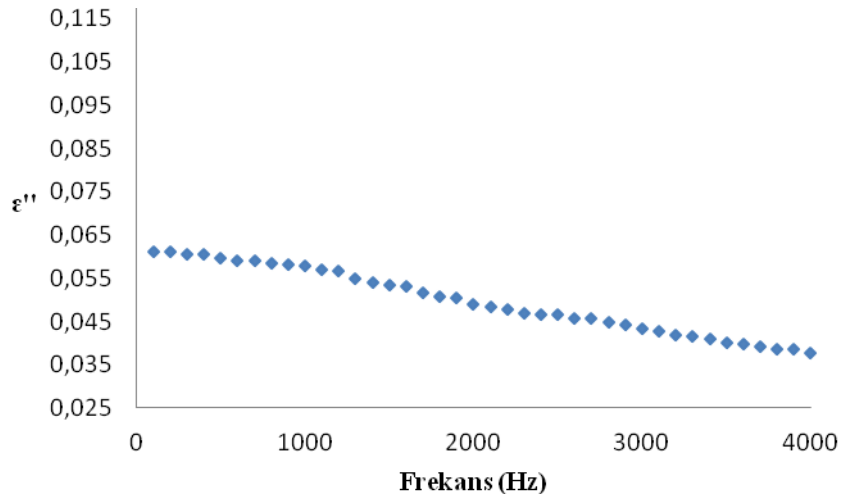
Şekil 3.116. 4c Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



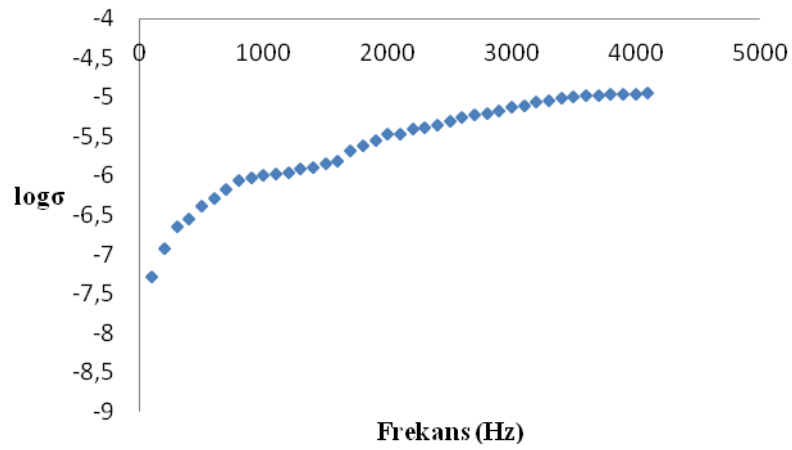
Şekil 3.117. 4c Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



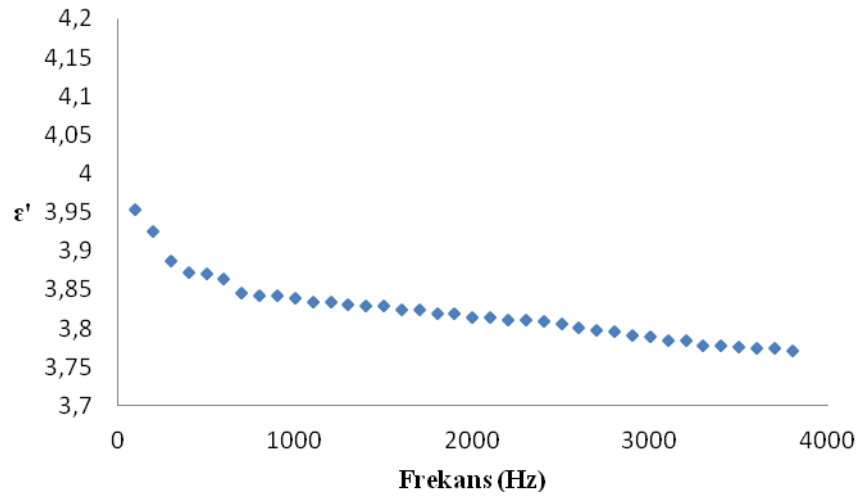
Şekil 3.118. 4d Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



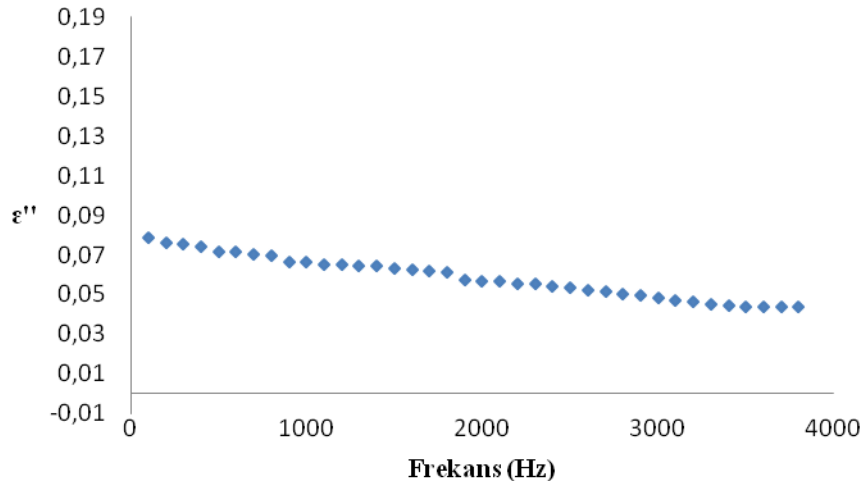
Şekil 3.119. 4d Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



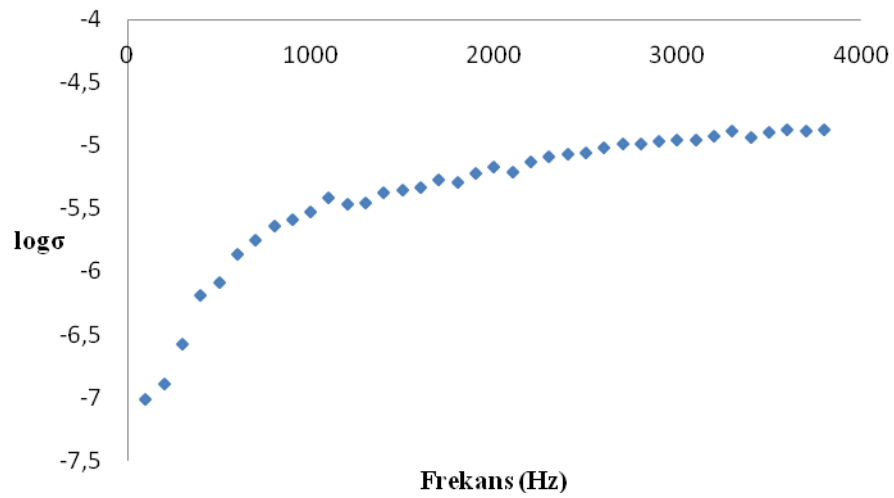
Şekil 3.120. 4d Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



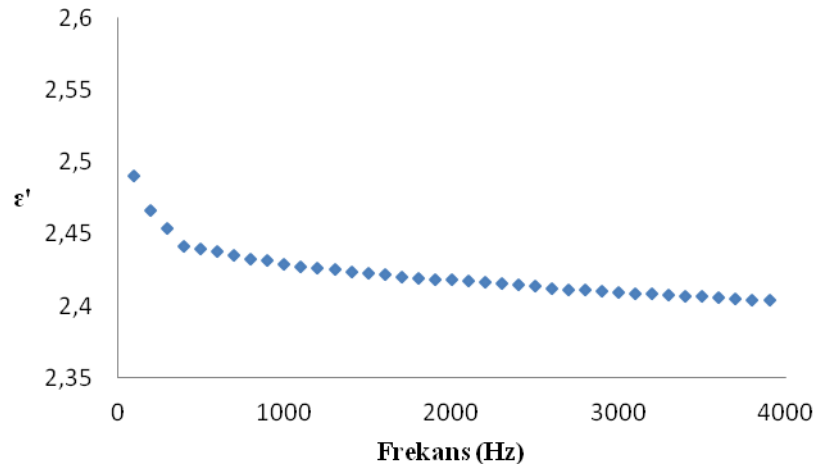
Şekil 3.121. 4f Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



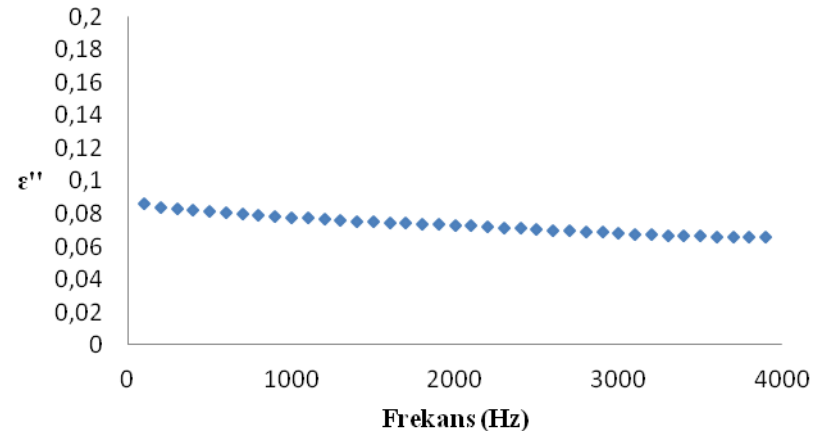
Şekil 3.122. 4f Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



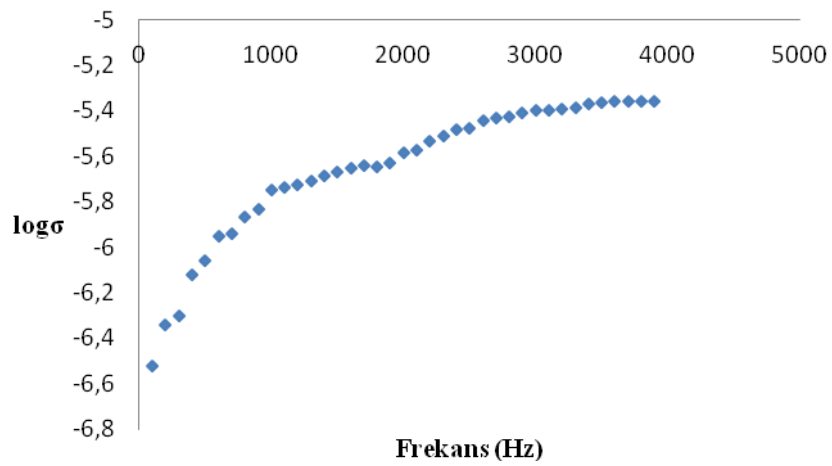
Şekil 3.123. 4f Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



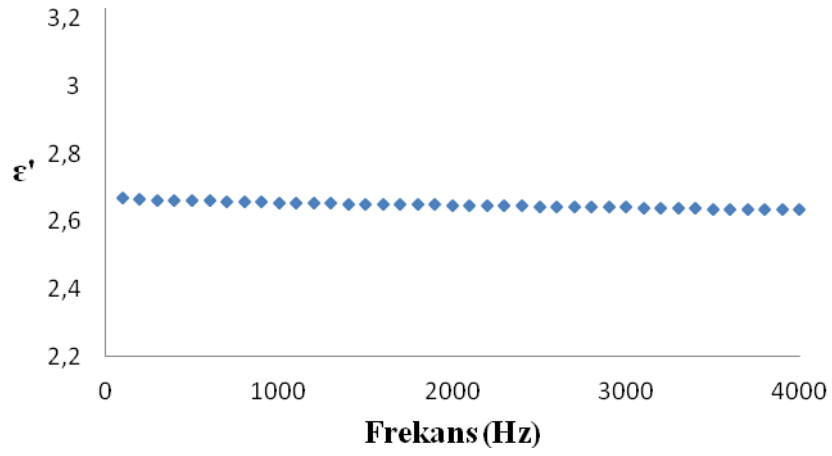
Şekil 3.124. 4h Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



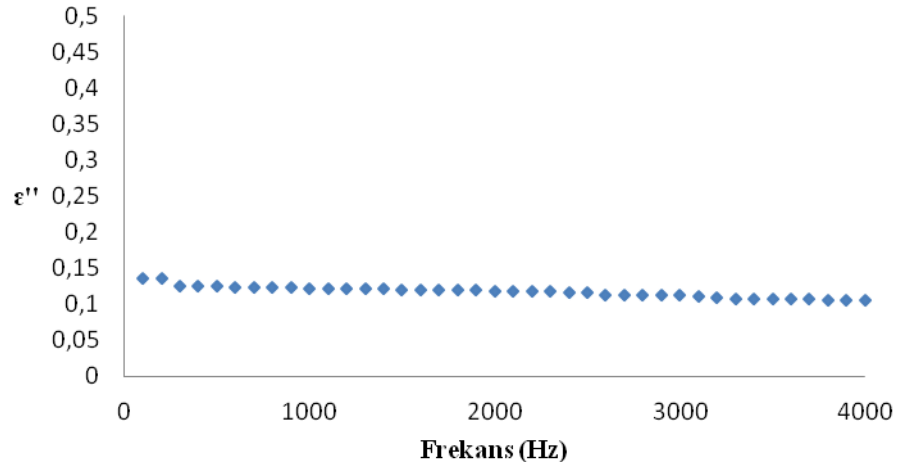
Şekil 3.125. 4h Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



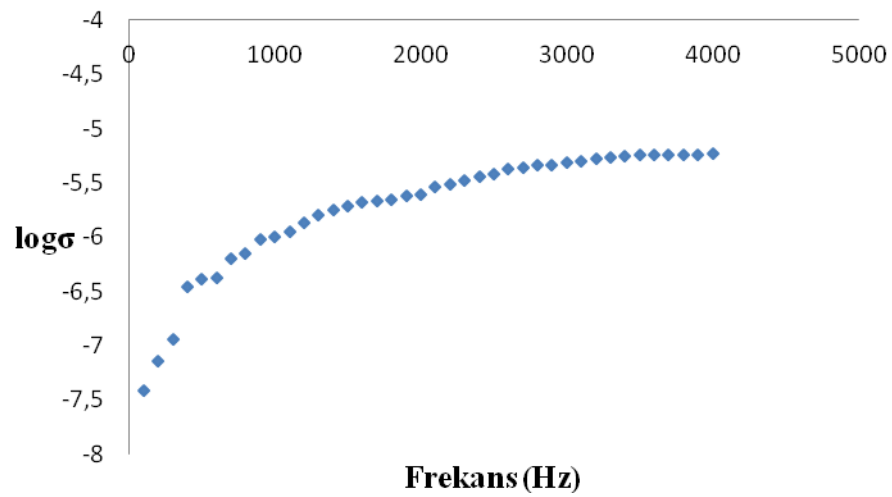
Şekil 3.126. 4h Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.127. 4m Polimerinin dielektrik sabitinin frekansla değişim grafiği



Şekil 3.128. 4m Polimerinin dielektrik kaybının frekansla değişim grafiği



Şekil 3.129. 4m Polimerinin iletkenlik değerinin frekansla değişim grafiği

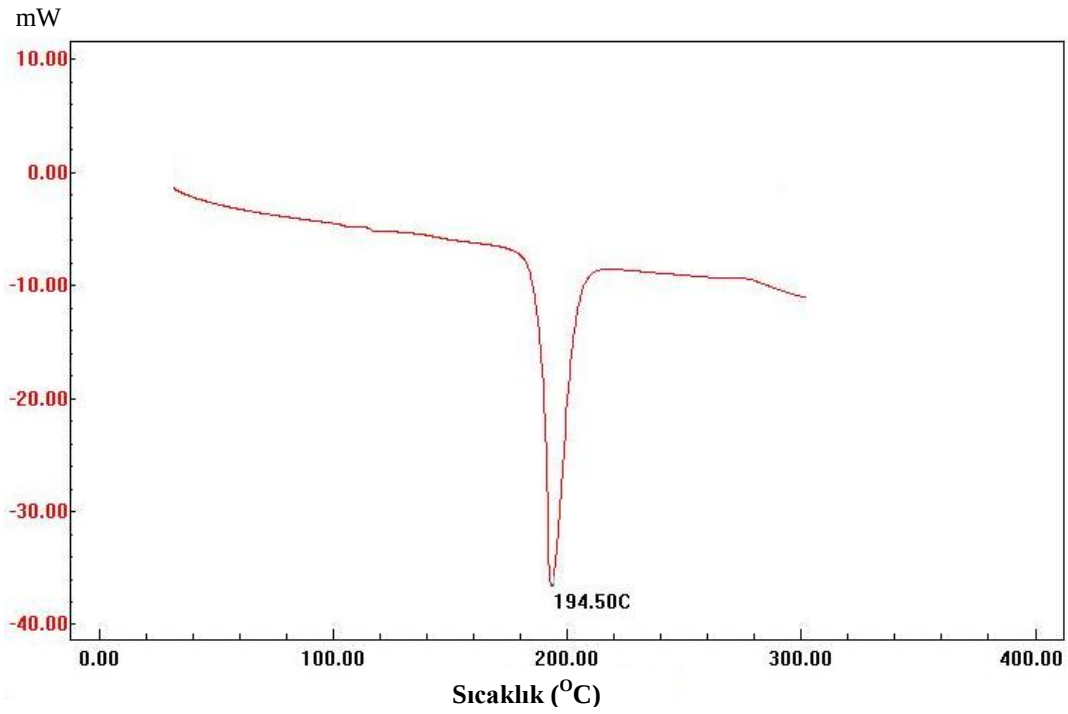
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında 4'-hidroksiasetofenon ile sübstitüe benzaldehitlerin reaksiyonu sonucu 4'-hidroksikalkon (**1a**), 4'-hidroksi-2-klorokalkon (**1b**), 4'-hidroksi-3-klorokalkon (**1c**), 4'-hidroksi-4-klorokalkon (**1d**), 4'-hidroksi-2-florokalkon (**1e**), 4'-hidroksi-3-florokalkon (**1f**), 4'-hidroksi-4-florokalkon (**1g**), 4'-hidroksi-4-metoksikalkon (**1h**), 4'-hidroksi-3-metilkalkon (**1k**) ve 4'-hidroksi-4-metilkalkon (**1m**) bileşikleri yüksek verimde Claisen–Schmidt kondenzasyon protokolüne göre sentezlendi [65-66].

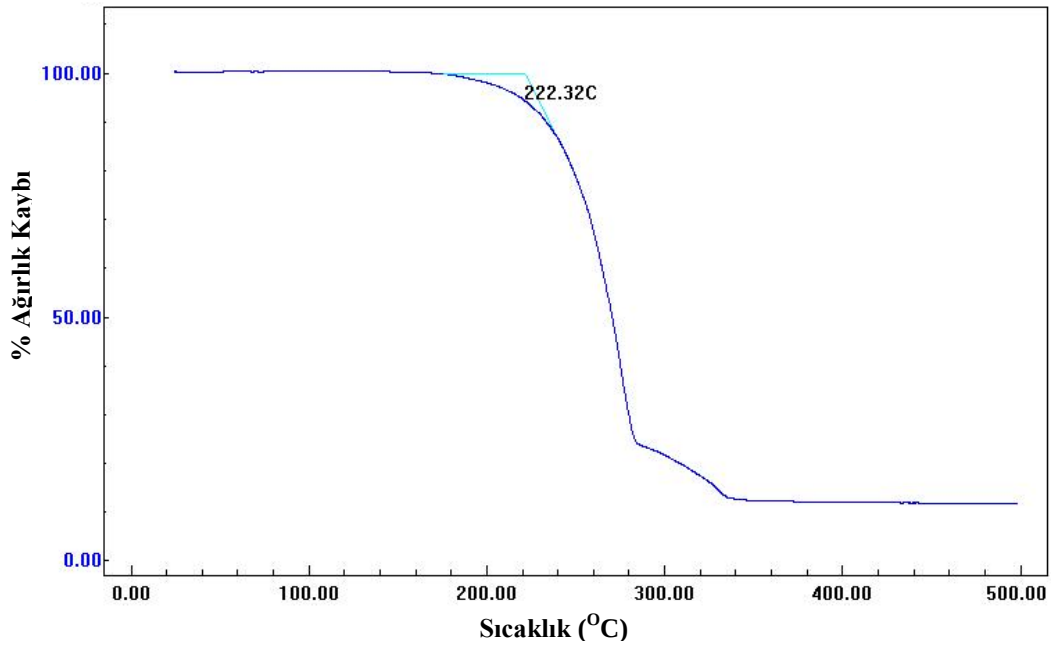
İkinci aşamada 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**) bileşiği, argon atmosferinde ve soğuk ortamda heksaklorosiklotrifosfazen (**2**) ile 2,2'-dioksibifenolün reaksiyonundan sentezlendi [98].

Çalışmanın önemli bir diğer basamağında **3** bileşiğinin polimerizasyonudur. Literatürde sübstitüe siklofosfazen bileşiklerinin polimerizasyonu için çok az çalışma bulunmaktadır.

3 bileşiğinin polimerizasyon şartlarını elde edebilmek için farklı yöntemlerde denemeler yapıldı. İlk olarak 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**3**) bileşiğinin erime sıcaklığı ve bozunmaya başladığı sıcaklıklar DSC ve TGA eğrilerinden tespit edildi (Şekil 4.1 ve 4.2). **3** bileşiği 194 °C'de erimeye başlamakta ve bozunmaya başladığı sıcaklık ise 220 °C'dir. Tespit edilen termal sonuçlar neticesinde deneme çalışmalarında kullanılacak yöntemler belirlendi. Yapılan deneme şartları;



Şekil 4.1. 3 Bileşiğinin DSC eğrisi



Şekil 4.2. 3 Bileşiğinin TGA eğrisi

- 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (3) bileşiği, 220 °C sıcaklıkta vakum uygulanarak kapatılan Shlenk tüp içinde halka açılma polimerizasyonu denemesi yapıldı. 1, 2, 3, 4 ve 5 saatlik sürelerde denemeler gerçekleştirildi. Fakat madde karardı, bozulmaların olduğu ve hiçbir organik çözücüde

çözünmediği tespit edildi. **3** bileşiğinin termal olarak ısı yoluyla enerji vererek klor atomlarının ayrılması yapılan denemeler neticesinde gerçekleşmediği hatta klor grubunun ayrılması yerine yapının daha erken bozulduğu görüldü.

- 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen **(3)** bileşiği, susuz AlCl_3 'ün katalizör olarak kullanılmasıyla polimerizasyon farklı sürelerde ve AlCl_3 'ün farklı miktarlarında denemeler gerçekleştirildi. Fakat madde karardı, bozulmaların olduğu ve organik çözücülerde çözünmediği gözlemlendi.
- **3** bileşiği kaynama noktası sırası ile 180 ve 210 °C olan 1,2-diklorobenzen ve 1,2,4-triklorobenzen çözücülerinde 24, 48, 72 ve 96 saatlik zamanlarda polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Fakat **3** bileşiğinin polimerleşmediği çöktürülen ürünün ^{31}P -NMR ve FT-IR spektrumları incelenerek anlaşıldı.

Hekzaklorosiklotrifosfazenin termal olarak halka açılması mekanizmasında, önerilen mekanizma incelendiğinde zincir uzamasının olabilmesi için fosfor atomuna bağlı olan klor atomunun halkadan ayrılması gerekmektedir. Bunu gerçekleştirmek için önerilen mekanizmalarda iki önemli husus üzerinde durulmuştur. Bunun için ortamda çok az miktarda suyun var olması gereklidir ya da klorun kolay ayrılması için katalizör kullanılmasının gerekli olduğu belirtilmiştir [11-17]. Bu sonuçlardan tekrar yola çıkarak hem katalizör kullanarak hemde yüksek sıcaklığa çıkabilecek organik bir çözücüde denemeler gerçekleştirildi. Yapılan denemeler;

- **3** bileşiği 1,2,4-triklorobenzende ve AlCl_3 katalizörlüğünde polimerizasyon 24, 48, 72 ve 96 saatlik denemeler gerçekleştirildi. **3** bileşiğinin polimerizasyonu için yapılan deneme şartlarında halka açılmasının gerçekleştiği ^{31}P -NMR spektrumlarından anlaşıldı. 24 ve 48 saatlik zamanlarda yapılan denemelerde ise halka açılmasının kısmi olarak gerçekleştiği anlaşıldı. **3** Bileşiğine ait fosfor pikleride spektrumda görüldü. 72 ve 96 saatlik denemelerde **3** bileşiği için halka açılmasının tam olarak gerçekleştiği ^{31}P -NMR spektrumundan anlaşıldı. Halkanın açıldığı fakat polimer zincirinin uzamadığı alınan GPC sonuçlarından anlaşıldı.
- **3** Bileşiği 1,2,4-triklorobenzen, kalsiyumsülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve amidosülfamik asit (H_2NHSO_3) varlığında sıcaklık değiştirilmeden 220 °C'de 24, 48, 60, 72 ve 96 saatlik zaman dilimlerinde denemeler gerçekleştirildi. 24 ve 48 saatlik denemelerde **3** bileşiğinin polimerizasyonunda dönüşümün tam olarak gerçekleşmediği ve oligomer basamağında kaldığı ^{31}P -NMR spektrumundan anlaşıldı. 60, 72 ve 96 saatlik

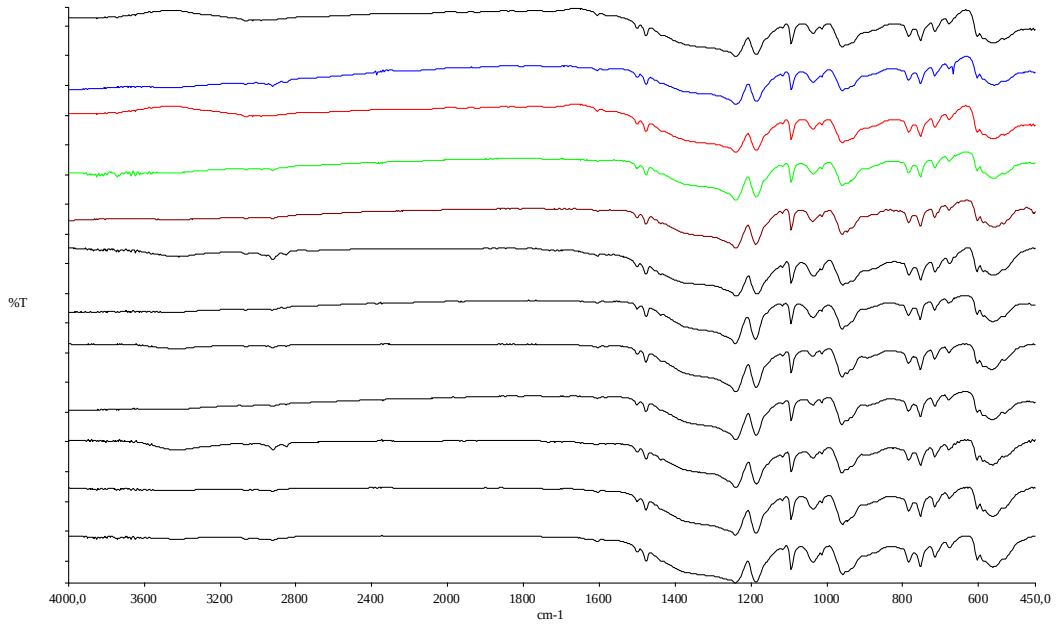
denemeler neticesinde alınan sonuçlarda ise halkanın tamamen açıldığı ^{31}P -NMR spektrumu alınarak bulundu. Alınan bu sonuçlar neticesinde ortalama molekül ağırlıklarını ve heterojenlik indislerini belirlemek için jel geçirgenlik kromatografisi kullanıldı.

- Elde edilen sonuçlarda polimerizasyonun 60, 72 ve 96 saatlik denemeler neticesinde gerçekleştiği görüldü. 96 saatte gerçekleştirilen polimerizasyon, 60 ve 72 saatlik polimerizasyona göre dar dağılımlı ve daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu görüldü.
- Polimerizasyon için optimize edilen süre 96 saattir. Bu optimizasyon zamanında polimerizasyon birkaç defa tekrarlandı. Optimize edilen şartlarda, yapılan tekrarlar sonucu 4 polimerine ait spektrumlarda benzer sonuçlar bulundu. [FT-IR (Şekil 4.3) ^{31}P -NMR (Şekil 4.4), DSC (Şekil 3.98), TGA(Şekil 3.99), GPC (Tablo 4.1).

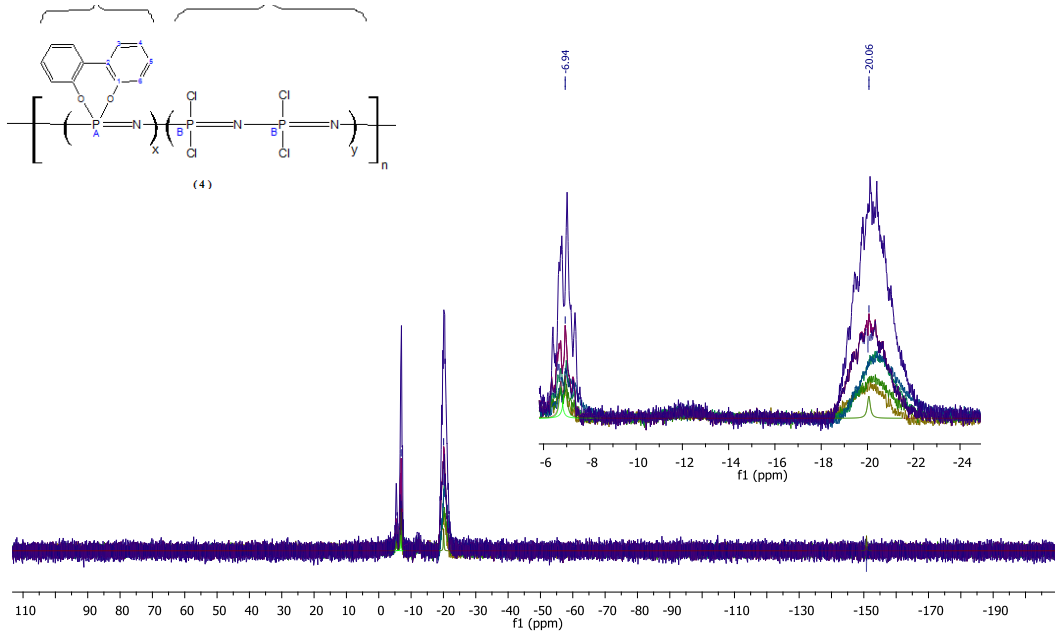
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlıklarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak 1 mL/dk çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak THF kullanıldı.

Tablo 4.1. 4 Polimerinin tekrarlanması ile elde edilen GPC sonuçları (optimize edilen şartlarda)

Mw (g/mol)	Heterojenlik İndisi (H.I)
6.856x10 ³	1.43
7.760x10 ³	1.36
8.110x10 ³	1.69
8.640x10 ³	1.52
1.022x10 ⁴	1.15
1.077x10 ⁴	1.16
1.223x10 ⁴	1.49
1.231x10 ⁴	1.93



Şekil 4.3. 4 Polimerinin tekrarlanması ile elde edilen FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması



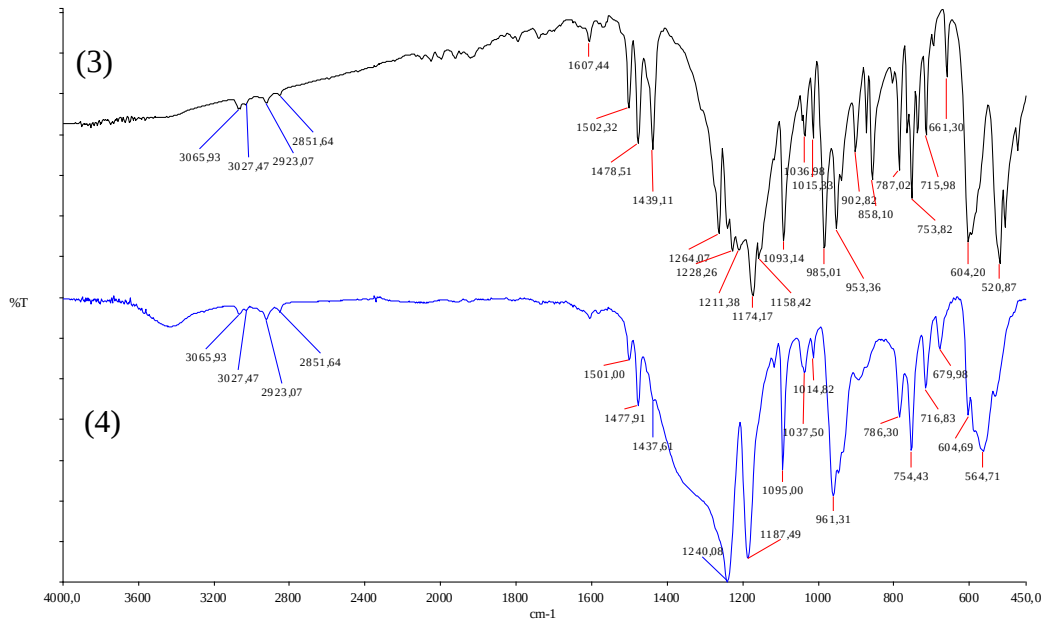
Şekil 4.4. 4 Polimerinin tekrarlanması ile elde edilen ^{31}P -NMR spektrumlarının karşılaştırılması

Poli[3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2'')-dioksi-1'-1''-bifenilil}fosfazen]in (4) saflaştırılmasındaki önemli hususlar ise şöyledir;

Çöktürmenin soğuk ortamda olması gerekmektedir. Aksi halde ilk çöktürmede madde behere yapışmaktadır. Çöken madde suda tekrar çöktürüldüğünde ise çökme tam olarak gerçekleşmemektedir. İçerisine tuz ilavesinde çökme olmakta fakat çöken madde

organik çözücülerde çözünmeyerek krosslink olmaktadır. Alkolden sonra, n-hekzanda yapılan çöktürmede ise madde çöktürüldükten hemen sonra süzülmesi gerekmektedir. Aksi halde madde beherin çeperlerine yapışmaktadır. Son ürün olarak çöken madde süzülüp kurutulduktan sonra katı olarak elde edilmektedir. Polimerleşme tam olmadığında etil alkol deki ilk çöktürmede bile çökme iyi olmamaktadır. Çöktürme işleminde kullanılan etil alkol ve n-hekzan standart durumda kullanılandan daha fazla alınması gerekmektedir. Çökmenin en iyi gözlemlendiği durumdur. Ayrıca polimerleşmenin gerçekleştiği sıcaklık 220 °C olmalıdır.

Poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1'-1''-bifenilil)fosfazen}in (4) bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik –CH gerilme titreşimleri 3027 ve 3065 cm^{-1} 'de görüldü. 3 bileşiği ile 4 polimerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.5) -P-O-C titreşimlerine ait pik 953 cm^{-1} 'den, 961 cm^{-1} 'e kaymıştır, -P=N- gerilme titreşimlerine ait pikler 1174 ve 1211 cm^{-1} 'den, 1187 ve 1240 cm^{-1} 'e yani yüksek frekansa doğru kaydığı gözlemlendi.



Şekil 4.5. 3 ve 4 Bileşiklerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

3 Bileşiğinde 13.3 ve 25.2 ppm'lerde gözlenen fosfor pikleri, 4 polimeri oluştuğu zaman ^{31}P -NMR spektrumunda, -7.02 ve -20.10 ppm'lere kaymaktadır. Buda polimerin oluştuğunu göstermektedir. Fosfor piklerinin integral yükseklikleri göz önüne alındığında fosforlar arasındaki oranda 1:2 olduğu bulundu. Poli(diklorofosfazen) polimerinin ^{31}P -

NMR spektrumunda P-Cl fosforlarının -18 ppm'de olduğu literatürde belirtilmiştir[5-6]. Bu yüzden -20.10 ppm'de gözlenen fosfor piklerinin 4 polimerindeki P-Cl pikleri ile oldukça yakın olması yapı karakterizasyonunu desteklemektedir.

4 Polimerinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik protonlara ait pikler 7.02 ile 7.47 ppm aralığında yayvan bir şekilde gözlemlendi. 4 polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, aromatik karbonların varlığı ve 147.35 ppm'de P-O-C karbonuna ait pikin gözlenmesinde bifenol'ün polimerleşme esnasında fosfazen halkasından ayrılmadığını yani P-O-C bağının kopmadığını kanıtlamaktadır. 4 polimerinin yumuşama sıcaklığı ise (T_g) 50-55 °C arasında gözlemlendi. 4 polimerinin GPC, DSC ve TGA sonuçlarına ait grafikler karakterizasyon ve termal analiz sonuçları başlığı altında ayrıntılı olarak verilmiştir.

4. Aşamada elde edilen poli[{3,3,5,5-tetrakloro-1,1-bis{spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)}}]fosfazen (4) polimeri, sentezlenen süstitüe hidroksikalkon (1a-m) bileşikler ile reaksiyona sokularak kalkon süstitüentli yeni fosfazen polimerleri (4a-m) elde edildi. 4 polimerinin kalkon bileşikler ile olan reaksiyonlarında çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) ve baz olarak potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanıldı. 96 saatlik reflaks sonucu kalkon süstitüentli yeni fosfazen polimerleri elde edildi. Toluen, ksilen, 1,4-dioksan çözücülerinde ve farklı bazlarda (Na_2CO_3 ve Cs_2CO_3) süstitüsyon gerçekleşmedi. THF- K_2CO_3 kullanılarak yapılan süstitüsyon reaksiyonunda, kalkon bileşiklerinin fazlası alındığı zamanda reaksiyonlar gerçekleşmemektedir.

Elde edilen kalkon süstitüentli polifosfazenlerin (4a-4m) karakterizasyonunda ilk olarak FT-IR spektrumları incelendi. FT-IR spektrumlarında 3124 ile 3260 cm^{-1} arasında gözlenen -OH gerilme titreşimleri, elde edilen polifosfazen bileşiklerinde görülmedi. Kalkon bileşiklerinde (1a-m), -C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 1645, 1650, 1652, 1643, 1651, 1651, 1648, 1645, 1644 ve 1647 cm^{-1} gözlenirken, 4a-m polimerlerinde sırasıyla 1663, 1664, 1665, 1663, 1664, 1664, 1665, 1664, 1662 ve 1660 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 4 polimerinde 1187 ve 1240 cm^{-1} 'de gözlenen -P=N gerilme titreşimleri, 4a-m polimerlerinde genel olarak 1164 ve 1210 cm^{-1} 'e yani düşük enerji bölgesine kaydığı gözlemlendi.

Fosfor atomuna bağlanan grupların elektron salıcı ve elektron çekici olma özellikleri, fosforun düşük ve yüksek alana kaymalarında farklılık arz etmektedir. Fosfor atomuna bağlı olan elektronegativitesi yüksek atomlar klor ve azot, fosfor atomunun pozitifliğini arttırmaktadır. Bu yüzden -Cl'lu fosfazen bileşiklerine ait fosfor pikleri genelde düşük

alandaki gözlenmektedir. Bunun yanında polimerleşme gerçekleşmeden önce siklofosfazen bileşiği **3**'e ait fosfor pikleri pozitif bölgede gözlenirken, polimerleşme gerçekleştikten sonra fosfor pikleri **4** polimerinde negatif bölgede gözlemlendi. Kalkon grupları ile **4** polimerinin reaksiyonundan elde edilen polifosfazenlerde fosfor atomları üzerindeki elektron yoğunluğu arttığından fosfor pikleri daha yüksek alanda gözlemlendi (Tablo 4.2). Literatürde polimerlerin fosfor piklerinin negatif bölgede gözlemlendiği belirtilmiştir [6, 60, 98-100].

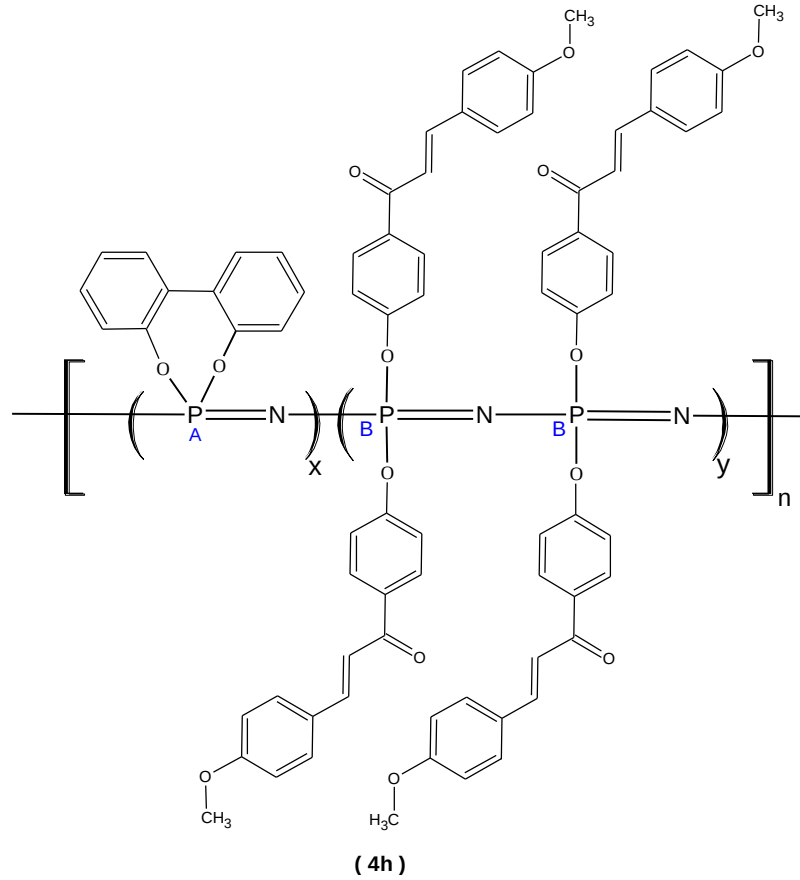
Tablo 4.2. Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri

Bileşik No	P_A (ppm)	P_B (ppm)	NMR çözücüsü
3	12.84	24.52	Klorform-d
4	-7.02	-20.10	Klorform-d
4a	-4.56	-22.21	DMSO-d ₆
4b	-4.48	-22.06	DMSO-d ₆
4c	-4.68	-21.89	DMSO-d ₆
4d	-4.50	-21.85	DMSO-d ₆
4e	-4.59	-21.88	DMSO-d ₆
4f	-4.45	-22.03	DMSO-d ₆
4g	-4.44	-21.92	DMSO-d ₆
4h	-4.73	-21.87	DMSO-d ₆
4k	-4.76	-21.91	DMSO-d ₆
4m	-4.58	-21.93	DMSO-d ₆

4a-m Polimerlerinin ^1H -NMR spektrumlarında aromatik protonlara ait olan pikler yayvan şekilde görüldü. 10.47 ile 10.52 ppm'de kalkon grubuna ait olan fenolik protonların **4a-m** polimerlerinin ^1H -NMR spektrumlarında gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir. **1h**, **1k** ve **1m** bileşiklerine ait olan alifatik CH_3 protonlarının

4h, **4k** ve **4m** polimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlenmesi ve aromatik protonlar ile integral yüksekliklerinin oranı polimerler için önerilen yapıda desteklemektedir (sırasıyla, Şekil 3.83, Şekil 3.89 ve Şekil 3.94). 6.80-6.90 ppm aralığındaki kalkon bileşiklerindeki (**1a-m**) 2 nolu protonlara ait olan pikin **4a-m** polimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında belirgin bir şekilde görülmesi yapının oluştuğunu desteklemektedir.

Yapısında alifatik grup bulunan **4h**, **4k** ve **4m** polimerlerinin bileşimleri (molce%) $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından hesaplandı. Aşağıda **4h** polimerinin bileşim oranının hesabını örnek olarak verilmiştir.



- Bifenil grubunun mol kesri = m_1 ,
- metoksi grubunu taşıyan arillerin mol kesri = m_2 ,
- mol kesirleri toplamı 1 olacağından $m_1 + m_2 = 1$ dir. $m_1 = 1 - m_2$
- Bifenil grubunun yapısındaki aromatik proton sayısı (x bileşimi) : 8
- Metoksi grubunu taşıyan arillerin proton sayısı (y bileşimi) : 40
- Alifatik grupların proton sayısı: 12,

Bölüm 3.18’de, Şekil 3.83’deki **4h** polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda,

- alifatik grubun integral yüksekliği 12 dir.
- Aromatik protonların integral yükseklikleri ise 48 dir.

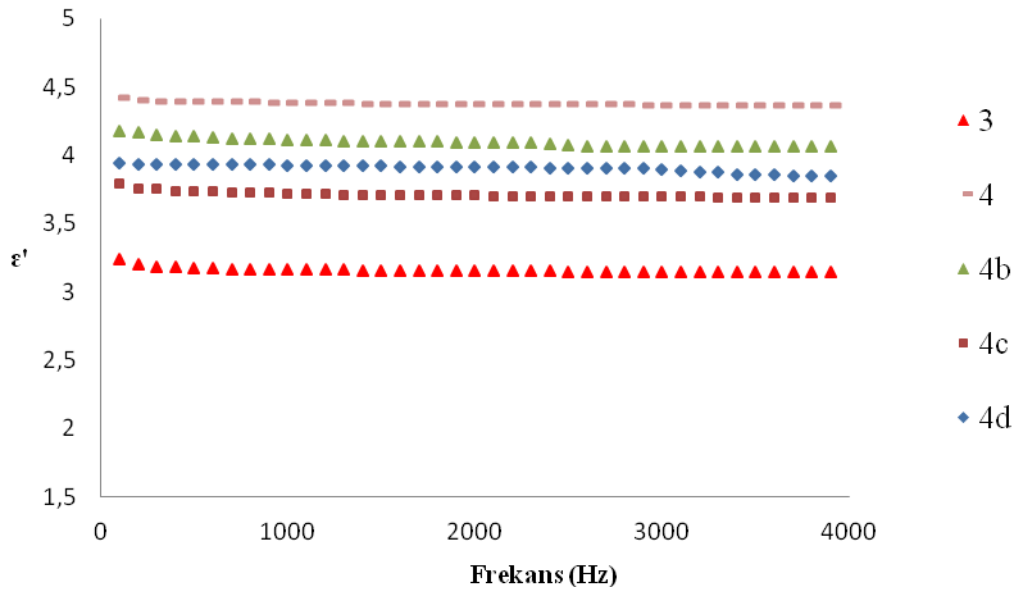
$$\frac{\text{Alifatik protonların integral yüksek.}}{\text{Aromatik protonların integral yüksek.}} = \frac{12 m_2}{40 m_2 + 8 m_1}$$

$$\frac{12}{48} = \frac{12 m_2}{40 m_2 + 8 - 8 m_2}$$

Eşitlik çözümlendiğinde, $m_2 = 0.5$ olmaktadır. Dolayısıyla m_1 'de 0.5 olmaktadır. **4h** polimeri için tekrar eden merdeki bileşimin (x ve y) oranı bu hesaplama ile tespit edilmiştir. Aynı hesaplamalar **4k** ve **4m** polimerleri içinde yapıldı ve merdeki bileşimlerinin oranları belirlendi. Her üç polimerin merdeki bileşim oranları yapılan bu hesaplama ile tespit edildi ve $x=y$ olduğu bulundu. Bu üç polimerin yapısındaki alifatik ve aromatik gruplar böylece kıyaslanabilmektedir. Diğer polimerlerde ise kıyas yapılacak grup olmamasına rağmen x, y oranlarının aynı olduğu düşünülmektedir.

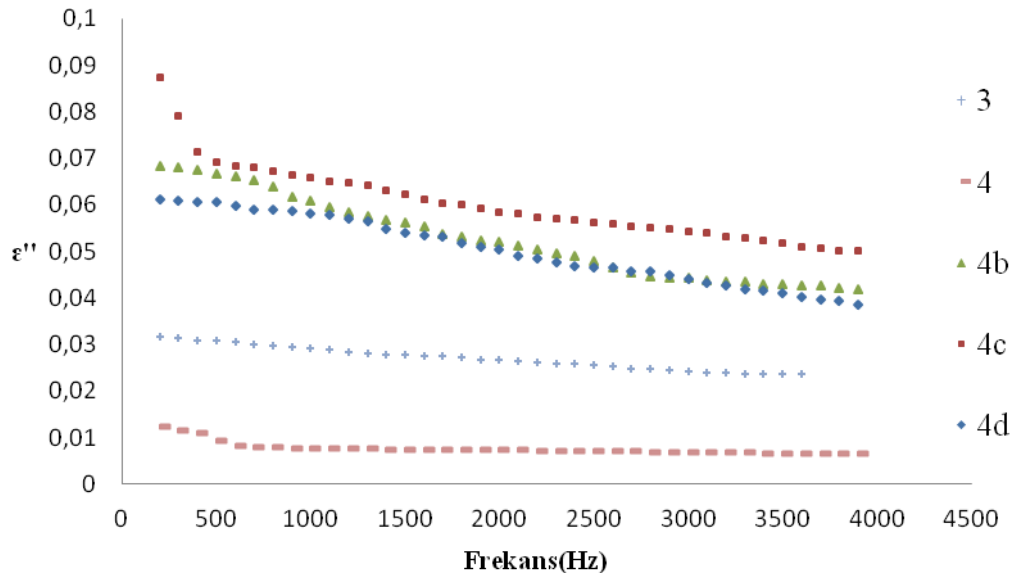
4a-m Polimerlerinin ^{13}C ve ^{13}C APT NMR spektrumlarında kalkon bileşiklerinin (**1a-m**) yapısında bulunan keton karbonil grubunun, elde edilen **4a-m** polimerlerinin spektrumlarında 185.0-189.0 ppm aralığında gözlemlendi. Polifosfazen bileşiklerinin oluşmasıyla ^{13}C ve ^{13}C APT NMR spektrumlarında 150-159 ppm aralığında ve 147-148 ppm aralığında olmak üzere iki farklı P-O-C karbonunun gözlenmesi yapının oluştuğunu ispatlayan diğer bir kanıttır.

Elde edilen siklofosfazen ve polifosfazenlerin dielektrik özellikleri frekansın bir fonksiyonu olarak ölçüldü. Polimerlerde dielektrik özelliklerin değişimi; elektronik, iyonik ve moleküler polarlanabilirliğin bir sonucudur. Bu özellikler polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapılarıyla ilişkilidir.



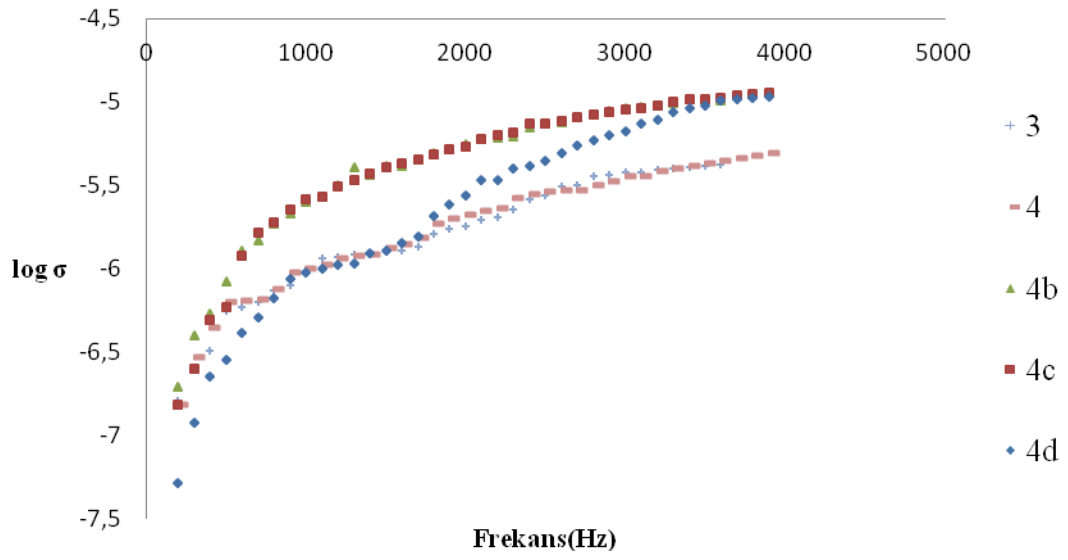
Şekil 4.6. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması

Polimerlerin dielektrik özellikleri frekansla değişmektedir. Kapasitans değerinin ve dielektrik sabitinin artan frekansla azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin polarizasyon etkisi olduğu düşünülebilir. Frekans arttıkça dipollerin etkisi artacağından polarizasyon meydana gelir. Kapasitans değerlerinin ise artan frekansla önce arttığı, bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslarda sabitlendiği görüldü. Bu muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerinin artan frekansla azaldığı ve bir noktadan sonra değişmediği görüldü (Bölüm 3.18, Şekil 3.106-3.129).



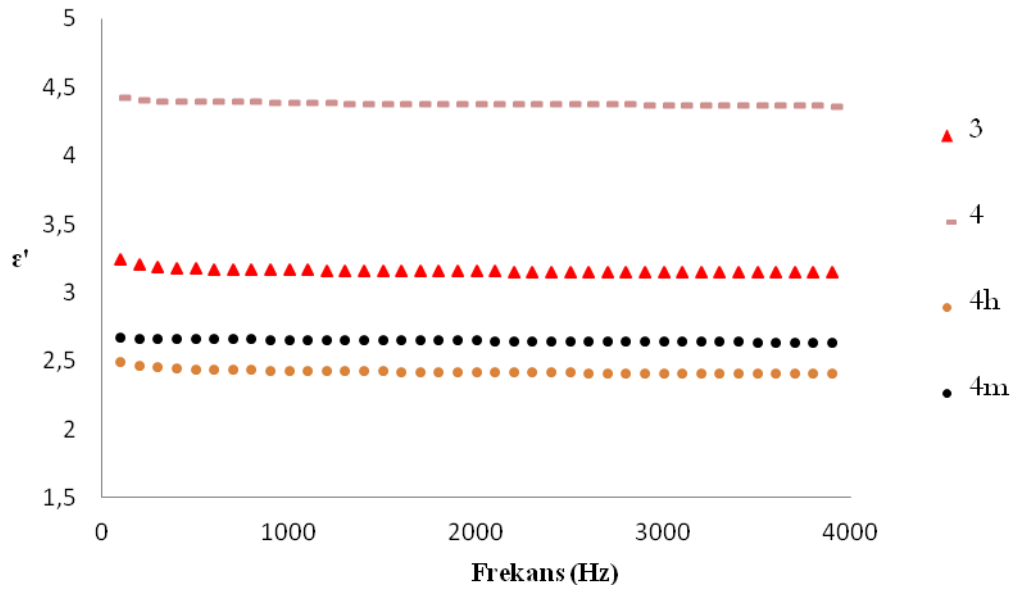
Şekil 4.7. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik kayıplarının karşılaştırılması

4 Polimerinin dielektrik sabiti, **3** bileşiği ile polifosfazenlerin (**4b**, **4c**, **4d**, **4f**, **4h** ve **4m**) dielektrik sabitine göre daha büyük olduğu bulundu. Bunun sebebi olarak **4** bileşiğinin yapısındaki $-Cl$ atomlarının polarlığı arttırmasından olduğu düşünülmektedir. Klor sübstitüentli kalkon bileşiklerinin **4** polimeri ile reaksiyonundan elde edilen polifosfazenlerin (**4b** (2-kloro), **4c** (3-kloro) ve **4d** (4-kloro)) dielektrik sabitinin değeri, **3** bileşiğinin dielektrik sabitinden büyük, **4** polimerinin dielektrik sabitindende daha düşük olduğu gözlemlendi (Şekil 4.6). Kalkon bileşiklerinin **4** polimerine bağlandıktan sonra elde edilen **4b**, **4c** ve **4d** polimerlerinin dielektrik sabitlerinin **4** polimerine göre daha az olmasının nedeni fosfor atomuna bağlanan $-Cl$ (P-Cl) gruplarının yerine fenoksi halkasının bağlanması (P-O-Ph) ile polaritenin azalmasından kaynaklandığı söylenebilir. *Meta* pozisyonunda $-Cl$ bulunan **4c** polimerinin dielektrik sabiti, *orto* ve *para* pozisyonunda $-Cl$ bulunan **4b** ve **4d** bileşiklerine göre daha düşük olduğu gözlemlendi.

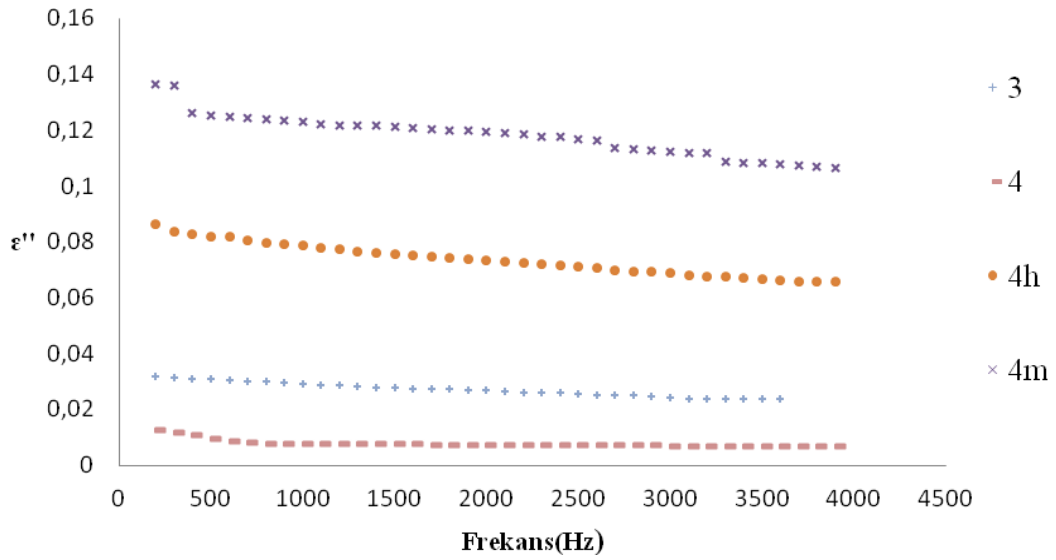


Şekil 4.8. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması

4 bileşiğine bağlanan kalkon gruplarının yapısında halkaya elektron salan $-\text{CH}_3$ gibi grupların olması dielektrik sabitinin değerini azaltmaktadır (Şekil 4.9).



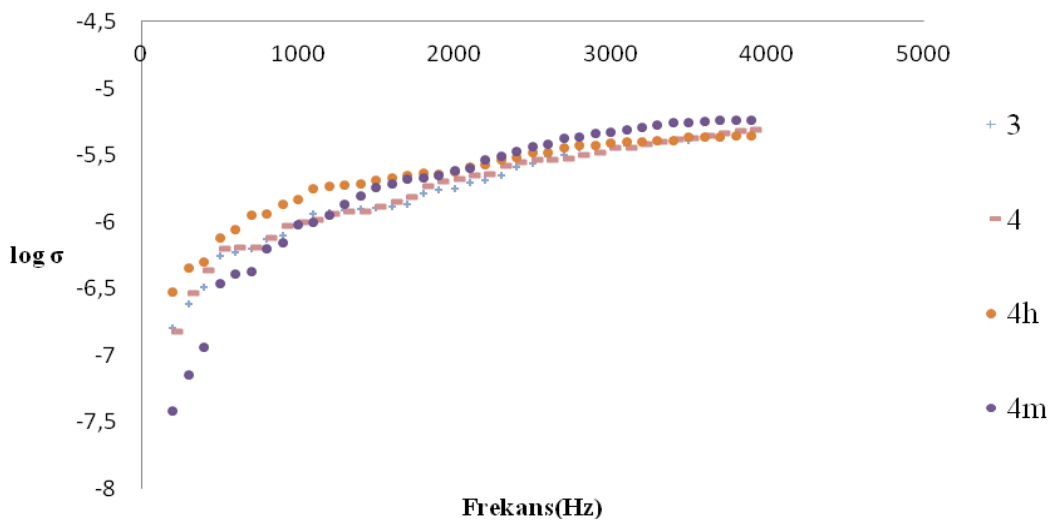
Şekil 4.9. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik sabitlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.10. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin dielektrik kayıplarının karşılaştırılması

Yapısında halkaya elektron veren $-\text{CH}_3$ ve $-\text{OCH}_3$ grupları bulunan kalkon bileşiklerinin 4 polimeri ile reaksiyonlarından elde edilen 4h ve 4m polimerlerinin dielektrik sabitleri hem 4 polimerinden hemde 4b, 4c ve 4d polimerinden daha az olduğu gözlemlendi.

Bazı dielektrik malzemelerin 1000 Hz'deki dielektrik sabitleri, Naylon 6,6'nın 3.6, polistirenin 3.6, polietilenin 2.3 ve politetrafloroetilenin ise 2.1 dir. Sentezlenen polifosfazenlerin dielektrik sabitleri ile karşılaştırıldığında bazı polifosfazenlerin dielektrik sabitleri bu dielektrik malzemelerin dielektrik sabitlerinden bile fazla olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.11. 3 Bileşiği ile polifosfazenlerin iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması

Dielektrik malzemeler elektriđi iletmezler ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sađlar. Bu yüzden polimerlerin frekansa karşı ölçülen iletkenlik deđerlerinde artmalar gözlendi (şekil 4.8, şekil 4.11).

ÖNERİLER

Literatürde **4** polimerinin sentezi ilk defa gerçekleştirildiğinden her tekrarda bir birinden farklı molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir. Bu durum **4** polimeri için düşünülen bir dezavantajdır. Bundan sonraki çalışmalarda başlattığımız sentez yöntemi geliştirilerek bu dezavantajlar ortadan kaldırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Saçak, M.**, 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2] **Allcock, H.R.**, 1972. Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York and London.
- [3] **Gleria, M. and Jaeger D.R.**, 2004. Phosphazenes A Worldwide Insight, Nova Science Publishers Inc., New York.
- [4] **Andrianov, K.A.**, 2009. Polyphosphazenes for Biomedical Applications, Wiley, New Jersey.
- [5] **Allcock, H. R. and Kugel, R.L.**, 1965. Synthesis of high polymeric alkoxy and aryloxyphosphonitriles, *Journal of the American Chemical Society*, **87**, 4216-4217.
- [6] **Allcock, H. R., Kugel, R.L. and Valan, K.J.**, 1966. Phosphonitrilic compounds; High molecular weight poly(alkoxy-and aryloxyphosphazenes), *Inorganic Chemistry*, **5**, 1710-1715.
- [7] **Sohn, Y.S., Cho, Y.H., Baek, H. and Jung, O.S.**, 1995. Synthesis and properties of low molecular weight polyphosphazenes, *Macromolecules*, **28**, 7566-7568.
- [8] **Mujumdar, A.N., Young, S.G., Merker, R.L. and Magill, J.H.**, 1990. A study of solution polymerization of polyphosphazenes, *Macromolecules*, **23**, 14-21.
- [9] **Sennett, M.S., Hagnauer, G.L. and Singler, R.E.**, 1986. Kinetics and mechanism of the boron trichloride catalyzed thermal ring-opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene in 1,2,4-trichlorobenzene solution, *Macromolecules* **19**, 959-964.
- [10] **Allcock, H.R. and Connolly, M.S.**, 1985. Polymerization and halogen scrambling behavior of phenyl-substituted cyclotriphosphazenes, *Macromolecules*, **18**, 1330-1340.
- [11] **Ekanayake, S.K.**, 2011. Poly(organophosphazenes) with azolylmethylphenoxy and pyridinoxy side groups to be used as proton Exchange membranes in fuel cells, *PhD. Thesis*, The Graduate Faculty of The university of Akron, Akron.
- [12] **Allcock, H.R., Gardner, J.E., Smeltz, K.M.**, 1975. Polymerization of Hexachlorocyclotriphosphazene. The Role of Phosphorus Pentachloride, Water, and Hydrogen Chloride, *Macromolecules*, **8**, 36-42.
- [13] **Emsley, J., Udy, P.B.**, 1972. Polymerization of hexachlorotriphosphonitrile, $(\text{NPCl}_2)_3$, *Polymer*, **13**, 593-594.
- [14] **Gilheany, D.G.**, 1994. No d Orbitals but Walsh Diagrams and Maybe Banana Bonds: Chemical Bonding in Phosphines, Phosphine Oxides, and Phosphonium Ylides, *Chem. Rev.*, **94**, 1339-1374.
- [15] **Allcock, H.R.**, 2003. In Chemistry and Applications of Polyphosphazenes, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, Chapter 5 and 6.
- [16] **Amin, A.M., Wang, L., Wang, J., Yu, H., Huo, J., Gao, J., Xiao, A.**, 2009. Recent Research Progress in the Synthesis of Polyphosphazene and Their Applications, *Designed Monomers and Polymers*, **12**, 357-375.
- [17] **Zhang, Y., Huynh, K., Manners, I., Reed, C.A.**, 2008. Ambient temperature ring-opening polymerisation (ROP) of cyclic chlorophosphazene trimer $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ catalyzed by silylium ions, *Chem. Commun.*, 494-496.
- [18] **Allen, G., Lewis, C.J., Todd, S.M.** 1970. Polyphosphazenes: Part 1 synthesis, *Polymer*, **11**, 31-43.

- [19] **Kireev, V.V., Lomonosov, A.V., Skorovarov, D.I., Filippov, E.A.**, 1993. U.S.S.R. Patent SU 385980.
- [20] **Kinoshita, T., Ogata, Y., Nishiuchi, K., Masuda, S.**, 1980. Japanese Patent 80/25475, (to Otsuka Chem. Co. Ltd.).
- [21] **Hornbaker, E.D., Li, H.M.**, 1979. U.S. Patent 94344, 1980. 935629, 1981. 167748, *European Patent Appl.*, (to Ethyl Corp.).
- [22] **Mark, J.E., Allcock, H.R., West, R.**, 2005. In *Inorganic Polymers*, Oxford University Press, Inc., New York.
- [23] **De Jaeger, R., Helioui, M., Puskaric, E.**, 1983. U.S. Patent 4,377,558.
- [24] **Helioui, M., De Jaeger, R., Puskaric, E., Heubel, J.**, 1982. *J. Makromol. Chem.*, **183**, 1137.
- [25] **De Jaeger, R., Potin, Ph.**, 1993. *Phosphorus Sulfur and Silicon and The Relat. Elem.*, **76**, 483.
- [26] **Honeyman, C.H., Manners, I., Morrissey, C.T. and Allcock, H.R.** 1995. Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7035.
- [27] **Allcock, H.R., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H., Manners, I.**, 1997. Ambient-Temperature Direct Synthesis of Poly(organophosphazenes) via the "Living" Cationic Polymerization of Organo-Substituted Phosphoranimines, *Macromolecules*, **30**, 50-56.
- [28] **Allcock, H.R., Crane, C.A., Morrissey, C.T., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H., Manners, I.**, 1996. "Living" Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights, *Macromolecules*, **29**, 7740-7747.
- [29] **Allcock, H.R., Reeves, S.D., de Denu, C.R., Crane, C.K.**, 2001. Influence of Reaction Parameters on the Living Cationic Polymerization of Phosphoranimines to Polyphosphazenes, *Macromolecules*, **34**, 748.
- [30] **Allcock, H.R., Reeves, S.D., Nelson, J.M., Crane, C.A., Manners, I.**, 1997. Polyphosphazene Block Copolymers via the Controlled Cationic, Ambient Temperature Polymerization of Phosphoranimines, *Macromolecules*, **30**, 2213-2215.
- [31] **Chang, Y., Lee, S.C., Kim, K.T., Kim, C., Reeves, S.D., Allcock, H.R.**, 2001. Synthesis and Micellar Characterization of an Amphiphilic Diblock Copolyphosphazene, *Macromolecules*, **34**, 269-274.
- [32] **Flindt, E.P., Rose, H.**, 1977. Trivalent-pentavalente Phosphorverbindungen/Phosphazene. I. Eine neue Methode zur Darstellung von Poly[bis(trifluoräthoxy)phosphazenen], *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**, 204-208.
- [33] **Flindt, E.P., Rose, H., Marsmann, H.C.**, 1977. Trivalent-pentavalente Phosphorverbindungen/Phosphazene. II. Synthese N-silylierter Phosphinimine, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, 155-160.
- [34] **Montague, R.A., Matyjaszewski, K.**, 1990. Synthesis of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] under Mild Conditions Using a Fluoride Initiator, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6723-6724.
- [35] **Matyjaszewski, K., Moore, M.M., White, M.L.**, 1993. Synthesis of polyphosphazene block copolymers bearing alkoxyethoxy and trifluoroethoxy groups, *Macromolecules*, **26**, 6741-6748.

- [36] **Matyjaszewski, K., Lindenberg, M.S., Moore, M.M., White, M.L.,** 1994. Synthesis of polyphosphazenes bearing alkoxyethoxy and trifluoroethoxy groups, *J. Polym. Sci. (A)*, **32**, 465-473.
- [37] **Tesi, G., Douglas, C.M., Haber, C.P.,** 1963. U.S. Patent, 3,087,937; 1960. *Proc. Chem. Soc.*, 219.62 London.
- [38] **Franz, U., Nuyken, O., Matyjaszewski, K.,** 1993. Synthesis of poly(phenyl-o-tolylphosphazene) via reaction of trimethylsilyl azide with 2,2,2-trifluoroethyl phenyl-o-tolylphosphinite, *Macromolecules*, **26**, 3723-3725.
- [39] **Koran, K., Ozkaya, A., Ozen, F., Cil, E., Arslan, M.,** 2013. Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of New Oxime Phosphazenes, *Res. Chem. Intermed.*, **39**, 1109-1124.
- [40] **Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O.,** 2006. Synthesis and Characterization of Benzyl and Benzoyl Substituted Oxime-Phosphazenes, *Polyhedron*, **25**, 3526–3532.
- [41] **Koran, K., Ozen, F., Torğut, G., Pıhtılı, G., Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O.,** 2014. Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Phosphazenes Containing Chalcones, *Polyhedron*, **79**, 213-220.
- [42] **Yenilmez, C.G., Tanrıverdi, E., Bulut, M., Yuksel, F., Kılıç, A., Durmus, M.,** 2013. Synthesis and Characterization of Dicoumarol Substituted Cyclotriphosphazenes, *Inorganica Chimica Acta*, **398**, 106–112.
- [43] **Tumer, Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hokelek, T., Koc, L. Y., Acık, L., Yola, M. L., Solak, A. O., Oner, Y., Dundar, D., Yavuz, M.,** 2013. Phosphorus–Nitrogen Compounds: Part 28. Syntheses, Structural Characterizations, Antimicrobial and Cytotoxic Activities and DNA Interactions of New Phosphazenes Bearing Vanillinato and Pendant Ferrocenyl Groups, *Journal of Molecular Structure*, **1049**, 112–124.
- [44] **Akbas, H., Okumus, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Süzen, Y., Koç, L.Y., Açık, L., Çelik, Z.B.,** 2013. Phosphorus-Nitrogen Compounds Part 27. Syntheses, Structural Characterizations, Antimicrobial and Cytotoxic Activities and Dnainteractions of New Phosphazenes Bearing Secondary Amino and Pendant (4-Fluorobenzyl)Spiro Groups, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **70**, 294-307.
- [45] **Işıklan, M., Sonkaya, O. , Coşut, B., Yeşilot , S., Hokelek, T.,** 2010. Microwave-Assisted and Conventional Synthesis and Stereogenic Properties of Monospirocyclotriphosphazene Derivatives, *Polyhedron*, **29**, 1612–1618.
- [46] **Siwy, M., Sek, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczyńska, M., Nevozhay, D., Opolski, A.,** 2006. Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives, *Journal of Med. Chem.*, **49**, 806-810.
- [47] **Ladislav, S., Jozefína, Z., Nadezda, P.** 1997. Synthesis of New 2-(1,3-Dithianyl)phenols and Hexakis-[p-(1,3-dithian-2-yl)phenoxy]cyclotriphosphazene, *Molecules*, **2**, 7-10.
- [48] **Sathishkumar, M., Shanmugavelan, P., Nagarajan, S., Maheswari, M., Dinesh, M., Ponnuswamy, A.,** 2011. Solvent-free protocol for amide bond formation via trapping of nascent phosphazenes with carboxylic acids, *Tetrahedron Letters*, **52**, 2830-2833.
- [49] **Ngaini, Z., Abdul Rahman, N.I.** 2010. Synthesis and characterization of chalcone-substituted phosphazenes, *Canadian Journal of Chemistry*, **88**, 654-658.

- [50] **Allcock, H. R., Mark, S.C., John, T.S., and Saman A.,** 1988. Effects of Organic Side Group Structures on the Properties of Poly(organophosphazenes), *Chem. Mater.*, **21**, 323-334.
- [51] **Lee, K.H. and Lee, D.C.,** 1999. Synthesis and characterization of poly(organophosphazenes) bearing schiff's base linkages, *Polymer Bulletin*, **42**, 543-550.
- [52] **Allcock, H.R., Neenan, T.X. and Kossa, W.C.,** 1982. Coupling of cyclic and high-polymeric [(Aminoaryl)oxy]phosphazenes to carboxylic acids:: Prototypes for bioactive polymers, *Macromolecules*, **15**, 693-696.
- [53] **Allcock, H.R. and Pucher, S.R.,** 1994. Poly[(amino acid ester)phosphazenes]: Synthesis, crystallinity, and hydrolytic sensitivity in solution and the solid state , *Macromolecules*, **27**, 1071-1075.
- [54] **Dembek, A.A., Kim, C. and Allcock, H.R.,** 1990. A second-order nonlinear optical poly(organophosphazene), *Chemistry of Materials*, **2**, 97-99.
- [55] **Allcock, H.R., Singh, A., Ambrosio, A.M.A. and Laredo, W.R.,** 2003. Tyrosine-bearing polyphosphazenes, *Biomacromolecules*, **4**, 1646-1653.
- [56] **Mark, J.E., Allcock, H.R., West, R.,** 2005. In *Inorganic Polymers*, Oxford University Press, Inc., New York, Chapter 3,4,6,7 and 12.
- [57] **Hava, O., Ozgur O.,** 2014. Synthesis and characterization of drug microspheres containing phosphazene for biomedical applications, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **450**, 99-105.
- [58] **Allcock, H.R.,** 2006. *J. Inorg. and Organomet. Polym. and Mater.*, **16**, 277-294.
- [59] **Stokes, H.N.,** 1897. *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 782-785.
- [60] **Carriedo, G., Alonso, F., Gomez-Elipé, P., Fidalgo, J., Alvarez, J., Presa-Soto, A.,** 2003. *Chem. Eur. J.*, **9**, 3833.
- [61] **Allen, C.W.,** 2001. *U.S. Patent* 6,309,619.
- [62] **D'Halluin, G., Jaeger, R.D., Chambrette, J.P., Potin, P.,** 1992. *Macromolecules*, **25**, 1254-1258.
- [63] **Allcock, H.R.,** 1972. *Chem. Rev.*, **72**, 315.
- [64] **Opletalova, V., Hartl, J., Palat, K.Jr., Patel A.,** 2000. Conformational analysis of 2-hydroxy-2',5'-diazachalcones, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **23**, 55-59.
- [65] **Funiss, B.S., Hannford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R.,** 2004. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed., Longman, pp 1032-1035, London.
- [66] **Modzelewska, A., Pettit, C., Achanta, G., Davidson, N.E., Huang, P., Khan, S.R.,** 2006. Anticancer activities of novel chalcone and bis-chalcone derivatives, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 3491-3495.
- [67] **Batt, D.G., Goodman, R., Jones, D.G., Kerr, J.S., Mantegna, L.R., McAllister, C., Newton, R.C., Nurnberg, S., Welch, P.K., Covington, M.B.,** 1993. 2'-Substituted Chalcone Derivatives as Inhibitors of Interleukin-1 Biosynthesis, *J.Med.Chem.*, **36**, 1434-1442.
- [68] **Sebti, S., Solhy, A., Tahir, R., Boulaajaj, S., Mayoral, F.A., Fraile, J.M., Kossir, A., Oumimoun, H.,** 2001. Calcined Sodium Nitrate/Natural Phosphate: An Extremely Active Catalyst for the Easy Synthesis of Chalcones in Heterogeneous Media, *Tetrahedron Letters*, **42**, 7953-7955.

- [69] **Sebti, S., Solhy, A., Smahi, A., Kossir, A., Oumimoun, H.,** 2002. Dramatic Activity Enhancement of Natural Phosphate Catalyst by Lithium Nitrate An Efficient Synthesis of Chalcones, *Catalysis Communications*, **3**, 335-339.
- [70] **Li, J.T., Yang, W.Z., Wang, S.X., Li, S.H., Li, T.S.,** 2002. Improved Synthesis of Chalcones Under Ultrasound Irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9**, 237-239.
- [71] **Hu, Z., Liu, J., Dong, Z., Guo, L., Wang, D., Zeng, P.,** 2004. Synthesis of Chalcones Catalysed by $\text{SOCl}_2/\text{EtOH}$, *Journal of Chemical Research*, 158-159.
- [72] **Yadav, J.S., Anuradha, K., Reddy, B.V.S., Eeshwarajah, B.,** 2003. Microwave-Accelerated Conjugate Addition of Aldehydes to α,β -Unsaturated Ketones, *Tetrahedron Letters*, **44**, 8959-8962.
- [73] **Zahouily, M., Abrouki, Y., Bahlaouan, B., Rayadh, A., Sebti, S.,** 2003. Hydroxyapatite: New Efficient Catalyst for the Michael Addition, *Catalysis Communications*, **4**, 521-524.
- [74] **Liu, W.Y., Xu, Q.H., Liang, Y.M., Chen, B.H., Liu, W.M., Ma, Y.X.,** 2001. Preparation of 1,5-Diketone Derivatives Containing Ferrocenyl by Michael Reaction Under Solvent-Free Condition, *Journal of Organometallic Chemistry*, 637-639, 719-722.,
- [75] **Gezegen, H.,** 2006. Bazı Kalkon Türevlerinin Sentezi ve Reaksiyonlarının Araştırılması, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü *Yüksek Lisans Tezi*, Tokat.
- [76] **Ávila, H.P., Smânia, E.F.A., Monache, F.D., Júnior, A.S.,** 2008. Structure–activity relationship of antibacterial chalcones, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **16**, 9790-9794.
- [77] **Mukherjee, S., Kumar, V., Prased, A.K., Raj, H.G., Bracke, M.E., Olsen, C.E., Jain, S.C., Parmar, V.S.,** 2001. Synthetic and Biological Activity Evaluation Studies on Novel 1,3-Diarylpropenones, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **9**, 337-345.
- [78] **Rao, Y.K., Fang, S.H., Tzeng, Y.M.,** 2004. Differential Effects of Synthesized 2'-Oxygenated Chalcone Derivatives: Modulation of Human Cell Cycle Phase Distribution, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **12**, 2679-2686.
- [79] **Herencia, F., Ferrandiz, M.L., Ubeda, A., Dominguez, J.N., Charris, J.E., Lobo, G.M., Alcaez, M.J.,** 1998. Synthesis and Anti-Inflammatory Activity of Chalcone Derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **8**, 1169-1174.
- [80] **Nielsen, S.F., Boesen, T., Larsen, M., Schønning, K., Kromann, H.,** 2004. Antibacterial chalcones—bioisosteric replacement of the 4'-hydroxy group, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **12**, 3047-3054.
- [81] **Boeck, P., Leal, P.C., Yunes, R.A., Filho, V. C., Lopez, S., Sortino, M., Escalante, A., Furlan, R.L.E., Zacchino, S.,** 2005. Antifungal Activity and Studies on Mode of Action of Novel Xanthoxylene-Derived Chalcones, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, **338**, 87-95.
- [82] **Wu, J.H., Wang, X.H., Yi, Y.H., Lee, K.H.,** 2003. Anti-AIDS Agents 54. A Potent Anti-HIV Chalcone and Flavonoids from Genus *Desmos*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **13**, 1813-1815.
- [83] **Lin, Y.M., Zhou, Y., Flavin, M.T., Zhou, L.M., Nie, W., Chen, F.C.,** 2002. Chalcones and Flavonoids as Anti-Tuberculosis Agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **10**, 2795-2802.

- [84] Nakamura, C., Kawasaki, N., Miyataka, H., Jayachandran, E., Kim, I.H., Kirk, K.L., Taguchi, T., Takeuchi, Y., Hori, H., Satoh, T., 2002. Synthesis and Biological Activities of Fluorinated Chalcone Derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **10**, 699-706.
- [85] Nam, N.H., Kim, Y., You, Y.J., Hong, D.H., Kim, H.M., Ahn, B.Z., 2003. Cytotoxic 2',5'-Dihydroxychalcones with Unexpected Antiangiogenic Activity, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **38**, 179-187.
- [86] Fayed, T.A., Awad, M.K., 2004. Dual Emission of Chalcone-Analogue Dyes Emitting in the Red Region, *Chemical Physics*, **303**, 317-326.
- [87] İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007. Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, **3**, 11-19.
- [88] Çavuş, M.S., 2010. Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Isıng Modeli, *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Adana.
- [89] İzci, E., 2007. Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolit Doğal Ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilimdalı, Eskişehir.
- [90] Öz, K., 2007. Poliindol/Poli(Vinil Asetat) Kompozitlerin Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı, Ankara.
- [91] Liu, C., Qiu, J., Bao, R., Zhao, C., Cheng, X., Xu, Y., Zhou, Y., 2006. Synthesis and Characterization of Coumarin-Containing Polyphosphazene, *Reactive & Functional Polymers*, **66**, 455-464.
- [92] Gudasi, K. B., Vadavi, R. S., Sairam, M. and Aminabhavi, T. M., 2006. Synthesis and Characterization of Coumarin-Substituted Polyorganophosphazene *Designed Monomers and Polymers*, **9**, 517-526.
- [93] Allcock, H. R. and Dodge, J.A., 1992. Polyphosphazenes bearing polymerizable pyrrole, thiophene and furan side groups: Synthesis and chemical oxidation, *Chem. Mater.*, **4**, 780-788.
- [94] Hongyang, M., Yaoxian, L., Hongwen, Z., Jingyuan, W., Feng, L., Xinyi, T., 2002. Synthesis and Characterization of Polyphosphazenes with Sulfur-Bearing Substituents, *Materials Chemistry and Physics*, **73**, 93-96.
- [95] Zhen, L., Jingui, Q., Zhou, Y., Cheng, Y., 2007. Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Polyphosphazenes with Binaphtholyl and Indole Side Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 365-371.
- [96] Ki, H.L., 1999. Synthesis and characterization of poly(organophosphazenes) bearing Schiff's base linkages, *Polymer Bulletin*, **42**, 543-550.
- [97] Carriedo, G. A., Catuxo, L. F., Alonso, F.J.G., Elipe, P. G., González, P. A., 1996. Preparation of A New-Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, *Macromolecules*, **29**, 5320-5325.
- [98] Carriedo, G. A., Martínez, J.I.F., Alonso, F.J.G., González, E.R., Soto, A.P., 2002. The Reaction of Poly(chlorophosphazene)s with p-aminophenol-Specific Formation of Aminophosphazenes with Terminal OH Groups and Aryloxyphosphazenes with Terminal NH₂ Groups, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1502-1510.
- [99] Carriedo, G. A., Alonso, F.J.G., Pancorbo, D.L., 2007. High molecular weight poly-biphenoxyphosphazene copolymers with cyclic secondary amino groups, *European Polymer Journal*, **43**, 57-64.

- [100] **Carriedo, G.A., Valenzuela, M.L., Valenzuela, C.D., Ushak, S.,** 2008. Synthesis and pyrolysis of silicon and tin containing poly(2,2'-dioxy-1,1'-biphenoxy-phosphazenes), *European Polymer Journal*, **44**, 686-693.
- [101] **Cuetos, A., Valenzuela, M.L., Lavandera, I., Gotor, V., Carriedo, G.A.,** 2010. Polyphosphazenes as Tunable and Recyclable Supports To Immobilize Alcohol Dehydrogenases and Lipases: Synthesis, Catalytic Activity, and Recycling Efficiency, *Biomacromolecules*, **11**, 1291-1297.
- [102] **Allcock, H.R., Welna, D.T., Maher, A.E.,** 2006. Single Ion Conductors: Polyphosphazenes with Sulfonimide Functional Groups, *Solid State Ionics*, **177**, 741-747.
- [103] **Allcock, H.R., Welna, D.T., Stone, D.A.,** 2005. Synthesis of Pendent Functionalized-Cyclotriphosphazene Polyoctenamers: Amphiphilic Lithium-Ion Conductive Materials, *Macromolecules*, **38**, 10406-10412.
- [104] **Welna, D.T., Stone, D.A., Allcock, H.R.,** 2006. Lithium Ion Conductive Polymers as Prospective Membranes in Lithium-Seawater Batteries, *Chemistry of Materials*, **18**, 4486-4492.
- [105] **Stone, D.A., Welna, D.T., Allcock, H.R.,** 2007. Synthesis and Characterization of Lithium Ion Conductive Membranes with Low Water Permeation, *Chemistry of Materials*, **19**, 2473-2482.
- [106] **Blonsky, P.M., Shriver, D.F., Austin, P.E., Allcock, H.R.,** 1985. Complex Formation, Conductivity, and Lithium Ion Transport in Poly-phosphazene-Based Solid Electrolytes, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **53**, 118-122.
- [107] **Blonsky, P.M., Shriver, D.F., Austin, P.E., Allcock, H.R.,** 1986. Complex Formation and Ionic Conductivity of Polyphosphazene Solid Electrolytes, *Solid State Ionics*, **18&19**, 258-264.
- [108] **Zhou, X.Y., Hofmann, M.A., Weston, J.A., Chalkova, E., Allcock, H.R., Lvov, S.N.,** 2001. High Temperature Methanol Crossover in Proton-Conducting Polyphosphazene Membranes *Proc. Electrochem. Soc.*, 34-41.
- [109] **Allcock, H.R., Hofmann, M.A., Ambler, C.M., Lvov, S.N., Zhou, X.Y., Chalkova, E., Weston, J.,** 2002. Phenyl Phosphonic Acid Functionalized Poly[aryloxyphosphazenes] as Proton-Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Membrane Science*, **202**, 47-54.
- [110] **Allcock, H.R., Visscher, K.B.,** 1992. Preparation and Characterization of Poly(organophosphazene) Blends, *Chemistry of Materials*, **4**, 1182-1187.
- [111] **Nagai, K., Freeman, B.D., Cannon, A., Allcock, H.R.,** 2000. Gas Permeability of Poly(bis-trifluoroethoxyphosphazene) and its Blends with Adamantane Amino/trifluoroethoxy (50/50) Polyphosphazene, *J. Membrane Science*, **172**, 167-176.
- [112] **Laurencin, C.T., El-Amin, S.F., Ibim, S.E., Willoughby, D.A., Attawia, M., Ambrosio, A.M.A., Allcock, H.R.,** 1996. A Highly Porous 3-Dimensional Polyphosphazene Polymer Matrix for Skeletal Tissue Regeneration, *J. Biomed. Mater. Res.*, **303**, 133-138.
- [113] **Ambrosio, A.M.A., Sahota, J.S., Runge, C., Kurtz, S.M., Lakshmi, S., Allcock, H.R., Laurencin, C.T.,** 2003. Novel Polyphosphazene-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering, *Eng. Biol., Magazine, Special Ed., Tissue Eng.*, **22**, 18-26.

- [114] **Lee, B.H., Kim, J.H., Cho, M.L., Lee, S.H., Choi, D.H.**, 2004. Photochromic behavior of spiropyran in the photoreactive polymer containing chalcone moieties, *Dyes and Pigments*, **61**, 235-242.
- [115] **Ahlatçioğlu, E., Senkal, B.F., Okutan, M., Gursel, Y.**, 2014. Preparation and polymerization of chalcone substituted aniline and investigation of impedance properties, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **28**, 103-107.
- [116] **Balamurugan, S., Nithyanandan, S., Selvarasu, C., Yeap, G.Y., Kannan, P.**, 2012. Photophysical and photochemical investigations on triazole ring linked chalcone containing polymethacrylates, *Polymer*, **53**, 4104-4111.
- [117] **Kim, J.H., Ban, S.Y., Kaihua, S., Choi, D.H.**, 2003. Photochromic behavior of new bifunctional copolymer containing spiropyran and chalcone moiety in the side chain, *Dyes and Pigments*, **58**, 105-112.

ÖZGEÇMİŞ

Kenan Koran 1987 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini ELAZIĞ'da tamamladı. 2004 yılında Elazığ Mehmer Akif Ersoy Lisesinden mezun oldu. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans eğitimine başladı. 2009 yılında mezun oldu. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl doktora eğitimine başladı. Yüksek lisans ve doktora eğitimi süresince FÜBAP ve TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı.