

TEORİ VE UYGULAMADA FEN BİLİMLERİ

EDİTÖR: DR. ÖĞR. ÜYESİ ALPER ZÖNGÜR



Teori ve Uygulamada Fen Bilimleri

Editör

Dr. Öğr. Üyesi Alper ZÖNGÜR

yaz
yayınları

Teori ve Uygulamada Fen Bilimleri

Editor: Dr. Öğr. Üyesi Alper ZÖNGÜR

ORCID NO: 0000-0003-4946-3199

© YAZ Yayınları

Bu kitabın her türlü yayın hakkı Yaz Yayınları'na aittir, tüm hakları saklıdır. Kitabın tamamı ya da bir kısmı 5846 sayılı Kanun'un hükümlerine göre, kitabı yayınlayan firmanın önceden izni alınmaksızın elektronik, mekanik, fotokopi ya da herhangi bir kayıt sistemiyle çoğaltılamaz, yayınlanamaz, depolanamaz.

E_ISBN 978-625-6524-48-4

Ekim 2023 – Afyonkarahisar

Dizgi/Mizanpaj: YAZ Yayınları

Kapak Tasarım: YAZ Yayınları

YAZ Yayınları. Yayıncı Sertifika No: 73086

M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar/AFYONKARAHİSAR

www.yazyayinlari.com

yazyayinlari@gmail.com

info@yazyayinlari.com

İÇİNDEKİLER

Genotoksisite Çalışmalarında Kullanılan Ames ve Comet Teslerinin Değerlendirilmesi	1
<i>Alper ZÖNGÜR</i>	
Fosfazen Kimyasında Siklomatriks Polifosfazen Küreler	17
<i>Simge METİNOĞLU ÖRÜM</i>	
Coordination Polymers of 3,3'-Azobispyridine	35
<i>Figen Arslan BİÇER</i>	
Quantum Calculus Approach to the Hyper Dual Number Sequences	57
<i>Faik BABADAĞ</i>	

"Bu kitapta yer alan bölümlerde kullanılan kaynakların, görüşlerin, bulguların, sonuçların, tablo, şekil, resim ve her türlü içeriğin sorumluluğu yazar veya yazarlarına ait olup ulusal ve uluslararası telif haklarına konu olabilecek mali ve hukuki sorumluluk da yazarlara aittir."

GENOTOKSİSİTE ÇALIŞMALARINDA KULLANILAN AMES VE COMET TESLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Alper ZÖNGÜR¹

1. GİRİŞ

Genotoksisite testleri, farklı kimyasal maddelerin vermiş olduğu genetik hasarları belirlemek için yapılan in vitro ve in vivo testlerin bütünüdür. Genetik toksikoloji testleri kanserojen ve genetik risk değerlendirmesinin bileşenleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Kramer, 1998; Demircigil ve ark., 2009). Bu testler, DNA hasarına ve sabitlenmesine ilişkin tehlikenin tanımlanmasını mümkün kılmalıdır. DNA hasarının gen mutasyonları, kromozomal hasar, rekombinasyon ve kromozom değişiklikleri şeklinde sabitlenmesinin genellikle kalıtsal etkiler için ve genetik değişikliklerin rol oynayabileceği karmaşık bir süreç olan çok aşamalı malignite sürecinde gerekli olduğu kabul edilir. Bu tür hasarları tespit eden testlerde pozitif çıkan bileşikler, insanlar için kanserojen ve mutajen olma potansiyeline sahiptir, yani kansere ve kalıtsal kusurlara neden olabilir. Belirli kimyasallara maruz kalma ile karsinogenez arasındaki ilişki insanlar için belirlenmiş olduğundan, benzer bir ilişkinin kalıtsal hastalıklar için kanıtlanması zor olmasına rağmen, genotoksisite testleri temel olarak karsinogenitenin tahmin edilmesi için kullanılmıştır (Engström ve ark., 2015). Bununla birlikte, germ hattı mutasyonları açıkça insan hastalıklarıyla ilişkili olduğundan,

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Gemerek MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Böl. Laboratuvar Teknolojileri Pr., alperzongur@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4946-3199

bir bileşimin kalıtsal etkilere neden olabileceği şüphesi, bir bileşimin kansere neden olabileceği şüphesi kadar ciddi kabul edilir (Klapacz ve Gollapudi, 2020). Ayrıca bu tür testlerin sonuçları kanserojenlik çalışmalarının yorumlanması açısından değerli olabilir. Genotoksisite aslında temas halinde bulunan kimyasalların hücre DNA'sına ne ölçüde zarar verdiğinin laboratuvar koşullarında belirlenmesidir. Bu kimyasallar mutajen olarak mutasyonlara ve kanserojen olarak farklı kanserlere sebep olabilirler. Genotoksisite, mutajeniteye benzer ve mutajenite ile karıştırılabilir, ancak tüm mutajenik maddeler genotoksiktir, buna karşılık bütün genotoksik kimyasal maddeler mutajenik olmayabilir.

Genotoksik kimyasal maddeler DNA mutasyonlarına, mitotik bölünme aksaklıklarına ve tamamen DNA hasarlarına sebep vererek canlıları etkileyebilmektedir. Ayrıca meydana gelen bu değişiklikler hücrelerde nesilden nesile aktararak farklı kalıtsal değişikliklere sebebiyet verebilmektedir. Bu durum çoğu zaman canlılarda bulunan DNA tamir mekanizmaları ile ya da kontrollü hücre ölümü dediğimiz apoptoz mekanizmaları ile ortadan kaldırılabilir. Ancak bazen genetik hasarlar hücre onarım mekanizmaları ile düzeltilemez ve DNA meteryalinde mutasyonlara sebep olabilirler.

Genotoksin maddeleri canlılardaki etkilerine göre; Kanserijenler (kansere neden olan ajanlar), Mutajenler (mutasyona neden olan ajanlar), Teratojenler (doğum kusurlarına neden olan ajanlar) olmak üzere 3 sınıfa ayırabiliriz (Natarajan, 1993). Bir genotoksik kimyasal madde ökaryotik bir organizmada somatik hücrelerde genetik hasar maligniteye (kansere) yol açabilirken germ hücrelerinde doğum kusurlarına yol açan kalıtsal mutasyonlar meydana getirebilmektedir. Mutasyonlar, bir hücrenin genomunun DNA dizisindeki kalıcı değişikliklerdir ve iyonlaştırıcı radyasyon, zararlı virüsler ve tehlikeli kimyasallar gibi bir dizi fiziksel ve çevresel faktörden kaynaklanmaktadır

(Huk ve ark., 2015). Ayrıca, DNA replikasyonu, onarımı ve rekombinasyonu sırasındaki hatalar, tek nokta mutasyonları ve gen mutasyonları (baz çifti ikameleri ve bir bazın eklenmesi dahil), kromozomal anormallikler (yapılarda ve sayılarda) gibi DNA mutasyonlarına ve genom mutasyonlarına yol açabilmektedir (Nagarathna ve ark., 2013). Bununla birlikte, genetik materyaldeki bu mutasyonlara neden olan genotoksik maddelerin kesin moleküler mekanizmaları hala belirsizdir. Son çalışmalar genotoksik maddelerin bu hasarlara veya mutasyonlara genetik materyallerle doğrudan veya dolaylı etkileşimler yoluyla neden olduğunu göstermiştir (Magdolenova ve ark., 2014). Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü'nün (OECD) genotoksisite test kılavuzları, bakteriyel ters mutasyon testini, kromozom sapma testini, mikronükleus testini ve kardeş kromatid değişim testini içerir. Kimyasalların emilimini, atılımını, dağılımını ve metabolizmasını açıklayabilen dokuların kullanıldığı in vivo genotoksisite testleri kullanılabilir, ancak in vitro testler tam olarak bunu açıklayamamaktadır (Sasaki ve ark., 2002; Benigni ve ark., 2012). İn vitro genotoksisite testleri, maddelerin (örn; ilaç adayları, tıbbi bitki ekstraktı, kimyasal maddeler vb.) taranması ve bunların başlangıç güvenliğinin değerlendirilmesi için kullanılabilirken, in vivo analizler biyolojik ve fizyolojik öneme ilişkin ayrıntılı bilgi sağlar. Özellikle inhalasyon yoluyla alınan toksik maddeler için akciğeri temsil eden hücre hatları ve solar UV için cildi temsil eden insan keratinositleri ve cildi temsil eden yeniden yapılandırılmış deri gibi genotoksisite mekanizmalarını aydınlatmak amacıyla hedef dokuları temsil eden hücre hatlarından faydalanmak mümkündür (Schins ve ark., 2002; Geh ve ark., 2006). Ayrıca, in vitro test aşamalarında gösterilen herhangi bir potansiyel mutajenik etkinin, hayvanın tüm fizyolojik sisteminde tekrar ortaya çıkıp çıkmadığı in vivo testlerde tespit edebilir (Brendler-Schwaab ve ark., 2005). Genotoksisite yöntemlerinin mekanistik çalışmalarda kullanılmasına bir diğer örnek ise klinik kullanıma sahip

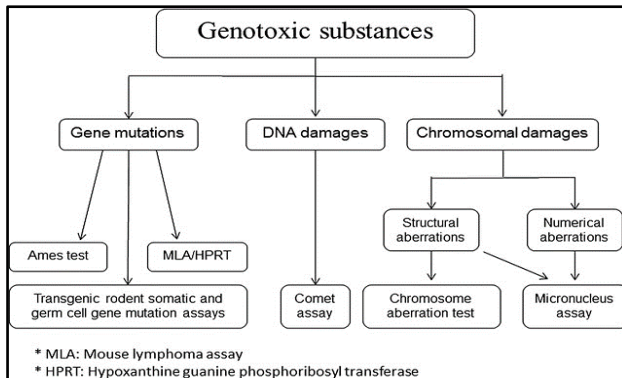
moleküllerin genotoksik potansiyellerinin belirlenmesidir (Marrot ve ark., 2010). Genotoksisite testlerinde tehlike değerlendirmesi ve olası karsinojeniteyi tahmin etme ve biyolojik izleme açısından potansiyel faydaları vardır. Bu ortamlarda genotoksisitenin izlenmesi ve tanımlanması için basit yöntemlerin kurulması ve kullanılması önemlidir. Sonuç olarak, in vivo analizler, in vitro testin doğrulanması ve risk değerlendirmelerinde önemli süreçler olarak bilinmektedir.

Günümüzde bilimsel çalışmalarda kimyasal maddenin mutajenik olup olmadığını değerlendirmek için, kanserojen ve genetik risk değerlendirmesi yapılması için kullanılan testlerden bazıları şunlardır;

- 1) Ames Testi
- 2) Comet Testi
- 3) Kromozom Anormallikleri (KA) Testi
- 4) Kardeş Kromatit Değişimi (KKD) Testi
- 5) Mikronükleus (MN) Testi

Genotoksik maddelerin değerlendirilmesine yönelik en yaygın test yöntemlerinden bazıları Şekil 1’de gösterilmektedir.

Şekil 1. Kimyasal ve Fiziksel Maddelerin Mutajenik Etkilerini Belirlemek İçin Yapılan Genotoksik Testlerden Bazıları



Kaynak: (Ren ve ark., 2017).

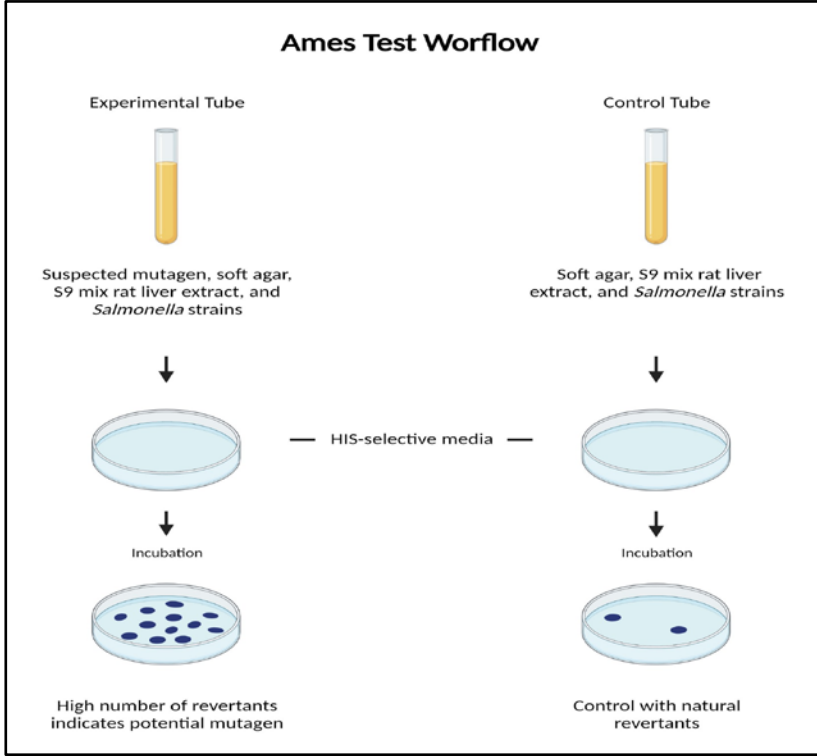
2. ÇALIŞMA İÇERİĞİ

2.1. Ames Testi

Ames testi toksikolojik çalışmalarda kullanılan genotoksik testlerden biridir (Tejs, 2008). Endüstride kullanılan tüm yeni farmasötik maddeler ve kimyasallar bu testle test edilmektedir. Ames testi adını Bruce N. Ames'ten almıştır. Ames testi ayrıca kimyasal maddelerin mutajenik etkilerinin araştırılmasında maliyetinin uygun olması ve uygulanabilirliğinin fazla olması nedeniyle tercih edilen bir testtir. Ames testi, nokta mutasyonların saptanmasında ve kimyasalların mutajenik ve karsinojenik etkilerini ortadan kaldıran antimutajenik ve antikarsinojenik maddelerin belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Şekeroğlu ve ark., 2011).

Ames testi, bir kimyasal maddenin mutajenitesini ve antimutajenik etkisini belirlemek için sıklıkla tercih edilmektedir. Ames testi için *Salmonella typhimurium*'un çeşitli suşları kullanılmaktadır. Bakteriler besi ortamlarında büyümek için histidin aminoasidine ihtiyaç duymaktadır. Ancak, *Salmonella typhimurium* bakterisinde histidin sentezini önleyen bir mutasyon vardır. Bu yüzden bakteri kültür ortamına histidin (his) eklenmesi gerekmektedir. Aksi durumda *S. typhimurium* his sentezlemediğinden dolayı kültürde gelişemez. Mutajenite etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan Ames test uygulamalarında, *S. typhimurium* kimyasal maddenin farklı konsantrasyonlarına maruz bırakılır. Kültür ortamında gelişimin olup olmadığı tespit edilmeye çalışılır. Uygulamalarda tespiti kolaylaştırmak için bakteriler his seçici ortamına aktarılmaktadır. Seçici büyüme ortamı yalnızca ters mutasyonlara uğrayan bakterilerin hayatta kalmasına ve büyümesine izin verdiğinden dolayı kolonilerin oluşumu bize testimizin pozitif olduğunu yani uygulamalarda kullandığımız kimyasalın mutajenik olduğunu gösterir (Şekil 2).

Şekil 2. Bir Kimyasalın Mutajen Olup Olmadığını Tespit Etmek İçin Yapılan Ames Testinin Gösterimi



Genotoksik mutajenite çalışmalarında Ames testi mevcut kabul edilen *in vitro* testler kapsamında ilk aşamayı temsil etmektedir (Claxton ve ark., 2010). Ames testi, ikincil DNA hasarı gibi farklı mekanizmalar yoluyla mutasyonlara neden olabilen mutajenik maddeleri tanımlama yeteneğine sahip olduğundan dolayı test edilen kimyasalın potansiyel bir kanserojen olabileceği düşüncesini ortaya çıkarır. Ames testi ayrıca endüstriyel olarak geliştirilen kimyasal maddelerin (örn. tedavi ürünleri, pestisitler, endüstriyel kimyasallar, gıda katkı maddeleri) mutajenik ve kanserojenik potansiyelini belirlemek için yapılan genotoksikolojik çalışmalara başlangıç noktası oluşturmaktadır (Mortelmans ve Zeiger, 2000). Bu yüzden genotoksik bilimsel çalışmalarda Ames testi tek başına yeterli

seviyede olmayıp, kromozom hasarı veya gen mutasyonları için memeli hücre analizleri ile birlikte düşünüldüğünde in vivo genotoksisite ve karsinojenisiteye ilişkin öngörülebilirliğin değerlendirilmesi esastır. Ames testi sonuçları ile in vitro memeli hücresi genotoksisite testi arasındaki benzerliği ve in vitro test kombinasyonlarının in vivo genotoksisite ve kanserojenliği tahmin etmek için EURL ECVAM Genotoksisite ve Kanserojenlik Ames-pozitif maddeler veri tabanı yayınlanmıştır (Kirkland ve ark., 2014). Bu veri tabanı, farklı kaynaklardan elde edilen genotoksisite ve karsinojenite verilerine sahip 726 Ames pozitif maddeyi içermektedir. Ames-pozitif veri tabanı, in vitro ve in vivo yapılan genotoksisite test sonuçlarının tamamını paylaşmaktadır. Bu veri tabanı genotoksisite çalışmaları için oldukça güçlü bir referans kaynak oluşturmaktadır (Petkov ve ark., 2016). Ayrıca, Ames-negatif sonuçlar veren kimyasal maddeler içinde veri tabanına eklemeler yapılmaya başlanmıştır. Ek olarak, kromozomal anormallikler, mikronükleus ve karsinojenite verilerine ilişkin mevcut bilgilerde veri tabanında zamanla yer aldığı söylenebilir (Madia ve ark., 2020).

2.2. Comet Testi

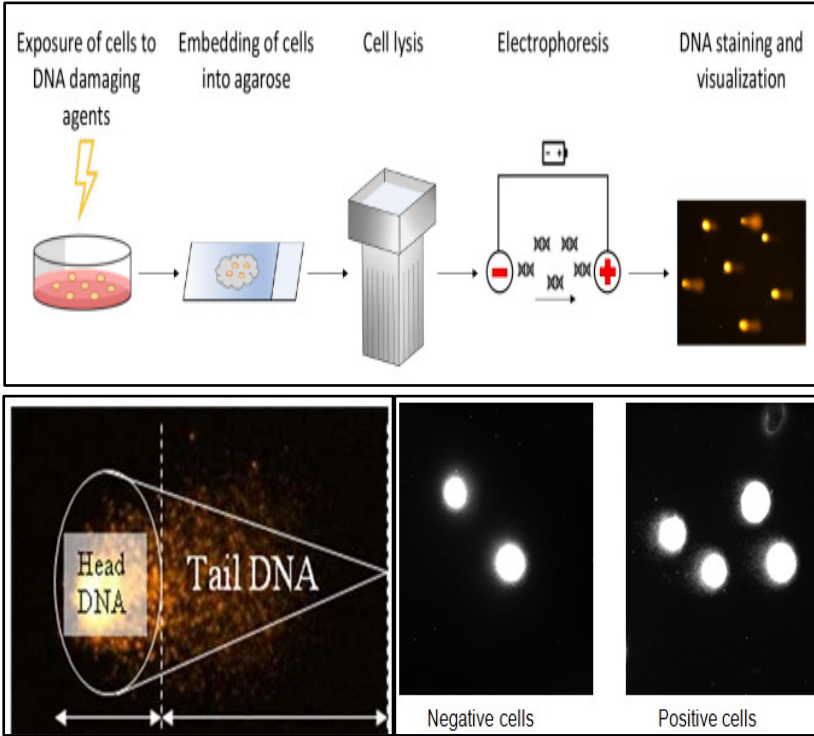
Genotoksisite testlerinde Comet testi (tek hücreli jel elektroforezi) giderek daha fazla kullanılmaya başlamıştır. Comet testinin avantajları arasında çeşitli dokulara ve özel hücre tiplerine uygulanabilirliği, düşük düzeydeki DNA hasarını tespit etme duyarlılığı, numune başına az sayıda hücreye ihtiyaç duyulması, test performansının genel kolaylığı ve düşük maliyetinden dolayı kullanışlıdır (Tice ve ark., 2000). Ayrıca, Comet testi sadece birkaç hücreye ihtiyaç duymasının yanı sıra, tek ve çift sarmallı DNA yapısındaki küçük değişiklikleri bile tespit etmek için kullanılmaktadır (Møller, 2006). İn vivo Comet testi köklü bir genotoksisite testidir. Bu yöntem ilk kez 1984'te kullanılmıştır (Wojewódzka ve ark., 1998). Günümüzde Comet testinde, mutajenlerin ve kanserojenlerin etkilerini tespit etmek

için somatik hücreler kullanılmaktadır. Bu test ile in vitro testlerde belirlenen pozitif sonuçların takip edilmesi ve genotoksisitenin değerlendirilmesi yapılabilmektedir (Speit ve ark., 2009). Comet testi birçok kimyasal malzemenin genotoksisitesini belirlemek için etkin bir yol olması nedeni ile özellikle gıda ve tıp endüstrisinde sıklıkla kullanılan nanoprtiküllerin genotoksisitesinin belirlenmesinde de kullanılmaya başlamıştır. Bu durum nanotoksikoloji alanında gelişmelere neden olmuştur (Azqueta ve Dusinska, 2015). Comet testi endüstriyel olarak üretilen yeni kimyasalların ve farmasötiklerin genotoksisitesini belirlemede etkili bir yöntemdir. Bu test ayrıca biyolojik çevresel etkilerin belirlenmesinde de uygulanabilmektedir. Comet testi DNA hasarını değerlendirmek için uygulamalarda sıklıkla kullanıldıkça, genotoksisite testinin mevcut halinin değişmiş şekli alkalın ($pH > 13$) versiyonu olmuştur (Hartmann ve ark., 2003; Brendler-Schwaab ve ark., 2005; Burlinson ve ark., 2007).

Comet testi (Tek Hücre Jel Elektroforezi) tek bir hücredeki DNA hasarını tespit edebildiğini söylemiştik. Bu teknikte hücrelerin DNA içeriği mikro elektroforezde yürütülür. Hücreler agaroz içinde bir mikroskop lamı üzerinde parçalanır ve mikroskop lamı bir elektrik akımına maruz bırakılır. Sonrasında lam etidyum bromür DNA bağlama boyası ile boyanır. Hasarlı DNA (yükli DNA) bu alanda göç ederek bir “kuyruklu yıldızın” kuyruğunu oluştururken, hasar görmemiş DNA (nükleer matris) “kuyruklu yıldızın” kafasında kalmaktadır (Şekil 3) (Speit ve Hartmann, 2006). Comet testi bilimsel çalışmalarda birçok farklı hücre tipine uygulanabilir. Bu yüzden Comet testi, DNA hasarı ve onarımı alanlarında özellikle de genotoksikoloji alanındaki uygulamalarda kullanılabilir. Bununla birlikte, bu test germ hücresi genotoksisitesini tespit etme potansiyeline de sahiptir ve bir kimyasal maddenin gonadal ve germ hücrelerinin genetik materyali ile doğrudan etkileşime girme yeteneğini göstermek

için kullanılabilir. Bu tür sonuçlar germ hücresi mutajenlerinin “Kimyasalların Küresel Uyumlaştırılmış Sınıflandırma ve Etiketleme Sistemi” (GHS) sınıflandırılması için önemlidir. İn vivo genotoksisite testleri için mevcut OECD kılavuzlarını yüksek kaliteli protokolleri amaçlayan standartları açıklayan öneriler yayınlamıştır. Bu konular, özellikle oksidatif DNA Hasarına İlişkin Avrupa Standartlar Komitesi (ESCODD), Avrupa Kuyruklu Yıldız Testi Doğrulama Grubu (ECVAG) olmak üzere bir çok laboratuvar da ele alınmıştır (Collins ve ark., 2023).

Şekil 3. Comet Testi Uygulama Basamaklarının Şematik Gösterimi



Kaynak: (Clementi ve ark., 2021).

3. SONUÇ

Günümüzde endüstriyel kimyasal madde üretimleri fazlasıyla artmaktadır. Aşırı tarımsal faaliyetler biyolojik çeşitliliği olumsuz yönde etkilemekte, hatta türlerin hayatlarını tehdit etmektedir. Kullanılan kimyasalların türler için somatik ve germ hücrelerinde genotoksik zararları olabileceği unutulmamalıdır. Bu kimyasalların genotoksitesinin belirlenmesinde ilk aşamada uygulanan testlerden birisi Ames testidir. Ames testi, patojenik bakterilerdeki mutajeniteyi tespit etmek için yaygın olarak kabul edilen bir bakteriyel testtir. Mikrobiyal mutajenite Ames testi, çeşitli çevresel kanserojenlerin ve toksinlerin mutajenitesini değerlendirmek için in vitro gerçekleştirilen bir bakteriyel analizdir. Ames testi bakteri suşlarında mevcut olan revers mutasyonları tanımlamak için kullanıldığı gibi, kolaylıkla çözünen ilaç, boya, reaktif, kozmetik, atık su, pestisitler ve diğer maddeler gibi çevresel örneklerin mutajenitesini tespit etmek için de kullanılabilir. Bileşiklerin genotoksitesini tespit etmeye yönelik geliştirilmiş yöntemler, klinik deneylerde test edilen bileşiklerin incelenmesine yönelik yöntemlerde sorun gidermemize yardımcı olur. Mutajenik kimyasalların kullanılması sağlık açısından risk oluşturabilir ve insan yumurtası ve sperminde mutasyonlara yol açarak yavrularda mutasyonlara yol açabilir. Bir kimyasal maddenin mutajenitesinin belirlenmesi, bir maddenin test edilmesinin ve güvenlik değerlendirmesinin önemli bir parçasıdır. Mutajenik kimyasallar kansere neden olabilir. Mutasyonlar, tek bir nükleik asit bazını etkileyen bir nokta mutasyon olarak veya birden fazla bazın değişmesi veya yeniden düzenlenmesi şeklinde meydana gelebilir. Mutasyonlar, bir kromozomun tamamının kazanılması veya kaybedilmesi şeklinde bile ortaya çıkabilir. Ames testi, devlet kurumları ve şirketler tarafından geçerli bir mutajenlik testi olarak kabul edilmiştir ve bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle hayvanlar

üzerinde yapılan testlerden önce yapılan bir ön taramadır. Laboratuvarlarda uygulanan Ames test verileri uluslararası kurumlarda depolanmaktadır.

Genetoksisite testlerinde önemli sonuçlar almamızı sağlayan diğer bir test ise Comet testidir. Bu test DNA kırılmasını belirlemek için hızlı, hassas ve düşük maliyetli bir tekniktir. Comet testi hayvan organlarındaki DNA kırılmalarını test etmeye yönelik bir test olmaktan çok daha fazlasını bizlere sunabilmektedir. Comet testi ile elde edilen kuyruklu yıldız kuyruk uzunlukları diğer çalışmalarda tespit edilen uzunluklarla karşılaştırılarak mutajen hakkında kapsamlı bir veri sağlayabilmektedir. Test sonuçlarında tespit edilen kuyruklu yıldızın kuyruğundaki DNA miktarı bize DNA kırılma yoğunluğunu göstermektedir. Comet testi nükleoidlerin lezyona özgü bir endonükleazla sindirimi dahil edilerek modifiye edilerek çeşitli baz değişikliklerini tespit edecek şekilde kullanılabilmektedir. Bir kimyasal maddenin genotoksik etkilerinin comet testi ile belirlenmesi bize toksikolojik potansiyel hakkında bilgi sunacaktır. Böylece, bu test ile elde edilen veriler bize hayvan ve insan sağlığını tehdit edebilecek kimyasallar hakkında bilgi sunacaktır. Kitap bölümümüzde sıklıkla bahsedilen mutajenik ve kanserojenik etkinin değerlendirilmesi için net sonuçlar elde etmemizi sağlayan Ames ve Comet testi anlatılmıştır. Ayrıca bu iki teste ilaveten Kromozom Anormallikleri (KA) Testi, Kardeş Kromatit Değişimi (KKD) Testi, Mikronükleus (MN) Testi günümüzde Biyoloji, Tıp ve Genetoksisite çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

KAYNAKÇA

- Azqueta, A., Dusinska, M. (2015). The use of the comet assay for the evaluation of the genotoxicity of nanomaterials. *Frontiers in genetics*, 6, 239.
- Benigni, R., Bossa, C., Tcheremenskaia, O., Battistelli, C. L., & Crettaz, P. (2012). The new ISSMIC database on in vivo micronucleus and its role in assessing genotoxicity testing strategies. *Mutagenesis*, 27(1), 87-92.
- Brendler-Schwaab, S., Hartmann, A., Pfuhler, S., & Speit, G. (2005). The in vivo comet assay: use and status in genotoxicity testing. *Mutagenesis*, 20(4), 245-254.
- Brendler-Schwaab, S., Hartmann, A., Pfuhler, S., & Speit, G. (2005). The in vivo comet assay: use and status in genotoxicity testing. *Mutagenesis*, 20(4), 245-254.
- Burlinson, B., Tice, R. R., Speit, G., Agurell, E., Brendler-Schwaab, S. Y., Collins, A. R., ... & Hartmann, A. (2007). Fourth International Workgroup on Genotoxicity testing: results of the in vivo Comet assay workgroup. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 627(1), 31-35.
- Claxton, L. D., de A. Umbuzeiro, G., & DeMarini, D. M. (2010). The Salmonella mutagenicity assay: the stethoscope of genetic toxicology for the 21st century. *Environmental health perspectives*, 118(11), 1515-1522.
- Clementi E, Garajova Z, Markkanen E. Measuring DNA Damage Using the Alkaline Comet Assay in Cultured Cells. *Bio Protoc.* 2021 Aug 20;11(16):e4119. doi: 10.21769/BioProtoc.4119. PMID: 34541038; PMCID: PMC8413625.
- Collins, A., Møller, P., Gajski, G., Vodenková, S., Abdulwahed, A., Anderson, D., ... & Azqueta, A. (2023). Measuring

- DNA modifications with the comet assay: A compendium of protocols. *Nature protocols*, 18(3), 929-989.
- Demircigil, G. C., Emerce, E., Ulutas, O. K. (2009). Genotoxicity tests from biomarker studies to the regulations: National perspective. *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 34(4), 217-232.
- Engström, W., Darbre, P., Eriksson, S., Gulliver, L., Hultman, T., Karamouzis, M. V., ... & Bisson, W. H. (2015). The potential for chemical mixtures from the environment to enable the cancer hallmark of sustained proliferative signalling. *Carcinogenesis*, 36 (Suppl_1), S38-S60.
- Geh, S., Shi, T., Shokouhi, B., Schins, R. P., Armbruster, L., Rettenmeier, A. W., & Dopp, E. (2006). Genotoxic potential of respirable bentonite particles with different quartz contents and chemical modifications in human lung fibroblasts. *Inhalation toxicology*, 18(6), 405-412.
- Hartmann, A., Agurell, E., Beevers, C., Brendler-Schwaab, S., Burlinson, B., Clay, P., ... & Tice, R. R. (2003). Recommendations for conducting the in vivo alkaline Comet assay. *Mutagenesis*, 18(1), 45-51.
- Huk, A., Izak-Nau, E., El Yamani, N., Uggerud, H., Vadset, M., Zasonska, B., ... & Dusinska, M. (2015). Impact of nanosilver on various DNA lesions and HPRT gene mutations—effects of charge and surface coating. *Particle and fibre toxicology*, 12(1), 1-20.
- Kirkland, D., Zeiger, E., Madia, F., Gooderham, N., Kasper, P., Lynch, A., ... & Corvi, R. (2014). Can in vitro mammalian cell genotoxicity test results be used to complement positive results in the Ames test and help predict carcinogenic or in vivo genotoxic activity? I. Reports of individual databases presented at an EURL ECVAM

- Workshop. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 775, 55-68.
- Klapacz, J., Gollapudi, B. B. (2020). Considerations for the use of mutation as a regulatory endpoint in risk assessment. Environmental and molecular mutagenesis, 61(1), 84-93.
- Kramer, P. J. (1998). Genetic toxicology. Journal of pharmacy and pharmacology, 50(4), 395-405.
- Madia, F., Kirkland, D., Morita, T., White, P., Asturiol, D., & Corvi, R. (2020). EURL ECVAM genotoxicity and carcinogenicity database of substances eliciting negative results in the Ames test: Construction of the database. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 854, 503199.
- Magdolenova, Z., Collins, A., Kumar, A., Dhawan, A., Stone, V., & Dusinska, M. (2014). Mechanisms of genotoxicity. A review of in vitro and in vivo studies with engineered nanoparticles. Nanotoxicology, 8(3), 233-278.
- Marrot, L., Planel, E., Ginestet, A. C., Belaèdi, J. P., Jones, C., & Meunier, J. R. (2010). In vitro tools for photobiological testing: molecular responses to simulated solar UV of keratinocytes growing as monolayers or as part of reconstructed skin. Photochemical & Photobiological Sciences, 9, 448-458.
- Møller, P. (2006). The alkaline comet assay: towards validation in biomonitoring of DNA damaging exposures. Basic & clinical pharmacology & toxicology, 98(4), 336-345.
- Mortelmans, K., Zeiger, E. (2000). The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. Mutation research/fundamental and molecular mechanisms of mutagenesis, 455(1-2), 29-60.

- Nagarathna, P. K. M., Wesley, M. J., Reddy, P. S., & Reena, K. (2013). Review on genotoxicity, its molecular mechanisms and prevention. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, 22(1), 236-243.
- Natarajan, A. T. (1993). Mechanisms for induction of mutations and chromosome alterations. *Environmental health perspectives*, 101(suppl 3), 225-229.
- Petkov, P. I., Schultz, T. W., Donner, E. M., Honma, M., Morita, T., Hamada, S., ... & Mekenyan, O. G. (2016). Integrated approach to testing and assessment for predicting rodent genotoxic carcinogenicity. *Journal of Applied Toxicology*, 36(12), 1536-1550.
- Ren, N., Atyah, M., Chen, W. Y., & Zhou, C. H. (2017). The various aspects of genetic and epigenetic toxicology: testing methods and clinical applications. *Journal of Translational Medicine*, 15, 1-13.
- Sasaki, Y. F., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K., Iwama, K., ... & Tsuda, S. (2002). The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 519(1-2), 103-119.
- Schins, R. P., Knaapen, A. M., Cakmak, G. D., Shi, T., Weishaupt, C., & Borm, P. J. (2002). Oxidant-induced DNA damage by quartz in alveolar epithelial cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 517(1-2), 77-86.
- Speit G, Hartmann A (2006) The comet assay. A sensitive genotoxicity test for the detection of DNA damage and repair. In: Henderson DS (ed) *Methods in molecular*

- biology: DNA repair protocols: mammalian systems 2nd edn. Humana Press Inc, Totowa, pp 275–286.
- Speit, G., Vasquez, M., & Hartmann, A. (2009). The comet assay as an indicator test for germ cell genotoxicity. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 681(1), 3-12.
- Şekeroğlu, Z. A., Şekeroğlu, V. (2011). Genetik toksisite testleri. *TÜBAV Bilim Dergisi*, 4(3), 221-229.
- Tejs, S. (2008). The Ames test: a methodological short review. *Environmental Biotechnology*, 4(1), 7-14.
- Tice, R. R., Agurell, E., Anderson, D., Burlinson, B., Hartmann, A., Kobayashi, H., ... & Sasaki, Y. F. (2000). Single cell gel/comet assay: guidelines for in vitro and in vivo genetic toxicology testing. *Environmental and molecular mutagenesis*, 35(3), 206-221.
- Wojewódzka, M., Kruszewski, M., Iwaneñko, T., Collins, A. R., & Szumiel, I. (1998). Application of the comet assay for monitoring DNA damage in workers exposed to chronic low-dose irradiation: I. Strand breakage. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 416(1-2), 21-35.

FOSFAZEN KİMYASINDA SİKLOMATRİKS POLİFOSFAZEN KÜRELER

Simge METİNOĞLU ÖRÜM¹

1. GİRİŞ

Fosfazen bileşikleri, tekrarlayan $-P=N-$ grupları taşıyan, yapılarındaki fosfor atomlarına bağlı klor atomlarının amin, alkol veya tiyol gibi organik yan gruplar ile yer değiştirmesi sayesinde farklı özellikler kazanabilen inorganik-organik yapıli bileşiklerdir. Fosfazenler, düz zincirli, halkalı ve polimerik olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Siklomatriks polifosfazenler, polimerik fosfazenlerin bir alt sınıfıdır (Rothemund ve Teasdale, 2016). Bu tip polifosfazenlerin yapısında, çapraz bağlayıcı olarak, heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) veya oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer), monomer olarak ise iki veya daha fazla sayıda donör atoma sahip organik bileşikler bulunur. Oluşan çapraz bağli ağ yapı sayesinde küre, içi boş küre, fiber gibi farklı morfolojilerde olabilen siklomatriks polifosfazenler alev geciktirme, adsorpsiyon, kataliz, hücre görüntüleme, kontrollü ilaç salımı gibi alanlarda uygulamalara sahiptirler (Wan ve Huang, 2017).

Fosfazenlerin tarihine bakacak olursak, ilk sentezlenen fosfazen bileşikleri fosfor pentaklorür ile amonyağın reaksiyonundan sentezlenen klorofosfazenlerdir, $(NPCI_2)_n$. Liebig ve Wöhler 1834'te heksaklorosiklotrifosfazen, $(NPCI_2)_3$ bileşliğini izole etmeyi başarmışlardır. 1950'lerin ortalarından beri halofosfazenlerin aminoliz, fenoliz, alkoliz, yer değiştirme,

¹ Doç.Dr., Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, simge.metinoglu@gmail.com, ORCID: 0000-0003-4166-4973.

Friedel Crafts reaksiyonları ve diğer pek çok reaksiyonu araştırılmıştır. $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiklerinin yapıları zamanla gelişen X-ışınları, Infrared ve Raman spektroskopisi, ultraviole spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans, kütle spektrometri ve daha bir çok teknik ile aydınlatılmıştır (Allcock, 1972). Bu iki fosfazen bileşiğinden yola çıkılarak, günümüze kadar, teknolojik gelecek vaad eden, oldukça farklı özelliklerde fosfazen temelli polimerler sentezlenmiştir.

Bu bölümde fosfazen kimyasında son yıllarda daha da önem kazanan siklomatriks yapıları polifosfazenler ele alınmıştır. Siklomatriks polifosfazenlerin genel yapısı, sentez mekanizması ve bazı uygulamaları üzerine detaylı bir inceleme yapılmıştır.

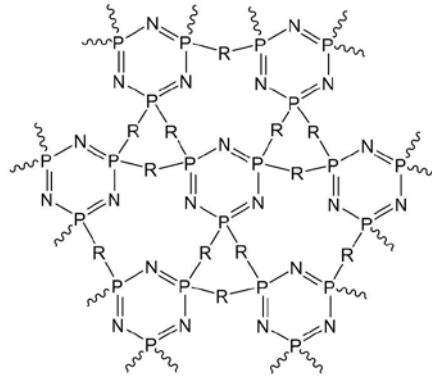
2. SIKLOMATRİKS POLİFOSFAZEN KÜRELERİN YAPISI VE SENTEZ MEKANİZMASI

Son yıllarda, siklomatriks polifosfazenler materyal biliminde büyük ilgi görmektedir. Siklomatriks polifosfazenlerin hem sentezi hem de uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) diğer bir ifade ile trimer, siklomatriks polifosfazen sentezinde çapraz bağlayıcı ve reaksiyonu başlatıcı özelliğe sahiptir. Yüksek derecede çapraz bağa sahip siklomatriks polifosfazenler monomer olarak iki ve daha fazla sayıda oksijen, azot veya kükürt içeren organik bileşikler bulundurulur (Ahmad vd., 2022). Siklomatriks polifosfazenlerin temel yapısı Şekil 1’de görülmektedir.

Siklomatriks polifosfazenlerin sentezi kolay, pratik ve yüzey aktif madde kullanımını gerektirmeyen bir prosedür ile gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklık gerektirmeyen bu sentezin sadece ultrasonik güç ile desteklenmesi gerekir. Siklomatriks polifosfazenler genellikle 3-6 saat kadar kısa süren

kendiliğinden birleşme reaksiyonu ile elde edilmiş olur. Ayrıca, reaksiyon sırasında trietilamin (TEA) gibi bir baz kullanılır. Bu baz reaksiyon süresince oluşan hidroklorik asit ile TEA.HCl tuzunu oluşturur (Li vd.,2016). Oluşan bu tuz çözücü olarak aseton veya asetonitril kullanılırsa çözünerek küresel formda polifosfazenlerin oluşmasını sağlar. Ancak benzen, tetrahidrofuran ve toluen gibi TEA.HCl tuzunun çözünmediği çözücüler kullanılırsa bu tuz çözünmeden kalır ve küre yerine polifosfazen fiberler oluşur (Abbas vd., 2019). Farklı yöntemler ile içi boş küresel yapılar da elde edilebilir (Chang vd., 2014). Bu bölümde içi dolu, katı küresel yapılar üzerinde durulacaktır. Bununla birlikte, çözücü ve reaksiyona giren reaktiflerin miktarları ile reaksiyon süresi değiştirilerek farklı partikül boyutuna sahip küresel yapılar sentezlenebilir.

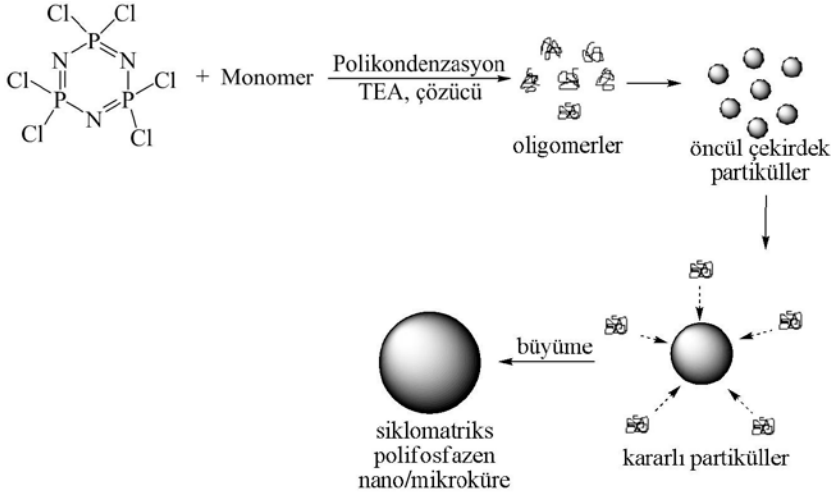
Şekil 1. Siklomatriks Polifosfazenlerin Çapraz Bağlı Yapısı



Siklomatriks polifosfazen kürelerin oluşum mekanizması dört basamaktan oluşmaktadır; 1) Reaksiyon sırasında öncelikle trimer ve monomerler arasında oluşan polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oligomerler oluşur. 2) Oligomerlerin bir araya gelip agregatlaşmasıyla, öncül çekirdek partiküller meydana gelir. 3) Hidrojen bağları ile öncül çekirdek partiküller agregatlaşır ve kararlı partiküller açığa çıkar. 4) Oligomerik türler kararlı partiküllerin üzerine adsorplanarak partiküller

büyür. Sonuç olarak farklı partikül büyüklüklerinde siklomatriks polifosfazen küreler elde edilmiş olur (Zhang vd., 2009).

Şekil 2. Siklomatriks Polifosfazen Nano/Mikrokürelerin Oluşum Mekanizmasının Şematik Gösterimi



Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin sentezine örnek vermek gerekirse, Wang vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, (3,5-ditriFlorometil)-fenilhidrokuinon (6FPH) trimer ile reaksiyona sokularak nano/mikroküreler elde edilmiştir. Sentez prosedürü ise şöyledir: 100 mL asetonitrilde 0,2 g (0,575 mmol) trimer ve 0,556 g (1,724 mmol) 6F-PH çözölmüş ve 4 mL TEA ilave edilerek 20°C’de, 3 saat ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra elde edilen nano/mikroküreler santriflenererek ayrılmış, üçer kez THF ve saf su ile yıkanmıştır. Beyaz toz halindeki nano/mikroküreler vakum etüvünde 60°C’de kurutulmuştur.

Sentezlenen siklomatriks polifosfazen küreler farklı teknikler ile karakterize edilmektedir. En çok yararlanılan karakterizasyon yöntemleri şunlardır: Taramalı Elektron Mikroskopisi-Enerji Ayrırmalı X-Işını Analizi (SEM-EDX), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Fourier Dönüşümlü

Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (katı ^{31}P -NMR, katı ^{13}C -NMR), X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Yüzey Alanı Ölçümü Analizi (BET), Dinamik Işık Saçılım Spektrometrisi (DLS).

3. SIKLOMATRİKS POLİFOSFAZEN KÜRELERİN BAZI UYGULAMALARI

Siklomatriks polifosfazen nano/mikroküreler dispers olabilmeleri, yüzey alanlarının büyük olması, boyutlarının deney koşulları değiştirilerek ayarlanabilmesi gibi özellikleri sayesinde hemen hemen her türlü uygulamada kullanılma potansiyeline sahip polimerik malzemelerdir. Kontrollü ilaç salımı, adsorpsiyon, katalizör, alev geciktirme gibi uygulamaların yanı sıra floresans özellik kazandırılarak hücre görüntüleme, ilaç salımının takibi gibi biyolojik uygulamalarda da kullanımları mümkündür. Bu bölümde kontrollü ilaç salımı, adsorpsiyon ve katalizör uygulamaları üzerinde durulacaktır.

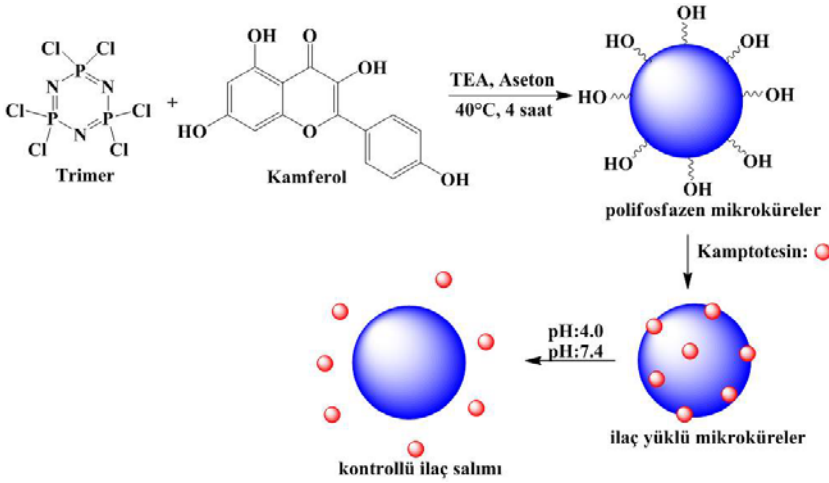
3.1.Kontrollü İlaç Salımı Uygulamaları

Siklomatriks yapılı polifosfazen küreler kontrollü ilaç salımı uygulamaları için oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Bu alanda yapılan çalışmalar son yıllarda artış göstermiştir. Genellikle ilaçlar kürelerin yüzeylerine adsorbe edilir ve uygun salım ortamlarında kontrollü salımları araştırılır.

Son dönemlerde yapılan araştırmalara birkaç örnek vermek gerekirse, Mahmood vd. (2023a) tarafından yapılan bir çalışmada monomer olarak kamferol kullanılmıştır. Trimer ile kamferol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu 708,9 nm çapında küreler elde edilmiştir. Model ilaç olarak kamptotesin kullanılmış, bu ilacın kürelerin yüzeylerine 44,49 mg/g olarak adsorbe edildiği tespit edilmiştir. İlaç salım çalışmaları pH:4,0

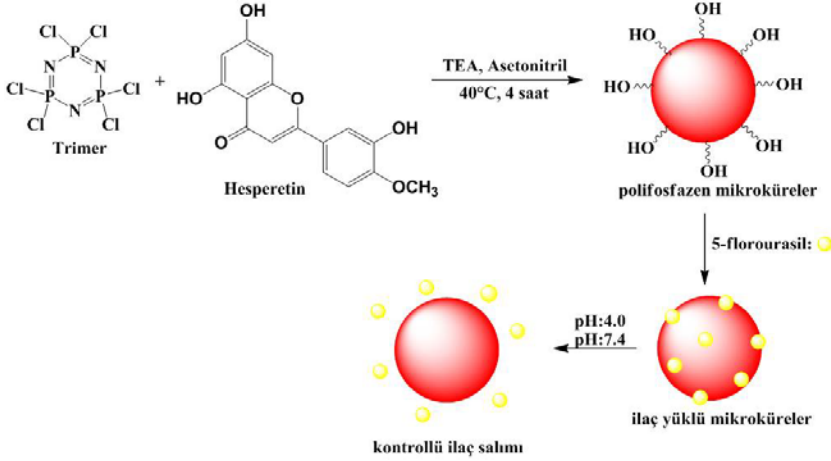
ve pH:7,4 salım ortamlarında gerçekleştirilmiş ve 518 saatte pH:4,0'da % 62,8, pH:7,4'te ise % 40,8 oranında kamptotesin salındığı belirlenmiştir. Şekil 3'te mikrokürelerin sentez reaksiyonu ve yapılan uygulamanın özeti görülmektedir.

Şekil 3. Trimer İle Kamferolün Reaksiyonu ile Oluşan Siklomatriks Polifosfazen Mikrokürelerin Sentezi Ve Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı



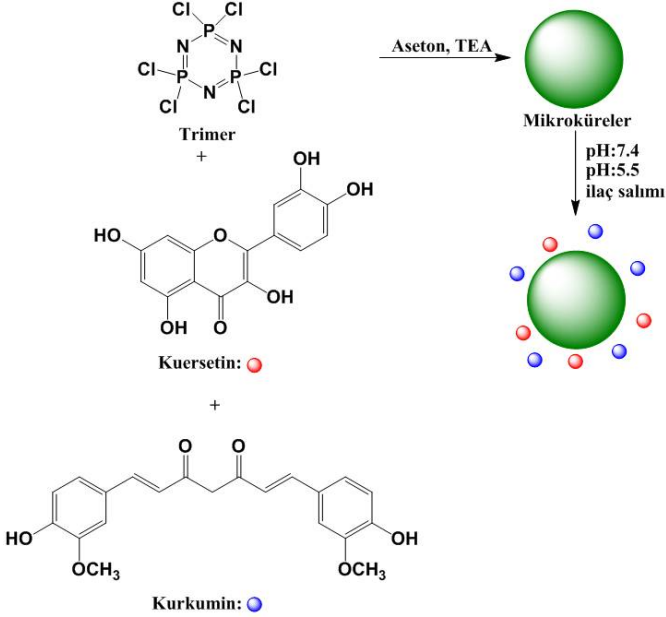
Şekil 4'te şematik olarak özetlenen başka bir çalışmada, siklomatriks yapılı mikroküreler hesperetin ve trimerin polikondenzasyon reaksiyonundan sentezlenmiş ve kontrollü ilaç salımı araştırmaları yapılmıştır. Model ilaç olarak 5-florourasil ile çalışılmış ve elde edilen mikrokürelere bu ilaç 88,7 mg/g oranında yüklenmiştir. 5-florourasilin mikrokürelerden 216 saatte, pH 4,0'te %39,4, pH 7,4'te ise %16,5 oranında salındığı tespit edilmiştir. (Mehmood vd., 2022c).

Şekil 4. Trimer İle Hesperetinin Reaksiyonu İle Elde Edilen Siklomatriks Polifosfazen Mikrokürelerin Sentez Reaksiyonu Ve Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı.



İlaçlar sentezlenen nano/mikro kürelerin yüzeylerine adsorbe edilebileceği gibi trimer ile reaksiyona sokularak kürelerin oluşmasını da sağlayabilir. Böylece, ilaçların salımı yüzeylere ilacı yüklemekten de gerçekleştirilebilir. İlaç trimer ile kovalent olarak bağlanır ve kontrollü salımı araştırılır. Örneğin Metinoğlu Örüm (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, kurkumin ve kuersetin hem monomer hem de model ilaç olarak kullanılmıştır. Kürelerin yapısında bulunan toplam kuersetin ve kurkumin miktarı 500 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kuersetin ve kurkuminin ayrı ayrı salımı çalışılmış ve kuersetinin pH 7,4'te %18,14, pH 5,5'ta %10,12, kurkuminin ise pH:7,4'te %2,25, pH:5,5'ta %1,02 oranında salım gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5). Tablo 1'de son yıllarda yapılmış olan siklomatriks polifosfazen nano/mikroküreler ve kontrollü ilaç salımı uygulamaları özetlenmiştir.

Şekil 5. Kurkumin Ve Kuersetin Kullanılarak Elde Edilen Mikrokürelerin Sentez Reaksiyonu Ve Kurkumin İle Kuersetinin İkili Salımı.



Tablo 1. Siklomatriks Polifosfazen Nano/Mikrokürelerin Kontrollü İlaç Salımı Uygulamalarına Örnekler

Monomer	Model ilaç	Yüklenen ilaç miktarı	Salım profili	Kaynak
Hesperetin	5-florourasil	88,7 mg/g	%39,4, pH 4,0 %16,5, pH 7,4 216 saat	Mehmood vd., 2022c.
Tannik asit	Rhodamin 6G	39,37 mg/g	%88,85±2,8, pH:1,2 %98,55±0,47, pH:7,0 10 saat	Onder vd., 2021b.
Kamferol	Kamptotesin	44,49 mg/g	%62,8, pH:4,0 %40,8, pH:7,4 518 saat	Mehmood vd., 2023a
Epigallo-kateşin	DEX	64,2 mg/g	%44,9, pH:4,0 %28,6, pH 7,4	Mehmood vd.,

			384 saat	2023b
Kurkumin-Kuersetin	Kurkumin-Kuersetin	500 mg/g	Kuersetin: %18,1, pH:7,4 %10,1, pH:5,5 Kurkumin: %2,2, pH:7,4 %1,0, pH:5,5	Metinoğlu Örüm, 2022
Silibinin-sistaminHCl	DOX	26,24 mg/g	%16,7, pH:7,4 %28,6, pH:6,5 %56,6, pH:7,4+GSH %93,1, pH:6,5+GSH	Ozsoy vd., 2023
Resveratrol	Kamptotesin	89,9 mg/g	%53,0 ,pH 4,0 %37,5, pH 7,4 11 gün	Mehmood vd., 2022a
Piperazin	DOX	76,16 mg/g	%86,2, pH 4,0 %54,7, pH 7,4 216 saat	Mehmood vd., 2022d
Luteolin	DOX	84,6 mg/g	%69,7, pH 4,0 %48,1, pH 7,4 360 saat	Mehmood vd., 2022b

3.2.Adsorpsiyon Uygulamaları

Siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin adsorban olarak da kullanımları araştırılmakta, yüzey alanlarının büyüklüğü ve poroziteleri sayesinde oldukça iyi sonuçlar vermektedirler.

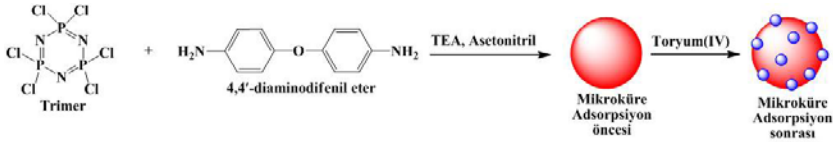
Örneğin, izosorbit ile trimerin reaksiyonundan elde edilen polifosfazen mikroküreler katyonik boya adsorpsiyonu amacıyla sentezlenmiştir (Şekil 6). Metilen mavisi model katyonik boya olarak seçilmiş ve yapılan deneyler sonucu maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH:10'da, 25°C'de, 200mg/L metilen mavisi çözeltisinde, 1143,60 mg/g olarak belirlenmiştir (Li vd., 2022).

Şekil 6. İzosorbit ile Trimerin Reaksiyonu Ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu



Jiang vd. (2019) tarafından yapılan bir araştırmada poli(siklotrifosfazen-ko-4,4'-diaminodifenil eter) mikroküreler trimer ile 4,4'-diaminodifenil eter arasındaki reaksiyondan elde edilmiştir. FT-IR, XPS, zeta potansiyeli ve SEM/EDS teknikleri ile mikrokürelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu küreler ile toryum (IV) adsorpsiyonu üzerine çalışılmış ve 10 mg mikrokürenin, 30 mg/L toryum (IV) çözeltisi kullanılarak, pH:3,5'ta ve 60 dakikada optimum adsorpsiyon performansı gösterdiği belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 29,06 mg/g olarak tespit edilmiştir (Şekil 7).

Şekil 7. Trimer İle 4,4'-Diaminodifenil Eter ile Polikondenzasyon Reaksiyonundan Mikroküre Sentezi Ve Toryum(IV) Adsorpsiyonu.



Tablo 2'de son dönemde yapılmış siklomatriks polifosfazen nano/mikrokürelerin adsorpsiyon uygulamalarına örnekler verilmiştir.

Tablo 2. Siklomatriks Polifosfazen Nano/Mikrokürelerin Adsorpsiyon Uygulamalarına Örnekler

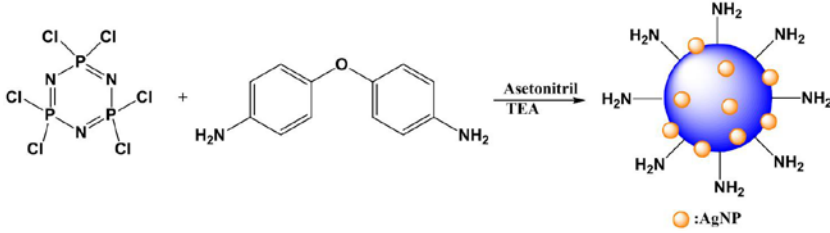
Monomer	Adsorplanan madde	Max ads. kapasitesi	Deneyisel parametreler	Kaynak
İzosorbit	Metilen mavisi	1143,6 mg/g	200 mg/L MB çözeltisi, 25° C, pH:10	Li vd., 2022

			6 mg mikroküre	
4,4'-diamino difenil sülfon	Metilen mavisi	96,548 mg/g	50mg/L MB çözeltisi 25 °C, pH:11-13 5 mg mikroküre	Zou vd., 2020
4-(aminometil) -1,8- oktandiamin	Metil oranj	1244,7 mg/g	500 mg/L MO çözeltisi 60°C, pH≤6 10mg mikroküre	Onder vd., 2021a
4,4'-diamino difenil eter	Toryum(IV)	29,04 mg/g	30 mg /L toryum(IV) çözeltisi 293,15 K, pH:3,5 10mg mikroküre	Jiang vd., 2019

3.3.Katalizör Uygulamaları

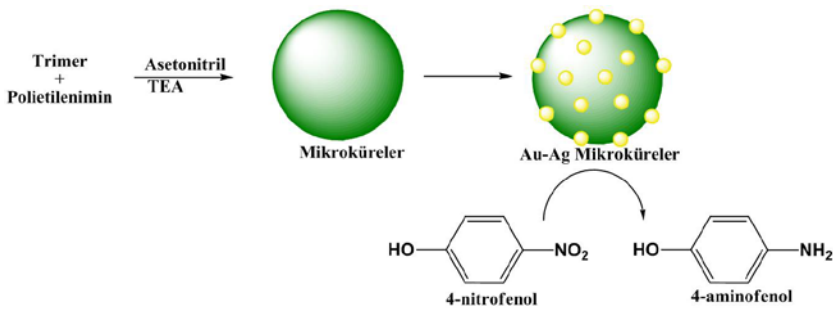
Siklomatriks polifosfazen kürelerin katalizör çalışmalarında da önemli sonuçlar verdiği yapılan araştırmalarda görülmektedir. Örnek vermek gerekirse, Dong vd. (2019)'nın yaptığı bir çalışmada, 4,4'-oksibisbenzenamin (ODA) monomeri ile trimerin reaksiyonundan siklomatriks polifosfazen partiküller elde edilmiştir. Aynı zamanda sitrat kaplı Ag nanopartiküller sentezlenerek polifosfazen partiküllerin yüzeylerine adsorplanmaları sağlanmıştır. Bu amaçla 75 mL Ag nanopartikül çözeltisine 15 mg polifosfazen partikül eklenerek oda sıcaklığında, 180 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen partiküller santrifüjlenerek ayrılmış, polifosfazen partiküllerin 59,35 mg/g Ag nanopartikül adsorpladığı belirlenmiştir. Elde edilen bu partiküllerin sodyum borohidrür varlığında metilen mavisinin indirgenme reaksiyonu üzerindeki katalitik özellikleri incelenmiş ve yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 8).

Şekil 8. 4,4'-Oksibisbenzenamin (ODA) Monomeri ile Trimerin Reaksiyonu ve Elde Edilen Agnp Taşıyan Polifosfazen Partiküllerin Gösterimi



Fu vd. (2018)'nın yapmış olduğu bir çalışmada ise, polietilenimin ile trimer reaksiyona sokularak mikroküreler elde edilmiş ve 2-4 nm çapında Au-Ag nanopartiküller mikrokürelerin yüzeylerine yüklenmiştir. 4-nitrofenolün sodyum borohidür varlığında 4-aminofenole indirgenme reaksiyonu üzerindeki katalizör etkisi araştırılmıştır. Polifosfazen mikroküreler ile yüzeylerinde Au-Ag nanopartiküller taşıyan mikrokürelerin katalitik aktiviteleri karşılaştırılmış ve Au-Ag içeren mikrokürelerin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 9).

Şekil 9. Au-Ag Polifosfazen Mikrokürelerin Sentezi ve 4-Nitrofenolün İndirgenmesi



4. SONUÇ

Polifosfazenlerin bir alt sınıfı olan ve yüksek derecede çapraz bağlı yapıya sahip siklomatriks polifosfazenlerin son derecede rijit ve genellikle toz formunda malzemeler olmalarına rağmen, sentezlerinin pratikliği, çok fazla kimyasal ve yüksek sıcaklık gerektirmemesi ve reaksiyon süresinin kısıllığı sebebiyle, bu polifosfazen materyallerin sentezi üzerine yapılan çalışmaların son yıllarda artış gösterdiği görülmektedir. Sentezinin kolaylığının yanı sıra, bu polifosfazenlerin yüzey alanlarının büyüklüğü, poroziteleri, her çözücünde dispers olabilmeleri gibi özelliklere sahip olmaları pek çok uygulamada kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla, fosfazen kimyasında giderek daha önemli bir hale geldiği görülen siklomatriks polifosfazenler araştırmacılara yeni fonksiyonel materyallerin sentezlenmesi adına ilham vermekte ve pek çok alanda umut vaad etmektedirler.

KAYNAKÇA

- Abbas, Y., Zuhra, Z., Basharat, M., Qiu, M., Wu, Z., Wu, D. ve Ali, S. (2019). Morphology control of novel cross-linked ferrocenedimethanol derivative cyclophosphazenes: from microspheres to nanotubes and their enhanced physicochemical performances. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123, 4148-4156.
- Ahmad, M., Nawaz, T., Hussain, I., Chen, X., Imran, M., Hussain, R., ... Wu, Z. (2022). Phosphazene cyclomatrix network-based polymer: chemistry, synthesis, and applications. *ACS Omega*, 7, 33, 28694-28707.
- Allcock, H. R. (1972). Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chemical Reviews*, 72, 4.

- Alp Arıcı, T., Metinoğlu Örum, S., Süzen Demircioğlu, Y., Özcan, A. ve Özcan, A. S. (2018). Assessment of adsorption properties of inorganic-organic hybrid cyclomatrix type polyphosphazene microspheres for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 193:11, 721-730.
- Chang, F., Huang, X., Wei, H., Chen, K., Shan, C. ve Tang, X. (2014). Intrinsically fluorescent hollow spheres based on organic-inorganic hybrid polyphosphazene material: Synthesis and application in drug release. Materials Letters, 125, 128-131.
- Dong, Y., Chen, S., Lu, X., ve Lu, Q. (2019). High-level extraction of recyclable nanocatalysts by using polyphosphazene microparticles. Langmuir, 35, 5168-5175.
- Fu, J., Wang, S., Zhu, J., Wang, K., Gao, M., Wang, X. ve Xu, Q. (2018). Au-Ag bimetallic nanoparticles decorated multi-amino cyclophosphazene hybrid microspheres as enhanced activity catalysts for the reduction of 4-nitrophenol. Materials Chemistry and Physics, 207, 315e324.
- Jiang, Z., Xie, F., Kang, C., Wang, Y., Yuan, L. ve Wang, Y. (2019). Adsorption of thorium(IV) from aqueous solutions by poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-diaminodiphenyl ether) microspheres. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 321:895-905.
- Li, J., Ma, H., Shen, J., Liu, R., Zhu, Z., Zhao, L. ve Xi, Z. (2022). Isosorbide-based cyclomatrix polyphosphazene for high-efficient and selective adsorption of cationic dyes: experimental and computational studies. Applied Surface Science, 598, 153689.

- Li, Z., Wang, G., Zhang, A., An, L. ve Ti, Y. (2016). One-pot synthesis of monodispersed phosphazene-containing microspheres with active amino groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 17, 43336.
- Mehmood, S., Haq, F., Kiran, M., Ali, F., Aziz, T., Farid, A. ve Haroon, M. (2023a). Cyclo-matrix poly(cyclotriphosphazene-co-kaempferol) microspheres: synthesis, characterization, EPR study and their controlled drug release application. *Journal of Polymers and the Environment*, doi:10.1007/s10924-023-02890-2.
- Mehmood, S., Uddin, Md A., Yu, H., Wang, L., Amin, B. U., Haq, F. ... Haroon, M. (2023b). Study on fully cross-linked poly(cyclotriphosphazene-co-epigallocatechin) nanospheres and their application as drug delivery carriers. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, doi: 10.1080/00914037.2023.2175825.
- Mehmood, S., Uddin, Md A., Yu, H., Wang, L., Amin, B. U., Haq, F.,...Haroon, M. (2022a). Preparation of size-controlled poly(cyclotriphosphazene-co-resveratrol) microspheres and their properties as drug delivery carriers. *Iranian Polymer Journal*, 31:1225-1235.
- Mehmood, S., Uddin, Md. A., Yu, H., Wang, L., Amin, B. U., Haq, F.,...Haroon, M. (2022b). Study on synthesis of cross-linked poly(cyclotriphosphazene-co-luteolin) nanospheres and their properties for controlled drug delivery. *Colloid and Polymer Science*, 300:861-871.
- Mehmood, S., Uddin, Md. A., Yu, H., Wang, L., Amin, B. U., Haq, F....Haroon, M. (2022c). One-pot synthesis of size-controlled poly(cyclotriphosphazene-co-hesperetin) microspheres and their properties as drug delivery carriers. *Chemistry Select*, 7, e202200273.

- Mehmood, S., Wang, L., Yu, H., Haq, F., Amin, B., Uddin, Md. A.,...Ni, Z. (2022d). Preparation of poly(cyclotriphosphazene-co-piperazine) nanospheres and their drug release behavior. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 71:2, 139-147.
- Mehmood, S., Wang, L., Yu, H., Haq, F., Fahad, S., Amin, B., ...Haroon, M. (2020). Recent progress on the preparation of cyclomatrix-polyphosphazene based micro/nanospheres and their application for drug release. *Chemistry Select*, 5, 5939 -5958.
- Metinoğlu Örüml, S. (2022). Novel cyclomatrix polyphosphazene nanospheres: preparation, characterization and dual anticancer drug release application. *Polymer Bulletin*, 79:2851-2869.
- Onder, A. ve Ozay, H. (2021a). Highly efficient removal of methyl orange from aqueous media by amine functional cyclotriphosphazene submicrospheres as reusable column packing material. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 165, 108427.
- Onder, A. ve Ozay, H. (2021b). Synthesis and characterization of biodegradable and antioxidant phosphazene-tannic acid nanospheres and their utilization as drug carrier material. *Materials Science & Engineering C*, 120, 111723.
- Ozsoy, F., Comert Onder, F., Ilgin, P., Ozay, H., Onder, A. ve Ozay, O. (2023). Self-assembled silibinin-containing phosphazene/cystamine hybrid nanospheres as biodegradable dual-drug carriers with improved anticancer activity on a breast cancer cell line. *Materials Today Communications*, 37, 107116.

- Rothmund, S. ve Teasdale, I. (2016). Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 45, 5200.
- Wan, C. ve Huang, X. (2017). Cyclomatrix polyphosphazenes frameworks (Cyclo-POPs) and the related nanomaterials: Synthesis, assembly and functionalisation. *Materials Today Communications*, 11, 38-60.
- Wang, Y., Mu, J., Li, L., Shi, L., Zhang, W., ve Jiang, Z. (2012). Preparation and properties of novel fluorinated cross-linked polyphosphazene micro-nano spheres. *High Performance Polymers*, 24: 229.
- Zhang, P., Huang, X., Fu, J., Huang, Y., Zhu, Y. ve Tang, X. (2009). A one-pot approach to novel cross-linked polyphosphazene microspheres with active amino groups. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210, 792–798.
- Zou, J., Liao, K., Xiang, L., Liu, M., Xie, F., Liu, X.,...Wang, Y. (2020). Synthesis of poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-diaminodiphenylsulfone) microspheres and their adsorption properties for cationic dyes (methylene blue). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 976-985.

COORDINATION POLYMERS OF 3,3'- AZOBISPYRIDINE

Figen ARSLAN BİÇER¹

1. INTRODUCTION

A compound formed by the coordination of a central atom and ligand(s), which donates a pair of electrons to the central atom is called a coordination compound or complex. Coordination polymers (CPs) can be defined as compounds formed by the repetition of a unit consisting of a metal ion and organic ligands in one, two or three dimensions[1-2]. Multifunctional material design is very important to achieve the goal of molecular smart materials in chemical and materials science. Multifunctional CPs, particularly MOFs, have attracted increasing attention due to a set of well-defined properties [3-5]. Photoluminescence, porosity, magnetism, optical, electrical, conductivity, etc. are some of these features. Coordination polymers, thanks to their crystalline and periodic structures with high thermal stability, have many promising application areas in chemical/physical sensing [6-8], light harvesting [9-10], photoelectric material [11-12] drug delivery [13-14], catalysis [15-18], gas storage/separation [19-24], magnetism [25-27], fuel cell [28-29]. Besides, many chemical and physical factors, the mode of selected organic binding ligands also affect the self-assembly process, which is responsible for the significant change of physicochemical properties of CPs due to the difference in crystal packing and overall network superstructures [30-34].

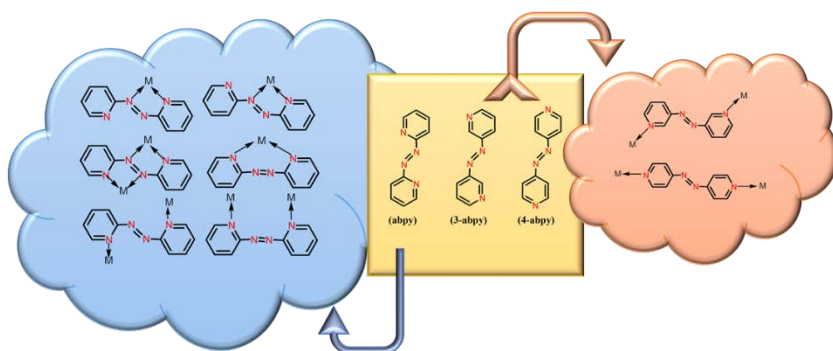
¹ Assist. Prof., Karabük University, Faculty of Science, Department of Chemistry, farслан@karabuk.edu.tr, ORCID: 0000-0002-4024-8233.

2. AZOBISPYRIDINES

Azo aromatic compounds which have unequaled combination of electronic and geometrical properties are increasingly being studied in synthesis of functional CPs [4, 35-36]. Due to low-lying π^* -MO, azo compounds are preferred the application for dye function, nonlinear optical elements, information storage function, and printing systems [37-40]. Additionally, complexes of azo compounds have long been used in areas such as dye development and nitrogen fixation [37].

Azobispyridines have different isomers named depending on the position of the nitrogen atoms in the pyridyl moieties, such as 2,2'-azobispyridine (abpy), 3,3'-azobispyridine (3-abpy) and 4,4'-azobispyridine (4-abpy) (Scheme 1.). Abpy has coordination sites involving both azo- and pyridyl-nitrogen atoms and can give one-, two- or poly-nuclear complexes with different coordination modes. On the other hand, 3- and 4-abpy can act as a bridging ligand in trans or cis modes only through pyridyl-nitrogen atoms [41-43](Scheme1).

Scheme 1. Azobispyridines And Their Coordination Modes



2.1.Synthesis of Azobispyridines

Abpy was first synthesized by Kirpal and Reiter in 1927 via the oxidative coupling reaction of 2-aminopyridine[44]. Over

the years, the Kirpal-Reiter method has been developed to obtain products with higher yields and purified. The Kirpal-Reiter procedure: The aqueous solutions of the amino pyridines (2 g in 10 ml) are added to 200 ml sodium 10–14 wt% hypochlorite solution that stirred and being chilled in a dry ice or ice-water bath. The reaction is carried out with a 15-45 min addition period. Followed by extraction with diethyl ether immediately and purified either by re-crystallization in petroleum ether or by using chromatography. The products are obtained as crystalline solid (red-orange) and melting at 86-87 °C, 140-140.5 °C, and 106.5-108 °C for abpy, 3-abpy, and 4-abpy, respectively [45, 46].

3. SURVEY OF 3,3'-AZOBISPYRIDINE CPs

Although 4-abpy has been frequently preferred as a flexible bridge ligand containing an azo group in the synthesis of functional coordination polymers and studies have been carried out on special usage areas such as gas selection/storage, catalysis, photoluminescence etc. [30, 36, 47-57], the coordination chemistry of 3-abpy is still at its early stages.

Although there was a previous report on the use of azobispyridines as complexing agents [58], the first study in the literature on complexes of 3-abpy was published by Beadle and co-workers in 1969 [59]. In the study, metal complexes were prepared by mixing various metal(II) salts of cobalt, nickel and copper with 3-/4-abpy in ethanol solution at a ratio of 1:1. In 1974, the same working group published IR and Raman studies of ZnX_2L (X: Cl, Br, I, NO or NCS; L: 2-, 3- and 4-abpy) complexes. The results revealed that the azo group of azobispyridines is not coordinated, but it coordinated to the metal via pyridyl-N atoms[60].

In 2001, Li et al. [61] prepared two compounds, namely $[Os_4(\mu-H)_2(CO)_{10}\{\mu-\eta^3-NC_5H_4(N=N)C_5H_4N\}]$ and $[Os_4(\mu-$

$\text{H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_4(\text{N}=\text{N})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}_2$ with abpy/3-abpy, respectively and the redox features of the compounds have been studied. Crystal structure data of the compounds have revealed that $[\text{Os}_4(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^3\text{-NC}_5\text{H}_4(\text{N}=\text{N})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}]$ which exhibited dehydrogenation both pyridyl- and azo-N atoms of abpy are coordinated to the cluster core, however, $[\text{Os}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_4(\text{N}=\text{N})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}_2]$ two tetra-osmium metal cores have been linked to two 3-abpy ligands via their pyridyl-nitrogen atoms.

In the same year, by another research group [62], two Co(II)-CPs were synthesized by slow diffusion of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ and 4-abpy/3-abpy. $[\text{Co}_2(4,4'\text{-azpy})_5(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ClO}_4]_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10} \cdot (4,4'\text{-azpy})_4$, was a 2D network, while $\{[\text{Co}(3,3'\text{-azpy})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2 \cdot (3,3'\text{-azpy})_3\}_n$ which synthesized under the same conditions except used azobispyridines was a single-chain zigzag structure. The study showed that the structural diversity in CPs is due to the difference in the positions of the donor pyridyl-N atoms of azobispyridines and their coordination characters.

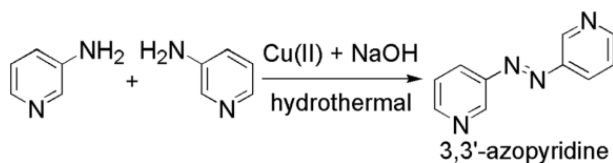
Several years later, the two Hg(II)-CPs with 4,4'-trimethylenedipyridine and 3-abpy were synthesized and structurally characterized. This study which was the firstly investigated the optical limiting effects of CPs, was exhibited that the add on heavier atoms into the system may gain good NLO properties of CPs [63].

It is known that compared with the single ligand approach, mixed- ligand strategy has the advantages to synthesize various topological and functional coordination networks. The studies on the design and synthesis of mixed-ligand CPs revealed that the bipyridine linkers and poly carboxylic acid ligands be the most reliable and typical building blocks which can be concurrently applied to synthesize of functional CPs. Combining the

advantages of two such types of ligands not only lead diversity of CPs but also it provides emerging applications of CPs such as gas selective and storage, catalysis, and light harvesting [64].

Three copper(II) MOFs with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and different aminopyridine derivatives (3,3'-azobispyridine, N-(pyridin-3-yl)pyrazine-2- carboxamide, and (E)-4,4'-(ethene- 1,2-diyl)bis(N-pyridin-3-yl)benzamide) were obtained and examined electrocatalytic and photocatalytic properties of the CPs. The most striking point in the study is the *in situ* conversion of 3,3'-azobipyridine from 3-aminopyridine during hydrothermal synthesis. (Scheme 2.). It was stated that this transformation would be possible under hydrothermal conditions and in the presence of NaOH with a oxidant such as copper(II). In a Cu₄ cluster of [Cu₂(3-azpy)(HBTC)(H₂BTC)(μ³-OH)(H₂O)₂], both one and two deprotonated carboxylate groups of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid ligands coordinate to Cu(II) with a μ₂-η¹:η¹. 2D structure of the CP forms by connected of 3-abpy between adjacent 1D chains. In the study, the effect of different N,N'-donor ligands on the formation of functional MOFs with various topological properties is emphasized [65].

Scheme 2. The *In Situ* Transformation Of 3-Abpy From 3-Aminopyridine [65].



In study that was published in 2017 [66], five complexes with 3-abpy and saccharin were prepared systemically by reflux of the M(II)-aqua-saccharin complexes [M: Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Hg(II)] with 3-abpy in various solvent. Although they were synthesized under similar conditions, it was observed that both 3-abpy and saccharine adopted different binding modes in

the complexes. Ni(II) and Zn(II) complexes are mononuclear while Cu(II), Cd(II), and Hg(II) are 1-D coordination polymers. The photoluminescent properties of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes were attributed to intra-ligand transition of coordinated 3-abpy ligands.

Some research that used the 3-abpy ligand to construct MOFs with various topologies and functions is published by Chand et al. [67-71]. One of these studies contribute to potential application of MOF towards dual-responsive luminescent probe for metal ion sensing [67]. Two Cd(II) MOFs, based on 3-abpy with succinic acid and 1,4- cyclohexane dicarboxylic acid, were prepared and their structures were characterized successfully. Through the fluorescence measurements, it was determined that the MOFs not only selectively and sensitively detect Fe^{3+} and Al^{3+} but also display rapid response time toward sensing of these metal ions. Their sensitivity to the two metal ions of the MOFs was explained by the fact that the exposed azo group of 3-abpy, which has a π -conjugated electronic system that provides strong luminescence, weakens the fluorescence intensity, and serves as a functional site for metal ion recognition [67].

Indeed, in the other studies, microporous MOFs $\{[\text{Zn}(\text{oba})(\text{L})_{0.5}]\text{dma}\}_n$ which act a trifunctional MOF [68], and $\{[\text{Co}(\text{OBA})(\text{L})_{0.5}]\cdot\text{S}\}_n$ [69] based on 4,4'-oxydibenzoic acid and 3-abpy was synthesized by solvothermal reaction. The Zn-MOF that micro porous luminescent showed several functionalities for multiple applications such as capable of selectively adsorbing CO_2 uptake, the selective sensing of Fe^{3+} , and selective detection of nitro methane [68]. High separation values of the MOF that were obtained via IAST calculations demonstrated the potential for higher separation selectivity for CO_2 over N_2 and CH_4 at ambient conditions [69].

In the other study, three isostructural 3D Cd-CPs with 3-abpy and three different dicarboxylate ligands (1,4-naphthalene dicarboxylic acid, 2-amino and 2-nitro terephthalic acid) were synthesized by the same group. In the study, photoluminescent spectra of the CPs in different organic solvents revealed the effect of solvents on the luminescence intensity [70].

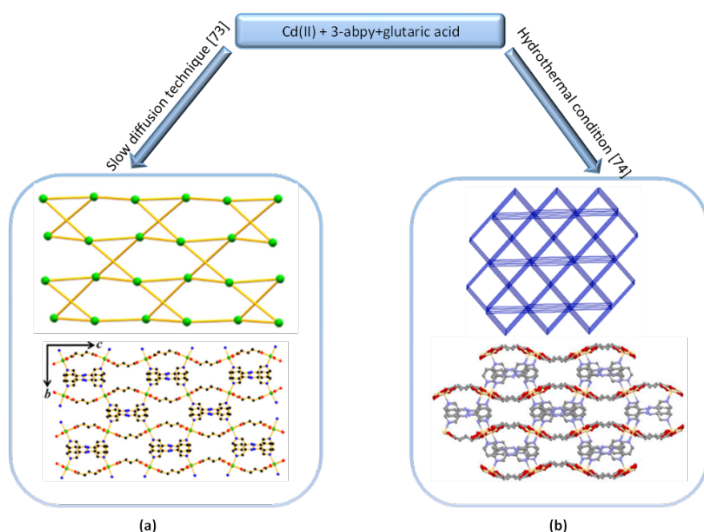
In 2009, by the same group two Co-MOFs were prepared based on 1,4-naphthalene dicarboxylate and fumarate ligands with 3-abpy. In the study, $\{[\text{Co}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu^2\text{-H}_2\text{O})] \cdot (\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ has been determined that permanently microporous nature and moderate adsorption capacity for CO_2 . Also, the Co-MOFs that have pore space with involve azo groups and the exposed metal sites exhibited efficient catalytic activity toward the cyanosilylation reactions and Knoevenagel condensation as the catalysts may be readily separated and reusable without losing any activity or structural integrity [71].

The Cu-MOF $\{[\text{Cu}(\text{oba})(\text{azd})0.5](\text{DMF})_2\}_n$ (4,4'-oxydibenzoic acid and 3-abpy) has been synthesized and characterized by Chen et al. [72]. Besides, various gas sorption experiments have been done in order to analyse the $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ potential of the activated $\{[\text{Cu}(\text{oba})(\text{azd})0.5](\text{DMF})_2\}_n$, which shows its potential for a highly selective adsorption of C_2H_2 on C_2H_4 . Additionally, the Cu-MOF exhibits the anti-inflammatory effect during cirrhosis treatment.

Two studies [73, 74] which have been done on cadmium(II) and cobalt(II) CPs based on 3-abpy and different polycarboxylate ligands show that structural diversity of the CPs can be acquired by varying carboxylate ligands and/or synthesis condition. In the study that was published by Haque et al., five Cd(II) and Co(II) CPs, based on 3-abpy and different dicarboxylate ligands (succinate, methyl succinate, 2,2-dimethyl glutarate, glutarate and terephthalate) were synthesized by slow diffusion technique.

Gas adsorption studies for the complexes indicate that $\{[\text{Cd}(3,3'\text{-azbpy})(\text{suc})](\text{MeOH})\}_n$ has a comparatively high CO_2 uptake capacity in comparison with other complexes. Moreover, in the study, it was emphasized that using different carboxylates leads to structural diversity of the complexes.

Scheme 3. Schematic Illustration Displays The Various Structures Constructed From Cd(II), Glu, And The 3-Abpy Ligand Under Diverse Reaction Conditions: Topological representation and 2D structure of Cd(II)-CPs; (a) $\{[\text{Cd}(3,3'\text{-azbpy})(\text{glut})]2.5(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [73] and (b) $\{[\text{Cd}(\mu_3\text{-glu})(\mu\text{-abpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [74]



In the other study, three cadmium(II) CPs, based on 3-abpy with phenyl succinate, glutarate and 3,3-dimethylglutarate were synthesized by hydrothermal conditions. X-ray diffraction studies revealed that $[\text{Cd}_2(\mu\text{-phsuc})_2(\mu\text{-abpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and $\{[\text{Cd}(\mu_3\text{-glu})(\mu\text{-abpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ show 3D structure, whereas $\{[\text{Cd}(\mu\text{-dmglu})(\mu\text{-abpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ exhibits 2-fold interpenetrating 2D structure. In sum, these two studies reveal the effect of the synthesis method, as well as the use of different dicarboxylate ligands, on the final product (Scheme 3.).

4. CONCLUSIONS

The studies on the coordination compounds of 3,3'-azobispyridine which promising ligand for the development of functional CPs are still at an early stage compared with their 2,2' and 4,4'-isomers. Previous studies reveal that 3-abpy's mixed-ligand CPs, especially those applied together with poly carboxylic acid ligands may be used in emerging applications such as photoluminescence, catalysis, gas selection and storage, and electrochemistry. It is widely known that many factors such as synthesis method, reaction temperature, pH, reaction time, synthesis conditions, metal ions, and metal salts et al. are effective on the construction of targeted CPs. Therefore, the topological and structural diversity of the desired functions of CPs can be increased by trying different combinations in which one of the building blocks and/or the synthesis conditions is changed.

REFERENCES:

1. Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... & Reedijk, J. (2012). Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, 14(9), 3001-3004.
2. Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724.
3. Frameworks, M. O. (2010). Design and Application; MacGillivray, LR, Ed.

4. Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. I. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375.
5. O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2012). Deconstructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets. *Chemical reviews*, 112(2), 675-702.
6. Lan, A., Li, K., Wu, H., Olson, D. H., Emge, T. J., Ki, W., ... & Li, J. (2009). A luminescent microporous metal–organic framework for the fast and reversible detection of high explosives. *Angewandte Chemie*, 121(13), 2370-2374.
7. Mallick, A., Garai, B., Addicoat, M. A., Petkov, P. S., Heine, T., & Banerjee, R. (2015). Solid state organic amine detection in a photochromic porous metal organic framework. *Chemical science*, 6(2), 1420-1425.
8. Halder, R., Matsuda, R., Kitagawa, S., George, S. J., & Maji, T. K. (2014). Amine-Responsive Adaptable Nanospaces: Fluorescent Porous Coordination Polymer for Molecular Recognition. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(44), 11772-11777.
9. Mahato, P., Monguzzi, A., Yanai, N., Yamada, T., & Kimizuka, N. (2015). Fast and long-range triplet exciton diffusion in metal–organic frameworks for photon upconversion at ultralow excitation power. *Nature Materials*, 14(9), 924-930.
10. Kent, C. A., Liu, D., Meyer, T. J., & Lin, W. (2012). Amplified luminescence quenching of phosphorescent metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 134(9), 3991-3994.

11. Zhan, W.-W.; Kuang, Q.; Zhou, J.-Z.; Kong, X.-J.; Xie, Z.-X.; Zheng, L.-S. Semiconductor@Metal–Organic Framework Core–Shell Heterostructures: A Case of ZnO@ZIF-8 Nanorods with Selective Photoelectrochemical Response. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1926–1933.
12. Meng, S.; Zhang, X.; Zhang, G.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, F. Synthesis, Crystal Structure, and Photoelectric Properties of a New Layered Bismuth Oxysulfide. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 5768–5773
13. Kundu, T., Mitra, S., Patra, P., Goswami, A., Díaz Díaz, D., & Banerjee, R. (2014). Mechanical downsizing of a gadolinium (III)-based metal–organic framework for anticancer drug delivery. *Chemistry–a European journal*, 20(33), 10514-10518.
14. Wang, Y., Yang, J., Liu, Y. Y., & Ma, J. F. (2013). Controllable syntheses of porous metal–organic frameworks: Encapsulation of LnIII cations for tunable luminescence and small drug molecules for efficient delivery. *Chemistry–A European Journal*, 19(43), 14591-14599.
15. Cho, S. H., Ma, B., Nguyen, S. T., Hupp, J. T., & Albrecht-Schmitt, T. E. (2006). A metal–organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation. *Chemical communications*, (24), 2563-2565.
16. Seo, J. S., Whang, D., Lee, H., Jun, S. I., Oh, J., Jeon, Y. J., & Kim, K. (2000). A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*, 404(6781), 982-986.

17. Wu, C. D., Hu, A., Zhang, L., & Lin, W. (2005). A homochiral porous metal– organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 127(25), 8940-8941.
18. Bhattacharya, B., Maity, D. K., Pachfule, P., Colacio, E., & Ghoshal, D. (2014). Syntheses, X-ray structures, catalytic activity and magnetic properties of two new coordination polymers of Co (II) and Ni (II) based on benzenedicarboxylate and linear N, N'-donor Schiff base linkers. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 1(5), 414-425.
19. Bhattacharya, B., & Ghoshal, D. (2015). Selective carbon dioxide adsorption by mixed-ligand porous coordination polymers. *CrystEngComm*, 17(44), 8388-8413.
20. Collins, D. J., & Zhou, H. C. (2007). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Journal of materials chemistry*, 17(30), 3154-3160.
21. Eddaoudi, M., Li, H., & Yaghi, O. M. (2000). Highly porous and stable metal– organic frameworks: structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, 122(7), 1391-1397.
22. Rodenas, T., Luz, I., Prieto, G., Seoane, B., Miro, H., Corma, A., ... & Gascon, J. (2015). Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature materials*, 14(1), 48-55.
23. Teufel, J., Oh, H., Hirscher, M., Wahiduzzaman, M., Zhechkov, L., Kuc, A., ... & Volkmer, D. (2013). MFU-4–A Metal-Organic Framework for Highly Effective H₂/D₂ Separation. *Advanced Materials*, 25(4), 635-639.
24. Zhang, Z., Yao, Z. Z., Xiang, S., & Chen, B. (2014). Perspective of microporous metal–organic frameworks

for CO₂ capture and separation. *Energy & environmental science*, 7(9), 2868-2899.

25. Manna, P., Tripuramallu, B. K., & Das, S. K. (2012). Synthesis, structural characterization, and magnetic properties of a new series of coordination polymers: importance of steric hindrance at the coordination sphere. *Crystal growth & design*, 12(9), 4607-4623.
26. Mahata, P., Natarajan, S., Panissod, P., & Drillon, M. (2009). Quasi-2D XY magnetic properties and slow relaxation in a body centered metal organic network of [Co₄] clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 131(29), 10140-10150.
27. Banerjee, K., Roy, S., Kotal, M., & Biradha, K. (2015). Coordination polymers containing tubular, layered, and diamondoid networks: redox, luminescence, and electron paramagnetic resonance activities. *Crystal Growth & Design*, 15(11), 5604-5613.
28. Maity, D. K.; Otake, K.; Ghosh, S.; Kitagawa, H.; Ghoshal, D. Sulfonic Group Functionalized Mixed Ligand Coordination Polymers: Synthesis, Characterization, Water Sorption, and Proton Conduction Studies. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 1581–1590
29. Panda, T.; Kundu, T.; Banerjee, R. Structural Isomerism Leading to Variable Proton Conductivity in Indium (III) Isophthalic Acid Based Frameworks. *Chem. Commun.* 2013, 49, 6197–6199
30. Bhattacharya, B., Maity, D. K., Layek, A., Jahiruddin, S., Halder, A., Dey, A., ... & Ghoshal, D. (2016). Multifunctional mixed ligand metal organic frameworks: X-ray structure, adsorption, luminescence and electrical

- conductivity with theoretical correlation. *CrystEngComm*, 18(30), 5754-5763.
31. Medishetty, R., Jung, D., Song, X., Kim, D., Lee, S. S., Lah, M. S., & Vittal, J. J. (2013). Solvent-induced structural dynamics in noninterpenetrating porous coordination polymeric networks. *Inorganic Chemistry*, 52(6), 2951-2957.
32. Roberts, J. M., Farha, O. K., Sarjeant, A. A., Hupp, J. T., & Scheidt, K. A. (2011). Two Azolium Rings Are Better Than One: A Strategy for Controlling Catenation and Morphology in Zn and Cu Metal–Organic Frameworks. *Crystal growth & design*, 11(11), 4747-4750.
33. Kim, H., Das, S., Kim, M. G., Dybtsev, D. N., Kim, Y., & Kim, K. (2011). Synthesis of phase-pure interpenetrated MOF-5 and its gas sorption properties. *Inorganic chemistry*, 50(8), 3691-3696.
34. Zhang, J., Wojtas, L., Larsen, R. W., Eddaoudi, M., & Zaworotko, M. J. (2009). Temperature and concentration control over interpenetration in a metal– organic material. *Journal of the American Chemical Society*, 131(47), 17040-17041.
35. Shimizu, T., Mameuda, T., Toshima, H., Akiyoshi, R., Kamakura, Y., Wakamatsu, K., ... & Yoshikawa, H. (2022). Application of Porous Coordination Polymer Containing Aromatic Azo Linkers as Cathode-Active Materials in Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 5(4), 5191-5198.
36. Maity, D. K., Halder, A., Ghosh, S., & Ghoshal, D. (2016). Azo functionalized 5-nitro-1, 3-benzenedicarboxylate based coordination polymers with

- different dimensionality and functionality. *Crystal Growth & Design*, 16(9), 4793-4804.
37. Kaim, W. (2001). Complexes with 2, 2'-azobispyridine and related 'S-frame'bridging ligands containing the azo function. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 463-488.
38. Wang, S., Shen, S., & Xu, H. (2000). Synthesis, spectroscopic and thermal properties of a series of azo metal chelate dyes. *Dyes and Pigments*, 44(3), 195-198.
39. Louis, H., Etim, I. S., Nzeata, N. I., & Atu, A. U. Spectroscopic and Quantum Chemical Investigations of Hypothetical m-Diacetylaminoazopyrimidine and Its Photovoltaic Properties.
40. Abe, T., Mano, S., Yamaya, Y., & Tomotake, A. (1999). Thermal dye transfer printing with chelate compounds. *journal of imaging science and technology*, 43(4), 339-344.
41. Deniz, M., Hernandez-Rodriguez, I., Pasan, J., Fabelo, O., Canadillas-Delgado, L., Yuste, C., ... & Ruiz-Perez, C. (2012). Pillaring role of 4, 4'-azobis (pyridine) in substituted malonate-containing manganese (II) complexes: syntheses, crystal structures, and magnetic properties. *Crystal growth & design*, 12(9), 4505-4518.
42. Al máši, M., Zeleňák, V., Zeleňáková, A., Vargová, Z., & Císařová, I. (2016). Characterization and magnetic properties of two novel copper (II) coordination polymers prepared by different synthetic techniques. *Inorganic Chemistry Communications*, 74, 66-71.
43. Reuter, R., & Wegner, H. A. (2011). Oligoazobenzenophanes—synthesis, photochemistry and

- properties. *Chemical Communications*, 47(45), 12267-12276.
44. Kirpal, A., & Reiter, E. (1927). Über einige Derivate und Oxydationsprodukte von 2-Amino-pyridin. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 60(3), 664-666.
45. Brown, E. V., & Granneman, G. R. (1975). Cis-trans isomerism in the pyridyl analogs of azobenzene. Kinetic and molecular orbital analysis. *Journal of the American Chemical Society*, 97(3), 621-627.
46. Campbell, N., Henderson, A. W., & Taylor, D. (1953). 257. Geometrical isomerism of azo-compounds. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1281-1285.
47. Pal, S., Pal, T. K., & Bharadwaj, P. K. (2016). Solvothermal synthesis of coordination polymers at different temperatures and their luminescence studies. *CrystEngComm*, 18(10), 1825-1831.
48. Sezer, G. G., Arıcı, M., Erucar, I., Yeşilel, O. Z., Özel, H. U., Gemici, B. T., & Erer, H. (2017). Zinc (II) and cadmium (II) coordination polymers containing phenylenediacetate and 4, 4'-azobis (pyridine) ligands: Syntheses, structures, dye adsorption properties and molecular dynamics simulations. *Journal of Solid State Chemistry*, 255, 89-96.
49. Dey, R., Bhattacharya, B., Mondal, P., Mondal, R., & Ghoshal, D. (2014). Fabrication of two supramolecular self-assemblies of Mn (II)-dicarboxylates with trans-4, 4'-azobispyridine: analysis of H-bonding interactions with Hirshfeld surfaces and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1067, 64-73.

50. Kulovi, S., Dalbera, S., Dey, S. K., Maiti, S., Puschmann, H., Zangrando, E., & Dalai, S. (2018). Hemocompatible 3D Silver (I) Coordination Polymers: Synthesis, X-ray Structure, Photo-Catalytic and Antibacterial Activity. *ChemistrySelect*, 3(18), 5233-5242.
51. Bhattacharya, B., Dey, R., Pachfule, P., Banerjee, R., & Ghoshal, D. (2013). Four 3D Cd (II)-based metal organic hybrids with different N, N'-donor spacers: syntheses, characterizations, and selective gas adsorption properties. *Crystal growth & design*, 13(2), 731-739.
52. Kamal, S., Khalid, M., Khan, M. S., & Shahid, M. (2023). Metal organic frameworks and their composites as effective tools for sensing environmental hazards: An up to date tale of mechanism, current trends and future prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 474, 214859.
53. Fang, S. M., Hu, M., Zhang, Q., Du, M., & Liu, C. S. (2011). Ag (I) and Zn (II) coordination polymers with a bulky naphthalene-based dicarboxyl tecton and different 4, 4'-bipyridyl-like bridging co-ligands: structural regulation and properties. *Dalton Transactions*, 40(17), 4527-4541.
54. Biswal, D., Pramanik, N. R., Chakrabarti, S., & Drew, M. G. (2016). New pillared dioxomolybdenum (VI) complexes with ONS donor ligands and 4, 4'-azopyridine spacer: 3D metal-organic supramolecular architectures and DFT calculations. *Inorganica Chimica Acta*, 451, 92-101.
55. Biswal, D., Pramanik, N. R., Chakrabarti, S., Drew, M. G., Mitra, P., Acharya, K., ... & Mondal, T. K. (2015). Supramolecular frameworks of binuclear dioxomolybdenum (vi) complexes with ONS donor

- ligands using 4, 4'-azopyridine as a pillar: crystal structure, DFT calculations and biological study. *New Journal of Chemistry*, 39(11), 8681-8694.
56. Khanvilkar, P., Dash, S. R., Pulipaka, R., Shirsath, K., Devkar, R., & Chakraborty, D. (2021). Imidazole/4, 4'-azopyridine bridging binuclear Ru (II) complexes: design, synthesis, bimolecular interactions and cytotoxicity against HeLa cell line. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(12), 3313-3326.
57. Pladzyk, A., Ponikiewski, Ł., Dołęga, A., Słowy, K., Sokołowska, A., Dziubińska, K., & Hnatejko, Z. (2015). Structural Variety of Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II), and Cadmium (II) Complexes with 4, 4'-Azopyridine: Synthesis, Structure and Luminescence Properties. *Chemistry—An Asian Journal*, 10(11), 2388-2396.
58. Beadle, P. J., & Grzeskowiak, R. (1967). Metal complexes of azopyridines. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 3(7), 245-248.
59. Beadle, P. J., Goldstein, M., Goodgame, D. M. L., & Grzeskowiak, R. (1969). Metal complexes of azopyridines. II. Complexes of bivalent cobalt, nickel, and copper with 3, 3'-and 4, 4'-azopyridines. *Inorganic Chemistry*, 8(7), 1490-1493.
60. Grzeskowiak, R., Whatley, C., & Goldstein, M. (1975). Metal complexes of azopyridines—IV [1]. Infrared and Raman spectral studies of zinc complexes of 2, 2'-, 3, 3'-and 4, 4'-azopyridines, and copper (II) complexes of 2, 2'-azopyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 31(11), 1577-1584.

61. Li, Y., Lin, Z. Y., & Wong, W. T. (2001). Synthesis, Structural Characterization, Solvatochromism, and Electrochemistry of Tetra-Osmium Carbonyl Clusters Containing Azo-Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001(12), 3163-3173.
62. Li, B., Liu, H., Xu, Y., Chen, J., Wang, H., & Xu, Z. (2001). Synthesis and crystal structure of two cobalt complexes: $[\text{Co}_2(4, 4'\text{-azpy})_5(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ClO}_4]_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10} \cdot (4, 4'\text{-azpy})_4$ with a novel two-dimensional large rectangle organic-inorganic hybrid network and one-dimensional chain complex $\{[\text{Co}(3, 3'\text{-azpy})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4]_2 \cdot [3, 3'\text{-azpy}]_3\}_n (4, 4'\text{-azpy})_4, 4'\text{-azobispyridine}, 3, 3'\text{-azpy}_3, 3'\text{-azobispyridine}$). *Journal of Molecular Structure*, 597(1-3), 21-30.
63. Niu, Y., Song, Y., Hou, H., & Zhu, Y. (2003). The syntheses, crystal structures and optical limiting effects of HgI_2 adduct polymers bridged by bipyridyl-based ligands. *Inorganica chimica acta*, 355, 151-156.
64. Du, M., Li, C. P., Liu, C. S., & Fang, S. M. (2013). Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(7-8), 1282-1305.
65. Wang, X., Le, M., Lin, H., Luan, J., Liu, G., & Liu, D. (2015). Aminopyridine derivatives controlled the assembly and various properties of Cu-BTC metal-organic frameworks. *Dalton Transactions*, 44(31), 14008-14018.
66. Arslan Biçer, F., Yildirim, S., Kaim, W., & Bubrin, M. (2017). New saccharinate complexes with 3, 3'-azobispyridine ligand: synthesis, characterization, and spectroscopic properties. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(16), 2853-2869.

67. Chand, S., Mondal, M., Pal, S. C., Pal, A., Maji, S., Mandal, D., & Das, M. C. (2018). Two azo-functionalized luminescent 3D Cd (ii) MOFs for highly selective detection of Fe ³⁺ and Al ³⁺. *New Journal of Chemistry*, 42(15), 12865-12871.
68. Chand, S., Pal, A., Pal, S. C., & Das, M. C. (2018). A trifunctional luminescent 3D microporous MOF with potential for CO₂ separation, selective sensing of a metal ion, and recognition of a small organic molecule. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(24), 2785-2792.
69. Chand, S., Pal, A., & Das, M. C. (2018). A Moisture-Stable 3D Microporous CoII-Metal–Organic Framework with Potential for Highly Selective CO₂ Separation under Ambient Conditions. *Chemistry–A European Journal*, 24(22), 5982-5986.
70. Chand, S., Hota, S., Elahi, S. M., & Das, M. C. (2018). Three isostructural azo-functionalized 3D Cd (II)-coordination polymers for solvent dependent photoluminescence study. *Polyhedron*, 153, 115-121.
71. Chand, S., Pal, S. C., Mondal, M., Hota, S., Pal, A., Sahoo, R., & Das, M. C. (2019). Three-dimensional Co (II)-metal–organic frameworks with varying porosities and open metal sites toward multipurpose heterogeneous catalysis under mild conditions. *Crystal Growth & Design*, 19(9), 5343-5353.
72. Chen, B., Yuan, G., Hu, A. R., & Chen, Z. G. (2020). A New Cu (II)-Based Metal–Organic Framework for Highly Selective C₂H₂/C₂H₄ Separation and Prevention Against Carcinogenesis of Cirrhosis via Down-Regulating the CXCR3 Mediated Inflammatory Pathway. *Journal of Cluster Science*, 31(4), 693-699.

73. Haque, F., Halder, A., Ghosh, S., & Ghoshal, D. (2019). Five coordination polymers of Cd (II) and Co (II) using 3, 3'-azobispyridine and different dicarboxylates: Synthesis, structures and adsorption properties. *Polyhedron*, 161, 289-297.
74. Biçer, F. A. (2023). Cadmium (II) coordination polymers based on 3, 3'-azobis (pyridine) and some aliphatic dicarboxylates: Hydrothermal synthesis, crystal structures, thermal stabilities and photoluminescence. *Polyhedron*, 244, 116579.

QUANTUM CALCULUS APPROACH TO THE HYPER DUAL NUMBER SEQUENCES

Faik BABADAĞ¹

1. ABSTRACT

In this paper, we presents hyper dual number sequences with components including quantum integers. Further, we consider the q -Fibonacci hyper dual number sequence and q -Lucas hyper dual number sequence with a different perspective. It presents some formulas, facts, and properties about these number sequences. Afterwards, some fundamental identities, such as D’ocagnes, Cassini, Catalan, and Binet formulas, and relations of the q -hyper dual number sequences, are demonstrated and we defines the new hyper dual polynomials and functions called the q -Fibonacci hyper dual and the q -Lucas hyper dual polynomial and function sequences. Then, we provide some properties related to the polynomial and function sequences. Furthermore, in the current paper, it would be valuable to replicate similar approaches in hyper dual number sequences with quantum calculus.

2. INTRODUCTION

In 1873, dual numbers were defined by Clifford and were used by Study, who used them to represent the dual angle which measures the relative position of two skew lines in space (Study, 2022; Guggenheimer, 2012). In the following years, dual numbers

¹ Asist. Prof., Kırıkkale University, Faculty of Science and Letters, Department of Mathematics, faik.babafag@kku.edu.tr, ORCID: 0000-0001-9098-838X.

are used in the investigation of instantaneous screw axes with the help of dual transformations in R^3 . A dual number is a number of the form $a + \varepsilon a^*$, where a and a^* are real numbers and ε is the dual unit taken to satisfy $\varepsilon^2 = 0$ with $\varepsilon \neq 0$ (Jorge, 1998; Kotelnikov, 1895; Frydryszak, 2005; Wald, 1987; Fischer, 1998; Frydryszak, 2005).

The set of all dual numbers are denoted by

$$\mathbb{D} = \{ A = a + a^* \varepsilon \mid (a, a^*) \in \mathbb{R}^2 \}$$

The set $\mathbb{D}$ forms a commutative ring with unity according to the operations which are addition and multiplication

$$A + B = (a + b) + \varepsilon(a^* + b^*)$$

and

$$AB = ab + \varepsilon(ab^* + a^*b)$$

Another interesting topic is hyper dual numbers in the field of kinematics and dynamics to simplify derivative equations of the motion of multi-body systems (Cohen & Shoham, 2016, 2017, 2018). Hyper dual numbers are used in the sense of Study by using derivative calculations. We can further extend the dual numbers to a hyper dual space. The set of all hyper dual numbers is defined by

$$\mathbb{D}_2 = \{ U = u_0 + u_1 \varepsilon_1 + u_2 \varepsilon_2 + u_3 \varepsilon_3 \mid u_0, u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{R} \}$$

where ε_1 , ε_2 and ε_3 are the dual units which satisfy the following rules:

$$\varepsilon_1^2 = \varepsilon_2^2 = \varepsilon_3^2 = 0 \text{ and } \varepsilon_1 \varepsilon_2 = \varepsilon_2 \varepsilon_1 = \varepsilon_3 \quad (1)$$

The addition and multiplication of any hyper dual numbers U and V are defined, respectively, as

$$\begin{aligned} U + V &= (u_0 + v_0) + (u_1 + v_1)\varepsilon_1 \\ &\quad + (u_2 + v_2)\varepsilon_2 + (u_3 + v_3)\varepsilon_3 \end{aligned}$$

The Fibonacci and the Lucas numbers play an important role in various areas such as mathematics, physics, computer science and related fields. For positive integer n , the linear sequences F_n and L_n are defined by

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$$

and

$$L_n = L_{n-1} + L_{n-2}$$

Here, the initial conditions are $F_0 = 0, F_1 = 1, L_0 = 2$, and $L_1 = 1$, respectively. The Binet formulæ of these numbers are

$$\begin{cases} F_n = \frac{\alpha^n - \beta^n}{\alpha - \beta} \\ L_n = \alpha^n + \beta^n \end{cases} \quad (2)$$

The properties, relations, results between Fibonacci and Lucas numbers can be found in (Koshy, 2001; Vajda, 2008; Dunlap, 1997; Verner, 1969; Falcon, 12007,2011; Vorobiov,1974; Nalli & Haukkanen, 2009). In recent years, many researchers have become interested in quantum calculus, which occurs in a variety of mathematical fields of combinatorics and special functions. For understanding of this paper, we demonstrate definitions and facts from the quantum calculus. The q -integer is given as follows (Akkus & Kızılaslan, 2019; Stum & Quiros, 2013; Kac, 2022; S. Kome, C. Kome, & Catarino, 2022):

$$[n]_q = \frac{1 - q^n}{1 - q} = 1 + q + \dots + q^{n-1} \quad (3)$$

of two variables n and q . For positive integer m and n , we obtain

$$\begin{cases} [m + n]_q = [m]_q + q^m [n]_q \\ [mn]_q = [m]_q + [n]_{q^m} \end{cases}$$

(4)

In this paper, we describe the q -Fibonacci hyper dual number sequence and the q -Lucas hyper dual number sequences. We get some results for hyper dual number sequences.

3. q -HYPER DUAL NUMBER SEQUENCES

In this section, we demonstrate two types of hyper dual number sequence with components including quantum integers, which are called the q -Fibonacci hyper dual number sequence and the q -Lucas hyper dual number sequences. We obtain the Binet formulas, Catalan identity, Cassini identity and d'Ocagne identity for these number sequences.

DEFINITION 3.1. Hyper dual number sequences of the form

$$\mathcal{F}_n = \alpha^{n-1} [n]_q + \alpha^n [n]_q \varepsilon_1 + \alpha^{n+1} [n]_q \varepsilon_2 + \alpha^{n+2} [n]_q \varepsilon_3 \quad (5)$$

are called the q -Fibonacci hyper dual number sequence and

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_n = & \alpha^n \frac{[2n]_q}{[n]_q} + \alpha^n \frac{[2n+2]_q}{[n+1]_q} \varepsilon_1 + \alpha^n \frac{[2n+4]_q}{[n+2]_q} \varepsilon_2 \\ & + \alpha^n \frac{[2n+6]_q}{[n+3]_q} \varepsilon_3 \end{aligned} \quad (6)$$

are called as the q -Lucas hyper dual number sequence. Furthermore, we can rewrite these number sequences in other form as follows:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_n = & \alpha^n \frac{1 - q^n}{\alpha - \alpha q} + \alpha^{n+1} \frac{1 - q^{n+1}}{\alpha - \alpha q} \varepsilon_1 \\ & + \alpha^{n+2} \frac{1 - q^{n+2}}{1 - q} \varepsilon_2 + \alpha^{n+3} \frac{1 - q^{n+3}}{\alpha - \alpha q} \varepsilon_3 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_n = & \alpha^n \frac{1 - q^{2n}}{1 - q^n} + \alpha^{n+1} \frac{1 - q^{2n+2}}{1 - q^{n+1}} \varepsilon_1 \\ & + \alpha^{n+2} \frac{1 - q^{2n+4}}{1 - q^{n+2}} \varepsilon_2 + \alpha^{n+3} \frac{1 - q^{2n+6}}{1 - q^{n+3}} \varepsilon_3\end{aligned}$$

where ε_1 , ε_2 and ε_3 are the dual units which satisfy the following rules in Equality 1.

THEOREM 3.2. (BINET'S FORMULA) For any integer n ,

$$\begin{cases} \mathcal{F}_n = \alpha^{n-1} [n]_q \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\beta} \\ \mathcal{L}_n = \alpha^n \frac{[2n]_q}{[n]_q} \underline{\gamma} + \alpha^{n+1} (1 - q) \underline{\beta} \end{cases} \quad (7)$$

Furthermore, these number sequences have another expression of the form

$$\begin{cases} \mathcal{F}_n = \frac{\alpha^n \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\gamma}}{\alpha - \alpha q} \\ \mathcal{L}_n = \alpha^n \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\gamma} \end{cases} \quad (8)$$

where

$$\begin{cases} \underline{\alpha} = 1 + \alpha \varepsilon_1 + \alpha^2 \varepsilon_2 + \alpha^3 \varepsilon_3 \\ \underline{\beta} = \varepsilon_1 + \alpha [2]_q \varepsilon_2 + \alpha^2 [3]_q \varepsilon_3 \\ \underline{\gamma} = 1 + \alpha q \varepsilon_1 + (\alpha q)^2 \varepsilon_2 + (\alpha q)^3 \varepsilon_3 \end{cases} \quad (9)$$

PROOF. From Equalities 3-5 and 9, we can write

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_n &= \alpha^{n-1} [n]_q + \alpha^n [n]_q \varepsilon_1 + \alpha^{n+1} [n]_q \varepsilon_2 + \alpha^{n+2} [n]_q \varepsilon_3 \\ &= \alpha^{n-1} [n]_q + \alpha^n ([n]_q + q^n) \varepsilon_1 \\ &\quad + \alpha^{n+1} ([n]_q + q^n [2]_q) \varepsilon_2 + \alpha^{n+2} ([n]_q + q^n \alpha [3]_q) \varepsilon_3 \\ &= \alpha^{n-1} [n]_q (1 + \alpha \varepsilon_1 + \alpha^2 \varepsilon_2 + \alpha^3 \varepsilon_3)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & +(\alpha q)^n (\varepsilon_1 + \alpha [2]_q \varepsilon_2 + \alpha^2 [3]_q \varepsilon_3) \\
 & = \alpha^{n-1} [n]_q \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\beta}
 \end{aligned}$$

Calculate the Binet formula for the q -Lucas hyper dual number sequence $\mathcal{L}_n$ in other form.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_n & = \alpha^n \frac{1 - q^{2n}}{1 - q^n} + \alpha^{n+1} \frac{1 - q^{2n+2}}{1 - q^{n+1}} \varepsilon_1 \\
 & \quad + \alpha^{n+2} \frac{1 - q^{2n+4}}{1 - q^{n+2}} \varepsilon_2 + \alpha^{n+3} \frac{1 - q^{2n+6}}{1 - q^{n+3}} \varepsilon_3 \\
 & = \alpha^n (1 + q^n) + \alpha^{n+1} (1 + q^{n+1}) \varepsilon_1 \\
 & \quad + \alpha^{n+2} (1 + q^{n+2}) \varepsilon_2 + \alpha^{n+3} (1 + q^{n+3}) \varepsilon_3 \\
 & = \alpha^n (1 + \alpha \varepsilon_1 + \alpha^2 \varepsilon_2 + \alpha^3 \varepsilon_3) \\
 & \quad + (\alpha q)^n (1 + \alpha q \varepsilon_1 + (\alpha q)^2 \varepsilon_2 + (\alpha q)^3 \varepsilon_3) \\
 & = \alpha^n \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\gamma}
 \end{aligned}$$

hence we obtain that

$$\begin{cases} \mathcal{F}_n = \alpha^{n-1} [n]_q \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\beta} \\ \mathcal{L}_n = \alpha^n \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\gamma} \end{cases}$$

THEOREM 3.3. (CATALAN IDENTITY) For the integers n, r such that $n > r$, then we have

$$\mathcal{F}_{n+r} \mathcal{F}_{n-r} - \mathcal{F}_n^2 = \alpha^{2n-2} \frac{q^n}{(1-q)^2} ([-r]_q + [r]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}$$

and

$$\mathcal{L}_{n+r} \mathcal{L}_{n-r} - \mathcal{L}_n^2 = \alpha^{2n} q^n (1-q) ([-r]_q + [r]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}$$

PROOF. By using Equalities 3, 4, 8, and 9, we obtain

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_{n+r} \mathcal{F}_{n-r} - \mathcal{F}_n^2 & = \left(\frac{\alpha^{n+r} \underline{\alpha} + (\alpha q)^{n+r} \underline{\gamma}}{\alpha - \alpha q} \right) \left(\frac{\alpha^{n-r} \underline{\alpha} + (\alpha q)^{n-r} \underline{\gamma}}{\alpha - \alpha q} \right) \\
 & \quad - \left(\frac{\alpha^n \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\gamma}}{\alpha - \alpha q} \right)^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \alpha^{2n-2} \frac{q^n}{1-q} (2 - q^r - q^{-r}) \underline{\alpha} \underline{\gamma} \\
 &= \alpha^{2n-2} \frac{q^n}{(1-q)^2} (1 - q^r + 1 - q^{-r}) \underline{\alpha} \underline{\gamma} \\
 &= \alpha^{2n-2} \frac{q^n}{(1-q)^2} ([-r]_q + [r]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}
 \end{aligned}$$

and using the Binet formula of the q -Lucas hyper dual number sequence, we find that

$$\mathcal{L}_{n+r} \mathcal{L}_{n-r} - \mathcal{L}_n^2 = \alpha^{2n} q^n (1-q) ([-r]_q + [r]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}$$

where

$$\underline{\alpha} \underline{\gamma} = 1 + \alpha [2]_q \varepsilon_1 + \alpha^2 ([3]_q - q) \varepsilon_2 + \alpha^3 [4]_q \varepsilon_3$$

The proof is completed.

THEOREM 3.4. (CASSINI IDENTITY) For $n \geq 1$, we have

$$\mathcal{F}_{n+1} \mathcal{F}_{n-1} - \mathcal{F}_n^2 = \alpha^{2n-2} \frac{q^n}{(1-q)^2} ([-1]_q + [1]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}$$

and

$$\mathcal{L}_{n+1} \mathcal{L}_{n-1} - \mathcal{L}_n^2 = \alpha^{2n} q^n (1-q) ([-1]_q + [1]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}$$

PROOF. If we write $r = 1$ in Theorem 3.3, we get the Cassini identity.

THEOREM 3.5. (D'OCAGNE'S IDENTITY) For any integer n, m and the q -Fibonacci hyper dual number sequence we have

$$\mathcal{F}_m \mathcal{F}_{n+1} - \mathcal{F}_{m+1} \mathcal{F}_n = \frac{\alpha^{m+n}}{\alpha} ([m]_q - [n]_q) (1 - \underline{\beta}) \underline{\alpha}^2$$

PROOF. Using Equalities 3, 4, 7 and 9, doing necessary calculations, we obtain

$$\begin{aligned}
 &\mathcal{F}_m \mathcal{F}_{n+1} - \mathcal{F}_{m+1} \mathcal{F}_n \\
 &= \left(\alpha^{m-1} [m]_q \underline{\alpha} + (\alpha q)^m \underline{\beta} \right) \left(\alpha^n [n+1]_q \underline{\alpha} + (\alpha q)^{n+1} \underline{\beta} \right) \\
 &\quad - \left(\alpha^{n-1} [n]_q \underline{\alpha} + (\alpha q)^n \underline{\beta} \right) \left(\alpha^m [m+1]_q \underline{\alpha} + (\alpha q)^{m+1} \underline{\beta} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \alpha^{m+n-1} ([m]_q [n+1]_q - ([n]_q [m+1]_q) \underline{\alpha}^2 \\
 &+ \alpha^{m+n} q^n (([m]_q - [m+1]_q) + \alpha^{m+n} q^m (q[n]_q - [n+1]_q)) \underline{\alpha} \underline{\beta} \\
 &= \frac{\alpha^{m+n}}{\alpha} \frac{(q^n - q^m)}{1-q} \underline{\alpha}^2 + \alpha^{m+n} \frac{(q^m - q^n)}{1-q} \underline{\alpha} \underline{\beta} \\
 &= \frac{\alpha^{m+n}}{\alpha} \frac{(1 - q^m + q^n - 1)}{1-q} \underline{\alpha}^2 + \alpha^{m+n} \frac{(1 - q^n + q^m - 1)}{1-q} \underline{\alpha} \underline{\beta} \\
 &= \frac{\alpha^{m+n}}{\alpha} ([m]_q - [n]_q) \underline{\alpha}^2 + \alpha^{m+n} ([n]_q - [m]_q) \underline{\alpha} \underline{\beta} \\
 &= \frac{\alpha^{m+n}}{\alpha} ([m]_q - [n]_q) (1 - \underline{\beta}) \underline{\alpha}^2
 \end{aligned}$$

where from Equality 9, we can write

$$(1 - \underline{\beta}) \underline{\alpha}^2 = 1 + \alpha \varepsilon_1 + \alpha^2 (2 - [2]_q) \varepsilon_2 + \alpha^3 (3 - [3]_q) \varepsilon_3$$

THEOREM 3.6. For any integers, n, r and s , the q -Fibonacci hyper dual number sequence and the q -Lucas hyper dual number sequence satisfy the identity,

$$\mathcal{L}_{n+r} \mathcal{F}_{n+s} - \mathcal{L}_{n+s} \mathcal{F}_{n+r} = 2q^n \alpha^{2n+r+s-1} ([s]_q - [r]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}$$

PROOF. By using Equalities 3, 4, and 7, if we do necessary calculations, we get

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_{n+r} \mathcal{F}_{n+s} - \mathcal{L}_{n+s} \mathcal{F}_{n+r} &= 2q^n \alpha^{2n+r+s-1} \frac{(q^r - q^s)}{1-q} \underline{\alpha} \underline{\gamma} \\
 &= 2q^n \alpha^{2n+r+s-1} \frac{(1 - q^r + q^s - 1)}{1-q} \underline{\alpha} \underline{\gamma} \\
 &= 2q^n \alpha^{2n+r+s-1} ([s]_q - [r]_q) \underline{\alpha} \underline{\gamma}
 \end{aligned}$$

Where $\underline{\alpha} \underline{\gamma} = 1 + [2]_q \varepsilon_1 + ([3]_q - q) \varepsilon_2 + [4]_q \varepsilon_3$

4. q -HYPER DUAL POLYNOMIAL SEQUENCES

In this section, we define quantum hyper dual polynomial sequences or, briefly q -Fibonacci hyper dual polynomial sequence $\mathcal{F}_n(t)$ and q -Lucas Hyper dual polynomial sequence

$\mathcal{L}_n(t)$ whose components are the well-known Fibonacci and Lucas polynomial sequences $F_n(t)$ and $L_n(t)$, respectively.

DEFINITION 4.1. For $h(t)$ and $g(t)$ dual component polynomials, the q -polynomial sequences $F_n(t)$ and $L_n(t)$ are provided as follows:

$$\begin{cases} F_{n+2}(t) = h(t)F_{n+1}(t) - g(t)F_n(t) \\ L_{n+2}(t) = h(t)L_{n+1}(t) - g(t)L_n(t) \end{cases} \quad (10)$$

Here, the initial conditions are $F_0(t) = 0$, $F_1(t) = 1$, $L_0(t) = 2$, and $L_1(t) = h(t)$, respectively.

Classify the q -polynomial sequences $F_n(t)$ and $L_n(t)$ according to the given the polynomials $h(t)$ and $g(t)$ values, respectively.

- i. If we take $h(t) = at + 1$ and $g(t) = a^2t$ as constant polynomials, we obtain as follows:
- ii. If $h(t) = \lambda(t)$ and $g(t) = -1$ are not constant polynomials, then we have

with the initial conditions $F_0(t) = 0$, $F_1(t) = 1$. From Equality 10, roots of $r^2 - h(t)r + g(t) = 0$ are

$$\alpha(r) = \frac{h(t) + \sqrt{h^2(t) - 4g(t)}}{2}$$

$$\beta(r) = \frac{h(t) - \sqrt{h^2(t) - 4g(t)}}{2}$$

Then, the Binet formulas for q -polynomials $F_n(t)$ and $L_n(t)$ are

$$F_n(t) = \frac{\alpha(r)^n - \beta(r)^n}{\alpha(r) - \beta(r)},$$

$$L_n(t) = \alpha(r)^n + \beta(r)^n$$

DEFINITION 4.2. The q -Fibonacci hyper dual polynomial sequence $\mathcal{F}_n(t)$ and the q -Lucas hyper dual polynomial $\mathcal{L}_n(t)$ are defined by the recurrence relation

$$\mathcal{F}_n(t) = F_n(t) + F_{n+1}(t)\varepsilon_1 + F_{n+2}(t)\varepsilon_2 + F_{n+3}(t)\varepsilon_3$$

$$\mathcal{L}_n(t) = L_n(t) + L_{n+1}(t)\varepsilon_1 + L_{n+2}(t)\varepsilon_2 + L_{n+3}(t)\varepsilon_3$$

The initial conditions of the q -Fibonacci hyper-dual polynomial sequence $\mathcal{F}_n(t)$ are

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_0(t) &= F_0(t) + F_1(t)\varepsilon_1 + F_2(t)\varepsilon_2 + F_3(t)\varepsilon_3 \\ &= \varepsilon_1 + h(t)\varepsilon_2 + (h^2(t) - g(t))\varepsilon_3\end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_1(t) &= F_1(t) + F_2(t)\varepsilon_1 + F_3(t)\varepsilon_2 + F_4(t)\varepsilon_3 \\ &= 1 + h(t)\varepsilon_1 + (h^2(t) - g(t))\varepsilon_2 + (h^3(t) - 2h(t)g(t))\varepsilon_3\end{aligned}$$

The initial conditions of the q -Lucas hyper dual polynomial sequence $\mathcal{L}_n(t)$ are

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_0(t) &= L_0(t) + L_1(t)\varepsilon_1 + L_2(t)\varepsilon_2 + L_3(t)\varepsilon_3 \\ &= h(t) + (h^2(t) - g(t))\varepsilon_1 + (h^3(t) - 3h(t)g(t))\varepsilon_2 \\ &\quad + (h^4(t) - 4h^2(t)g(t))\varepsilon_3\end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_1(t) &= L_1(t) + L_2(t)\varepsilon_1 + L_3(t)\varepsilon_2 + L_4(t)\varepsilon_3 \\ &= h(t) + (h^2(t) - g(t))\varepsilon_1 + (h^3(t) - 3h(t)g(t))\varepsilon_2 \\ &\quad + (h^4(t) - 4h^2(t)g(t))\varepsilon_3\end{aligned}$$

where ε_1 , ε_2 and ε_3 are dual units satisfies the multiplication rule in Equality 1.

THEOREM 4.3. The Binet formula of the q -hyper dual polynomials $\mathcal{F}_n(t)$ and $\mathcal{L}_n(t)$ are

$$\mathcal{F}_n(t) = \frac{\alpha(r)^n \underline{\alpha}(r) - \beta(r)^n \underline{\beta}(r)}{\alpha(r) - \beta(r)},$$

$$\mathcal{L}_n(t) = \alpha(r)^n \underline{\alpha}(r) + \beta(r)^n \underline{\beta}(r)$$

PROOF. For the q -hyper dual polynomials $\mathcal{F}_n(t)$ and $\mathcal{L}_n(t)$, the proof is calculated similarly to the theorem 3.2.

By doing some calculations, the following relations can be obtained

$$\mathcal{F}_1(t) - \alpha(r)\mathcal{F}_0(t) = \underline{\beta}(r),$$

$$\mathcal{F}_1(t) - \beta(r)\mathcal{F}_0(t) = \underline{\alpha}(r),$$

$$\mathcal{L}_1(t) - \alpha(r)\mathcal{L}_0(t) = (\underline{\beta}(r) - \underline{\alpha}(r))\underline{\beta}(r),$$

$$\mathcal{L}_1(t) - \beta(r)\mathcal{L}_0(t) = (\underline{\alpha}(r) - \underline{\beta}(r))\underline{\alpha}(r).$$

5. q -HYPER DUAL FUNCTIONS

In this section, we derive quantum hyper dual functions or briefly q -hyper dual function $\mathcal{F}_n(t)$ in the q -calculus.

DEFINITION 5.1. Suppose that $p(t)$ is an arbitrary function. Its q -derivative operator (Kac, 2002) is given by

$$d_q p(t) = p(qt) - p(t)$$

Note that in particular $d_q(t) = (q - 1)t$,

$$\lim_{q \rightarrow 1} D_q p(t) = \lim_{q \rightarrow 1} \frac{p(qt) - p(t)}{(q - 1)t} \quad (11)$$

where $q \neq 1$. The q -Fibonacci hyper dual function is defined as follows:

$$\mathcal{F}_n(t) = F_n(t) + F_{n+1}(t)\varepsilon_1 + F_{n+2}(t)\varepsilon_2 + F_{n+3}(t)\varepsilon_3$$

where $F_n(t)$ is the q -Fibonacci function and $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ and ε_3 are dual units satisfies the multiplication rule in Equality 1 and q -derivative is

$$D_q \mathcal{F}_n(t) = D_q(F_n(t) + F_{n+1}(t)\varepsilon_1 + F_{n+2}(t)\varepsilon_2 + F_{n+3}(t)\varepsilon_3) \quad (12)$$

where $D_q F_n(t)$ means the derivative of $F_n(t)$.

PROPOSITION 5.2. For the integer n , if we take the q -Fibonacci function $F_n(t) = (t - a)_q^n$

i. If $n > 0$, the derivative of $F_n(t)$ is

$$D_q F_n(t) = [n]_q F_{n-1}(t)$$

and the derivative of the q -Fibonacci hyper dual function is

$$D_q \mathcal{F}_n(t) = [n]_q \mathcal{F}_{n-1}(t) + q^n \left([1]_q \varepsilon_1 + [2]_q \varepsilon_2 + [3]_q \varepsilon_3 \right)$$

PROOF. From Equalities 11 and 12, compute q -derivative of the function $F_n(t)$,

$$\begin{aligned} D_q F_n(t) &= \frac{(q(t-a))^n - (t-a)^n}{(q-1)(t-a)} \\ &= \frac{(q^n - 1)(t-a)^{n-1}}{(q-1)} \\ &= [n]_q F_{n-1}(t) \end{aligned}$$

and doing necessary calculations for $D_q \mathcal{F}_n(t)$, we get

$$\begin{aligned} D_q \mathcal{F}_n(t) &= [n]_q F_{n-1}(t) + [n+1]_q F_n(t)\varepsilon_1 \\ &\quad + [n+2]_q F_{n+1}(t)\varepsilon_2 + [n+3]_q F_{n+2}(t)\varepsilon_3 \\ &= [n]_q (F_{n-1}(t) + F_n(t)\varepsilon_1 + F_{n+1}(t)\varepsilon_2 + F_{n+2}(t)\varepsilon_3) \\ &\quad + q^n ([1]_q F_n(t)\varepsilon_1 + [2]_q F_{n+1}(t)\varepsilon_2 + [3]_q F_{n+2}(t)\varepsilon_3) \\ &= [n]_q \mathcal{F}_{n-1}(t) + q^n \left([1]_q \varepsilon_1 + [2]_q \varepsilon_2 + [3]_q \varepsilon_3 \right) \end{aligned}$$

ii. If $n < 0$, the derivative of $F_{-n}(t)$ is

$$D_q F_{-n}(t) = -\frac{[n]_q}{q^n} F_{-(n+1)}(t)$$

PROOF. By using Equalities 11 and 12, we get q -derivative of the function $F_{-n}(t)$,

$$\begin{aligned} D_q F_n(t) &= \frac{(q(t-a))^{-n} - (t-a)^{-n}}{(q-1)(t-a)} \\ &= \frac{(q^{-n} - 1)(t-a)^{-n-1}}{(q-1)} \\ &= [-n]_q F_{-n-1}(t) \\ &= -\frac{[n]_q}{q^n} F_{-(n+1)}(t) \end{aligned}$$

and if we do necessary calculations for $D_q \mathcal{F}_n(t)$, we obtain

$$\begin{aligned} D_q \mathcal{F}_{-n}(t) &= -\frac{[n]_q}{q^n} F_{-(n+1)}(t) + -\frac{[n+1]_q}{q^{n+1}} F_{-(n+1)}(t) \varepsilon_1 \\ &\quad -\frac{[n+2]_q}{q^{n+2}} F_{-(n+1)}(t) \varepsilon_2 - \frac{[n+3]_q}{q^{n+3}} F_{-(n+1)}(t) \varepsilon_3 \end{aligned}$$

6. CONCLUSION

In this study, the q -Fibonacci hyper dual number sequences and the q -Lucas hyper number sequences have been defined by using the notations from quantum calculus. We obtain some fundamental identities, such as the Binet formulas, the Cassini, the Catalan, and the d'Ocagne identities for these numbers and the new hyper dual polynomial and function which are called the q -Fibonacci hyper dual and the q -Lucas hyper dual polynomials and function sequences. Then, we give some properties and identities for these polynomials and function sequences. In the future, researchers may examine many more identities of the hyper dual number sequences with quantum

calculus. Consequently, these number sequences can be used in interdisciplinary studies.

REFERENCES

- Akkus, I. & Kızılaslan, G. (2019). Quaternions: Quantum Calculus Approach with Applications, *Kuwait Journal of Science* 46(4), 1-13.
- Cohen, A. & Shoham, M. (2016). Application of Hyper Dual Numbers to Multi-Body Kinematics, *Journal of Mechanisms and Robotics* 8(1), 4 pages.
- Cohen, A. & Shoham, M. (2017). Application of Hyper Dual Numbers to Rigid Bodies Equations of Motion Mechanism and Machine Theory (111), 76–84.
- Cohen, A. & Shoham, M. (2018). Principle of Transference an Extension to Hyper Dual Numbers, *Mechanism and Machine Theory* (125) 101–110.
- Dunlap, R. A. (1997). *The Golden Ratio and Fibonacci Numbers*, World Scientific.
- Falcon, S. & Plaza, A. (2007). On the Fibonacci k-Numbers, *Chaos, Solitons and Fractals* 32, 1615–1624.
- Falcon, S. (2011). On the k-Lucas Numbers, *International Journal of Contemporary Mathematical Sciences*, 6(21), 1039-1050.
- Fischer, I. (1998). *Dual-Number Methods in Kinematics, Statics and Dynamics*. New York, USA: CRC Press.
- Frydryszak, M. A. (2005). Dual numbers and supersymmetric mechanics, *Czechoslovak Journal of Physics* 55 (11), 1409-1414.

- Guggenheimer, H. W. (2012). Differential Geometry, Dover Publications, New York.
- Jorge, A. (1998). The Application of Dual Algebra to Kinematic Analysis, Computational Methods in Mechanical Systems: Mechanism Analysis, Synthesis, and Optimization, NATO ASI Series, Springer Berlin Heidelberg, (161) 3–32.
- Koshy, T. (2001). Fibonacci and Lucas Numbers with Applications. A Wiley-Interscience Publication, USA.
- Kotelnikov, A. P. (1895). Screw Calculus and Some Applications to Geometry and Mechanics, Kazan, Russia: Annals of the Imperial University of Kazan.
- Nalli, A. & Haukkanen, P. (2009). On Generalized Fibonacci and Lucas Polynomials, Chaos Solitons Fractals 42, 3179-3186.
- Study, E. (2022). Geometry der Dynamen, German edition, Legare Street Press, Germany.
- Stum, B. & Quiros, A. (2013). On Quantum Integers and Rationals, Hal Open Science, 107-130.
- Vajda, S. (2008). Fibonacci and Lucas Numbers and the Golden Section. Ellis Horwood Limited Publication, England.
- Verner, E. & Hoggatt, Jr. (1969). Fibonacci and Lucas Numbers, The Fibonacci Association.
- Vorobiov, N. (1974). Numeros De Fibonacci, Moscu, URSS.
- Wald, R. M. (1987) A new type of gauge invariance for a collection of massless spin-2 fields, II. Geometrical Interpretation, Classical and Quantum Gravity 5 (4) 1279-1316.

TEORİ VE UYGULAMADA FEN BİLİMLERİ FİZİK, KİMYA, BİYOLOJİ

yaz
yayınları

YAZ Yayınları
M.İhtisas OSB Mah. 4A Cad. No:3/3
İscehisar / AFYONKARAHİSAR
Tel : (0 531) 880 92 99
yazyayinlari@gmail.com • www.yazyayinlari.com

ISBN: 978-625-6524-48-4



9 786256 524484