

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

**HETEROPOLİ ASİT VE KOMPLEKSLERİNİN
SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ VE ANALİTİK
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**




Osman AKBA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR
EYLÜL — 1996**

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne
DİYARBAKIR

Bu çalışma, jürimiz tarafından Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

	Jüri Üyesinin Ünvanı,	Adı Soyadı
Başkan :	Prof.Dr.Necla GÜNDÜZ	
Üye :	Prof.Dr.Bahattin GÜMGÜM	
Üye :	Doç.Dr.Candan HAMAMCI	

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

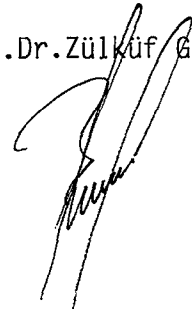
20. / 09 / 1996

İmza

Ünvanı, Adı Soyadı
Enstitü Müdürü

(Mühür)

Prof.Dr.Zülküf GÜNELİ



TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın başından bitimine kadar her konuda yakın ilgi ve desteğini gördüğüm sayın hocam Prof.Dr.Bahattin GÜMGÜM'e sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Organik Kimya Anabilim Dalının bütün elemanlarına, Doç.Dr.Candan HAMAMCI'ya ve biyoloji bölümünden Yrd.Doç.Dr.Kemal GÜVEN'e teşekkür ederim.

Osman AKBA

AMAC

Molibden ve tungsten oksitleri ve polioksi metalatlar genel olarak hidrokraking, hidrojenizasyon, izomerizasyon, polimerizasyon gibi önemli kimyasal yöntemlerde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Heteropoli mavileri olarak isimlendirilen(HPB) mavi indirgen ürünlerinden yararlanılarak analitik kimyada P, Si, As, Ge gibi elementlerin kolorimetrik yöntemlerle tayini yapılmaktadır.

Heteropoli ve izopoli bileşikleri olan polioksi metalatlar son bir kaç yıldır önemli endüstriyel işlemlere katılmaları nedeniyle gittikçe artan ilgiyi üzerlerine çekmişlerdir.

Bu çalışma, farklı heteropoli asitlerin spektroskopik özelliklerini incelemek, heteropoli asitlerin farklı komplekslerini hazırlamak ve yapısını aydınlatmak, heteropoli asitlerin analitik uygulamalarını ve kataliz uygulamalarını araştırmak amacıyla yapılmıştır.

ÖZET

Heteropoli asit ve komplekslerinin spektroskopik özellikleri TGA, IR, XRD, UV, SEM fotoğraflama teknikleri ile incelendi. İncelenen heteropoli asitler, düşük düzeyde özgül yüzey alanı göstermektedir. Bunların katalitik aktiflikleri gözeneklilikten değil, çok düşük birincil parçacıkların dış yüzeylerinden kaynaklanmaktadır. Heteropoli asit ve komplekslerinin TGA incelemeleri sonucunda genellikle polianyonun 400 °C'ye kadar korunduğu tespit edilmiştir.

Heteropoli asitler ile O_3P , O_3N , Et_3N ve $\text{Büt}_3\text{N}$ arasındaki reaksiyonlarda ele geçen ürünlerin IR, TGA, element analizleri, UV spektrumları alınıp incelendiğinde, heteropoli asitlerle O_3P , O_3N , Et_3N ve $\text{Büt}_3\text{N}$ arasında normal nötralleşme reaksiyonlarından beklenen ürünler dışında da ürünlerin oluştuğu saptandı. Heteropoli asitlerin O_3P , O_3N , Et_3N ve metilen mavisi gibi azotlu bileşikler ile değişik renklerde çökelekler oluşturdukları ve bunların 10^{-1} - 10^{-5} M konsantrasyonlarında tayin edilebilecekleri tespit edildi.

Heteropoli asitlerin kataliz uygulamaları kısmen çalışıldı. Heteropoli asit varlığında izobüten oluşumu ve 2-hidroksipropil t-bütül eterin oluşum reaksiyonları incelendi.

SUMMARY

The spectrophotometric characteristics of the heteropoly acids and their complexes have been examined by TGA, IR, XRD, UV, SEM pictures. The HPAs examined show low specific surface area. Their catalytic activities do not result from porosity, but from the outer surfaces of very low primer particles. The TGA examinations of HPAs and their complexes show that the polianion was protected up to 400 °C.

The reactions between HPAs and O_3P , O_3N , ET_3N and But_3N were examined. The examinations by IR, TGA, elemental analysis, UV spectrums indicate that the reaction between HPAs and the above substances are not simple neutralization reaction.

The analytical applications of HPAs to nicotine, nicotinic acid, O_3P , O_3N , ET_3N and metylen blue were tested, and it was determined that HPAs precipitate these substances at 10^{-1} - 10^{-5} M levels.

The catalysis application of HPAs was studied. In the presence of HPAs, the production reactions of isobuten and 2-hidroksi propyl t-butyl ether were investigated.

İÇİNDEKİLER

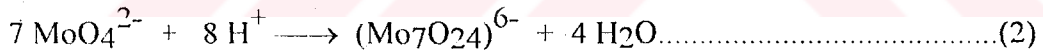
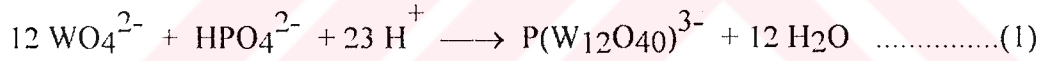
1. HETEROPOLİ ASİTLERİN KİMYASI VE KATALİZİ	1
1.1. Asidik Özellikleri	2
1.2. İndirgenme ve Yükseltgenme Özellikleri	4
1.3. Çözeltide Asit Katalizi.....	6
1.4. Katı Haldeki Asidik Özellikler	6
1.5. Heteropoli Asit Tuzları.....	7
1.6. Heteropoli Asitlerin Metal Tuzları.....	8
1.7. Bulk Tipi Katalizin Yüzey Tipi Kataliz ile Karşılaştırılması.....	9
1.8. Asidik Özellikler ve Katalitik Fonksiyon Arasındaki İlişkiler.....	9
1.9. Yükseltgenme-İndirgenme Özellikleri.....	10
1.9.1. İndirgenme ve Yükseltgenme Mekanizması	10
1.9.2. Redoks Özelliği ve Bileşiği Oluşturan Elementler	11
1.10. Bazı Sıvı Faz Homojen Reaksiyonları.....	15
1.10.1. Sulu Ortamdaki Reaksiyonlar.....	15
1.10.2. Organik Ortamdaki Reaksiyonlar	17
1.11. Heteropoli Bileşiklerin Büyük Molekül Ağırlıklı Aminlerle Ekstraksiyonu	19
2. HETEROPOLİ ASİTLERİN YAPISAL KARAKTERİSTİKLERİ	21
2.1. Primer ve Sekonder Yapı	23
2.2. Termal Dayanıklılık, Su İçeriği ve Yüzey Alanı	24
2.3. Termal Olarak Bozulan 12-Molibdofosforik Asit ve 10-Molibdo 2 Vanadofosforik Asidin Katalitik Özellikleri	27
2.4. Termal Olarak Bozulan Oksitlerin Asidik ve Redoks Özellikleri	29
2.5. Psödo - Sıvı Faz.....	30
3. MATERYAL VE METOD.....	32
3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	32
3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	33
3.3. $H_4(PMo_{11}VO_{40})_3 \cdot 32H_2O$ Hazırlanması	33

3.4. $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}) \cdot 32H_2O$ Hazırlanması.....	33
3.5. $H_6(PMo_9V_3O_{40}) \cdot 34H_2O$ Hazırlanması	34
3.6. $(NH_4)_5H_4(PV_6W_6O_{40}) \cdot 6H_2O$ Hazırlanması.....	34
3.7. $(NH_4)_6H(PV_4W_8O_{40}) \cdot 9H_2O$ Hazırlanması	34
3.8. $Na_6(Mo_{18}P_2O_{62}) \cdot 24H_2O$ Hazırlanması.....	34
3.9. Heteropoli Asit ve Komplekslerinin Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi	35
3.9.1. TGA İncelemeleri	35
3.9.2. $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ve $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}) \cdot 32H_2O$ Asidin Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi	35
3.9.3. SEM Fotoğraflarının Alınması	35
3.9.4. XRD (X-Ray Diffraction) İncelemeleri	35
3.9.5. EDX(Energy Dispersiv X-Ray Spectroscopy) İncelemeleri.....	35
3.9.6. FTIR (Fourier Transform Infra Red) İncelemeleri.....	35
3.9.7. UV-Spektrumlarının İncelenmesi	36
3.9.8. Katı Asit Derişiminin Belirlenmesi.....	36
3.9.9. Çözünürlük İncelemeleri.....	36
3.9.10. HPA Komplekslerinin Hazırlanması ve Yapısının Aydınlatılması.....	37
3.9.11. $H_4Si(W_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$, $H_4P(W_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ ve $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 'nın Molar Absorplama Katsayılarının Belirlenmesi:.....	40
3.9.12. HPA Komplekslerinin Çözünürlüklerinin Belirlenmesi.....	41
3.9.13. HPA Komplekslerinin Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi	42
3.9.14. HPA Komplekslerinin TGA İncelenmesi.....	42
3.9.15. HPA Komplekslerinin IR Spektrumlarının İncelenmesi.....	42
3.9.16. HPA Komplekslerinin UV Spektrumları.....	42
3.10. Heteropoli Asitlerin Analitik Uygulamaları.....	43
3.11. Kataliz İncelemeleri.....	44
4.SONUÇ VE TARTIŞMA	79
KAYNAKLAR	83
ŞEKİLLER VE TABLOLARIN LİSTESİ	86
Şekiller	86
Tablolar	87
ÖZGEÇMİŞ.....	88

1. HETEROPOLİ ASİTLERİN KİMYASI VE KATALİZİ

Heteropoli (HPC) ve izopoli bileşikleri olan polioksi metalatlar son birkaç yıldır önemli endüstriyel işlemlere katılmaları sebebiyle gittikçe artan ilgiyi üzerlerine çekmişlerdir. Molibden ve tungsten oksitleri ve polioksi metalatlar genel olarak hidrokraking (çift bağ oluşması ve bu sırada hidrojen açığa çıkması), hidrojenizasyon, izomerizasyon, polimerizasyon ve diğerleri gibi ticari olarak önemli çeşitli kimyasal yöntemlerde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır(1). Heteropoli mavileri (HPB) olarak isimlendirilen mavi indirgen ürünleri analitik kimyada P, Si, As, Ge gibi bir çok elementlerin kolorimetrik yöntemlerle saptanmasında ve biyokimyasal yöntemle ürik asit, şeker ve diğer maddelerin belirlenmesinde kullanılmaktadır(2). Bunların elektron alma ve verme yeteneklerinden, fotosentez olayının çeşitli kademelerini ortaya çıkarma uygulamalarında yararlanılmaktadır(3).

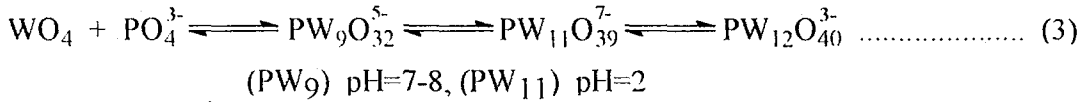
Heteropoli anyonlar, ikiden fazla farklı okso anyonun bir araya gelmesiyle oluşan polimerik anyonlardır (Denklem 1). Bir çeşit okso anyon içeren poli anyonlar Denklem 2 de gösterilen izopoli anyonlar olarak adlandırılırlar(4).



Sulu çözeltilerdeki okso anyonlarda Mo, W, V, Nb ve Ta gibi asidik elementler düşük pH'da polimerleşerek polianyoları oluştururlar. Bu tür serbest asitlere heteropoli ve izopoli asitler denir. Değişik yapıli heteropoli anyonlar bilinmektedir. Başlıcalarına Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$), Silverton ($\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$), Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{12}\text{O}_{62}$), Waugh (XM_9O_{32}) ve Anderson (XM_6O_{24}) tipleri örnek gösterilebilir(5). Burada M genellikle Mo veya W daha dar bir kapsamda Nb veya Ta 'dır. X hetero atomu peryodik elementler tablosunda asal gazlar hariç farklı gruplara ait 64 elementten biri (X: P, As, Si, Ge, B, vb.) olabilir(1). Dış yüzeydeki atomların çoğu Mo veya W, poli yada ilave edilecek atomlar olarak isimlendirilirler. İlave edilecek atomların birkaçı V, Co ile yer değiştirmiş olabilir.

Heteropoli bileşiklerin genel karakteristikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir(4).

1. Bunlar 2000-4000 molekül ağırlıklarına sahip oksit kümeleridirler. Küçük katyonlara sahip serbest asitler ve onların tuzları suda ve organik çözücülerde çok çözünürken, büyük iyonlara sahip tuzları çözünmezler.
2. Yüksek pH'larda hidroliz ile parçalanma eğilimindedirler. Heteropoli anyonların hidrolizi pH'ya bağlı olarak adım adım gerçekleşir.



3. Heteropoli asitler çok kuvvetli asitlerdir, Hammett asitlik fonksiyonuna göre heteropoli asitler HNO₃'den 1-1.5 birim daha kuvvetlidir.
4. Heteropoli anyonlar çok elektronlu oksitleyicilerdir. Mo ve V gibi güçlü oksitleyici poliatomlara sahiptirler.

Heteropoli asitler konsantre çözeltilerinde Keggin yapısını korurlar. Bu durum X-ray(6), IR ve Raman spektrumlarıyla gözlenmiştir. Ama seyreltik çözeltilerde (< 10⁻² mol/L) poli anyonların yapısını bozabilecek çözünmeler olabileceği de hesaba katılmalıdır. Polianyonlar; büyük yapıları, yüksek simetrisi ve düşük yük yoğunluklarına bağlı olarak az çözünen yumuşak ligandlardır. Çözeltideki heteropoli asitlerin yapısı birkaç faktöre bağlıdır; bu faktörler: Çözünme dengesi, pH, çözücünün yapısı, heteropoli asidin bileşimi ve konsantrasyonudur.

Sıvı ortamda hidrolize karşı heteropoli asidin kararlılığı W > Mo > V sırasını izler. X'e bağlı olarak HPA-Mo'nun kararlılığı Si^{IV} > Ti^{IV} > Ge^{IV} > P^V > As^V şeklinde küçülür(7). Heteropoli asitlerin kararlılığı organik ortamlarda daha yüksektir. V^V'in HPA-Mo eklenmesi, hidrolizi için kararlılığını artırır(8).

1.1. Asidik Özellikleri

Heteropoli asitler kuvvetli Bronsted asitleridir(9,10,7). İlgili merkezi atomların yer aldığı normal mineral asitlerden çok daha kuvvetlidirler. Kristalin heteropoli asit hidratların proton yapısı üzerindeki veriler esas olarak PMR tekniği ile elde edilmiştir(11,12,13,14). Heteropoli asit molekülleri 2 tip protona

sahip oldukları bulunmuş, ilki bir bütün olarak poli anyona bağlı olan ve hidrasyon kabuğunun protonları yer değiştirebilen lokalize olmayan (yeri belli olmayan) protonlara sahiptir. İkinci olarak heteropoli asitler açısıl M-O-M bağlarının oksijen atomları üzerinde lokalize olan az bir şekilde hareketli, hidrate olmayan protonlara sahiptir. Sulu çözeltilerde heteropoli asitlerin ilk üç protonu tamamıyla ayrışır (15). Sulu olmayan (susuz) ortamlarda adım adım asit ayrışması gözlemlenebilir (16). Etanol, aseton ve asetik asitteki heteropoli asitlerin ayrışma sabitleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

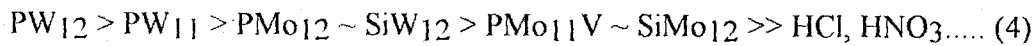
Tablo 1.1. Heteropoli Asitlerin Ayrışma Sabitleri

Asit	Aseton			Etanol			HOAc
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁
H ₃ PW ₁₂	1.6	3.0	4.0	1.6	3.0	4.1	4.8
H ₄ PW ₁₁ V	1.8	3.2	4.4	-	-	-	4.7
H ₅ PW ₁₀ V ₂	-	-	-	-	-	-	4.8
H ₄ SiW ₁₂	2.0	3.6	5.3	2.0	4.0	6.3	5.0
H ₃ PMo ₁₂	2.0	3.6	5.3	1.8	3.4	5.1	4.7
H ₄ PMo ₁₁ ⁶ Mo ⁵	2.1	3.7	5.5	1.9	3.8	5.9	-
H ₄ PMo ₁₁ V	2.1	3.7	5.6	1.9	3.7	5.8	4.7
H ₄ SiMo ₁₂	2.1	3.9	5.9	-	-	-	4.8
H ₄ GcW ₁₂	-	-	-	-	-	-	4.3
H ₅ GcW ₁₁ V	-	-	-	-	-	-	4.7
H ₆ GcW ₁₀ V ₂	-	-	-	-	-	-	4.6
HClO ₄	-	-	-	-	-	-	4.9
HBr	-	-	-	-	-	-	5.6
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	7.0
HCl	4.0	-	-	-	-	-	8.4
HNO ₃	-	-	-	3.6	-	-	10.1

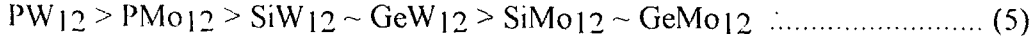
Genel olarak tungstatlar molibdatlara göre daha kuvvetli asitlerdir.

Heteropoli asitlerin kuvvetli asit oluşunun nedenleri;

1. Negatif yükün polianyondaki birçok atom üzerine dağılmış olması.
 2. Negatif yük gerçekte, M=O_f bağının çift bağ karakteri sebebiyle, polianyonun dış yüzeyi üzerinde daha az dağılır ki O_f'nin yükü M'ye doğru polarizlenir.
- Aseton içinde ölçülerek bulunan asitlik kuvvet sırası aşağıda gösterilmiştir.

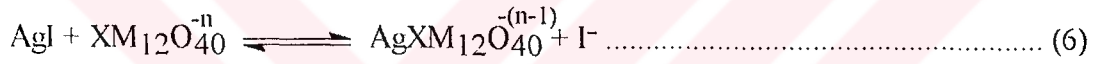


Kloral hidrat ile polianyonların kompleksleri oluşum sabitlerinden hesap edilen asit kuvvetleri sırası;

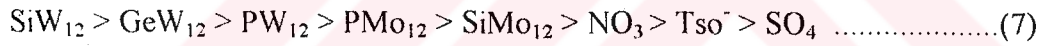


şeklindedir. Bu iki sıra hemen hemen uyuşum halindedir (W,Mo atomları için ve P^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} heteroatomu için). W^{5+} 'da negatif yükün artması sebebiyle, W^{6+} ve Mo^{6+} 'nın kısmi substitüsyonu ya da indirgenmesi üzerine asit kuvvetinde azalma görülür. $H_3PW_{12}O_{40}$ 'ın susuz çözeltilerde ve derişik sulu çözeltilerdeki asitliği, H_2SO_4 ve $HClO_4$ 'deki Hammett asitlik fonksiyonunun 1-1.5 birim daha yüksektir.

Polianyonlar yumuşak bazlardır.



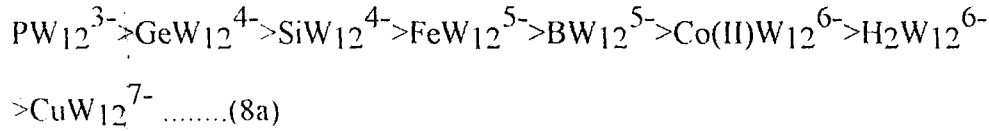
reakşiyonundan yararlanılarak yumuşaklık;



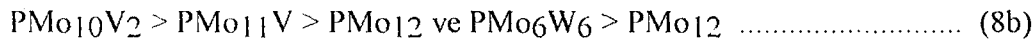
sırası tespit edilmiştir (5).

1.2. İndirgenme ve Yükseltgenme Özellikleri

XM_{12} 'nin elektrokimyasal indirgenmesi genel olarak çözücü, uygulanan potansiyel v.b. bağlı olarak 1,2,3,4,5ve 6 elektron ile reversible olarak ilerler. Mo ve V içeren polianyonların oksidasyon potansiyelleri yüksek olduğu gibi, bu iyonlar kolay indirgenirler. V, Mo, W polianyonların oksitlenme yeteneğinin azalması $V > Mo > W$ şeklindedir. Oksidasyon potansiyelleri (ya da oksitlenme yeteneği) polianyonun negatif yükünün artması ya da merkezi atomun valensinin artması ile lineer olarak azalır (5).

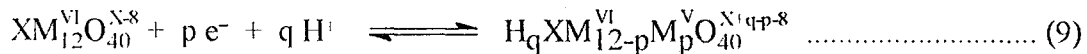


Heteroatom kuvvetli bir oksidant olduğu zaman oksidasyon potansiyelinin arttığı görülür. Co(III)W₁₂O₂₀⁵⁻ 1 volt civarında bir oksidasyon potansiyeline sahiptir. Polianyonlar ile poliatom karışımları için sahip oldukları redoks potansiyelleri sırası;



şeklinde dir.

Bir elektron seviyesinde indirgenmiş PW₁₂ ve PMo₁₂'de elektronik durum EPR ile çalışılmıştır Mo ya da W atomları üzerinde ortaklanmamış bir elektron bulunur. Fakat bu W atomları ya da 12 Mo atomu etrafında hareket etme eğilimindedir. Bunun için EPR sinyalleri sadece çok düşük sıcaklıkta tespit edilebilir. Elektronun hızlı sıçraması sebebiyle meydana gelen genişlemeden dolayı bir sinyal gözlenmez. Elektron PMoW₁₁'de Mo üzerinde, PMo₁₁V'de V üzerinde lokalize durumdadır. PW₁₂'nin iki elektronla indirgenmesinin diamagnetik olduğu tespit edilmiştir(17). İndirgenmemiş PMo₁₂ ve PW₁₂ UV bölgesinde yük transfer bandları gösterir ve indirgenmiş türler Mo⁵⁺ → Mo⁶⁺ arasındaki dahili yük transferinden dolayı kuvvetli bir absorpsiyona sahip olup koyu mavilerdir(5). Bu mavilerin moleküler yapısı henüz belli değildir. Bununla beraber mavilerin en azından oldukça düşük indirgenme durumunda esas heteropoli asit ile aynı yapıya sahip oldukları kabul edilir(9,10). Heteropoli asitler çoklu elektron oksidantlarıdır. Bunlar polianyonu parçalamaksızın 6 ya da daha fazla sayıda elektron kazanırlar (18,19,20,21,22). Heteropoli asitlerin indirgenmesi, polianyonun bazikliğinde bir artışa yol açar ve protonlanma ile sonuçlanabilir.



Burada $q \leq P$, sulu asit çözeltisinde ($pH \leq 1$) W polianyonları proton kabul etmeksizin -6'ya, nötral çözeltide ise -9'a kadar yüke sahip olabilirler(18). Bir kural olarak maviler hidroliz açısından ana heteropoli asitlerden daha dayanıklıdırlar.

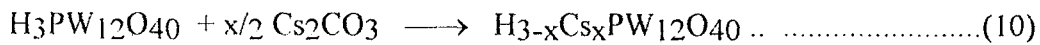
1.3. Çözeltide Asit Katalizi

Heteropoli bileşikler hidrasyon, eterasyon ve esterifikasyon gibi çeşitli reaksiyonlar için etkili katalizörlerdir. Bunlar daima mineral asitlerden çok daha yüksek katalitik aktivite gösterirler (23,24,25,26,27,28,29,30,31). Heteropoli bileşiklerin yüksek aktivitesi prensip olarak kuvvetli asitlik ve kompleks oluşumları sayesinde reaksiyon ara ürünlerin kararlılığından dolayı olduğuna inanılmaktadır(31,32). Örneğin bir CH_3 katyonunun PMo_{12} 'nin bir kenar paylaşan oksijeni ile koordine halde bulunduğu bir kompleks sentezlenmiştir(33). Sulu çözeltilerde heteropoli asitlerin çoğu tamamen ayrışır, böylece kompleks oluşumunu etkileyen yumuşaklık bazen asidin kuvvetliliğinden daha önemlidir. Organik ortamda asidik ayrışım tam değildir.

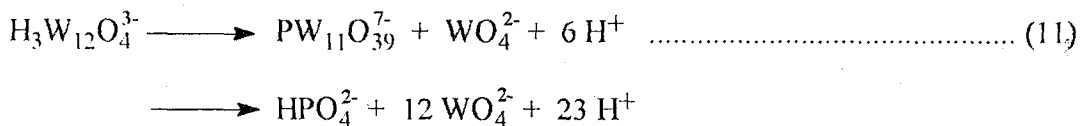
1.4. Katı Haldeki Asidik Özellikler

Katı heteropoli bileşiklerin asidik özelliklerinde olduğu gibi yüzey asitliğinin yanında toplam asitlik de düşünülmelidir. Çünkü asidik etkileşimler bazen katı durumunda da olur. Bu asidik özellikler polianyonların bağlı elementlerinin yanında, karşı (bağlanan) katyonlara da duyarlıdırlar. Metal tuzları durumunda asitliğin oluşumu beş mekanizma ile mümkündür.

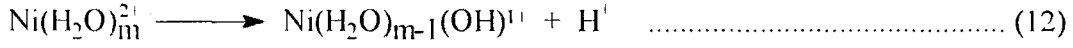
1. Asidik tuzlardaki protonlar; örnek olarak



2. Hazırlama yöntemleri süresince kısmi hidroliz. Örneğin

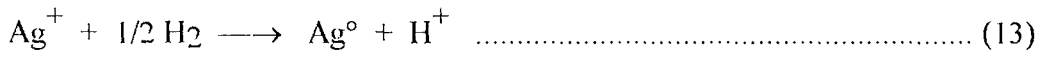


3. Koordinasyon sayısının ayrışması. Örnek olarak;



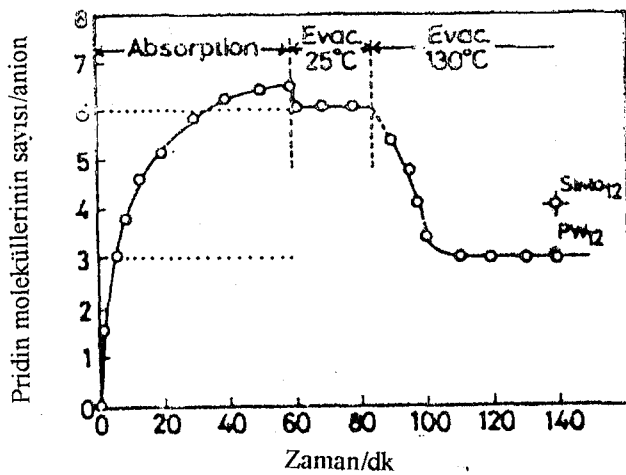
4. Metal iyonlarının Lewis asitliği.

5. Metal iyonlarının indirgenmesi ile oluşan protonlar;



1.5. Heteropoli Asit Tuzları

Otoke ve Onada, PW_{12} 'nin asitliğinin kuvvetli olduğunu, özel indikatörlerin renk değişimlerinden yararlanarak açıklamışlardır. Bu gözlem diğer araştırmacılar tarafından da saptanmıştır. Araştırmacılar piridin tuzlarını hazırladıktan sonra, Si-Al durumunda piridin TPD(Termal Piridin Desorpsiyonu)'nunu adım adım incelemiştir. Tipik sonuçlar Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

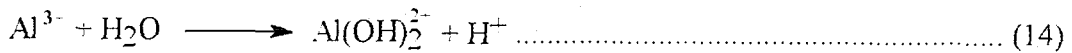


Şekil 1.1. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ve $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ Piridin Absorpsiyonu

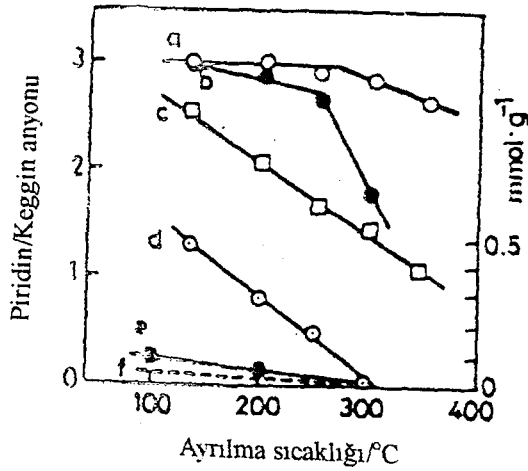
Piridinin Si-Al üzerindeki absorpsiyonu azdır ve 300°C'de tamamen desorbe olur. PW₁₂ ve PMo₁₂ durumunda ise, geride kalan miktarlar önemlidir ve çok daha büyük miktarlardadır. Heteropoli bileşiklerin kuvvetli protonik asitler olduğu ve bütün protonların asitliğe katkıda bulunduğu ispatlanmıştır. TPD, PMo₁₂ 'nin PW₁₂'den daha zayıf olduğunu gösterir. TPD deneyleri diğer araştırmacılar tarafından da yapılmıştır. İzumi ve diğerleri çözeltide SiO₂ katkılı heteropoli asitler için asit kuvvetinin NH₃'ün TPD'nu ile hesaplanacağını ileri sürmüşlerdir. Piridin'in absorpsiyonunda reaksiyonun dengeye gelmesi için daha uzun zaman gerektiğinden Highfield ve Moffat piridin yerine NH₃'ün araştırmalarda kullanılmasını önermişlerdir.

1.6. Heteropoli Asitlerin Metal Tuzları

Na ve Cs tuzlarının TPD sonuçları Şekil 1.2'de görülmektedir. Na içeriği artması asit gücü ve asit miktarının her ikisini azaltır, bu işlem ile asidik özelliklerin kontrol edilebilir olduğunu açıklar. Heteropoli asitler Na₂CO₃ ile titre edilince pH artar ve Na tuzları çözünür. Bu yüzden bu durumda birinci mekanizmadan başka (denklem 10) ikinci mekanizmada (denklem 11) bir arada gerçekleşir. Cs₃PW₁₂O₄₀ durumunda titrasyon müddettince pH artması minimumdur ve asit miktarı sıfıra yaklaşır. Bu yüzden titrasyon üzerine hemen bir çökelek oluşur. Niiyama ve diğerleri tarafından, metal iyonunun elektronegatifliği ve katalitik aktivitenin dönüşümüne paralel olarak iki değerlikli metal tuzları için 3. mekanizma verilmiştir. Bu mekanizma su ilavesi üzerine protonik asitliğin ve katalitik aktivitenin artması gerçeği ile Al tuzu için savunulmuştur.



Lewis asitliği Al tuzu için NH₃ absorpsiyonunun IR spektrumunda belirtilmiştir. Fakat Cu tuzu durumunda tespit edilememiştir. Kolay indirgenen Ag ve Cu tuzları için Ono ve arkadaşları tarafından son mekanizma (denklem 13) verilmiştir.



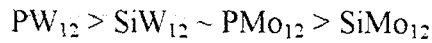
Şekil 1.2. Çeşitli 12-Heteropoli Tungstatlardan Absorbe Edilmiş Piridin'in Termal Desorpsiyonu (a) $H_3PW_{12}O_{40}$ (b) $H_3PMo_{12}O_{40}$ (c) $NaH_2PW_{12}O_{40}$ (d) $Na_3PW_{12}O_{40}$ (e) $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (f) $SiO_2-Al_2O_3$

1.7. Bulk Tipi Katalizin Yüzey Tipi Kataliz ile Karşılaştırılması

Katı durumdaki heteropoli bileşiklerin asit katalizi, bulk tipi ve yüzey tipi reaksiyonları şeklinde sınıflandırılabilir(34). Bulk tipi reaksiyonlar katalizörün tümünde cereyan ederken yüzey tipi katalizörler sadece yüzeyde cereyan ederler. Alkollerin dehidratasyon reaksiyonları bulk tipine girerken bütün izomerizasyonu yüzey kataliz tipine girer. Böylece sınıflandırma reaksiyona girenlerin absorpsiyon özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Yüzey tipi reaksiyonların aktiflikleri ön işleme daha duyarlıdır. Bulk tipi reaksiyonlarının bütün kütlede olduğu fikri bir kaç deneyle kanıtlanmıştır (4).

1.8. Asidik Özellikler ve Katalitik Fonksiyon Arasındaki İlişkiler

Asit formlarının katalitik aktiviteleri genelde şu sırayı izler.



Bu durum çözeltideki asit kuvvetliliği sırası ile uyumludur. Bulk tipi katalizör asit formları için kolay bir şekilde oluşma eğilimini göstermektedir. Katalitik reaksiyonlar katalizör bulkında olduğu zaman;

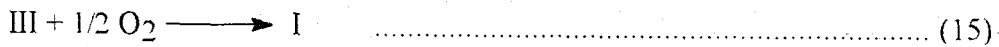
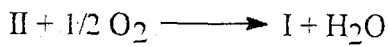
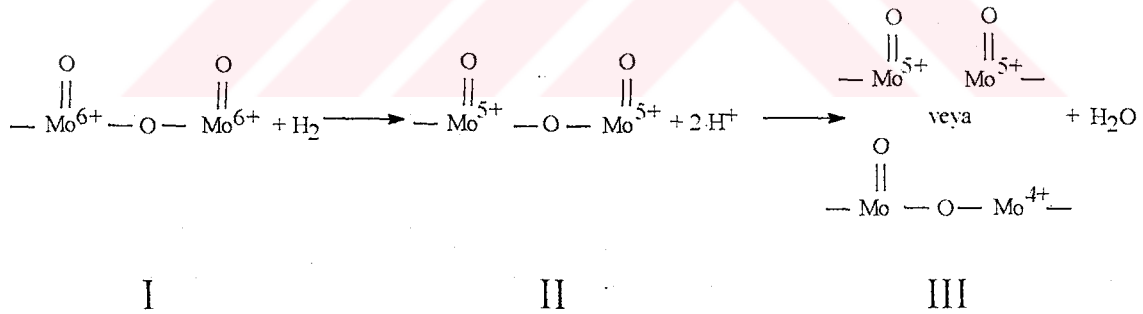
1. Sadece yüzey üzerinde aktif bölgeler değil, aynı zamanda bu bulk da katalizör olarak olaya katılır ve bundan dolayı reaksiyon hızı büyük ölçüde hızlanır.
2. Psödo sıvı faz olarak böyle bir tek reaksiyon çevresine özgün bir seçicilik sıralar.

Bundan dolayı metal tuzlarının asidik özellikleri ve asit katalizi çeşitli faktörlere bağlı olarak kompleks bir tazda değişir.

1.9. Yükseltgenme-İndirgenme Özellikleri

1.9.1. İndirgenme ve Yükseltgenme Mekanizması

Çözeltideki gibi, bazı heteropoli bileşikler heteropoli formda katı halde kolaylıkla indirgenir. Alkali tuzlar ve 12-Molibdofosforik asidin hidrojen ile indirgenmesinde denklem 15'de görülen mekanizma iki adımda önerilebilir. İlk adım; $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ elektronlar Mo atomları tarafından tutulur ($Mo^{6+} + e^- \longrightarrow Mo^{5+}$). İkinci adım; polianyonun oksijeni proton ile reaksiyona girerek su oluşturur. Bu iki adımlı indirgenme göz önüne alındığında, iki redoks dönüşümü vardır (I \longrightarrow II ve I \longrightarrow III). Yükseltgenme yerinde II \longrightarrow I 'de su açığa çıkar. Fakat III \longrightarrow I 'de su açığa çıkmaz.



$H_2 + 1/2 O_2 \longrightarrow H_2O$ 'nun ayrıntılı stokiyometresini tabii olarak her iki redoks dönüşümünü sağlamaktadır. İkinci redoks dönüşümü (I \longrightarrow III) yüksek sıcaklıklarda ve geniş bir indirgenme için baskındır. İkinci adımda indirgenme H_2 ile sıcaklığı programlanmış indirgenme tarafından desteklenir.

İndirgenmenin ilk mertebelerinde polianyon yapısının değişmesi IR spektrumlarında görülür. Denklem 15'in ilk adımı ile asidik protonlarının sayısının artması uyuşum halindedir.

İki adımlı mekanizma indirgenmiş türlerin EPR türlerine dayandırılır. Başlıca II formlarında düşük bir sıcaklıkta H₂ ile indirgenme, elektronların hızlı hareketleri nedeniyle EPR ile güçlkle tespit edilir. EPR sinyalleri III için birden fazla indirgenmiş türlerin olduğunu gösterir. Fakat yapıları bilinmemektedir. H₃PW₁₂O₄₀ durumunda suyun oluştuğu ikinci adım indirgenmenin yavaş olduğu adımdır. Gazlı D₂ ve bulk protonları arasındaki değişim çok daha hızlı ilerler (35).

Redoks dönüşümlerinin reverzibilitesi ve oranı aşağıda gösterildiği gibi denklem 15'de sunulmuştur.

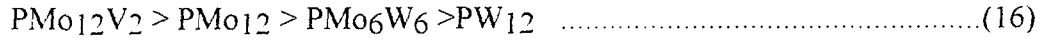
1. Birinci redoks dönüşümü çok hızlı ve reverzibildir.
2. İkinci redoks dönüşümü hızlıdır ve indirgenmenin düşük olduğu bir mertebede yüzey yakınında reverzibildir.
3. Reverzibil dönüşüm yüksek sıcaklıkta indirgenmede bir fazlalık yapar. O₂ ile yükseltgenme mekanizmalarına gelince çok az çalışmalar yapılmıştır. Belki de O₂, M=O bağı ya da Mo-O-Mo'den oksijen ayrılması ile oluşan doymamış Mo⁵⁺ ile aynı derecede ayrışır. Fakat, mekanizma ve önceden tartışılan redoks dönüşümü ve ilişkiler açıklanamamıştır.

1.9.2. Redoks Özelliği ve Bileşiği Oluşturan Elementler

12-Heteropoli bileşiklerinin redoks özellikleri polanyonların oluştuğu elementlerin her ikisine ve karşıt katyonlara bağlıdır. Oksitlenme yeteneği organik bileşikler, CO ve H₂ ile heteropoli bileşiklerin indirgenmesinde hesaplanmıştır. Metodlar, indirgenme ile oluşan EPR sinyalleri, sıcaklığı programlanmış indirgenme ve sabit bir sıcaklıktaki indirgenme oranının ölçümlerini kapsar. Hem de XPS piklerinin bağlayıcı enerjisi göz önüne alınmalıdır. Oksitlenme yeteneğinin sırası kabul edilen çeşitli metodlar ve araştırmacılar için bazı farklar gözlenmiş ise de aşağıdaki özellikler belirlenmiştir.

1. Bir indirgenin aktivasyonda kolayca ilerlemesinde etkili olan şey, polianyonların indirgenme oranı, çözeltideki oksidasyon potansiyeli ile hemen

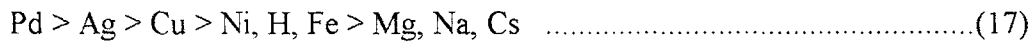
hemen paralel olmasıdır. Örneğin Pd / C oranları ile heteropoli asit karışımları durumunda H₂ ile indirgenme sırası;



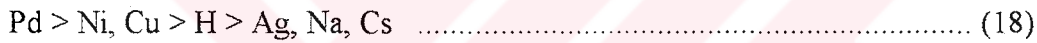
2. Bir polianyon verildiğinde, metal etkileri ile karşıt iyonlar iki gruba ayrılmıştır. 2-1 ve 2-2

Grup 2.1 : İndirgenebilen metal iyonlar (Pd, Ag, Cu) :

H₂ ile indirgenme (36,37) :



CO₂ ile indirgenme (38,37) :

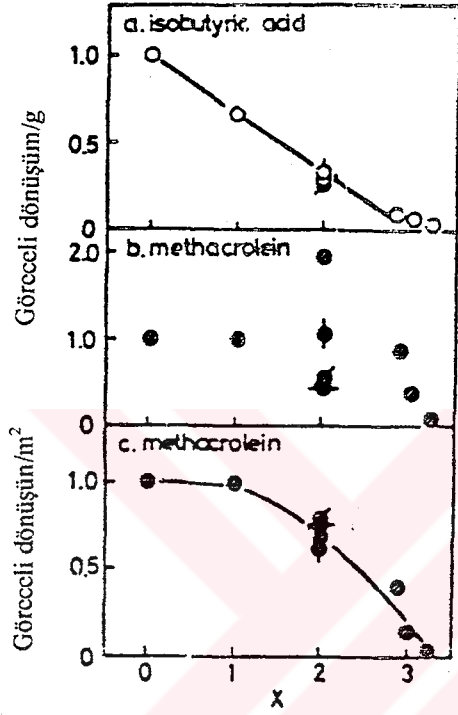


Grup 2.2 : İndirgenmemiş metaller (Alkali, toprak alkali) :

Oksitlenme yeteneği alkali tuzlarının oluşması üzerine H₂ ve CO 'da azalma görülmesi ile indirgenme oranıyla ölçülür. Bununla beraber alkaliler arasındaki fark tartışılabilir. Oksitlenme yeteneği metal oksijen bağı gücü için zıt bir eğilim öne sürüldüğü halde H > Na, Li > K, Cs sırasındaki azalma aromatik bileşiklerinden bir elektron transferi ile Mo⁵⁺ 'nın sayısı ile ölçülmüştür. Oksitlenme yetenekleri IB, IIB, IIIB ve VIIIB gruplarının metallerinin tuzları için böylece rapor edildi ve onların elektronegatiflikleri ve oksidasyon potansiyelleriyle karşılıklı ilişkileri ortaya atıldı. Bununla beraber onlar bazen uyumsuzlar. Örneğin: Al > Ni ≥ Zn > H ve H ≥ Ni > Al > Zn

Reoksidasyon oranı üzerine alkalilerin değişik etkileri gözlenmiştir. 12-Molibdofosforik asidin M_XH_{3-X}PMo₁₂O₄₀ (X = 0-3) alkali tuzlarının redoks özellikleri detaylı olarak gözden geçirilmiştir. Şekil 1.3: Metakrolein (MAL) ve izobütirik asit (IBA) ile Na⁺ tuzlarının indirgenmesi için verilen sonuç

incelendiğinde, Na içeriğinin artması ile monoton bir şekilde IBA ayrılması ile indirgenme oranını göstermektedir. Fakat MAL için oranlar ön muamele ve katalizörün pek çoğuna bağlı olarak çokça dağılır (Şekil 1.3b, X = 2 için). Şekil 1.3c MAL için oranlar, yüzey alanda normaldir.

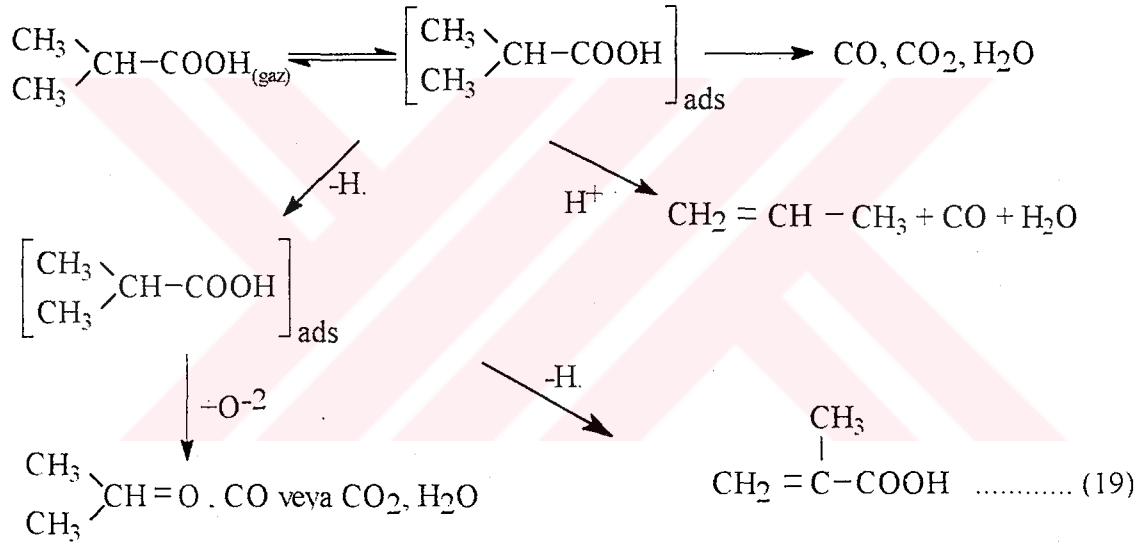


Şekil 1.3. a) İzobütirik asit (IBA) ve (b, c) metakrolein (350°C 'de) ile $\text{Na}_X\text{H}_{3-X}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın indirgenmesinin göreceli oranı

Bu sonuçlar, MAL için indirgenme oranının yüzey alanıyla orantılı olduğunu gösterir. Fakat IBA için oran hemen hemen yüzey alanından bağımsızdır (diğer bir deyimle o katalizörün ağırlığıyla orantılıdır). Bu fark redoks taşıyıcısındaki bir farkla açıklanmış oldu. IBA ile indirgenme durumunda yüzey üzerinde protonlar ve elektronlar oluşur ve bulk içine hızla göç ederler. Oran bulk indirgenmesine yansır, böylece bütün bulk indirgenir. Diğer tarafta yüzey üzerindeki oksit iyonları MAL ile yükseltgenme için kullanılmıştır. Yüzey ağır olduğundan bulk oksit iyonlarının difüzyonunda sadece yüzey indirgenir. Bu yüzeyde MAL ile indirgenmenin oranı yüzey alanı ile orantılıdır. Bu açıklamalara göre sikloheksen ve H_2 ile indirgenmeler (dehidrojenasyon reaksiyonları) IBA ile

çok benzer davranışlar gösterir. Diğer taraftan CO ve asetaldehit ile indirgenmeler MAL ile indirgenmeye benzer. O ile bulk reaksiyonu oksit iyonunun bir difüzyonunu gerektirir ve bunun için yüzey alanıyla orantılıdır. Cs tuzları için sonuçlar benzer bir yolla açıklanmıştır. Redoks taşıyıcılarının gücü oranında nisbi reaksiyonun oranı heteropoli katalizörler ve reaksiyonların türüne bağlı olarak bir bulk tipi reaksiyona yönelme olur.

Redoks taşıyıcılarındaki farklılık neticesinde protonlar ya da oksit iyonları, indirgenme mekanizmasına çokça etkir ve heteropoli bileşikleri oksidasyon katalizinin açıklanmasında önemli bir faktör olabilir. İzobütirik asidin dehidrojenasyon mekanizması aşağıda gösterilmektedir (39).



Heteropoli bileşiklerle katalizlenen bazı oksidasyon reaksiyonları Tablo 1.2' de verilmiştir.

Tablo 1.2. Heteropoli Bileşiklerle Katalizlenen Oksidasyon Reaksiyonları

Reaksiyon	Katalizör	Verim	Sıcaklık (°C)
İzobüten → Metakronitril	Mo ₁₀ PBi ₃ Fe ₈ K _{0,06}	74	420
Büten → Maleikanhidrit	Mo ₁₂ PBi _{0,36} Mn _{0,52}	63	400
İzobütirik asit → Metakrilik asit	PMo ₁₀ V ₂	69	302
İzobütil aldehit → Metakrilik asit	PMo ₁₀ V ₂	70	310

1.10. Bazı Sıvı Faz Homojen Reaksiyonları

1.10.1. Sulu Ortamdaki Reaksiyonlar

a) Alken hidrasyonu : Izumi ve Mizutani ilk olarak HPA'nın alkenin hidrasyonunda yüksek katalitik aktivite sergilediğini ortaya koymuşlardır ve 2-propanolün üretiminde endüstriyel bir katalizör olarak uygulanabilirliği gösterilmiştir. Örneğin izobütenin sıvı faz hidrasyonu, sulu HPA'nın atmosferik basınç altında aynı proton konsantrasyonunda ve aynı iyonik kuvvetliliğe sahip nitrik asit tarafından olandan çok daha etkili bir biçimde katalizlenir. Sülfürik asit ve perklorik asit gibi diğer basit oksitler aynı proton konsantrasyonundaki nitrik asit gibi aynı aktiviteyi gösterir.

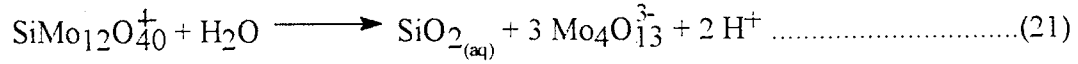
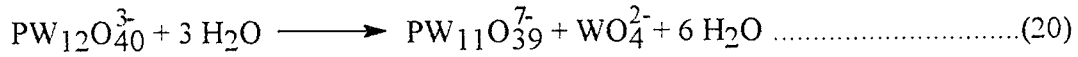
Sulu nitrik asitteki hidrasyon oranı direk olarak proton konsantrasyonuyla orantılı olduğu düşünülür. Fakat sulu ortamdaki HPA'teki hidrasyon oranı proton konsantrasyonuna bağlı olarak daha yüksek bir orana sahiptir (HPA'nın hidrasyon oranı HNO₃'ün 1.5 katıdır). Hidrasyonun aktivasyon enerjisi HPA kullanıldığı zaman 4 kcal/mol kadar düşmektedir (Tablo 1.3).

Tablo 1.3. Homojen Reaksiyonun Aktivasyon Enerjisi

Reaksiyon	Aktivasyon Enerjisi		
	Sıcaklık (°C)	PW ₁₂ ^{a)}	Diğer Asitler
$C_4H_8 + H_2O \longrightarrow t\text{-BuOH}$	35-40	14	18(HNO ₃)
$phC \equiv CH + H_2O \longrightarrow phCOCH_3$	55-70	24	28(H ₂ SO ₄)
$ClCH_2CH-\underset{\text{O}}{\text{C}}-CH_2 + AcOH \longrightarrow ClCH_2CH(OH)CH_2OAc$	25-35	13	16(BF ₃ .Et ₂ O)
$THF^{c)} + AcOH \longrightarrow AcO(CH_2)_4OAc$	90-100	27	29(TsOH ^{b)})
$AcOEt + BuOH \longrightarrow AcOBu + EtOH$	50-80	9.3	13(H ₂ SO ₄)
$Bu_2O + AcOH \longrightarrow BuOAc$	102-118	28	34(TsOH ^{b)})

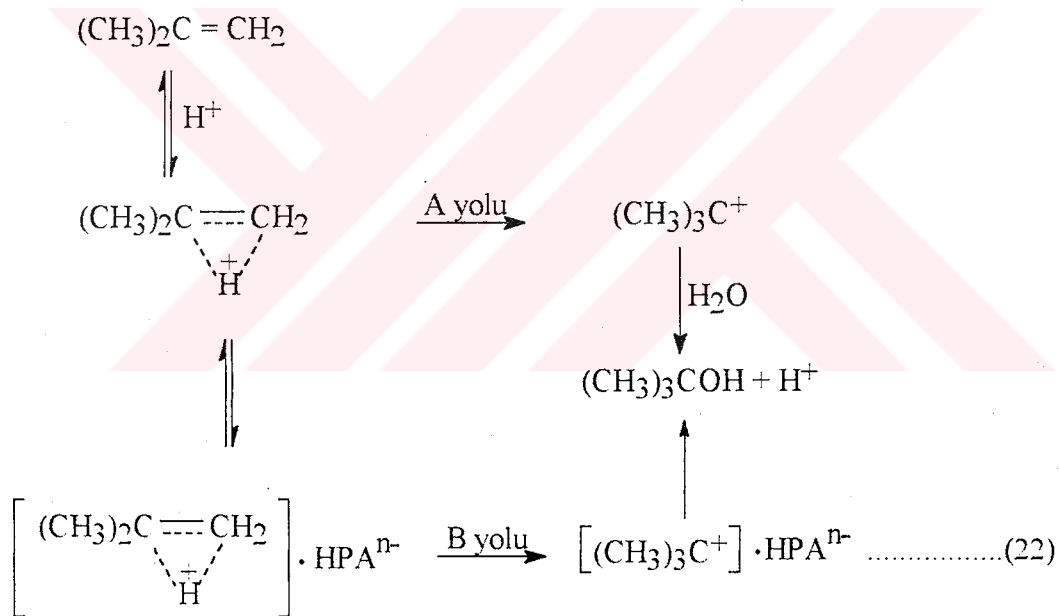
a) 12-Tungstosforik asit b) p-toluen sülfonik asit c) Tetrahidrofur

HPA sulu ortamda tamamıyla iyonlarına ayrılır, örneğin H₄SiW₁₂O₄₀ 4 protonu eşdeğer bir tetrabazik asittir. H₃PW₁₂O₄₀ ve H₄SiMo₁₂O₄₀ asidik sulu ortamlarda bile parçalanır (Denklem 20,21).

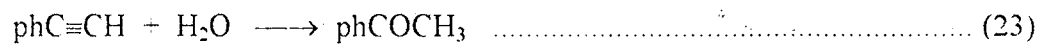


X-ray difraksiyonu ve ^{16}O -NMR çalışmaları, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ anyonunun sulu ortamda Kegin yapısını koruduğunu göstermiştir. HPA'nın aynı proton konsantrasyonundaki ve aynı iyonik kuvvetliliğindeki nitrik asitten daha yüksek bir katalitik aktivite göstermesi gerçeği heteropoli anyonunun reaksiyon hızlandırmada önemli bir rol oynadığını destekler.

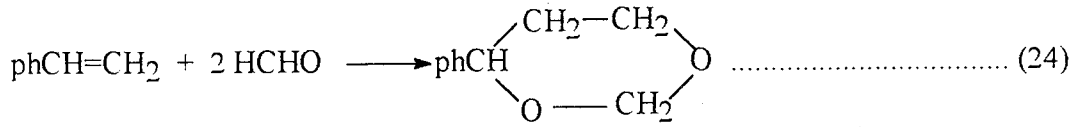
İzumi ve arkadaşları HPA'nın katalizlediği alken hidrasyonu için denklem 22'de gösterildiği gibi paralel bir reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir. Heteropoli anyon vasıtasıyla B yolu, başka asit katalizi A yolu ile olur.



b) Asetilen hidrasyonu: Fenil asetilen gibi, bir asetilen bileşiği asetofenon oluşturmak üzere HPA katalizörünün varlığında etkili bir şekilde hidrate edilebilir.



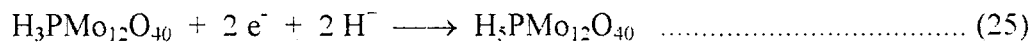
c) Prins reaksiyonu: Alkenlerin ilgili 1-3 dioksanlara çevrildiği prins reaksiyonu HPA, sülfürik asit ve p-toluen sülfonik asitten daha etkili bir şekilde hızlandırır. Stiren reaksiyonu buna örnek gösterilebilir (Denklem 24).



Bu prins reaksiyonunda, formaldehitin protonlanmış oksokarbokatyonlara veya stirene doğru bir elektrofil olarak hidroksi metil kationun oluşumunu heteropoli anyonları tarafından bunlara kararlılık kazandırarak hızlandırabilir(40).

1.10.2. Organik Ortamdaki Reaksiyonlar

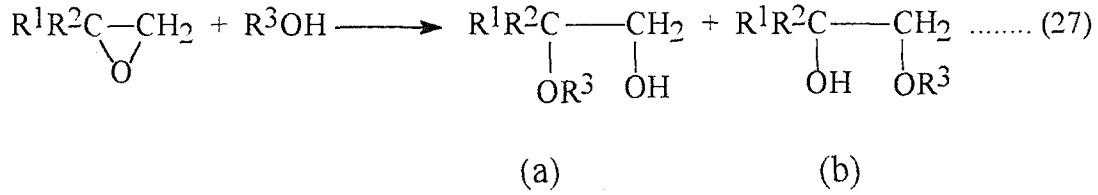
HPA tarafından etkili asit katalizi aynı zamanda sulu olmayan organik ortamlardaki reaksiyonlarla da gerçekleşebilir. Bu tipik reaksiyonlar epoksitler ve tetrahidrofuranın nükleofilik halka açılımı, trans esterifikasyon ve Friedel - Crafts reaksiyonları gibi eter yarılmasını içerir. Genel olarak organik ortamda kullanılan HPA, reaksiyon boyunca kendi Keggin yapısını korur, ki bu onların IR spektrumlarını inceleyerek belirlenebilir. Heteropoli atomu molibdenden kaynaklanan yüksek bir redoks potansiyeline sahip olan $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ oldukça yüksek sıcaklıklarda (95°C 'den daha büyük) organik maddelerle renginin yeşilden maviye dönüşmesiyle anlaşılabilen bir indirgenme görülür (Denklem 25, 26).



Bu indirgenen $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın IR spektrumu P-O için 1060 cm^{-1} 'de ve Mo-O-Mo için 860 cm^{-1} 'deki absorpsiyonlarda kayda değer azalmalar görülür. HPA'din bu indirgenebilirliği, HPA anyonunun bazlığındaki bir artıştan dolayı asit kuvvetinde bir azalmaya sebep olur. Bundan dolayı yüksek sıcaklık reaksiyonlarında indirgenmeye o kadar hassas olmayan heteropoli tungstik asitler

organik ortamda, heteropoli molibdik asitlerden daha etkili katalizördür. Fakat normal şartlar altında HPA'nın katalitik aktivite sırası asit kuvvetliliği sırası ile orantılıdır.

a) Epoksitlerin Alkolizi: HPA, oldukça ılımlı reaksiyon şartları altındaki sıvı bir fazda alkollerle epoksitleri, nükleofilik halka açılımı yolu ile β hidroksi eterlere katalizler (Denklem 27).

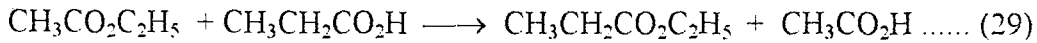
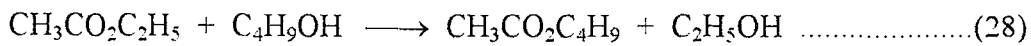


(a) Anormal halka açılımı ürünü

(b) Normal halka açılımı ürünü

Bu reaksiyonlar 45°C 'de homojen sıvı bir fazda meydana gelir. Epoksitlerin istenmeyen polimerizasyonunu önlemek için fazla alkol kullanılmalıdır.

b) Transesterifikasyon: Alkol ve karboksilik asitlerle esterlerin yer değiştirme reaksiyonları (denklem 28,29) HPA'lar tarafından olanı, H_2SO_4 ve p-toluen sülfonik asidinkinden daha etkili katalizler.



HPA tarafından olan alkol yer değiştirme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi $9.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir (denklem 27). Bu H_2SO_4 tarafından olandan 4 kcal.mol^{-1} kadar daha düşüktür. $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ve $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{62}$ gibi Dawson tipi HPA, transesterifikasyon olayının katalitik etkinliği bakımından buna karşı gelen Kegg'in tipi HPA'ya göre daha üstündür. Dawson tipi HPA'nın daha yüksek aktivitesi onun daha kuvvetli asit oluşundan kaynaklanır.

c) Metil tersiyer bütül eter sentezi: MTBE, yüksek kaliteli yakıt elde etmede bir gazolin katkı maddesi olarak kullanılır. MTBE, H_2SO_4 ve asidik iyon değiştirme

reçinesi ya da zeolit gibi bir asit katalizörünün varlığında izobütenin metanolle büyük oranlarda ticari olarak üretilebilir (denklem 30).



HPA ve onun tuzları aynı zamanda homojen ve heterojen katalizörler olarak MTBE sentezi üzerinde Maksimov ve Kozhevnikov tarafından yapılan bir çalışmaya göre $H_3PW_{12}O_{40}$ veya $H_4SiMo_{12}O_{40}$ gibi Keggin tipi HPA'lar birim proton konsantrasyonu başına olan reaksiyon oranı göz önüne alınırsa, diğer bilinen asit katalizörlerinden iki kat daha aktiftir.

1.11. Heteropoli Bileşiklerin Büyük Molekül Ağırlıklı Aminlerle Ekstraksiyonu

Heteropoli bileşiklerin aminlerle ekstraksiyonu karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır.

Heteropoli bileşiklerin kantitatif ekstraksiyonunu sağlamak için oksijen atomundan daha bazik olan azot atomlarını içeren ekstrakte edici maddelerin varlığından dolayı, analizlerde aminlerin kullanılması son derece ümit verici olmaktadır. İyonik üyeler olarak heteropoli asitlerin ekstraksiyonu ile ilgili teorik çalışmalar ilginçtir. Hidrokarbon zincirinde yediden az karbon içeren aminler kullanılmaz. Özellikle polar olmayan çözücüler içinde fazlar arasında bulunan primer aminler çökeleklerin oluşmasıyla heteropoli asitleri ekstrakte ederler. Çökeleklerin oluşumu, düşük konsantrasyonlarda sekonder hatta tersiyer aminlerle ekstraksiyon içinde de gözlenir. Bazı araştırmacılara göre sekonder aminler tersiyer aminlerden daha iyi ekstrakte edici maddelerdir(41).

Aminlerle yapılan ekstraksiyonlar geniş bir pH aralığında yapılabilmektedir ve heteropoli anyonun kararlılığı ve aminin protonlanmasıyla sınırlanır. Trioktil aminle bir heteropoli kompleksin asitleşmesi ve indirgenmesi olmaksızın ekstraksiyonu incelenmiş; sülfürik, perklorik ve hidroklorik asitler içinde diğer aminler tarafından molibdofosforik asidin indirgenmesi Ivanov tarafından incelenmiştir.

Molibdosilisik asidin izomerlerinin ekstraksiyonunda önemli olmayan farklılıklar gözlenmiştir. Heteropoli komplekslerin koordinasyon küresinin

kompozisyonu ekstraksiyonda değişmeden kalır. Bununla birlikte hidroklorik asit çözeltilisinden molibdo arsenik çözeltilisinin ekstraksiyonunda, merkez atom sayısının ligand atom sayısına oranı 1:11 'dir. Kompleksin iki formunun ekstrakte edildiği ileri sürülmüştür: Doymuş formu As:Mo:1:12, doymamış formu ise As: Mo:1:9 oranındadır. Fazlar arasındaki ara yüzeyde bulunan renksiz, doymamış kompleks kısmen, sarı renkteki, doymuş komplekse dönüştürülür.

Organik fazın absorpsiyon spektrumunun doğası, aminin doğasından ayrıdır. Bazı araştırmacılara göre indirgen madde ve çözücülere bağlı olarak indirgenmiş molibdofosforik asidin ekstraktlarının spektrumunda maximum durumu, seyreltik aminlerin kullanılması ile mümkün olmaktadır. Heteropoli bileşiklerin ekstraksiyon mekanizmaları muhtemelen aminler tarafından yapılan ekstraksiyonla benzerdir. Heteropoli asitler, ürün vermek üzere bazik organik bileşiklerle (genellikle molekülünde azot içeren) reaksiyona girerler. Bağlanmanın yapısında iyonik üyeler olarak kabul edilebilirler. Bazı durumlarda bu bileşikler suyla karışmayan organik çözücülerde çözünürler. Yani iyonik bazlarla iyonik üyeler olarak heteropoli kompleks ekstrakte etmek mümkündür. Boyaların çoğu yüksek molar absorptiviteye sahip olduğundan dolayı, analizlerde ekstrakte edici madde olarak boyaların kullanımı ümit vericidir. Bazı boylarla (kristal violet, metil violet, malahit yeşili, iyodin yeşili, safranin, rodamin, v.b.) molibdofosforik asidin bileşikleri, hidrokarbonlar, alkoller ve ketonlar tarafından ekstrakte edilirler. Trifenil metan, ksanton ve antipirin serilerinin boylarıyla molibdosilisik asidin bileşikleri, alkol ve ketonlarda da çözünür, ancak hidrokarbonlar ve nitrobenzen ile ekstrakte edilmezler. Alkoller ve ketonlarla ekstrakte edilebilen bileşiklerini oluşturmak için molibdoarsenik asit boyar maddelerle reaksiyona girer.

Alkoller ve ketonlar özellikle aromatik ve siklik bileşikler ve propil asetat boylarla heteropoli asitler tarafından oluşturulan iyonik üyeler için en iyi ekstrakte edici maddeler olarak kabul edilirler. Ekstraksiyon bazen fazlar arasındaki ara yüzeyde flotasyonla ilave edilir. Bazı araştırmacılara göre molibdofosforik asidin iyonik üyeleri pH 1-1.5 'te ekstrakte edilirler. Diğer çalışmacılara göre Rodamin B. [RhB]₃ [Mo-P] ile bir kaç asidin iyonik üyesi. asitleştirme olmaksızın kompleksin oluşturuğu pH'da ekstrakte edilir(42).

2.HETEROPOLİ ASİTLERİN YAPISAL KARAKTERİSTİKLERİ

Farklı tür poliatomları içeren bir heteropoli asit molekülü genelde karışık koordine edilmiş bir yapıdır. Heteropoli molibdat anyonların bazı örnekleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

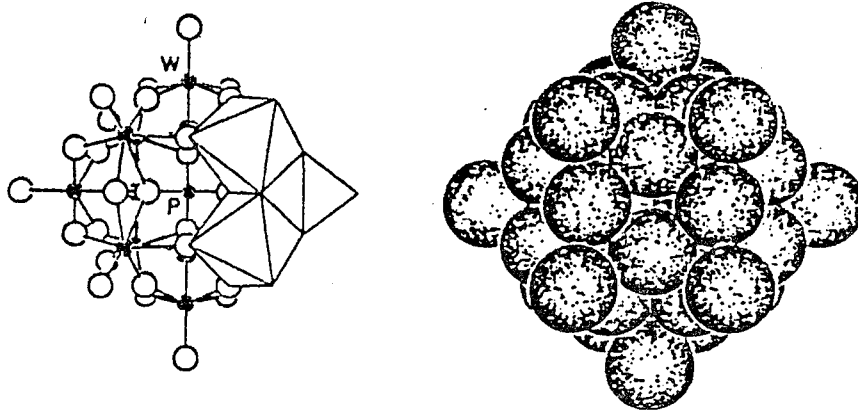
Tablo 2.1. Tipik Heteropoli Molibdat Anyonları

Yapı	Heteroatom (X)	Kimyasal Formülü
1:12 Keggin Silverton	$P^{5+} . As^{5+} . Si^{4+} . Ge^{4+}$ $Ce^{4+} . Th^{4+}$	$[X^{n+} Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ $[X^{4+} Mo_{12}O_{42}]^{8-}$
1:11 Keggin (Lacunate)	$P^{5+} . As^{5+} . Si^{4+} . Ge^{4+}$	$[X^{n+} Mo_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$
2:18 Dawson	$P^{5+} . As^{5+}$	$[X_2 Mo_{18}O_{62}]^{6-}$
1:9 Waugh	$Mn^{4+} . Ni^{4+}$	$[X^{4+} Mo_9O_{32}]^{6-}$
1:6 Anderson (A Tipi) (B Tipi)	$Te^{6+} . I^{7+}$ $Co^{3+} . Al^{3+} . Cr^{3+}$	$[X^{n+} Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$ $[X^{n+} Mo_6O_{24}H_6]^{(6-n)-}$

1:12 Keggin heteropoli anyonun yapısı 1933 yılında J.F.Keggin tarafından tespit edilmiştir. Keggin anyonunun ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) yapısal bir modeli Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Keggin tipi heteropoli asitlerin özellikleri:

- Polimerik elektrolit (molekül ağırlıkları 1000-4000) suda çok çözünürler.
- Alkol, eter, keton, karboksillik asit ve esterde çözünürler. Dietil eterle reaksiyona girerek eterat oluştururlar.
- K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , NH_4^+ ve organik aminlerle çözünen ya da çözünmeyen tuzlar oluşturur.
- Kuvvetli polibazik asitlerdir.
- Mo ve V içeren HPA’lerin yüksek oksitlenme yeteneği vardır.
- Alkalilerle kendi basit okso asitlerine ayrışır.
- Hidrolize karşı dayanıklıdır.



Şekil 2.1. $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 'nin Keggin Yapısı

Şekil 2.1'deki yapıda 4 oksijen atomu heteroatom P'nin merkezi bir tetrahedronunu, 12 uç ve 24 köprü halindeki oksijen atomları poliatom W'nin 12 oktahedrasını oluşturur. Keggin anyonunun yapısı yaklaşık olarak 1nm'lik bir çapa sahip küreye benzetilebilir. Heteropoli asitlerin kristal formu, kristalizasyon suyunun miktarına bağlıdır.

Tablo 2.2. 12-Tungstofosforik Asitin Kristal Parametreleri

	Birim hücre başına mol sayısı		Molar Hacmi (Å ³)
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$	2	İç Merkezli Kübik	900
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$	8	Triklinik	1108
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$	8	Rhombohedral	1405
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$	8	Yüzey Merkezli Kübik	1591

Heteropoli asitlerdeki su molekülleri protonlanmış su kationları olarak düzenlenmiştir. Örneğin $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ 'nun yüzey merkezli kübik yapısında olduğu gibi $H_3(H_2O)_{29}^{3-}$ şeklindedir. Kristalizasyonun bu suyu zeolitteki su kadar kolayca uzaklaştırılabilir. Suyun uzaklaşmasıyla heteropoli asitteki proton aktivitesi artmakta ve bu da asitle katalizlenen reaksiyonlarda daha yüksek katalitik aktivite ile sonuçlanmaktadır. Katı anyonik zeolite benzemeyen bir biçimde Keggin anyonları dehidre edilmiş heteropoli kristallerinde bile bu Keggin anyonları hala hareketlidir. Sadece su değil aynı zamanda belirli polar organik

moleküller de Keggin anyonlarına girip ayrılabilir. Bu da heteropoli kristalinin bir hacim değişikliğiyle sonuçlanır.

2.1. Primer ve Sekonder Yapı

Katı haldeki heteropoli bileşikler, kristal suyu, katyonlar (proton ve metal ya da onun iyonları) ve heteropoli anyonlardan meydana gelir. Primer ve sekonder yapı arasındaki farklılığın net bir şekilde yapılması heteropoli bileşiklerin heterojen katalizinin anlaşılması için çok önemlidir. Primer yapılarıdaki anyonlar ve polianyonların, katyonların ve diğer bileşenlerin üç boyutlu düzenlenmesi sekonder yapılarıdaki gibi kabul edilir

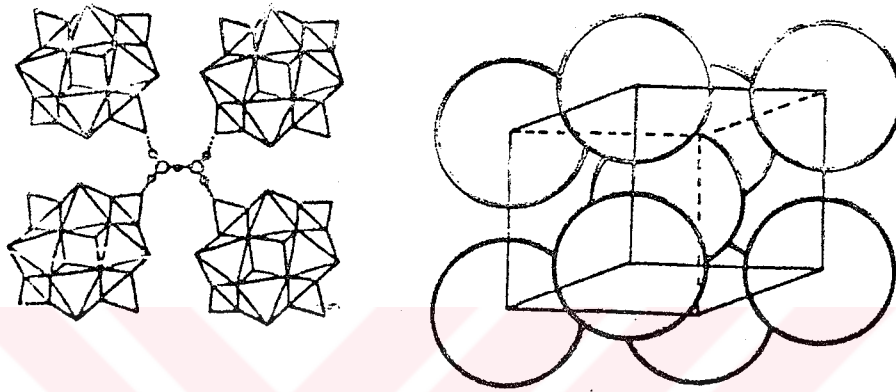
Primer yapı Keggin yapısına sahiptir. $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 'nin primer yapısı Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Yapıdaki oksijen atomunun 4 farklı türü vardır. 4 Oi (içte bulunan oksijen, P ve W arasında bağlantı kuruyor), 12 Oe (W'nin bağlı olduğu ortaklanan oksijen kısmı), 12 Oc (W_3O_{13} birimlerini birleştiren ortaklanmış oksijen ucu) ve 12 Ot (bir W atomunda uçtaki oksijen bağı). W atomları, WO_6 oktahedralinin merkezinden dışarıya doğru 0.3-0.4 Å yer değiştirir. W-Ot bağı bir çift bağ karakteri verir. Oi anyonun içine yerleşir ve W-OiP bağı uzun ve zayıftır. $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ için de yapı aslında aynıdır, bununla beraber bazı durumlarda uzaktaki Mo'nun pozisyonları bozulur. Keggin yapısının 600-1100 cm^{-1} bölgesindeki karakteristik bandların spektral titreşimlerinden ayrıntılı bilgi edinilebilir. Rocchicciolini-Deltchef ve diğerleri tarafından özetlenen karakteristik IR bandları ile tayin Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Keggin Anyonunun ($XM_{12}O_{40}$ (cm^{-1})) Karakteristik IR Bandları

	PW ₁₂	PMo ₁₂	SiW ₁₂	SiMo ₁₂
(X-O)	1080-1081	1062-1068	920-928	899-904
(M-Ot)	976-995	954-975	967-981	940-957
(M-Oc-M)	890-900	869-880	878-894	855-868
(M-Oe-M)	805-810	785-810	780-797	770-795

Sekonder yapı için örnek olarak $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ($H(H_2O)_2$)₃ $PW_{12}O_{40}$ Şekil 2.2'de görülmektedir. Bu durumda $H(H_2O)_2$ köprüleri bağlanan polianyonlarda üç boyutlu ağ örgülerinin iki eğilimi meydana gelir. Birbirini etkileyen ağ örgülerinin iki durumu sebebiyle polianyonların bir bbc tipi

düzenlenmiş olur. Bu en kalın sekonder yapı A tipi olarak isimlendirilir. Bunun yanı sıra su moleküllerinin daha büyük olduğu B, C ve D tipleri olduğu bilinmektedir. $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın sekonder yapısının $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile aynı olduğu kabul edilmekte ve her bir $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, Cs^+ ile yer değiştirebilir.



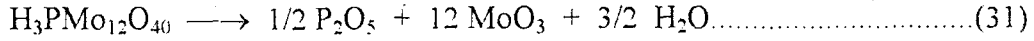
Şekil 2.2. Sekonder Yapının Bir Örneği $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($=(\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)

Şekil 2.3'de farklı miktarlarda suya sahip 12-Molibdofosforik asit ve tuzlarının XRD ve IR spektrumları yer almaktadır (43,44,48). Bu verilerden Keggin yapısının karakteristikleri olan $\nu(\text{P-O}) : 1060 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Mo=O}) : 960 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Mo-O-Mo}) : 870-800 \text{ cm}^{-1}$, $600-1100 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bandların molibdofosforik asit ve tuzları için hemen hemen aynı olduğu görülür. Oysa XRD sonuçları oldukça farklıdır. IR spektrumları primer yapıyı ve XRD sonuçları sekonder yapıyı yansıttığından aşağıdaki önemli sonuçlar bu verilerden çıkarılabilir(43,44). Katı haldeki bir heteropoli bileşiğin primer yapısı oldukça dayanıklı, fakat sekonder yapı oldukça değişkendir. Sekonder yapısının bu esnek doğası heteropoli bileşiklerin katı asit olarak kullanılmalarında önemli bir özelliktir.

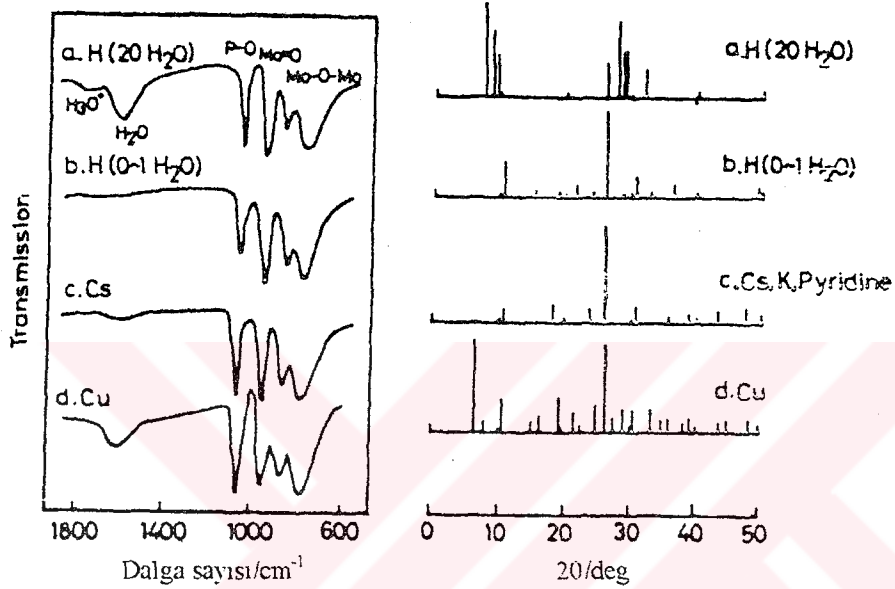
2.2. Termal Dayanıklılık, Su İçeriği ve Yüzey Alanı

Heteropoli bileşiklerin termal özellikleri TGA, DTA, XRD v.b. çalışılmıştır. Şekil 2.4' de tipik TGA ve DTA sonuçları görülmektedir. Asit

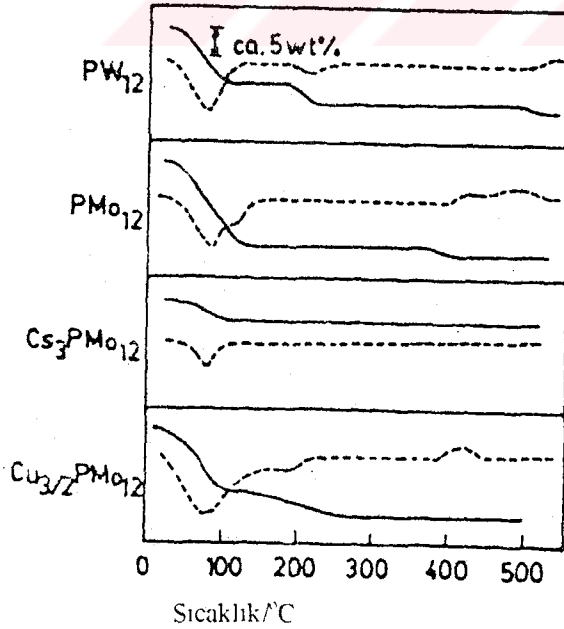
formlarında genellikle büyük miktarlarda kristal suyu bulunur. Kristal suyun çoğu 100°C’de ayrılır ve 350-600 °C’de bozunduklarına inanılmaktadır(5).



Hadmet ve Moffat $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ durumunda bu bozunmanın $\text{PW}_{12}\text{O}_{38}$ yolu ile ilerlediğini kabul etmişlerdir.



Şekil 2.3. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ve tuzlarının XRD örnekleri ve IR spektrumları



Şekil 2.4. Çeşitli 12 Heteropoli bileşiklerinin tipik DTA ve TGA eğrileri

Metal tuzları grup A ve grup B olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Grup A, Na^+ ve Cu^{+2} gibi küçük katyonların tuzlarını içerir, B ise Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ gibi daha büyük iyonların tuzlarını içerir. Grup A'nın tuzları bir kaç anlamda asit formlarına benzerler. Belki de metal iyonun su ile sınırlanmış olması nedeniyle, 2 değerlikli metal tuzları için 200°C yakınında su ayrılır. B grubu durumunda A su içerir ve daha düşük sıcaklıkta uzaklaşır. A ve B grubu arasında termal kararlılık bakımından da fark vardır. Cs tuzu termal olarak da karardır ve bir kısmı bozunmasına rağmen 700°C 'de erirler. Bir polianyonu meydana getiren elementler için termal kararlılık genelde $\text{W} > \text{Mo}$ ve $\text{P} > \text{Si}$ şeklindedir.

Termal kararlılık çevreye bağlıdır. Heteropoli bileşikler, indirgen bir atmosferde çok daha hızlıca bozunurlar. Oksijenin ve su buharının bir arada oluşu, yüksek sıcaklıklarda kararlılığı arttırmaktadır. Esasen iki grup arasında da yüzey alanı değişir. Asit formları ve A grubu tuzlarının özgül yüzey alanları $1-15 \text{ m}^2/\text{g}$ mertebesinde olup düşük, B grubu tuzlarının özgül yüzey alanları ise $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$ mertebesinde olup daha yüksek değerdedir. Ancak bu yüksek yüzey alanı mikro gözenklilikten değil, çok küçük boyuttaki birincil parçacıklardan ileri gelir. HPA'lar düşük yüzey alanlarına karşın katalitik aktiflikleri yüksektir.

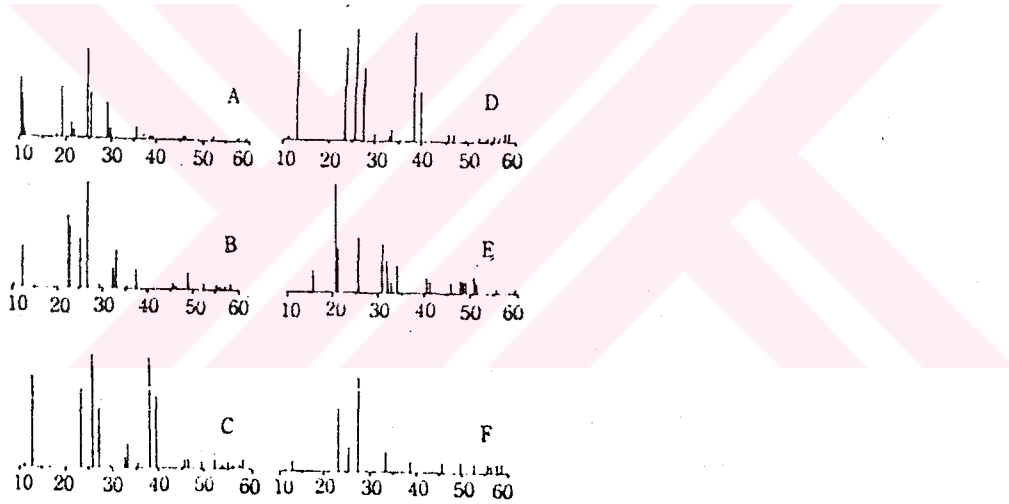
IR spektrumları daha detaylı gözden geçirilecek olursa, polianyonlar oldukça karardır. Polianyonlar onu meydana getiren elementlere bağlı olarak ufak, fakat önemli değişiklikler gösterir;

Muhtemelen su ve Ot arasındaki hidrojen bağının kaybolmasından dolayı Mo(W)=O bandı daha yüksek dalga sayısına kayar. P-O ve Mo(W)=O 'nın pik şiddeti ve bağ değişikliği muhtemelen hidrojen bağının kaybolmasından dolayı değişir. İki değerlikli metal tuzları durumunda (Cu, Ca) bu bandlar dubletlere ayrılır. Belki suyun kaybolması polianyonlar ve iki değerlikli metal iyonları arasında direkt bir etkileşmeye sebep olur. Kristal suyundaki gibi protonların durumu NMR, IR ve elektrokondiktometrik ölçümlerle araştırılmıştır. Genel olarak iki tip proton vardır; lokalize olmamış hidrate protonları ve daha az karardır hidratsız protonlar.

2.3. Termal Olarak Bozunan 12-Molibdofosforik Asit ve 10-Molibdo 2 Vanadofosforik Asidin Katalitik Özellikleri

Heteropoli bileşikleri hem asit hem de oksitlenme ajanıdır. Bu özelliklerin avantajından yararlanılarak heteropoli bileşikleri çeşitli sentez reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmışlardır. Bununla beraber heteropoli bileşiklerin en zayıf noktası, yüksek sıcaklıklarda bozunmalarıdır. Termal bozunma ile yapısal değişiklikler;

1) **XRD Çalışmaları:** Şekil 2.5 PMo_{12} ve $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ farklı sıcaklıklarda inert bir atmosferde bozunurlarken, XRD spektrumlarındaki değişiklikleri gösterir. PMo_{12} 'nin karakteristik XRD spektrumu yüksek sıcaklıklarda muamele edilirken dereceli olarak değişir ve spektrum sonuçta 580°C 'de muameleden sonra MoO_3 'ünki gibi olur. Bu da PMo_{12} 'nin 430°C 'nin yukarısında MoO_3 'e bozunduğu anlamını verir(45).

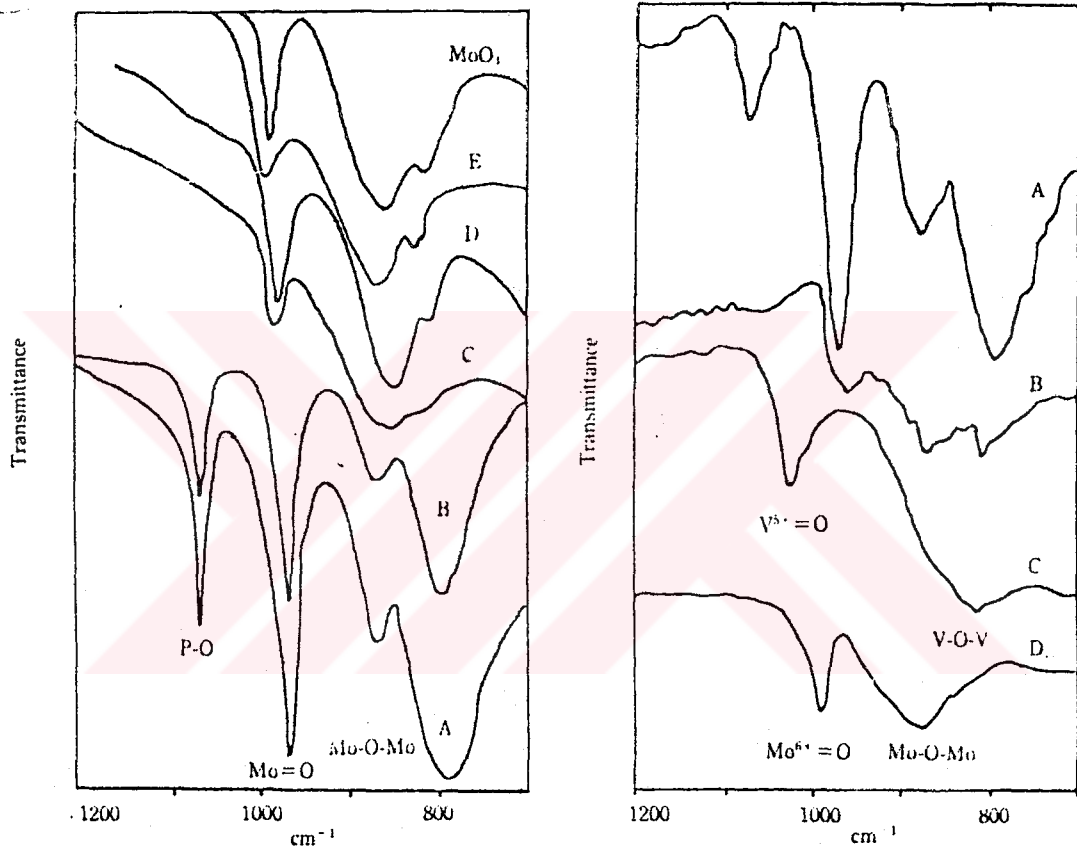


Şekil 2.5. Farklı Sıcaklıklarda Heteropoli Bileşiklerin XRD Spektrumu

- A. 280°C 'de kalsine edilmiş $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- B. 430°C 'de kalsine edilmiş $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- C. 700°C 'de kalsine edilmiş $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- D. MoO_3
- E. V_2O_5
- F. 580°C 'de kalsine edilmiş $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$

Bunun tersine $\text{PMo}_{12}\text{V}_2$ 500°C 'den sonra tamamen MoO_3 ve V_2O_5 'e bozunmaktadır (46). Bu da 580°C 'de bozunan $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'nin XRD spektrumunun MoO_3 ve V_2O_5 'in herhangi bir spektrumu ile aynı olmadığını gösterir. Termal çalışmalar $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ yapısının, hem MoO_3 hem de V_2O_5 'den farklı olan yeni bir karışık oksit verdiğini göstermektedir.

2) IR Çalışmaları: Termal işlemlerle oluşan PMo_{12} ve $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'deki yapısal değişiklikler IR spektrumları ile belirtilmiştir (Şekil 2.6).



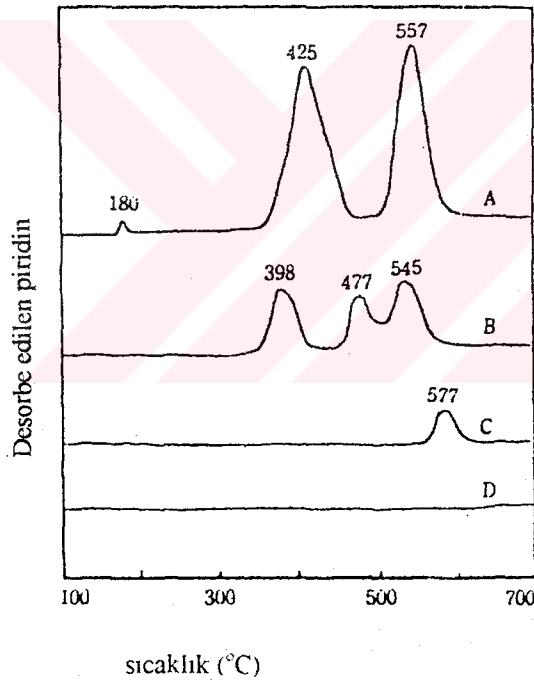
Şekil 2.6. Farklı Sıcaklıklardan Sonra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 'ın A)Kalsinasyonsuz B)280°C C)430°C D)500°C E)700°C 'de IR Spektrumu

PMo_{12} heteropoli asitlerin Keggin yapısına özgü $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 'deki arbsorbsiyon bandları 280°C 'de değişmez(47). 430°C 'de önemli oranda değişir ve sonuçta 580°C 'deki MoO_3 'kine benzer bir hal alır. 580°C 'de yeni bir spektrum oluşur ve bu ne MoO_3 , ne de V_2O_5 'deki spektrumlara benzer.

3) XPS Çalışmaları: 580°C'de bozunan PMo_{12} 'nin Mo(3d) elektronunun bağlanma enerjisinin MoO_3 'ünki ile aynı olduğunu gösterir. Fakat 580°C'de bozunan $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'nin Mo(3d), V(2p) elektronunun bağlanma enerjisinin MoO_3 ve V_2O_5 'inkinden farklıdır. Bu da $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'nin termal bozunması ile elde edilen karışık oksidin Mo, V ve O atonlarının birbiriyle bağ oluşturduğu bir kimyasal bileşiktir. Sonuçta yukarıdaki XRD, IR ve XPS sonuçları 580°C'de bozunan $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'nin yeni bir karışık oksit oluşturduğu ve bunun yapısının MoO_3 ve V_2O_5 'in fiziksel bir karışımından farklı olduğunu göstermektedir.

2.4. Termal Olarak Bozunan Oksitlerin Asidik ve Redoks Özellikleri

1.Asidik özellik: Şekil 2.7'de termal olarak bozunan PMo_{12} 'den piridin desorpsiyonunun spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 2.7. Farklı Sıcaklıklardan Sonra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 'in TPD Spektrumları

A) 280°C'ye tabi tutulan $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

B) 430°C'ye tabi tutulan $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

C) 480°C'ye tabi tutulan $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

D) 480°C'ye tabi tutulan $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ve 700°C'de MoO_3

280°C'de muamele edilen numune 180, 425 ve 557°C'de 3 TPD pikleri, yüzeyin 3 tane önemli asidik bölgesinin varlığını gösterir. Numune yüksek sıcaklıklara muamele edildiğinde pikler dereceli olarak önceki yoğunluklarını

kaybeder. 580°C'deki muameleden sonra numune piridin desorpsiyon pikini göstermez. Bu da onun hemen hemen asidik olmayan bir hal aldığını gösterir. Piridin TPD spektrumlarındaki benzer değişiklikler termal olarak bozulan $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'de gözlenir. Bununla beraber, $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ numunesi 300°C yukarısında sadece 2 TPD piki gösterir. Benzer şekilde termal bozunma ile heteropoli asitlerin kolayca Bronsted asitliklerini kaybettikleri yönündeki görüş TPD deneyleriyle ispatlanmıştır.

2.Redoks özellikleri: PMo_{12} ve $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ numunelerinin redoks yetenekleri çeşitli sıcaklıklarda bozduklarında H_2 indirgenmesi ve reoksidasyonu ile ölçülmüştür. Reoksidasyon derecesinin H_2 indirgenmesinden daha düşük olmasının sebebi numunenin indirgenme aşaması esnasında başlangıçtaki Keggin yapısını kısmen kaybetmesindedir. Beklendiği gibi $\text{PMo}_{12}\text{V}_2$ termal muamelelerle başlangıçtaki redoks yeteneğini önemli bir şekilde kaybeder fakat numune hala 580°C'deki muameleden sonra bile başlangıçtaki redoks yeteneğini bir dereceye kadar korur ve bu yetenek MoO_3 ve V_2O_5 'inkinden önemli oranda yüksektir. Benzer şekilde 580°C'de $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'nin termal bozunması ile yeni karışık bir oksit üretilir ki bu başlangıçtaki $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ 'den daha kararlıdır ve redoks yeteneği V_2O_5 ya da MoO_3 'den daha büyüktür (46).

2.5. Psüdo - Sıvı Faz

Asit formları ve grup A tuzlarının sekonder yapısının esnek yapısından dolayı alkol ve aminler gibi polar moleküller katı kütlenin içine kolay bir şekilde absorbe edilirler. Bu durum su molekülleriyle yer değiştirme, ya da polianyonlar arasındaki mesafe aralığını genişletme ile olur(43,44,48). Böylece bu mikro gözeneklerdeki bir difüzyon olayı değildir. Absorpsiyonundan sonra heteropoli bileşiklerinin hacmi artar. Önemli miktarlardaki polar molekülleri absorbe eden heteropoli bileşikleri, bir nevi konsantre bir çözelti halini alır. Bundan dolayı bu hal psüdo-sıvı faz olarak adlandırılır(43,44). Psüdo-sıvı fazını oluşturma eğilimi heteropoli bileşiğin biçimine, absorbe edilen moleküllere ve reaksiyon şartlarına bağlıdır. Asit formları polar molekülleri katı biçimine bulk şeklinde absorbe eder. Fakat polar olmayan molekülleri ise sadece yüzey kısımlarında adsorbe ederler(48). Cs tuzu durumunda hatta polar moleküller bile absorbe edilemezler,

çünkü sekonder yapıları çok daha katıdır. Absorpsiyon oranı aynı zamanda heteropoli bileşiğin su içeriğine de bağlıdır ve bazen hızı önemli bir şekilde değiştiren kritik bir basınç vardır.



3. MATERYAL VE METOD

Çalışmanın birinci aşamasında bazı heteropoli asitlerin ve komplekslerinin eldesi ve spektrofotometrik olarak incelenmesi, ikinci aşamada HPA komplekslerinin eldesi ve yapısının aydınlatılması, üçüncü aşamada heteropoli asitlerin analitik uygulaması ve dördüncü aşamada heteropoli asitlerin kataliz uygulamaları araştırıldı.

3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. P_2O_5 (Fluka,katalog no.9302)
2. P_2O_5 (Fluka katalog no.92930)
3. $\text{H}_3(\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de haen katalog no.4116)
4. $\text{H}_3(\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Merck,katalog no.682)
5. $\text{H}_4(\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Merck,katalog no.659)
6. Na_2HPO_4 (Merck,katalog no.6576)
7. NaVO_3 (Fluka,katalog no.72060)
8. H_2SO_4 (Merck,katalog no.713)
9. $\text{Na}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10. Dietyl eter (Merck,katalog no.926)
11. KH_2PO_4 (Merck,katalog no.4873)
12. HNO_3 (Merck,katalog no.456)
13. NH_4VO_3 (Riedel-de haen katalog no.488068)
14. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck,katalog no.1180)
15. Asetik asit (Merck,katalog no.100056)
16. Etanol (Fluka,katalog no.02850)
17. Anilin (Merck,katalog no.2189252)
18. T-Bütil amin (Fluka,katalog no.19520)
19. Trietil amin (Merck,katalog no.90337)
20. Sikloheksanon (Fluka,katalog no.29150)
21. Asetonitril (Fluka,katalog no.710)
22. Dioksan (Fluka,katalog no.42500)
23. Karbon tetraklorür (Fluka,katalog no.87030)
24. Toluen (Fluka,katalog no.89681)
25. Nikotin (Fluka,katalog no.72290)

26. Nikotinik asit(Fluka,katalog no.72309)
27. Metilen mavisi(Merck,katalog no.1283)
28. t-Bütanol(Fluka,katalog no.19460)
29. Propilen oksit(Fluka,katalog no.82325)

3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

1. TGA-50 Shimadzu Termogravimetrik Analiz Cihazı
2. Jobin Yvon JY24 Inductively Coupled Plazma-Atomik Emisyon Spektrometri(ICP-AES).
3. Sherwood Scientific,Magnetik Sübsetibilite Ölçme Cihazı
4. MIDAC 1700 M FTIR Spektrofotometre.
5. Spektronik 20 D Görünür alan Spektrofotometre.
6. Fisons EA 1108 Elementel Analiz Cihazı.
7. Unicam UV2-100 UV/Visible Spektrofotometre.

3.3. $H_4(PMo_{11}VO_{40}).32H_2O$ Hazırlanması

Tsigdinos ve Hallada'nın konuyla ilgili çalışmalarından yararlanılarak işlemler yapıldı (49). 3.55 g Na_2HPO_4 tartılıp 50 ml suda çözüldü. Bunun üzerine 50 ml kaynar suda çözülmüş 3.05 g $NaVO_3$ katıldı. Karışım soğutuldu ve üzerine 2.5 ml derişik H_2SO_4 ilave edildi (kırmızı renk oluştu). Bu karışıma 100 ml suda çözülmüş 66.5 g $Na_2MoO_4.2H_2O$ katıldı. Son olarak 42.5 ml derişik H_2SO_4 yavaş yavaş ve şiddetle karıştırılarak ilave edildi. Bu ilave ile koyu kırmızı renk açıldı. Soğutulduktan sonra heteropoli asit 200 ml dietil eter ile ekstrakte edildi. Bu reaksiyonda, heteropoli asit eterat ortada bir faz oluşturdu. Dip faz Vanadil iyonlarından dolayı sarı renkli olan su fazıdır. Ayırma işleminden sonra heteropoli asit eterattan hava geçirilerek eter uzaklaştırıldı. Bakiye oranj katı 25 ml suda çözüldü. Bir H_2SO_4 'lü vakum desikatüründe ilk kristaller görülünceye kadar tutuldu. Sonra kristallendirmeye bırakılır. Turuncu renkli kristaller süzülür.

3.4. $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}).32H_2O$ Hazırlanması

3.55 g Na_2HPO_4 tartılıp 50 ml suda çözüldü. Bunun üzerine 50 ml kaynar suda çözülmüş 12.2 g $NaVO_3$ katıldı. Karışım soğutulduktan sonra üzerine 2.5 ml derişik H_2SO_4 (kırmızı renk oluştu) ve 100 ml suda çözülmüş 60.5 g $Na_2MoO_4.2H_2O$ katıldı.

Son olarak karışım şiddetle karıştırılarak üzerine 42.5 ml derişik H_2SO_4 ilave edildi ve çözelti soğumaya bırakıldı. Heteropoli asit 250 ml dietil eter ile ekstrakte edildi. Dipteki heteropoli eterat ayrıldıktan sonra, hava geçirilerek eter uzaklaştırıldı. Bakiye oranj katı 25 ml suda çözüldü ve H_2SO_4 'lü vakum desikatüründe ilk kristaller görülünceye kadar tutuldu. Sonra kristallendirmeye bırakıldı. Turuncu kristaller süzöldü.

3.5. $H_6(PMo_9V_3O_{40}) \cdot 34H_2O$ Hazırlanması

18.3 g sodyum meta vanadat 100ml sıcak suda çözüldü ve 25 ml'sinde 3.55 g Na_2HPO_4 bulunduran çözelti ile birleştirildi. Bunların üzerine 2.5 ml derişik H_2SO_4 kondu. Daha sonra 75 ml'sinde 27.25 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ bulunduran çözelti eklendi. Bu karışım şiddetle karıştırılarak üzerine yavaş yavaş 43 ml derişik H_2SO_4 kondu. Soğumaya bırakıldıktan sonra 200 ml dietil eterle ekstrakte edildi.

3.6. $(NH_4)_5H_4(PV_6W_6O_{40}) \cdot 6H_2O$ Hazırlanması

6 ml suda 5.5 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ çözüldü. Ayrıca 20 ml suda 3.7 g $NaVO_3$ çözüldü ve bu iki çözelti karıştırıldıktan sonra üzerine 2.5 ml derişik H_3PO_4 ilave edildi, $95^\circ C$ 'de 1 saat tutuldu. Soğutulduktan sonra üzerine NH_4Cl eklendi ve 0.25 M H_2SO_4 'te kristallendirildi.

3.7. $(NH_4)_6H(PV_4W_8O_{40}) \cdot 9H_2O$ Hazırlanması

4.9 g $NaVO_3$ ml suda çözüldü. Bu, 25 ml'sinde 22 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ bulunduran sıcak çözeltiye katıldı. Bu karışıma 5 ml derişik H_3PO_4 ilave edildi. Koyu kırmızı çözelti $95^\circ C$ 'de 1 saat ısıtıldıktan sonra, soğumaya bırakıldı ve çökme tamamlanıncaya kadar katı NH_4Cl veya KCl ilave edildi. Çökelek seyreltik (0.2 M) H_2SO_4 'lü ortamda $80^\circ C$ 'de kristallendirildi.

3.8. $Na_6(Mo_{18}P_2O_{62}) \cdot 24H_2O$ Hazırlanması

100 ml 1.5 M $HClO_4$ içinde 1.76 g $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ çözüldü ve $40^\circ C$ civarında bir kaç gün buharlaşmaya bırakıldı ve sarı prizmatik kristaller oluştu.

3.9. Heteropoli Asit ve Komplekslerinin Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

3.9.1. TGA İncelemeleri

“TGA-50, Shimadzu” Termogravimetrik analiz aleti ile, hazırlanan heteropoli asit ve kompleksleri oda sıcaklığından 500 °C’ye kadar 10 derece/dakika ısıtma hızında TGA termogramları alınarak formülasyon doğrulama ve yapısal kararlılık tayinleri yapıldı.

3.9.2. $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ve $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}) \cdot 32H_2O$ Asidin Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

“Ströhlein Area Meter-II” Özgül yüzey alanı ölçüleriyle BET-tek nokta yöntemine dayalı olarak $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ve $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}) \cdot 32H_2O$ için N_2 -adsorpsiyonundan belirlenen özgül yüzey alanları ölçüldü.

3.9.3. SEM Fotoğraflarının Alınması

Hazırlanan Heteropoli asitlerden, $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ve $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}) \cdot 32H_2O$ ’ın Almanya’nın Karlsruhe Üniversitesi Engler-Bunte Enstitüsü’nde Scanning Electron Microscopy(SEM) ile fotoğrafları aldırılmıştır. Bunlardan tipik örnekler Şekil 3.7-8’de verilmiştir.

3.9.4. XRD (X-Ray Diffraction) İncelemeleri

Yine Almanya’nın Karlsruhe Üniversitesi’nde yaptırılan x -ışını kırınımı incelemelerine temsili örnek olmak üzere hazırlanan $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ’ya ilişkin verilerin yer aldığı difraktogramlar Şekil 3.9’da yer almaktadır.

3.9.5. EDX(Energy Dispersiv X-Ray Spectroscopy) İncelemeleri

Almanya’nın Karlsruhe Üniversitesi’nde yaptırılan EDX incelemelerine temsili örnek olmak üzere hazırlanan $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ’ya ilişkin spektrumlar Şekil 3.10 da , EDX incelemelerinin sayısal sonuçları ise Tablo 3.2 de verilmiştir.

3.9.6. FTIR (Fourier Transform Infra Red) İncelemeleri

1 mg’lık örnekler 250 mg KBr ile tablet haline getirilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumları, “MIDAC 1700 M FTIR Spektrometre” sinde 2 cm^{-1} ’lik ayırma gücü

(rezolüsyon) ve 50 tarama ile alınmış, LAB CALC programı kullanılmış ve daha düzgün bir spektrum elde etmek üzere Savitsky-Golay Düzleştirme işlemi 11 noktada yapılmıştır. IR spektrumları hazırlanan bileşiklerden serbest heteropoli asitler için Şekil 3.11'de, heteropoli asitlerin NH_4^+ -kompleksleri için Şekil 3.12'de ve Na^+ kompleksi için Şekil 3.13'te sergilenmiştir. Ayrıca bunlara ait titreşim frekansları Tablo 3.3'te verilmiştir.

3.9.7. UV-Spektrumlarının İncelenmesi

$\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_5(\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{H}_6(\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ suda çözülüp Unicam UV2-100 UV/Visible Spektrometresinde UV-Spektrumları alındı. Spektrumlarının hepsinde aynı olduğu görüldü. UV-Spektrumları Şekil 3.14'de verilmiştir.

3.9.8. Katı Asit Derişiminin Belirlenmesi

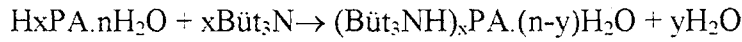
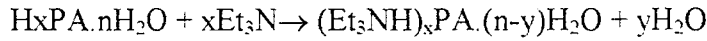
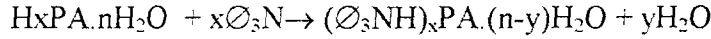
100 ml'lik kapaklı bir erlen içine belirli miktarlarda tartılmış HPA kondü. Üzerine 15 ml benzen ve 5 ml indikatör çözeltisi (yaklaşık 2 mg indikatör/100 ml benzen) kondü ve bir gün boyu karanlık bir yerde bekletildi. Sonra indikatörün bazik formunun değişmeyen rengi elde edilinceye kadar 0.1 N n-bütül aminin benzendeki çözeltisi ile titre edildi. Bu yöntemde Neutral Red indikatörü ile asitlik şiddeti $\text{H}_0 \leq +6.8$; P- dimetilaminoazobenzén indikatörü ile $\text{H}_0 \leq +3.3$; kristal viyoleto indikatörü ile $\text{H}_0 \leq +0.8$; Antrakino indikatörü ile $\text{H}_0 \leq - 8.2$ olan asit merkezlerinin derişimleri belirlendi. Asit formları üzerinde, benzen içerisindeki piridin çözeltisinde adsorpsiyon incelemeleri benzenin HPA'ya kuvvetle bağlanarak kompleks vermek süretiyle piridin HPA tarafından adsorpsiyonunu engelleyici, geçirimsiz bir tabaka oluşturması nedeniyle olumlu sonuç alınmadı.

3.9.9. Çözünürlük İncelemeleri

Asit formundaki katı bileşiklerin suda, etil alkolde, eterde ve siklohegzanda iyi çözüdüğüleri benzen ve karbon tetraklorürde ise çözümedikleri anlaşılmıştır.

3.9.10. HPA Komplekslerinin Hazırlanması ve Yapısının Aydınlatılması

Normalde heteropoli asitlerle. O_3P , O_3N , Et_3N ve $\text{Büt}_3\text{N}$ arasındaki reaksiyon basit bir nötralleşme reaksiyonu olarak gözükmektedir. Heteropoli asitler H_xPA şeklinde gösterilirse: O_3P , O_3N , Et_3N ve $\text{Büt}_3\text{N}$ arasında;



Reaksiyonları beklenir.

İşlem 1. Asetik asit'te hazırlanan $25 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M } \text{O}_3\text{P}$ üzerine yine asetik asitte hazırlanan $25 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M } \text{H}_4(\text{PMO}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdından süzüldü, kurutuldu.

İşlem 2. Asetik asitte hazırlanan $210^{-2} \text{ M } \text{O}_3\text{P}$ üzerine, yine asetik asitte hazırlanan $25 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M } \text{H}_4(\text{PMO}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 3. Asetik asitte hazırlanan $25 \text{ ml } 3 \cdot 10^{-2} \text{ M } \text{O}_3\text{P}$ üzerine, yine asetik asitte hazırlanan $25 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M } \text{H}_4(\text{PMO}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen yeşil renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 4. Asetik asitte hazırlanan $25 \text{ ml } 4 \cdot 10^{-2} \text{ M } \text{O}_3\text{P}$ üzerine, yine asetik asitte hazırlanan $25 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M } \text{H}_4(\text{PMO}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen yeşil renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 5. Asetik asit'te hazırlanan $25 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M } \text{O}_3\text{P}$ üzerine yine asetik asitte hazırlanan $25 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M } \text{H}_3\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 6. Asetik asit'te hazırlanan 25 ml $2 \cdot 10^{-2}$ M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_3\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 7. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $3 \cdot 10^{-2}$ M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_3\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 8. Asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 9. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $2 \cdot 10^{-2}$ M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 10. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $3 \cdot 10^{-2}$ M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 11. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 12. Asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 13. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $2 \cdot 10^{-2}$ M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 14. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $3 \cdot 10^{-2}$ M O_3P üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen yeşil renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 15. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M O_3N üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen koyu yeşil renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 16. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M trietil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 17. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M trietil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 18. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M trietil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_3\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 19. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M trietil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdı ile süzüldü, kurutuldu.

İşlem 20. Asetik asitte hazırlanan 25 ml $4 \cdot 10^{-2}$ M tribütil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 21. Asetik asitte hazırlanan 25 ml 4.10^{-2} M tribütil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $H_4Si(W_3O_{10})_4.xH_2O$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 22. Asetik asitte hazırlanan 25 ml 4.10^{-2} M tribütil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $H_3P(W_3O_{10})_4.xH_2O$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen beyaz ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

İşlem 23. Asetik asitte hazırlanan 25 ml 4.10^{-2} M tribütil amin üzerine yine asetik asitte hazırlanan 25 ml 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4.xH_2O$ ilave edildi. Karışım magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı, ele geçen sarı renkli ürün süzgeç kağıdında süzüldü, kurutuldu.

3.9.11. $H_4Si(W_3O_{10})_4.xH_2O$, $H_4P(W_3O_{10})_4.xH_2O$ ve

$H_4PMo_{11}VO_{40}.32H_2O$ 'nın Molar Absorplama Katsayılarının Belirlenmesi:

$H_4Si(W_3O_{10})_4.xH_2O$ 'nın molar absorplama katsayısının belirlenmesi: 0.1128 g $H_4Si(W_3O_{10})_4.xH_2O$ alınıp saf su ile 100 ml'ye seyreltildi. Bu çözeltilerden 1 ml, 2ml, 3ml alınıp saf su ile 50 ml'ye seyreltildi ve molar olarak konsantrasyonları hesaplandı. Bu çözeltiler UV spektrofotometresinde 262 nm'de absorpsiyon değerleri bulunarak $A=\epsilon.l.c$ 'den absorplama kat sayısı (ϵ) $4.15.10^4 L.M^{-1}.cm^{-1}$ olarak tespit edildi.

$H_4P(W_3O_{10})_4.xH_2O$ 'nın Absorplama katsayısının belirlenmesi: 0.1277 g $H_4P(W_3O_{10})_4.xH_2O$ alınıp saf su ile 100 ml'ye seyreltildi. Bu çözeltilerden 1 ml, 2ml, 3ml alınıp saf su ile 50 ml'ye seyreltildi ve molar olarak konsantrasyonları hesaplandı. Bu çözeltiler UV spektrofotometresinde 257 nm'de absorpsiyon değerleri bulunarak $A=\epsilon.l.c$ 'den absorplama kat sayısı (ϵ) $2.09.10^4 L.M^{-1}.cm^{-1}$ olarak tespit edildi.

$H_4PMo_{11}VO_{40}.32H_2O$ 'nın Absorplama katsayılarının belirlenmesi: 0.1297g alınıp saf su ile 100 ml'ye seyreltildi. Bu çözeltilerden 1 ml, 2 ml, 3 ml alınıp saf su ile 50 ml'ye seyreltildi ve molar olarak konsantrasyonları hesaplandı. Bu çözeltiler UV spektrofotometresinde 305 nm'de absorpsiyon değerleri bulunarak $A=\epsilon.l.c$ 'den absorplama kat sayısı (ϵ) $2.37.10^4 L.M^{-1}.cm^{-1}$ olarak tespit edildi.

3.9.12. HPA Komplekslerinin Çözünürlüklerinin Belirlenmesi

İşlem 4,7,11,14 örneklerinden sırasıyla 0.0133, 0.0306, 0.0251 ve 0.0109 g alınıp 50 ml'lik balon jöjelere bırakıldı. Hacimleri 1:1 su-dioksan ile 50 ml'ye tamamlandı.

1:1 su-dioksanda çözünmüş olan 50 ml'lik işlem 4 örneğini içeren çözeltilerden 2.5 ml, 5 ml ve 7.5 ml alınıp hacimleri 1:1 su-dioksan ile 25 ml'ye seyreltildi. Hazırlanan bu çözeltilerin molar konsantrasyonları hesaplandı ve 306 nm'de UV spektrometresinde absorbans değerlerine bakıldı. $A=\epsilon.l.c$ 'den absorblama katsayısı (ϵ) $3.1.10^4 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Daha sonra işlem 4'teki örnekten 0.0393 g alınıp saf su ile 25 ml'ye seyreltilerek doygun çözeltisi hazırlandı. Bunun da UV spektrofotometresinde 306 nm'de absorbans değerine bakıldıktan sonra çözünürlük çarpımı (Ksp) hesaplandı.

1:1 su-dioksanda çözünmüş olan 50 ml'lik işlem 7 örneğini içeren çözeltilerden 0.5 ml, 1 ml, 1.5 ml ve 2 ml alınıp hacimleri 1:1 su-dioksan ile 25 ml'ye seyreltildi. Hazırlanan bu çözeltilerin molar konsantrasyonları hesaplandı ve 266 nm'de UV spektrometresinde absorbans değerlerine bakıldı. $A=\epsilon.l.c$ 'den absorblama katsayısı (ϵ) $7.1.10^4 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Daha sonra işlem 7'deki örnekten 0.0982 g alınıp saf su ile 25 ml'ye seyreltilerek doygun çözeltisi hazırlandı. Bununda UV spektrofotometresinde 266 nm'de absorbans değerine bakıldıktan sonra çözünürlük çarpımı(Ksp) hesaplandı.

1:1 su-dioksanda çözünmüş olan 50 ml'lik işlem 11 örneğini içeren çözeltilerden 0.5ml, 1 ml, 1.5 ml ve 2 ml alınıp hacimleri 1:1 su-dioksan ile 25 ml'ye seyreltildi. Hazırlanan bu çözeltilerin molar konsantrasyonları hesaplandı ve 266 nm'de UV spektrometresinde absorbans değerlerine bakıldı. $A=\epsilon.l.c$ 'den absorblama katsayısı (ϵ) $6.4.10^4 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Daha sonra işlem 11'deki örnekten 0.1591 g alınıp saf su ile 25 ml'ye seyreltilerek doygun çözeltisi hazırlandı. Bununda UV spektrofotometresinde 266 nm'de absorbans değerine bakıldıktan sonra çözünürlük çarpımı (Ksp) hesaplandı.

1:1 su-dioksanda çözünmüş olan 50 ml'lik işlem 11 örneğini içeren çözeltilerden 2 ml, 4ml ve 6ml alınıp hacimleri 1:1 su-dioksan ile 25 ml'ye seyreltildi. Hazırlanan bu çözeltilerin molar konsantrasyonları hesaplandı ve 305 nm'de UV spektrometresinde absorbans değerlerine bakıldı. $A=\epsilon.l.c$ 'den absorblama katsayısı (ϵ) $3.1.10^4 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Daha sonra işlem 14'deki örnekten 0.0372 g alınıp saf su ile 25 ml'ye

seyreltilerek doymun çözeltilisi hazırlandı. Bununda UV spektrofotometresinde 305 nm’de absorbans değerine bakıldıktan sonra çözünürlük çarpımı (Ksp) hesaplandı.

İşlem 4,7,11,14’deki örneklerin çözünürlük çarpımları (Ksp) Tablo 3.6’da verilmiştir.

3.9.13. HPA Komplekslerinin Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi

İşlem 4,7,11 ve 14’de hazırlanan örneklerin magnetik özelliklerine magnetik sübetibilite ile bakıldı. İşlem 4’ teki örneğin paramagnetik diğerlerinin ise diamagnetik olduğu belirlendi.

3.9.14. HPA Komplekslerinin TGA İncelenmesi

“TGA-50, Shimadzu” Termogravimetrik analiz aleti ile, hazırlanan HPA kompleksleri İşlem 4,7,11,14,15,16,20’deki örnekleri oda sıcaklığından 700 °C’nin üzerindeki 20 derece/dakika ısıtma hızında termogramları sırasıyla Şekil 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21’de verilmiştir.

Ayrıca işlem 4,7,11 ve 14’te hazırlanan HPA kompleksleri, erime noktası cihazı ile bozunma noktalarına bakıldı ve sırasıyla 190-200 °C, 290-295 °C, 200-210 °C ve 150-155 °C’de bozdukları tespit edildi.

3.9.15. HPA Komplekslerinin IR Spektrumlarının İncelenmesi

Hazırlanan HPA komplekslerinden işlem 4,15,16 ve 20’deki örnekleri KBr ile tablet haline getirilmiş örneklerin FTIR spektrometresinde 2 cm⁻¹’lik ayırma gücü (rezolüsyon) ile yapılmıştır. IR spektrumları Şekil 3.22, 3.23, 3.24 ve 3.25’de verilmektedir.

Ayrıca 700 °C’de fırında yarım saat bekletilen işlem 4,7,15 örneklerinin IR spektrumları alındı ancak O₃P, O₃N ve heteropoli asitlere ait karakteristik piklerin tamamen yok olduğu gözlemlendi.

3.9.16. HPA Komplekslerinin UV Spektrumları

İşlem 4, 15, 16, 20’ de hazırlanan örnekler asetonitrilde çözülüp UV spektrumlarına bakıldı. UV spektrumları Şekil 3.26, 3.27, 3.28 ve 3.29’de verilmiştir.

3.10. Heteropoli Asitlerin Analitik Uygulamaları

Nikotin'in sudaki 10^{-2} M'lık standart çözeltisi hazırlandı. Bu standart çözeltiden $1 \cdot 10^{-6}$ M, $2 \cdot 10^{-6}$ M ve $1 \cdot 10^{-5}$ M nikotin çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler üzerine suda hazırlanmış olan 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'dan yaklaşık olarak 1-2 ml ilave edildi. Sadece $1 \cdot 10^{-5}$ M'lık nikotin çözeltisinde çökme oldu.

Nikotin'in asidin sudaki 10^{-2} M'lık standart çözeltisi hazırlandı. Bu standart çözeltiden $5 \cdot 10^{-6}$ M, $1 \cdot 10^{-3}$ M, $2 \cdot 10^{-3}$ M, $3 \cdot 10^{-3}$ M, $4 \cdot 10^{-3}$ M ve $5 \cdot 10^{-3}$ M'lık nikotin asit çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler üzerine suda hazırlanmış olan 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'dan yaklaşık olarak 1-2 ml ilave edildi. Sadece $5 \cdot 10^{-3}$ M'lık nikotin asit çözeltisinde çökme oldu.

O_3P 'nin asetik asit içinde 10^{-2} M'lık standart çözeltisi hazırlandı. Bu standart çözeltiden $1 \cdot 10^{-5}$ M, $5 \cdot 10^{-5}$ M ve $1 \cdot 10^{-4}$ M'lık O_3P çözeltileri hazırlandı. Bunun üzerine asetik asitte hazırlanmış 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'ten yaklaşık olarak 1-2 ml ilave edildi. Sadece $1 \cdot 10^{-4}$ M'lık O_3P çözeltisinde çökme oldu.

O_3N 'nin asetik asit içinde $4 \cdot 10^{-2}$ M'lık standart çözeltisi hazırlandı. Bu standart çözeltiden $1 \cdot 10^{-5}$ M, $4 \cdot 10^{-5}$ M ve $1 \cdot 10^{-4}$ M'lık O_3N çözeltileri hazırlandı. Bunun üzerine asetik asitte hazırlanmış 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'ten yaklaşık olarak 1-2 ml ilave edildi. Sadece $4 \cdot 10^{-5}$ M ve $1 \cdot 10^{-4}$ M'lık O_3N çözeltisinde çökme oldu.

Et_3N 'nin sudaki $1 \cdot 10^{-4}$ M, $2 \cdot 10^{-4}$ M ve $5 \cdot 10^{-4}$ M'lık çözeltileri üzerine suda hazırlanmış olan 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'ten yaklaşık olarak 1-2 ml ilave edildi. Sadece $5 \cdot 10^{-4}$ M'lık Et_3N çözeltisinde çökme oldu.

Anilinin sudaki 10^{-2} M ve 10^{-1} M çözeltileri üzerine suda hazırlanmış olan 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'ten yaklaşık olarak 1-2 ml ilave edildi. Sadece 10^{-1} M anilin çözeltisinde çökme oldu.

Metilen mavisinin etanoldeki 10^{-2} M, 10^{-3} M ve 10^{-4} M'lık çözeltileri hazırlandı. Bunların üzerine etanolde hazırlanmış olan 10^{-2} M $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'ten 1-2 ml ilave edildi. Sadece 10^{-2} M ve 10^{-3} M'lık metilen mavisi çözeltisinde çökme oldu.

Farklı heteropoli asitlerin trifenil fosfin, trifenil amin, trietil amin ve tribütül aminle asetik asit ortamında hazırlanan komplekslerinin çözünürlüklerine bakıldı. Heteropoli asitlerin trifenil fosfin ile olan komplekslerinin suda, etanolde, dioksan, dietileterde çok çok az; sikloheksanon ve asetonitrilde çözüldükleri; Karbontetraklorür ve toluende ise çözünmedikleri gözlemlendi. Farklı heteropoli asitlerin

trifenil amin, trietil amin ve tribütil aminle asetik asit ortamında verdiği komplekslerinin suda, dietil eterde, dioksanda, etanolde, karbontetraklorürde, toluende çözünmedikleri; Siklohegzanonda ve asetonitrilde az çözündükleri gözlemlendi. $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ve $H_3P(Mo_3O_{10})_4 \times H_2O$ 'nin trifenil fosfin, trifenil amin, trietil amin ve tribütil aminle oluşan komplekslerinin genelde sarı ve yeşilin değişik tonlarında olduğu, diğer heteropoli asitlerle oluşan omlekslerinin beyaz renkte olduğu saptandı. Komplekslerin renkleri Tablo 3.4' de verilmiştir,

İşlem 1,2,4,7,11,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23'ün C,H,N analizleri Fisons EA1108 element analizi ile yapıldı. Sonuçlar Tablo 3.4'te verilmiştir.

İşlem 4,7,11 örneklerinden sırasıyla 0.0789 g, 0.0985 g, 0.1454 g , alınıp fırında 700 °C'de yarım saat bekletildikten sonra örneklerde %33.32, %16.85, %22.22 azalma görüldü. İşlem 4'teki örneğin Mo ve V miktarları Inductively Coupled Plazma(ICP) ile yapılmıştır. P miktarı ise spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bunun için;

A: 50 ml derişik HNO_3 + 100 ml saf su

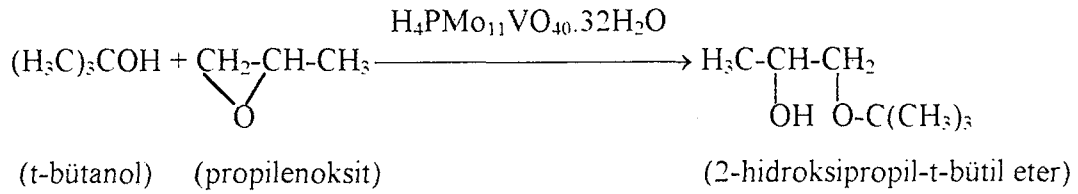
B: 0.402 g NH_4VO_3 + 37.5 ml saf su + 3.3 ml derişik HNO_3

C: 8.32 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ılık suda çözüldü.

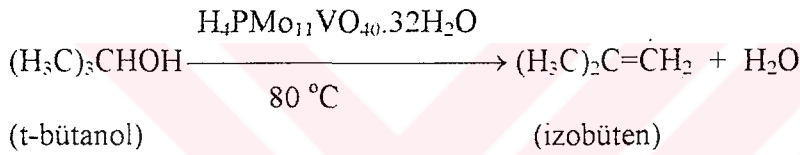
A ve B 500 ml'lik balon jøjeye bırakılıp karıştırılır. Bu karışıma C ilave edilerek hacmi saf su ile 500 ml'ye tamamlanır. P standartları ve örnek numune içeren çözeltiler üzerine hazırlanan bu özel çözeltiden(A,B,C karışımı) ilave edilip spektronik 20-D ile 430 nm'de P içeriği saptandı. İşlem 4'teki Mo, V ve P miktarları Tablo 3.5'de verilmiştir.

3.11. Kataliz İncelemeleri

0.74 g $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$ 'nın varlığında 33 ml t-bütanol ve 2 ml propilen oksit arasında sıvı ortamda homojen kataliz incelemesi, 80 °C'de 2-6 saat sürelerde bir dizi deneyler yürütülmüştür. Sonuç reaksiyon karışımı destilasyonla ayrılmış ve t-bütanol'ün ardından yaklaşık 1 ml kadar 2-hidroksipropil-t-bütil eter, ürün olarak alınmıştır. Muhtemelen reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Ürün tespiti FTIR ile yapılmıştır. IR spektrumu Şekil 3.30'da verilmiştir. 250 ml'lik boyunlu balona 20 ml t-bütanol ve üzerine 0.25 g $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ eklenmiş ve 80°C 'de geri soğutucu altında 1 saat süre ile ısıtılmıştır. Cereyan eden homojen kataliz reaksiyonunda oluşan gaz ürün sonucu, sıvı reaktan hacminin gitgide azaldığı nitel olarak gözlenmiştir. Reaktörden gaz kromatografi (GC) aletine bağlantı yapılamamış olması nedeniyle gaz ürün tespiti yapılamamıştır. Beklenen muhtemel dehidratasyon reaksiyonu şöyledir ;



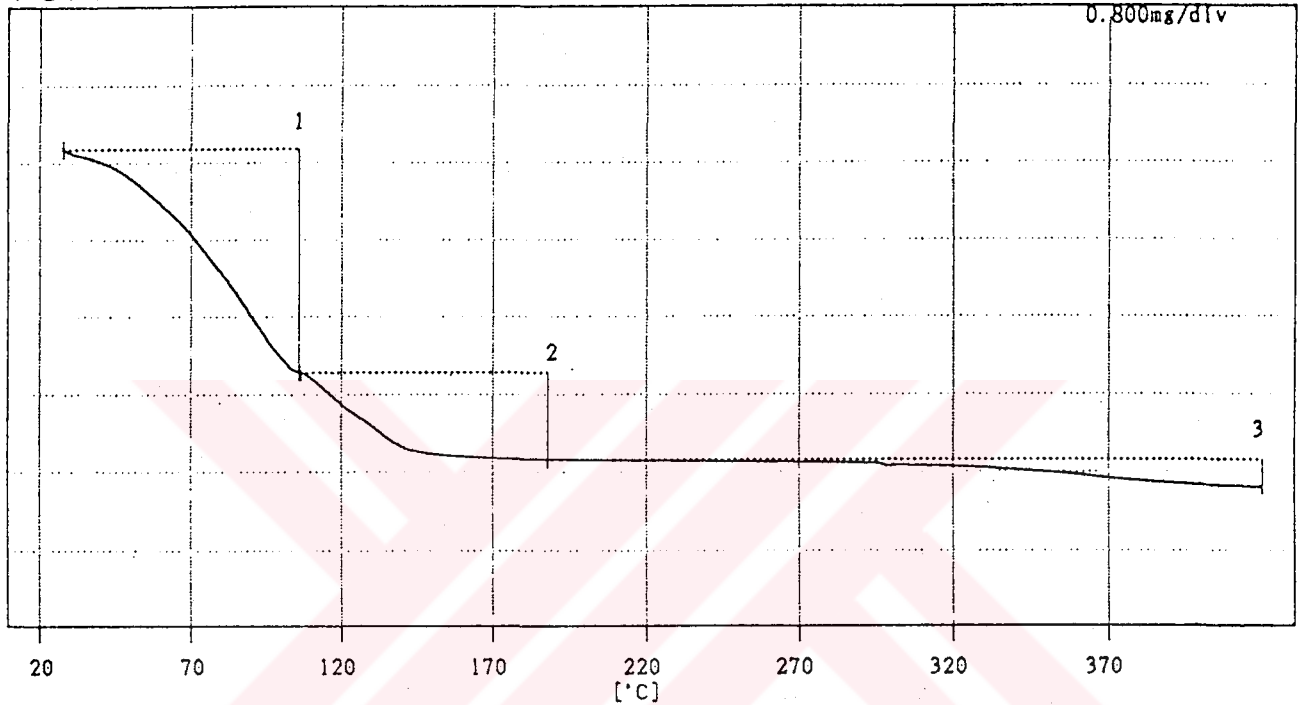
(t-bütanol)-(metanol), tetrahidrofuranın polimerleşmesi, izobütirik asidin dehidrojenasyonu ve benzeri bazı homojen kataliz reaksiyonlarının nitel incelemelerinden yeterli sonuç alınamamıştır.

DATE (y/m/d) : 93/12/09
 SAMPLE NAME : $H_4[PMo_{11}VO_{40}].32 H_2O$
 COMMENT : HETEROPOLI
 SAMPLE Q' TITY: 15.05 mg
 MODULE TYPE : TG
 SAMPLING INT.: 0.5 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	δT (add)	x	n (repeat)
1:	10	480	0	0	0	0
2:	0	0	0	0	0	0
3:	0	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0	0

TGA



[WEIGHT]	-----Tl ('C)-----	Tf ('C)-----	-----Wt. Change (%)-----
1	27.9	106.1	-15.34
2	106.8	188	-5.996
3	188	419.9	-1.842

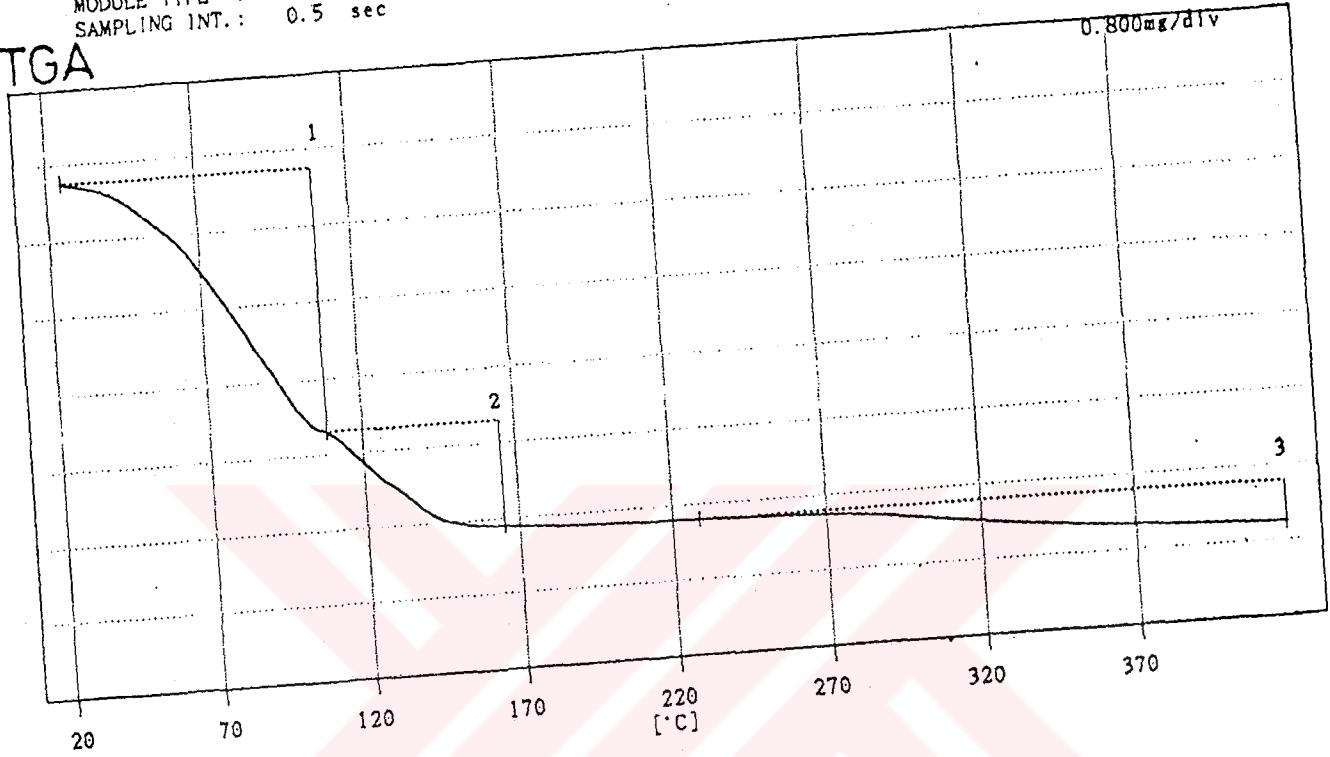
Şekil 3.1. $H_4[PMo_{11}VO_{40}].32 H_2O$ 'nın TGA Eğrişi

DATE (y/m/d) : 93/12/09
 SAMPLE NAME : H5 (PMo₁₀V₂O₄₀).32H₂O
 COMMENT : HETEROPOL1
 SAMPLE Q'TITY: 18.9 mg
 MODULE TYPE : TG
 SAMPLING INT.: 0.5 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	ΔT (add)	x	n (repeat)
1:	10	480	0	0	0	0
2:	0	0	0	0	0	0
3:	0	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0	0

TGA



[WEIGHT]	Ti (°C)	Tf (°C)	Wt. Change (%)
1	25	108.8	-14.64
2	108.8	165.2	-5.912
3	229	419.2	-2.301

Şekil 3.2. H₅[PMo₁₀V₂O₄₀].32 H₂O'nun TGA Eğrisi

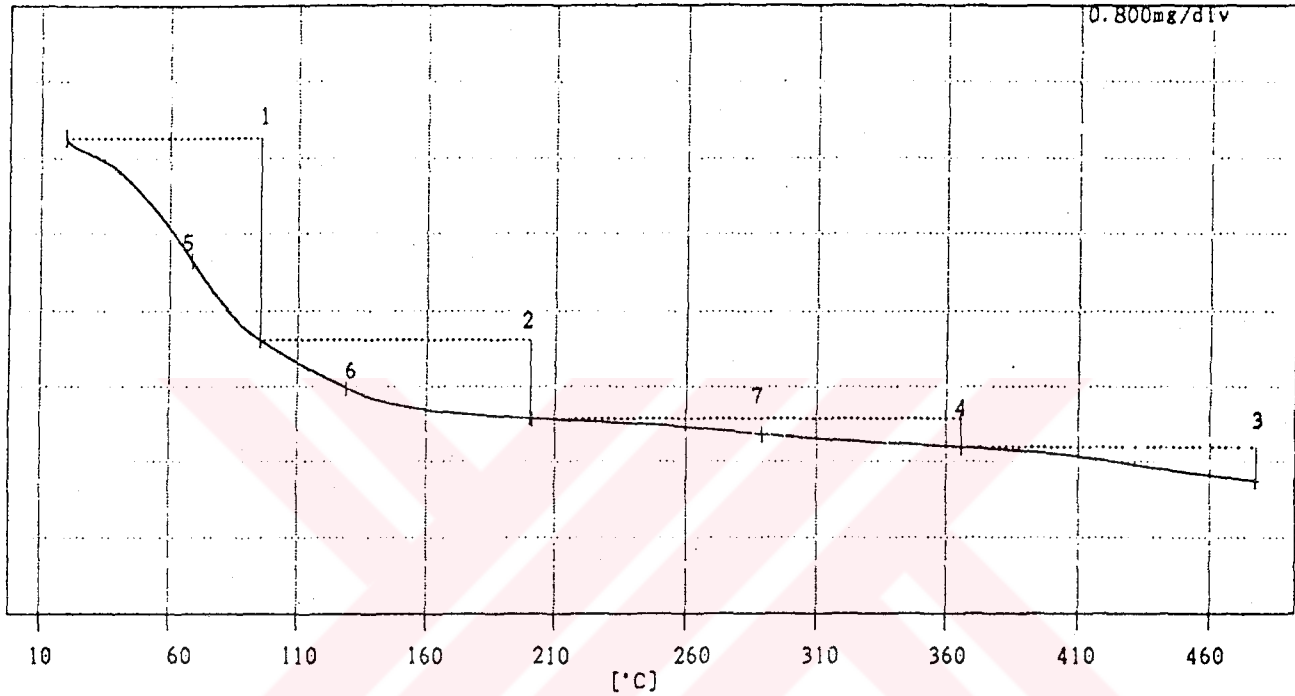
FILE NAME <<HPA3.000>>

DATE (y/m/d) : 94/05/06
 SAMPLE NAME : H6PMo9V3O40.34H2O
 COMMENT : AlCell, N2 10 mL/dak
 SAMPLE Q'TITY: 12.26 mg
 MODULE TYPE : TG
 SAMPLING INT.: 2 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T (hold)	t (hold)	ΔT (add)	x	n (repeat)
1:	10	480	0	0	0	0
2:	0	0	0	0	0	0
3:	0	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0	0

TGA



[TEMP.]	TEMP (°C)	Weight (mg)
8	68.7	-1.3086

9	129	-2.6382
10	289.4	-3.1351

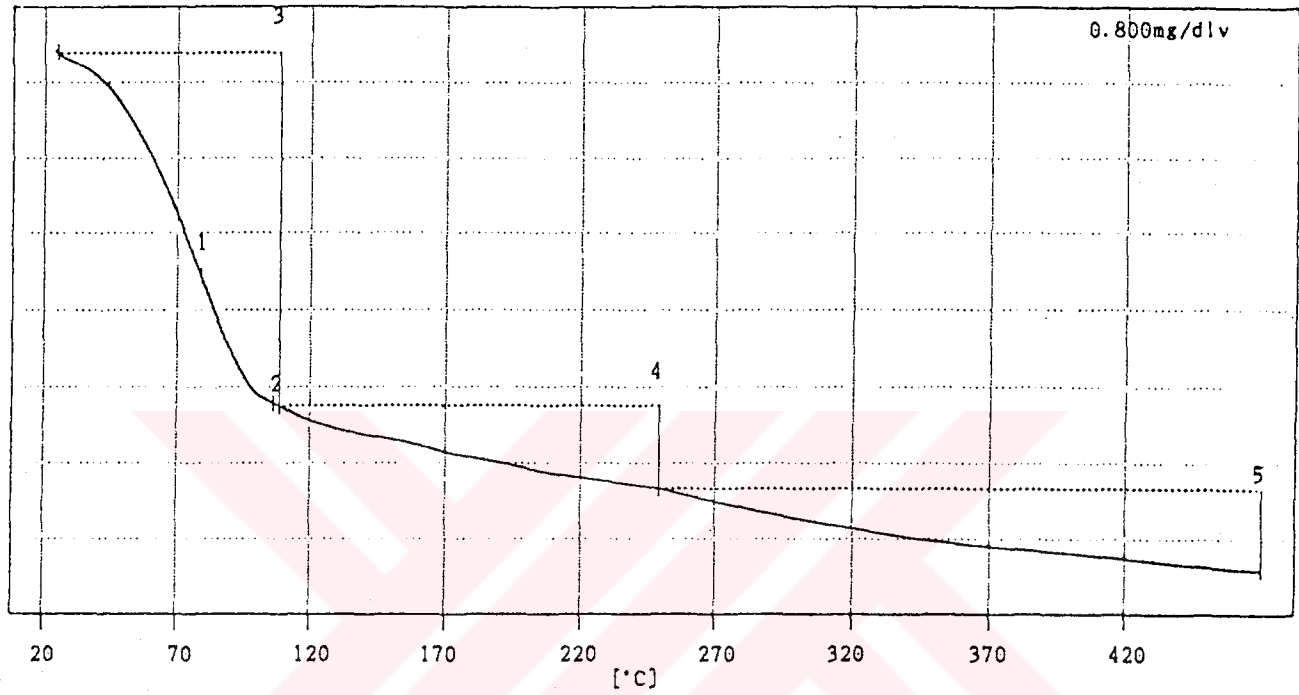
[WEIGHT]	Ti (°C)	Tf (°C)	Wt. Change (%)
1	20	95.3	-17.15
2	95.3	200.6	-6.888
3	365.7	477.4	-2.854
4	201.3	365.7	-2.521

Şekil 3.3. H₆[PMo₉V₃O₄₀].34 H₂O'nun TGA Eğrisi

DATE (y/m/d) : 93/12/10
 SAMPLE NAME : (NH₄)₅H₄PV₆W₆O₄₀.6H₂O
 COMMENT : HETEROPOLI
 SAMPLE Q'TITY: 12.76 mg
 MODULE TYPE : TG
 SAMPLING INT.: 0.5 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●
 dT/dt T(hold) τ(hold) δT(add)x n(repeat)
 1: 10 480 0 0 0
 2: 0 0 0 0 0
 3: 0 0 0 0 0
 4: 0 0 0 0 0
 5: 0 0 0 0 0

TGA



[TEMP.]	TEMP (°C)	Weight (mg)
1	79	-2.3755
2	106.2	-3.6956

[WEIGHT]	Ti (°C)	Tf (°C)	Wt. Change (%)
3	25	108.6	-28.97
4	108.6	249.1	-6.838
5	249.1	469.7	-6.802

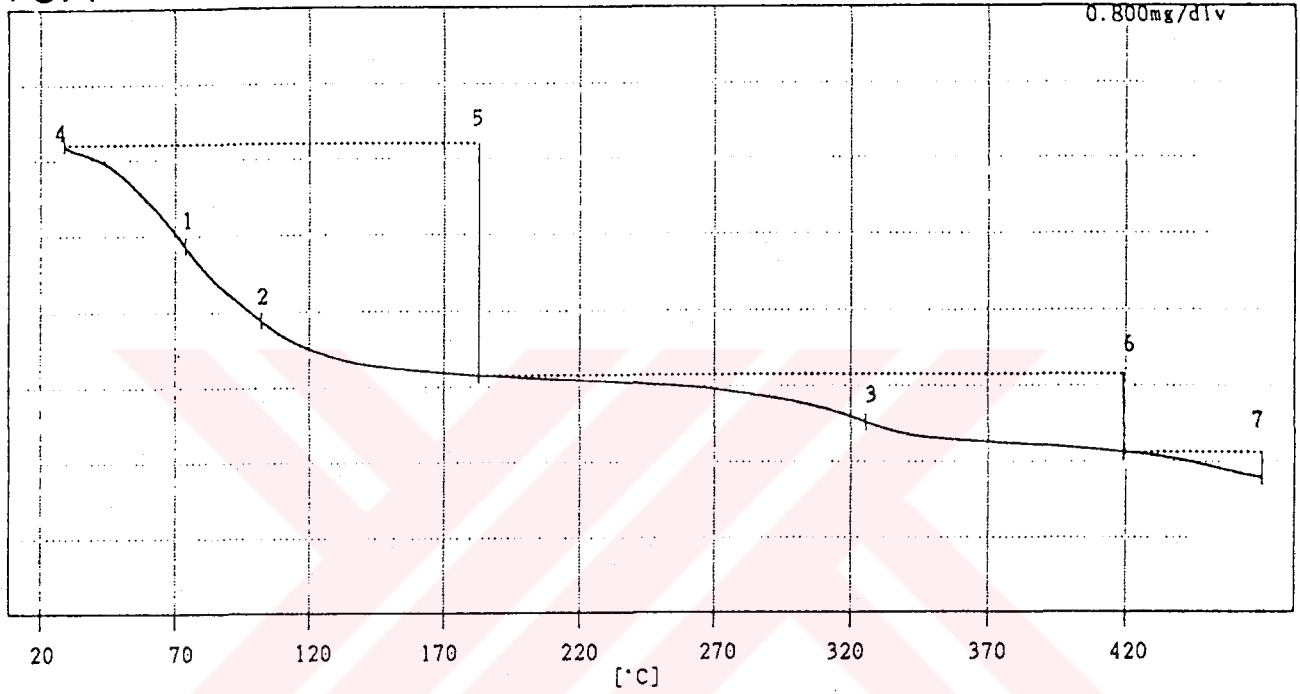
Şekil 3.4. (NH₄)₅H₄[PV₆W₆O₄₀].6 H₂O'nun TGA Eğrisi

DATE (y/m/d) : 93/12/10
 SAMPLE NAME : (NH₄)₆HPV₄W₈O₄₀.9H₂O
 COMMENT : 7. OR. TEK. TRGRA. 10Min
 SAMPLE Q' TITY: 16.33 mg
 MODULE TYPE : TG
 SAMPLING INT.: 0.5 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	δT (add)	x	n (repeat)
1:	10	480	0	0	0	0
2:	0	0	0	0	0	0
3:	0	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0	0

TGA



[TEMP.] -----TEMP (°C)-----Weight (mg)-----
 4 28.9 -0.01

[WEIGHT] -----Tl (°C)-----Tf (°C)-----Wt. Change (%)-----
 5 28.9 183 -14.94
 6 183 419.3 -5.043
 7 419.3 469.7 -1.643

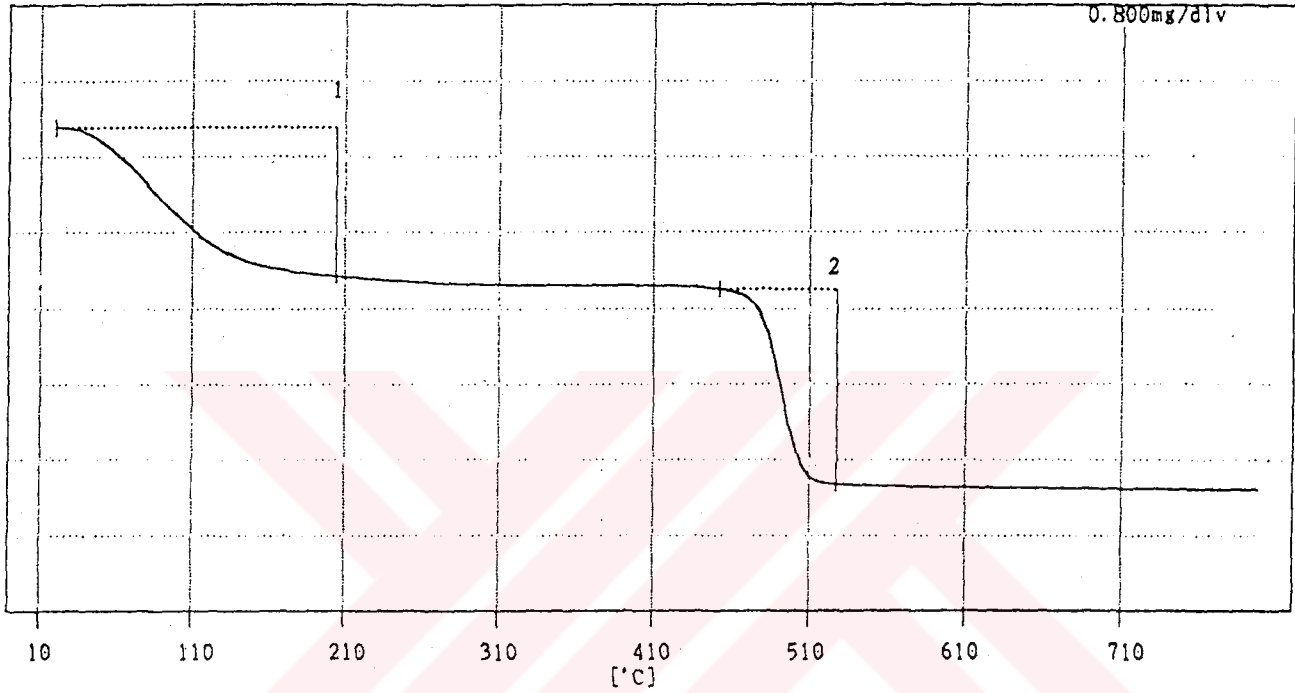
Şekil 3.5. (NH₄)₆H[PV₄W₈O₄₀].9 H₂O'nin TGA Eğrisi

DATE (y/m/d) : 93/12/22
 SAMPLE NAME : Na₆Mo₁₈P₂O₆₂(H₂O)₂₄
 COMMENT : HET. POLI2; PtCell, AZOT 10mL/da
 SAMPLE Q'TITY: 13.81 mg
 MODULE TYPE : TG
 SAMPLING INT.: 2 sec

◆ TEMPERATURE PROGRAM ◆

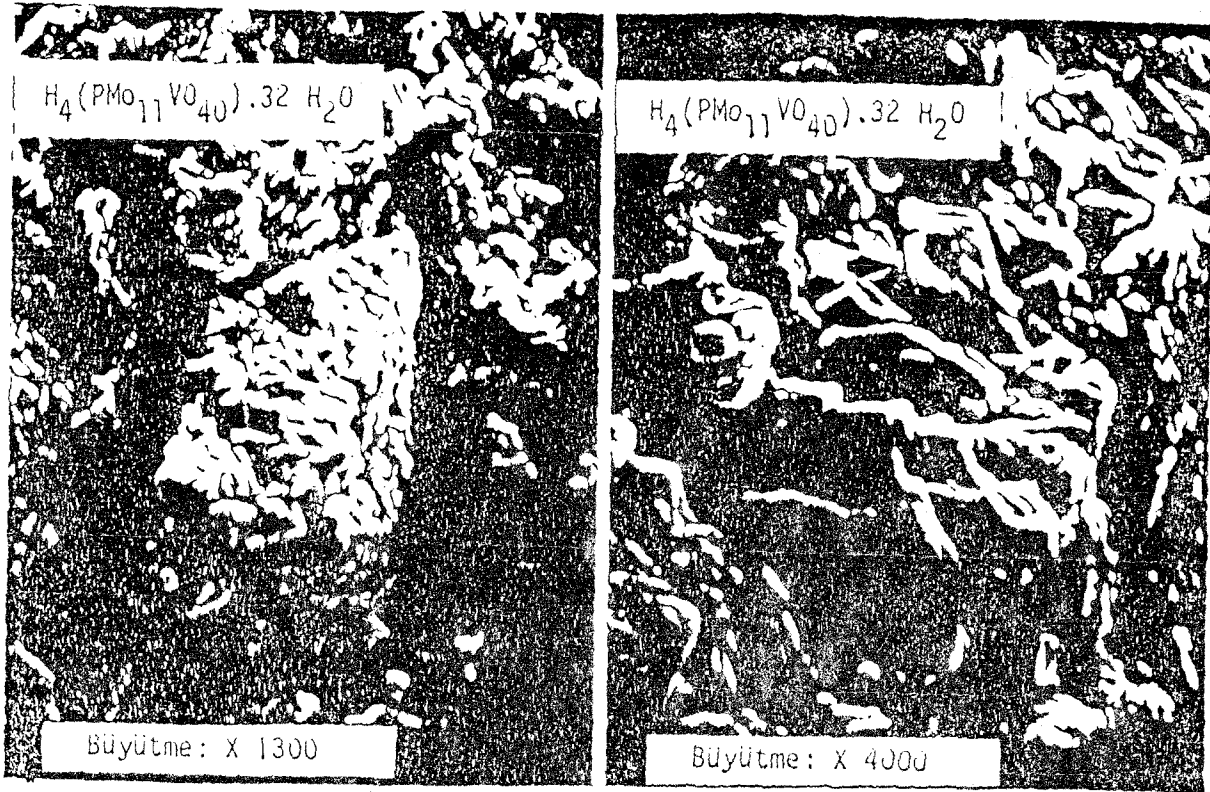
dT/dt	T (hold)	τ (hold)	δT (add)	x	n (repeat)
1: 15	800	0	0	0	0
2: 0	0	0	0	0	0
3: 0	0	0	0	0	0
4: 0	0	0	0	0	0
5: 0	0	0	0	0	0

TGA

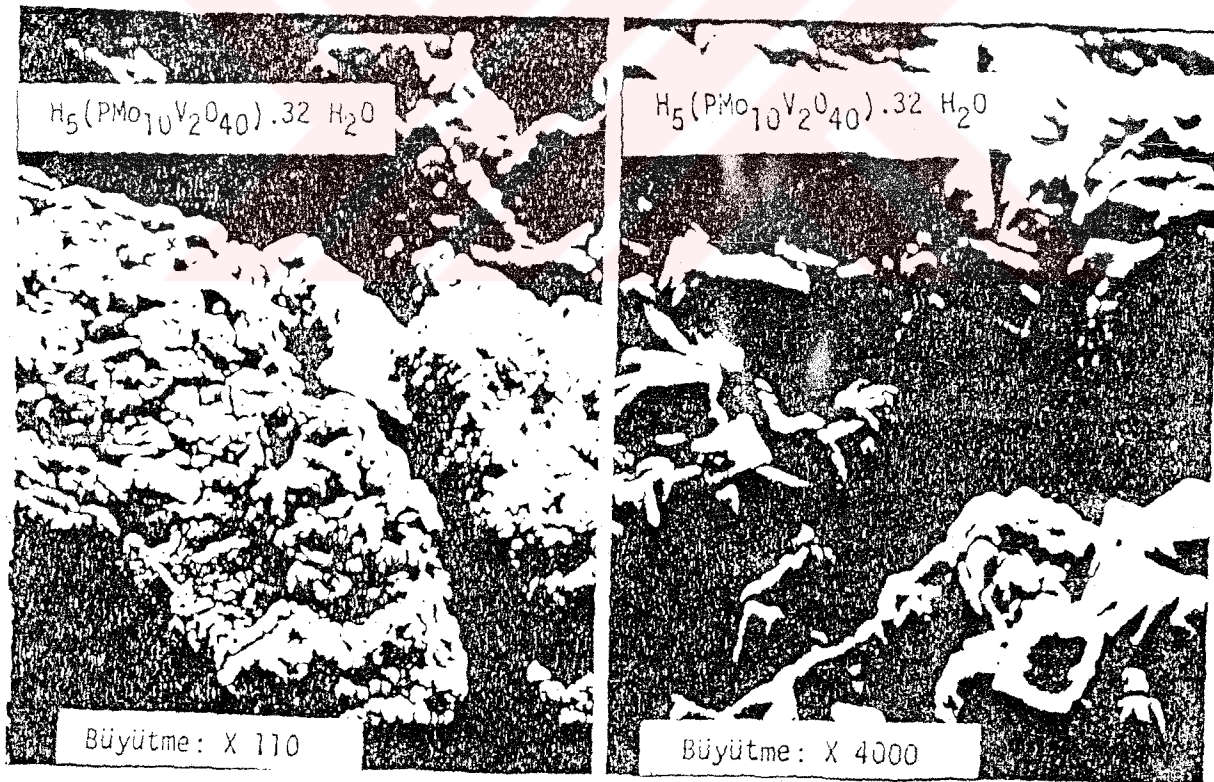


[WEIGHT]	-----T _i (°C)-----	T _f (°C)-----	-----Wt. Change (%)-----
1	20	204	-11.38
2	452.4	527.7	-14.84

Şekil 3.6. Na₆(Mo₁₈P₂O₆₂).24 H₂O'nun TGA Eğrisi



Şekil 3.7. $H_4[PMo_{11}VO_{40}].32 H_2O$ 'nin SEM Fotoğrafları



Şekil 3.8. $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}].32 H_2O$ 'nin SEM Fotoğrafları

XRD

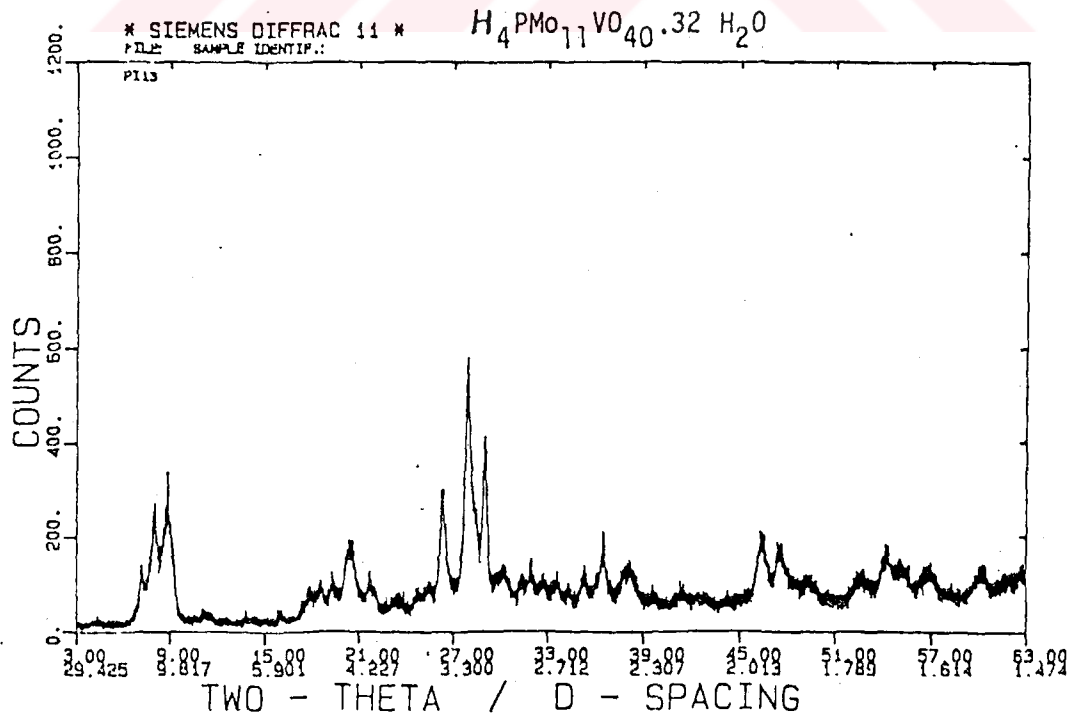
PEAK SEARCH FOR $H_4PMo_{11}VO_{40}.32H_2O$

PEAK SEARCH PARAMETER:

SENSITIVITY FACTOR = 0.50

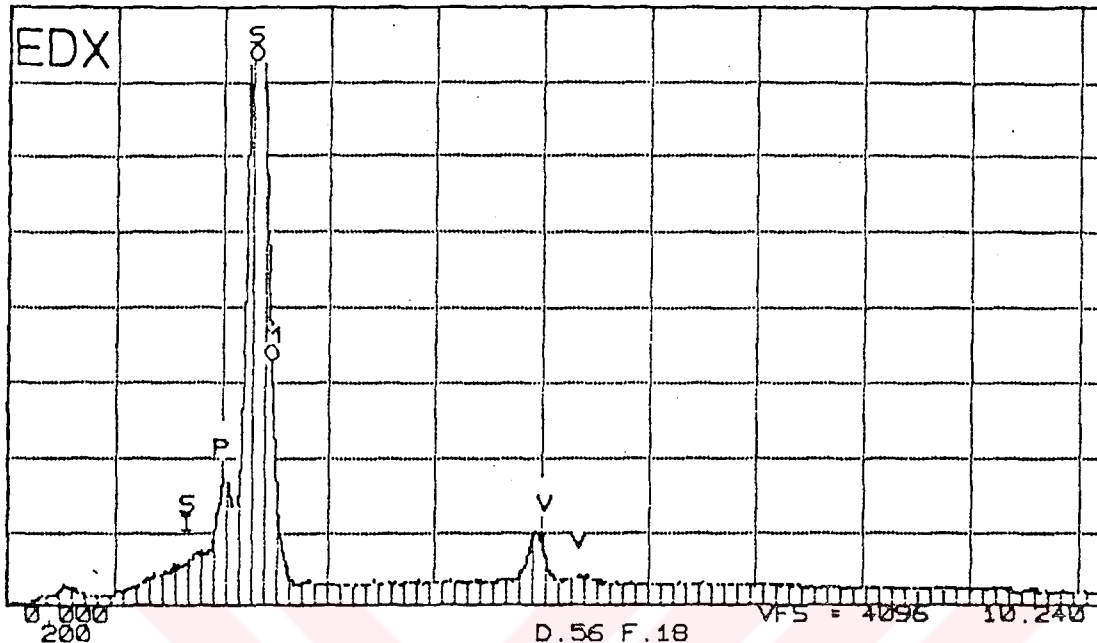
THE SMALLEST PEAK RELATIVE TO THE STRONGEST = 0.5

NO	2THETA	D	INTEG.I (%)	INTEG.I	MAX.I	FWHM
1	7.226	12.2229	19.8	3084.	80.	0.384
2	8.038	10.9896	57.8	9005.	170.	0.530
3	8.865	9.9666	73.8	11494.	209.	0.549
4	16.017	5.5287	4.8	750.	19.	0.386
5	17.905	4.9498	8.0	1243.	33.	0.371
6	18.581	4.7711	8.5	1330.	36.	0.373
7	19.299	4.5952	4.8	740.	41.	0.180
8	20.479	4.3331	37.7	5867.	84.	0.696
9	21.750	4.0826	11.5	1792.	47.	0.385
10	23.461	3.7886	11.8	1838.	39.	0.631
11	26.370	3.3769	47.1	7333.	155.	0.474
12	27.948	3.1897	100.0	15568.	310.	0.501
13	30.187	2.9500	18.4	2870.	44.	0.660
14	31.431	2.8437	5.4	846.	34.	0.251
15	33.600	2.6650	8.3	1289.	41.	0.317
16	34.398	2.6049	5.0	784.	30.	0.262
17	35.332	2.5382	12.9	2015.	51.	0.396
18	36.528	2.4578	29.0	4510.	97.	0.467
19	38.162	2.3562	26.6	4138.	58.	0.712
20	39.586	2.2747	6.0	941.	30.	0.314
21	41.248	2.1868	10.1	1573.	31.	0.512
22	46.413	1.9547	39.7	6174.	83.	0.740
23	47.572	1.9098	23.9	3728.	64.	0.505
24	48.251	1.8845	4.5	698.	25.	0.283
25	49.958	1.8240	3.0	471.	26.	0.184
26	52.639	1.7373	15.0	2332.	35.	0.662
27	54.187	1.6912	21.1	3292.	60.	0.545
28	55.520	1.6537	3.2	502.	27.	0.189
29	56.973	1.6150	21.2	3300.	43.	0.771
30	60.094	1.5383	30.7	4773.	50.	0.958
31	61.893	1.4979	14.4	2241.	31.	0.721
32	62.591	1.4828	7.0	1083.	31.	0.349



Şekil 3.9. $H_4[PMo_{11}VO_{40}].32H_2O$ Asitinin XRD Difraktogramı

TN-5500 UNI Karlsruhe EBI / PETROCHEMIE WED 03-NOV-93 14:35
 Cursor: 0.000keV = 0 ROI (0) 0.000: 0.000



SQ: SETUP DEFINITIONS

SQ: LIST DEFINITIONS

Probe(II): $H_4PMo_{11}VO_{40.32}H_2O$

SQ SETUP

Acc. Voltage= 20 KV Take Off Angle= 15.0 Deg

DETECTOR PARAMETERS

Beryllium Window Thickness 7.50 microns
 Silicon Dead Layer Thickness 1000 Angstroms
 Gold Layer Thickness 200 Angstroms

ELEMENT	LINE	EDS REF:
SI	K	SIK
P	K	PK
S	K	SK
MO	L	MOL
V	K	VK

SQ: QUANTIFY

D.56 F.18

Standardless Analysis
 20.0 KV 15.0 Degrees

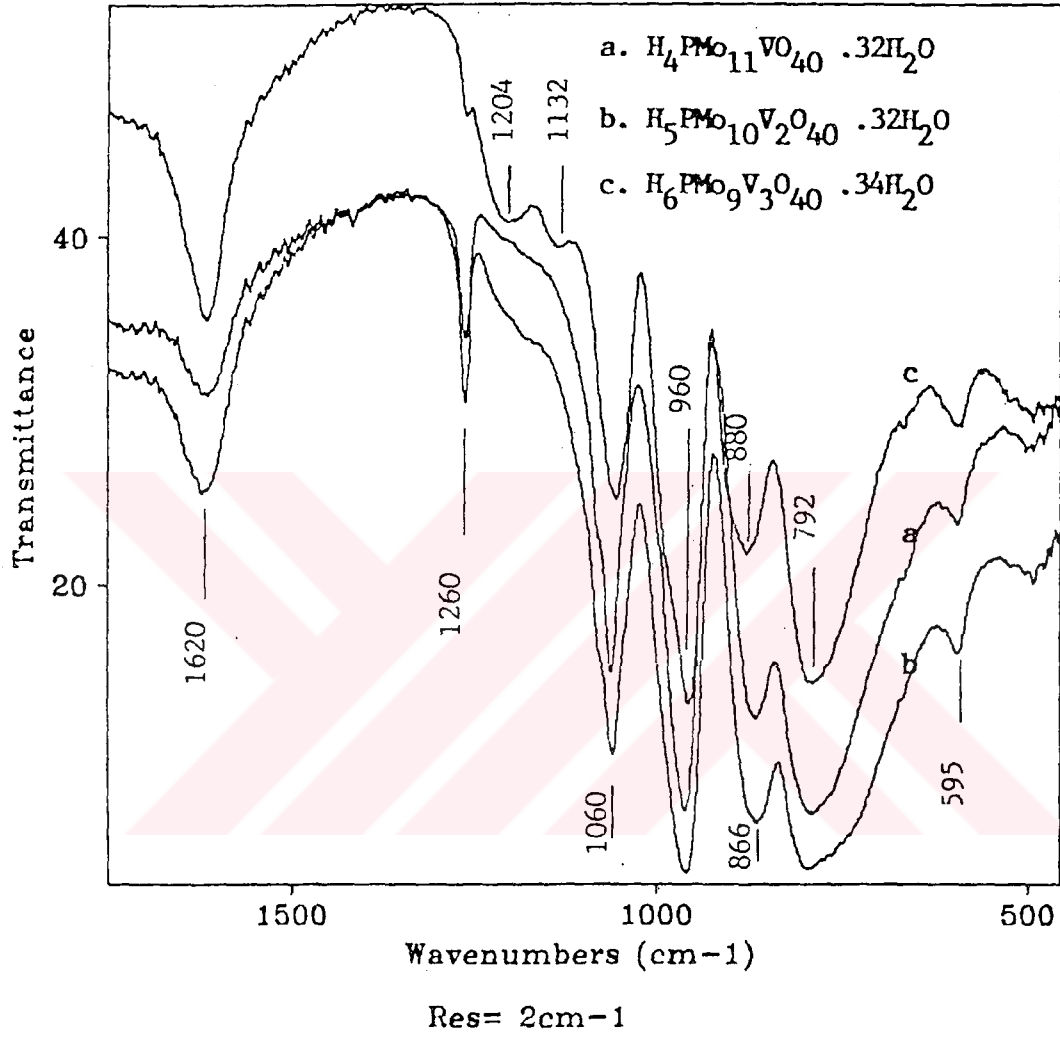
Chi-sqd = 1.37

Element	Rel. K-ratio	Net Counts
SI-K	0.00062 +/- 0.00057	136 +/- 125
P-K	0.02369 +/- 0.00241	5351 +/- 545
S-K	0.01121 +/- 0.00691	2470 +/- 1523
MO-L	0.92178 +/- 0.01450	137039 +/- 2156
V-K	0.04270 +/- 0.00175	6723 +/- 276

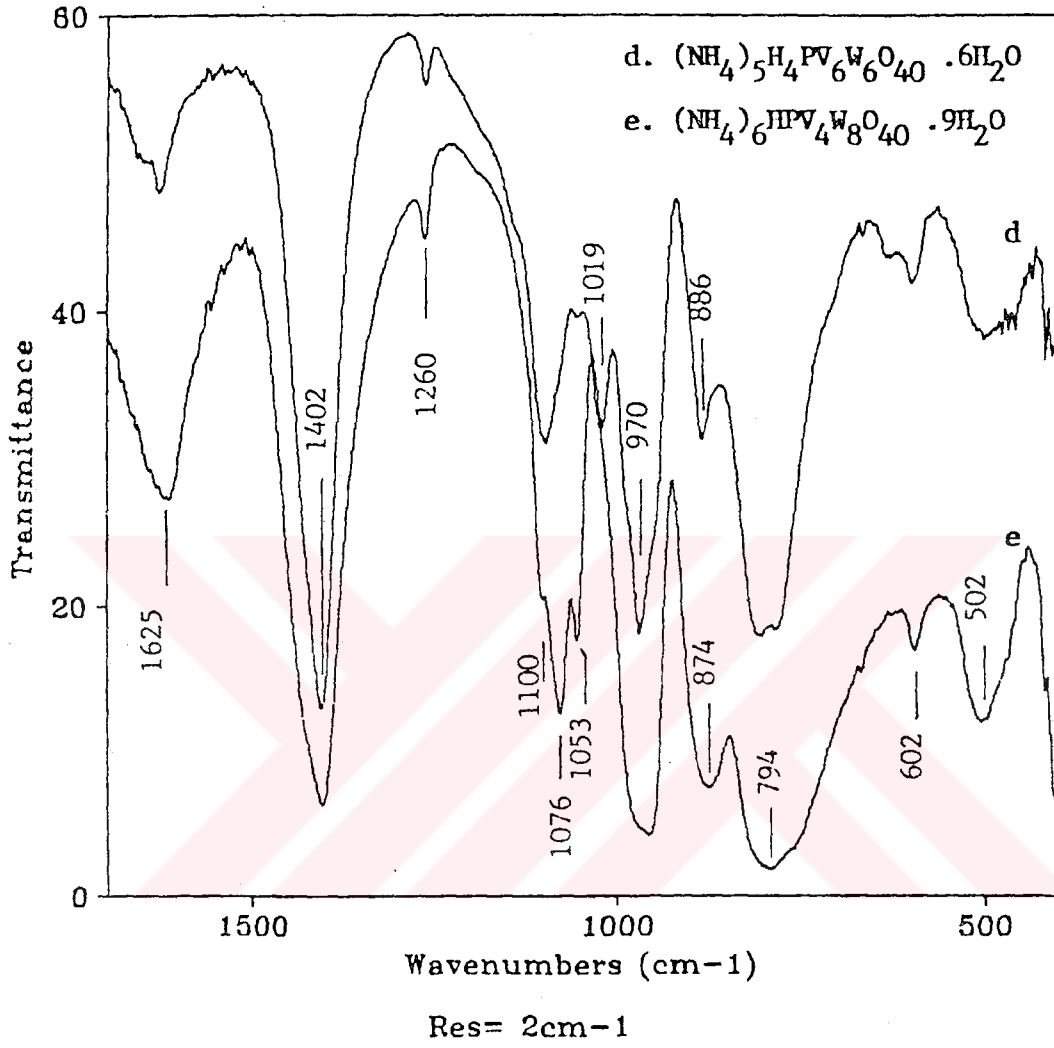
ZAF Correction 20.00 KV 15.00 deg
 No. of Iterations = 4

Element	K-ratio	Z	A	F	Atom%	Wt%
SI-K	0.001	0.849	1.975	0.978	0.28	0.09
P-K	0.022	0.877	1.629	0.960	8.15	3.00
S-K	0.010	0.853	1.478	1.000	3.42	1.30
MO-L	0.853	1.010	1.046	1.000	79.04	90.09
V-K	0.039	0.950	1.472	1.000	9.11	5.51
					Total=	100.00%

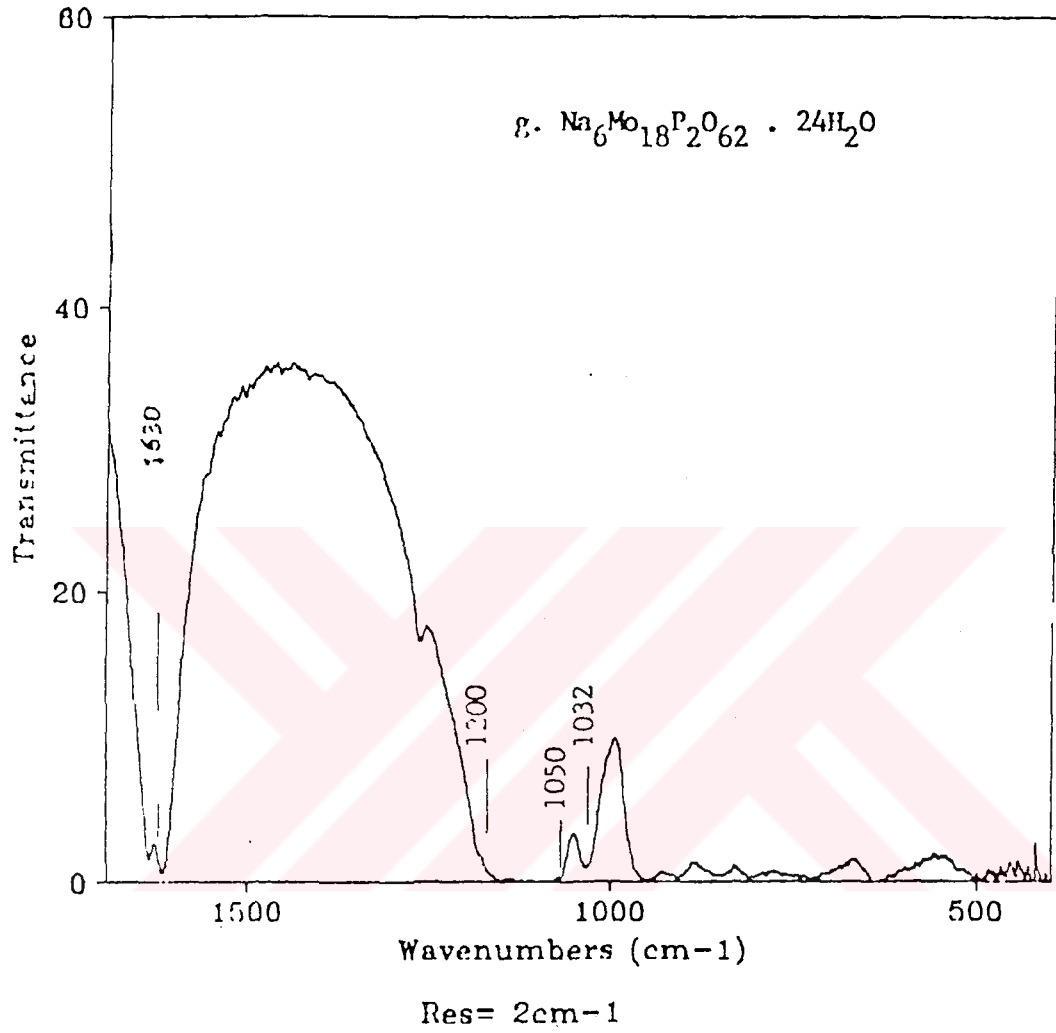
Şekil 3.10. $H_4[PMo_{11}VO_{40.32}]H_2O$ Asitinin EDX Spektrumu



Şekil 3.11. Serbest Asit Formlarının FTIR Spektrumları



Şekil 3.12. NH_4^+ - Komplekslerinin FTIR Spektrumları



Şekil 3.13. Na⁺ - Kompleksinin FTIR Spektrumları

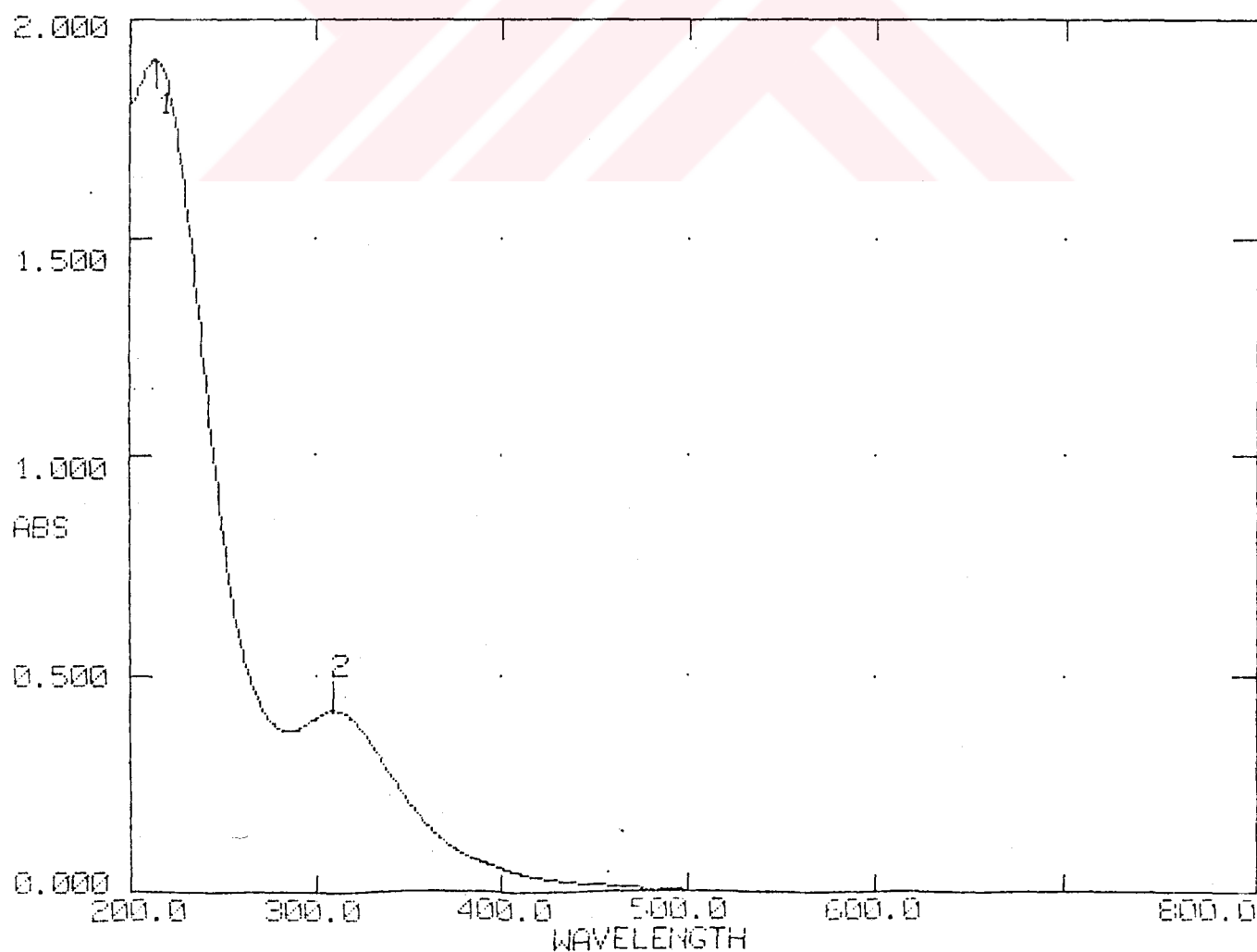
UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 30/07/96
ID:TIME: 14:31:46
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	215.0	310.0								
ABS	1.913	0.421								

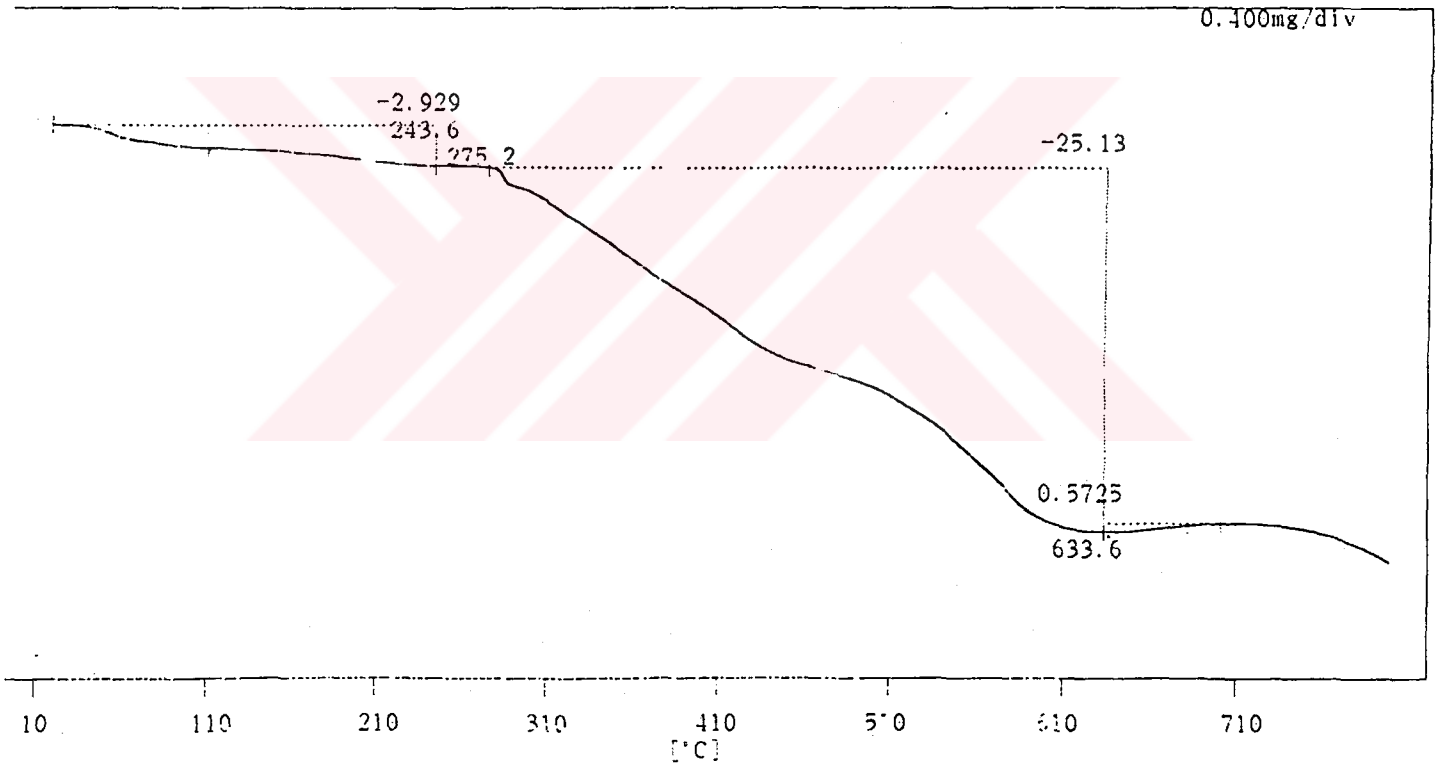
Şekil 3.14. $H_4[PMo_{11}VO_{40}].32 H_2O$, $H_5[PMoV_2O_{40}].32 H_2O$ ve

96/03/19

FILE NAME <<AKBA 1.000>>

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	ΔT (add)	x	n (repeat)
DATE (y/m/d) :	96/03/19	1:	20	800	0	0
SAMPLE NAME :	A4 (Q3PH)4 PVMo11 O40 xH2O	2:	0	0	0	0
COMMENT :	20oC.DAK N2 20mL.DAK Pt HUCRE	3:	0	0	0	0
SAMPLE Q'TITY:	6.872 mg	4:	0	0	0	0
MODULE TYPE :	TG	5:	0	0	0	0
SAMPLING INT.:	2 sec					



[TEMP.]	TEMP (°C)	Weight (mg)
1	243.6	-0.2015
2	275.2	-0.2126
3	633.6	-1.94

[WEIGHT]	Ti (°C)	Tf (°C)	Wt Change (%)
1	19.4	243.6	-2.929
2	275.2	633.6	-25.13
3	633.6	701.6	0.5725

Şekil 3.15. İşlem 4'teki Örneğin TGA Eğrisi

96/03/19

FILE NAME <<AKBA 2.000>>

DATE (y/m/d) : 96/03/19

SAMPLE NAME : A7 (QBPH)3 P(W3 O10)4 NH2O

COMMENT : 20oC/DAK N2 20mL DAK Pt HUCRE

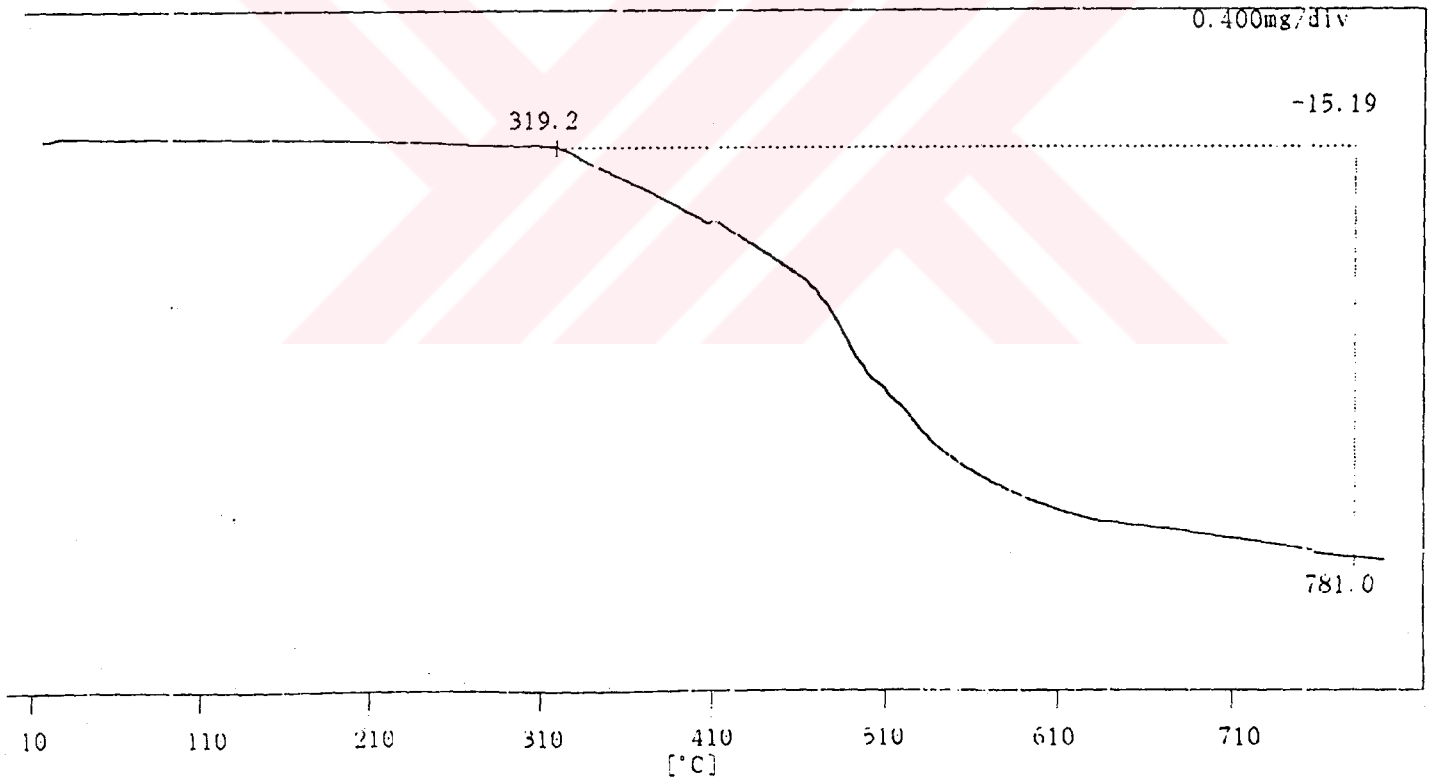
SAMPLE Q'TITY: 12.78 mg

MODULE TYPE : TG

SAMPLING INT.: 2 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	δT (add)	x	n (repeat)
1:	20	300	0	0	0	0
2:	0	0	0	0	0	0
3:	0	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0	0



TEMP.	TEMP (°C)	Weight (mg)
1	319.2	-0.0363
2	781	-1.9781

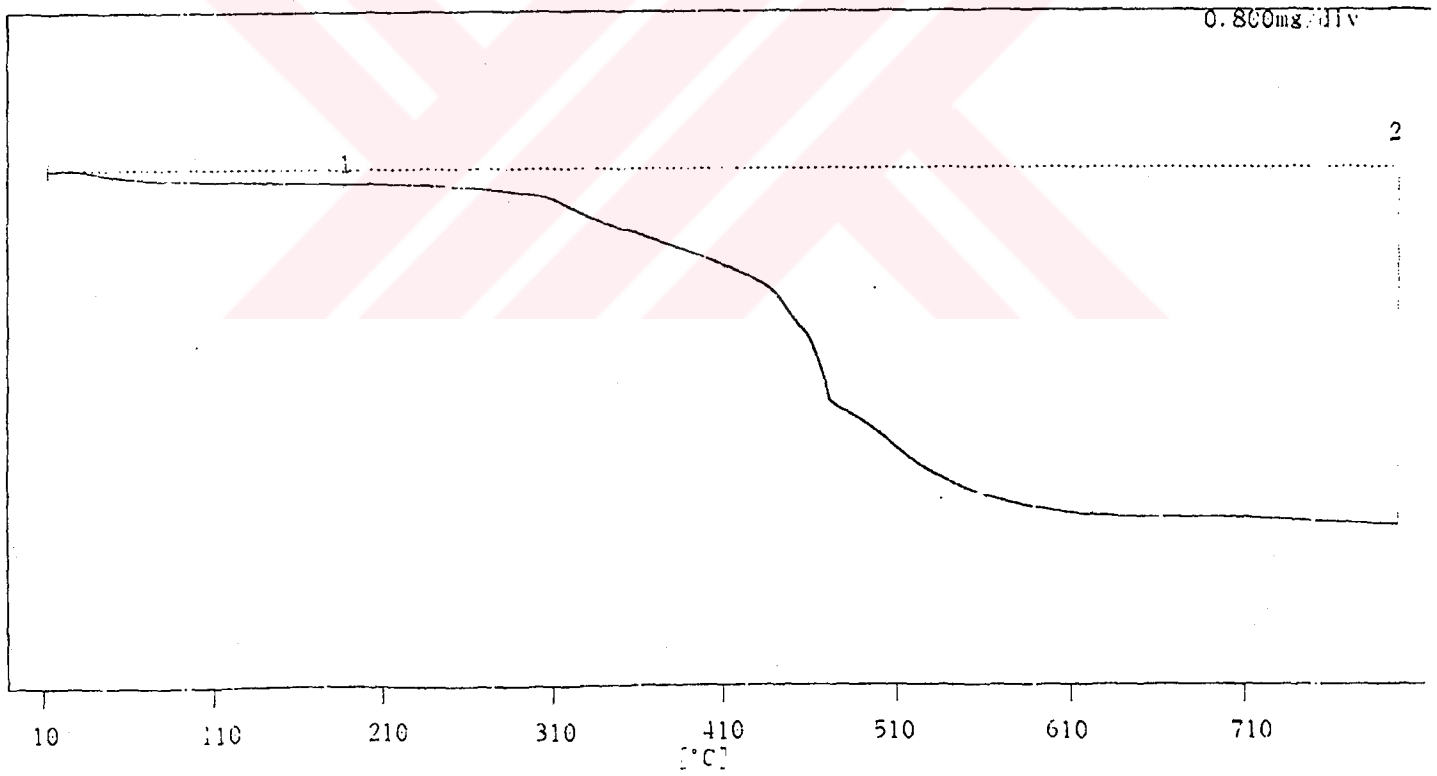
[WEIGHT]	Ti (°C)	Tf (°C)	Wt. Change (%)
1	319.2	781	-15.19

Şekil 3.16. İşlem 7'deki Örneğin TGA Eğrisi

96/04/17

FILE NAME <<AKBA 6.000>>

• TEMPERATURE PROGRAM •
 DATE (y/m d) : 96/04/17
 SAMPLE NAME : A11 (Q5PH)4Si (W3010)4 1: 20 800 0 0 0
 COMMENT : 200C DAK N2 20mL DAK P1 HUCRE 2: 0 0 0 0 0
 SAMPLE Q'TITY: 15.7 mg 3: 0 0 0 0 0
 MODULE TYPE : TG 4: 0 0 0 0 0
 SAMPLING INT.: 2 sec 5: 0 0 0 0 0



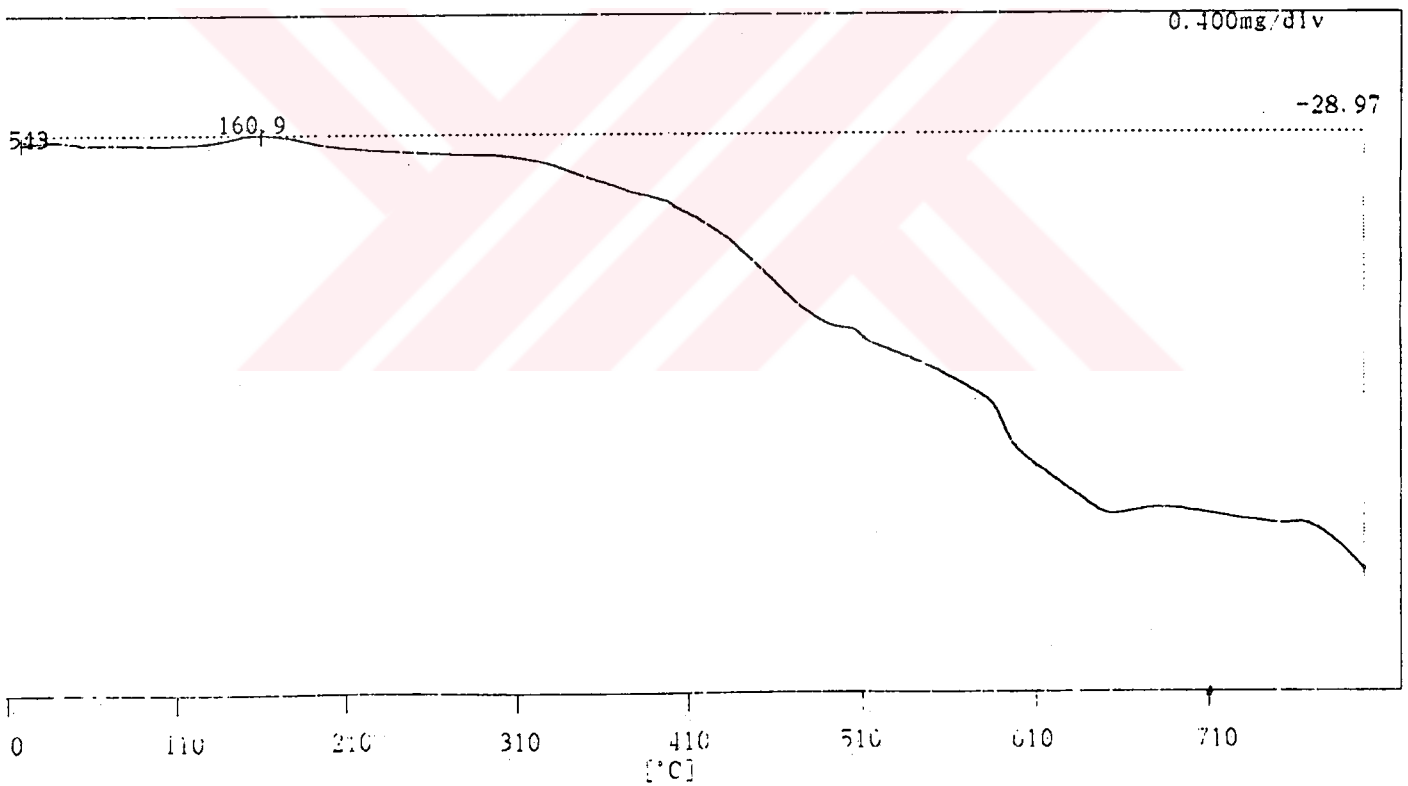
[TEMP.] -----TEMP(°C)-----Weight (mg)-----
 1 187.3 -0.1305
 [WEIGH1] -----Ti (°C)-----Tf (°C)-----Wt. Change (%)-----
 2 12.9 799.4 -21.75

Şekil 3.17. İşlem 11'deki Örneğin TGA Eğrisi

96/03/19

FILE NAME <<AKBA 3.000>>

* TEMPERATURE PROGRAM *
 DATE (y.m/d) : 96/03/19
 SAMPLE NAME : A15 (Q3P)3 P (Mo3 O10)4 xH2 1: dT/dt T(hold) z(hold) ΔT(add) x n(repeat)
 COMMENT : 200C/DAK N2 20mL/DAK Pt HUCRE 2: 0 0 0 0 0
 SAMPLE Q'TITY: 7.093 mg 3: 0 0 0 0 0
 MODULE TYPE : TG 4: 0 0 0 0 0
 SAMPLING INT.: 2 sec 5: 0 0 0 0 0



TEMP.	TEMP (°C)	Weight (mg)
1	160.9	0.0396

WEIGHT	Ti (°C)	Tf (°C)	Wt. Change (%)
1	19	160.3	0.5543
2	160.3	799.2	-28.97

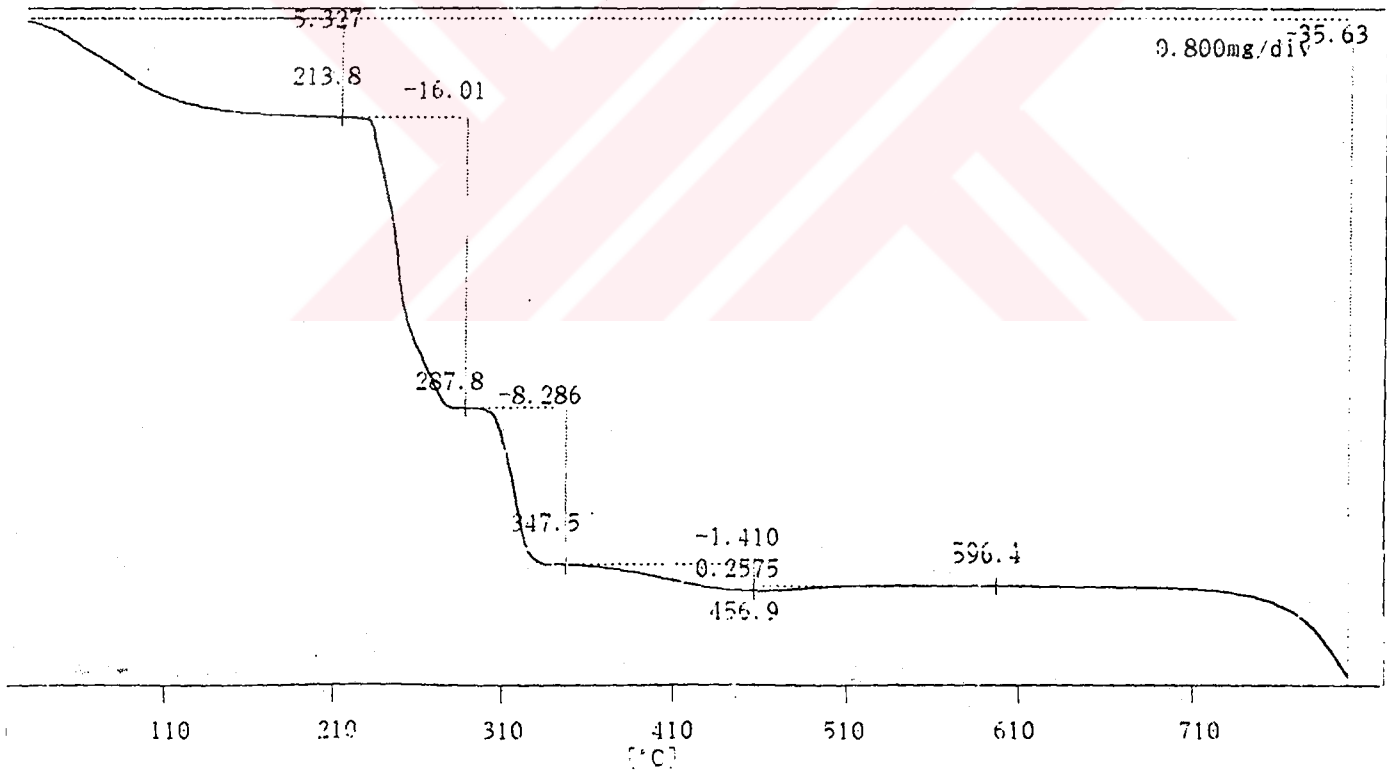
Şekil 3.18. İşlem 14'teki Örneğin TGA Eğrisi

96/04/02

ILL NAME <<KARBA 4.000>>

● TEMPERATURE PROGRAM ●

DATE (y/m/d)	96/04/02	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	δT (add)	x	n (repeat)
SAMPLE NAME	K-4 (QNH)4PVMo11 C40	1: 20	800	0	0	0	0
COMMENT	20oC/DAK N2 20mL/DAK Pt HUCRE	2: 0	0	0	0	0	0
SAMPLE Q'TITY	17.44 mg	3: 0	0	0	0	0	0
MODULE TYPE	TG	4: 0	0	0	0	0	0
SAMPLING INT.	2 sec	5: 0	0	0	0	0	0



TEMP.]	TEMP (°C)	Weight (mg)
1	213.8	-0.9297
2	287.8	-3.7226
3	347.5	-5.1677
4	456.9	-5.4136
5	596.4	-5.3687

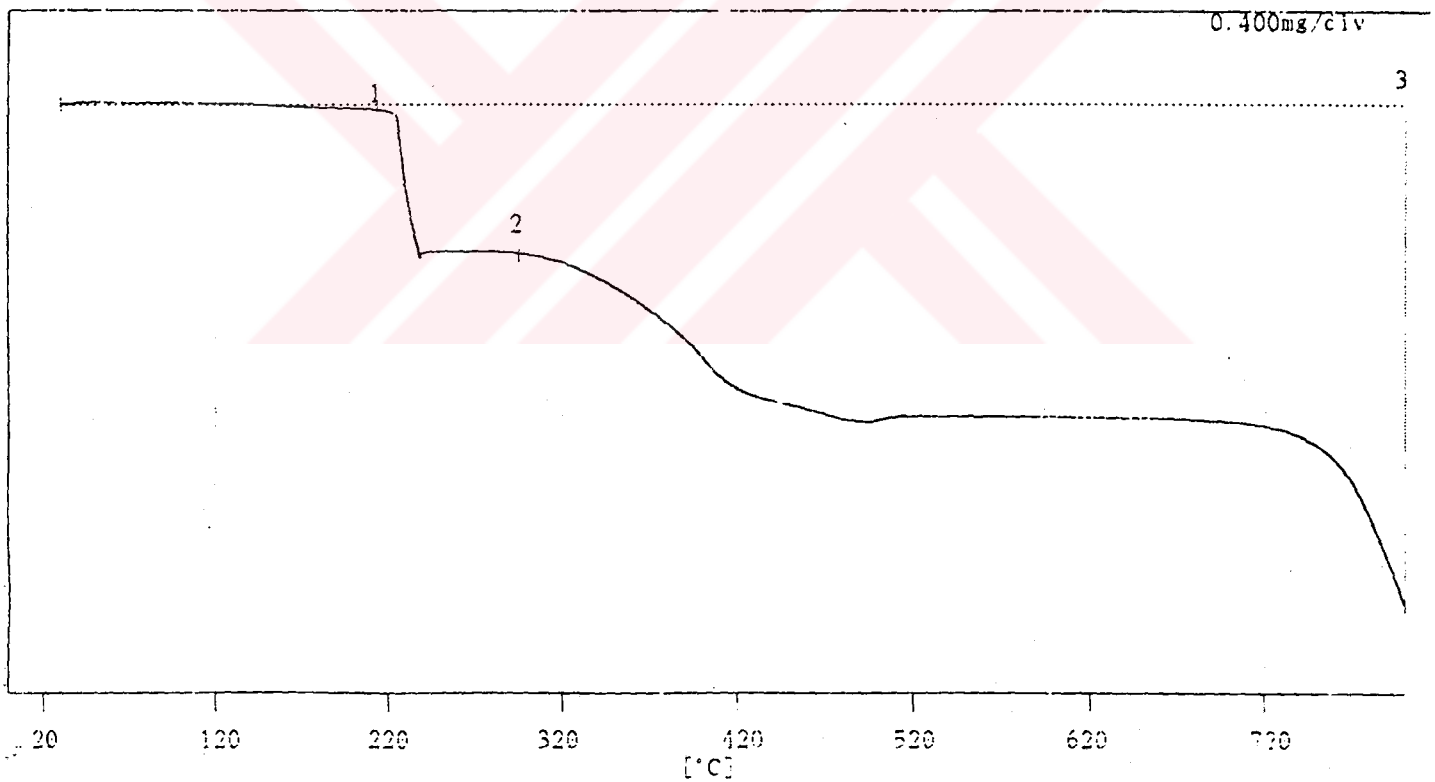
[WEIGHT]	Ti (°C)	Tf (°C)	Wt. Change (%)
1	11.9	799.6	-35.63

Şekil 3.19. İşlem 15'teki Örneğin TGA Eğrisi

96/07/23

FILE NAME <<AKBA7.000>>

		* TEMPERATURE PROGRAM *				
		dT/dt	T(hold)	τ (hold)	δT (add)	x n(repeat)
DATE(y/m/d)	: 96/07/23	1:	20	800	0	0
SAMPLE NAME	: ((C ₂ H ₅) ₃ NH)4PVMo11040	2:	0	0	0	0
COMMENT	: 20oC/DAK N2 20mL/DAK Pt HUCRE	3:	0	0	0	0
SAMPLE Q'TITY:	7.32 mg	4:	0	0	0	0
MODULE TYPE	: TG	5:	0	0	0	0
SAMPLING INT.:	2 sec					



[TEMP.]	-----TEMP(°C)-----	Weight(mg)-----
1	213.4	-0.0235

2	294.8	-0.6831
---	-------	---------

[WEIGHT]	-----Ti(°C)-----	Tf(°C)-----	Wt. Change(%)-----
3	29.7	799.7	-31.97

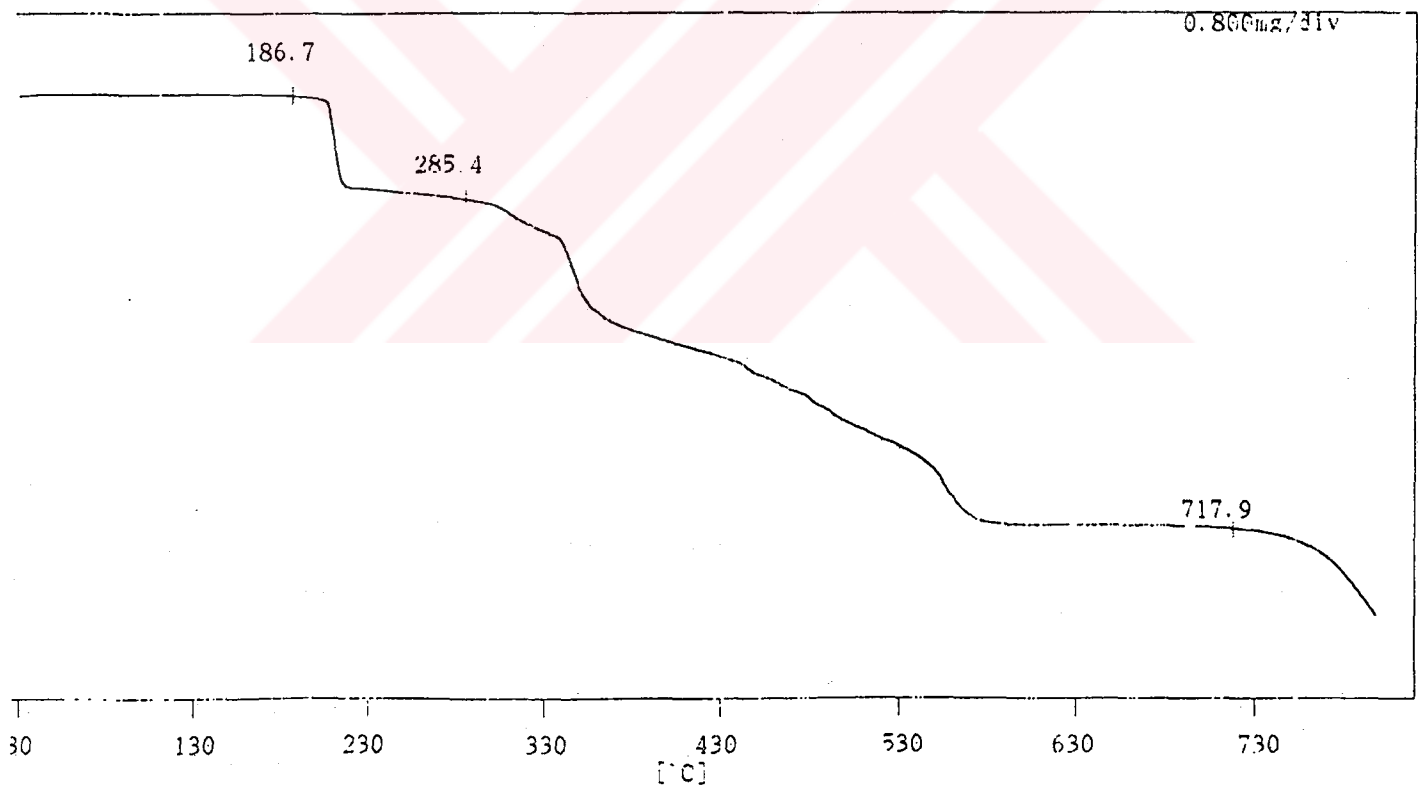
Şekil 3.20. İşlem 16'daki Örneğin TGA Eğrisi

96/07/24

FILE NAME <<AKBA 8.000>>

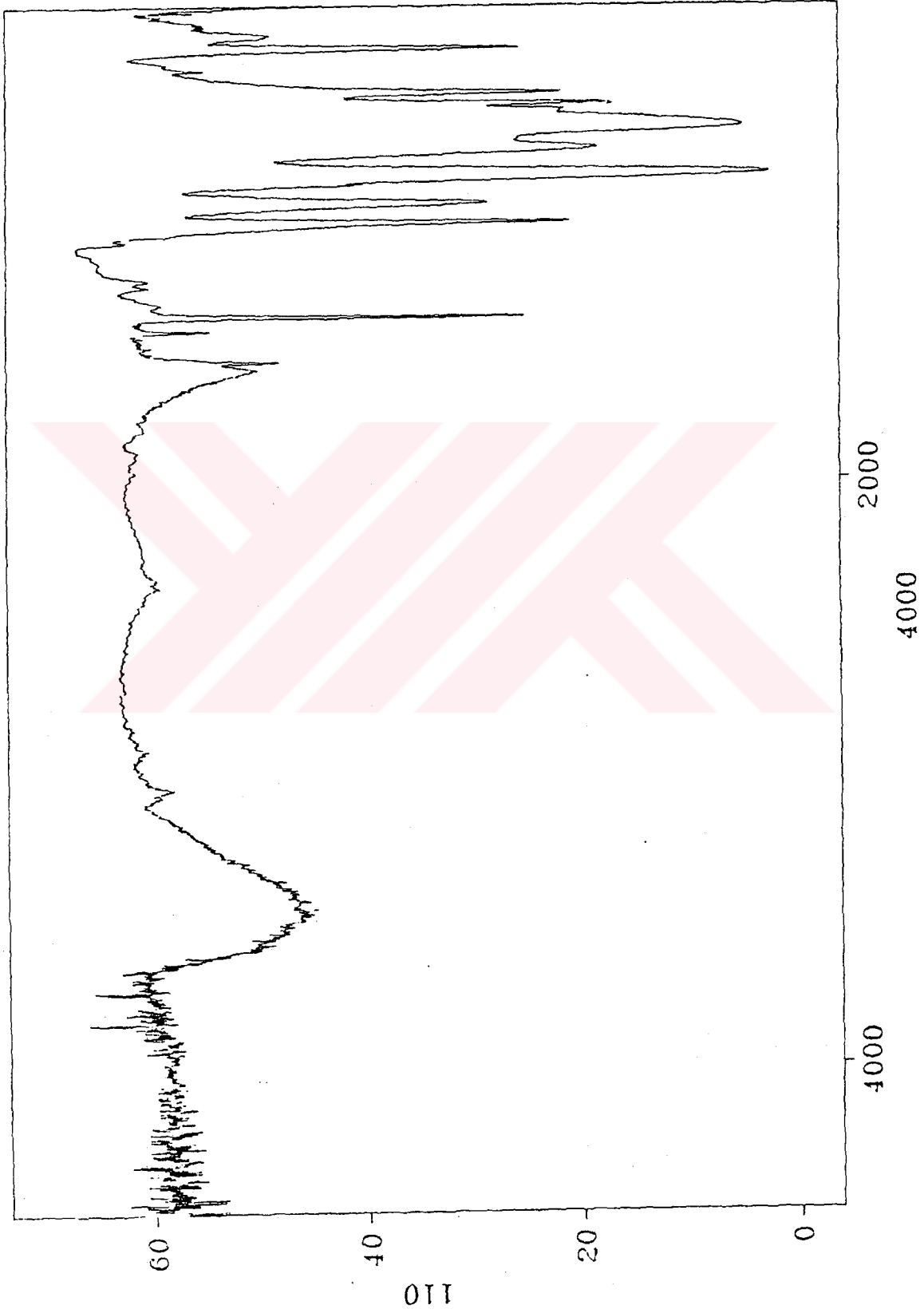
● TEMPERATURE PROGRAM ●

DATE (y/m/d)	:	96/07/24	dT/dt	T (hold)	τ (hold)	δT (add)	n (repeat)
SAMPLE NAME	:	((C4H9)3NH)4PVMo11040	1:	20	800	0	0
COMMENT	:	200C DAK N2 20mL DAK Pt HUCRE	2:	0	0	0	0
SAMPLE Q TITY	:	10.36 mg	3:	0	0	0	0
MODULE TYPE	:	TG	4:	0	0	0	0
SAMPLING INT.	:	2 sec	5:	0	0	0	0



[TEMP.]	-----TEMP (°C)-----	Weight (mg)-----
1	186.7	0.0003
2	285.4	-0.9861
3	717.9	-4.0328

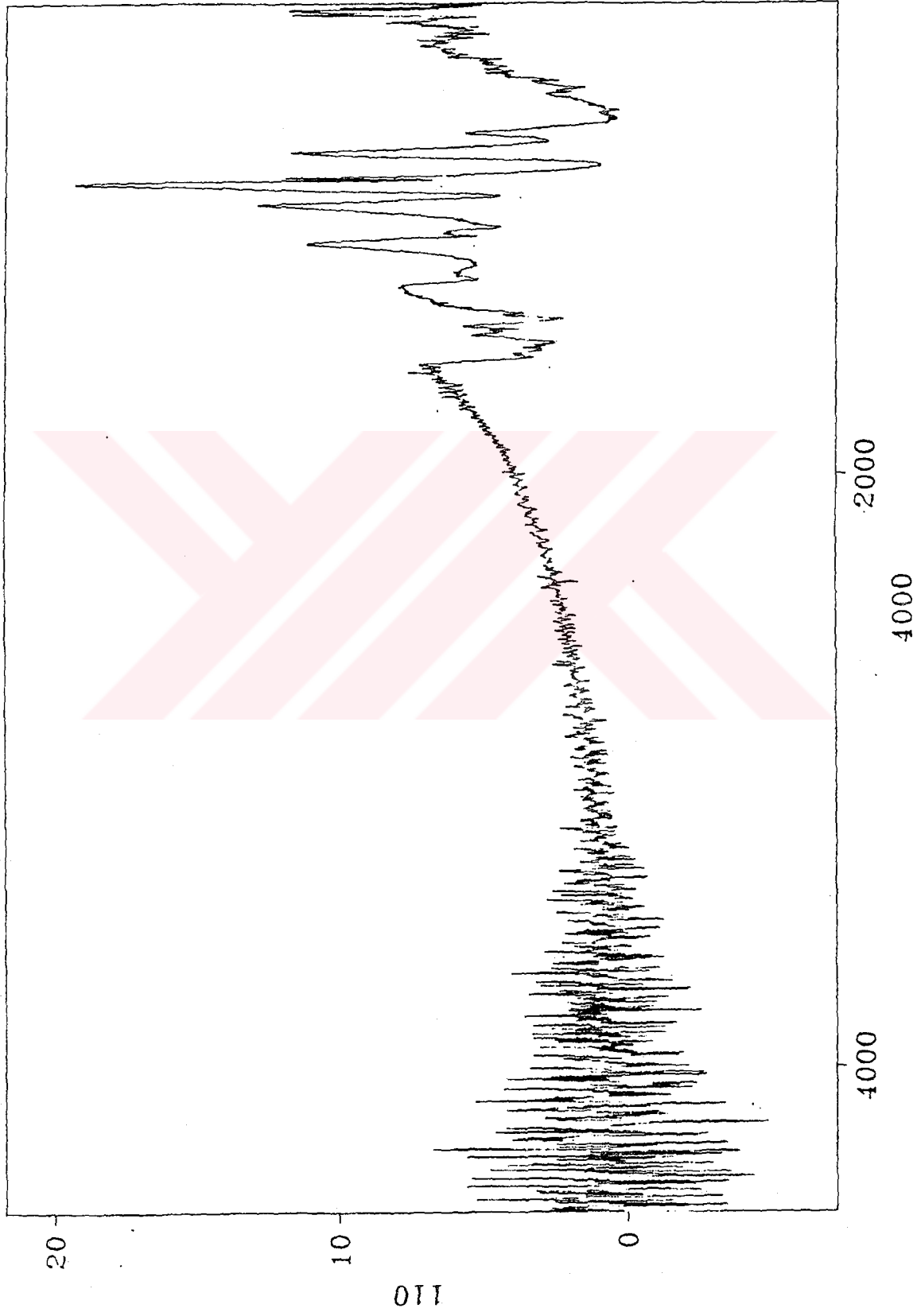
Şekil 3.21: İşlem 20'deki Örneğin TGA Eğrisi



Res = 2cm⁻¹

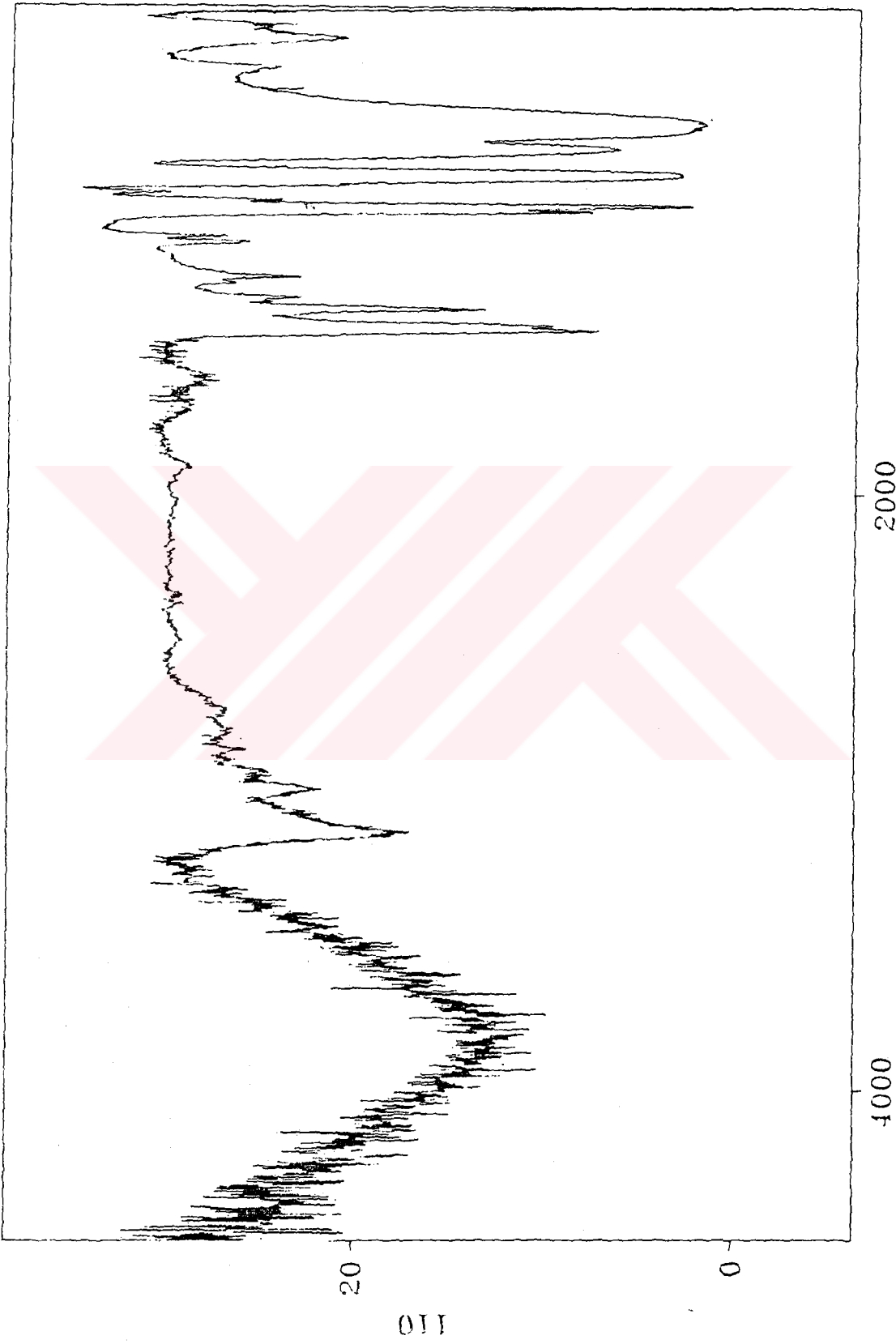
01/10/80 14:44

Şekil 3.22. İşlem 4'teki Örneğin IR Spektrumu



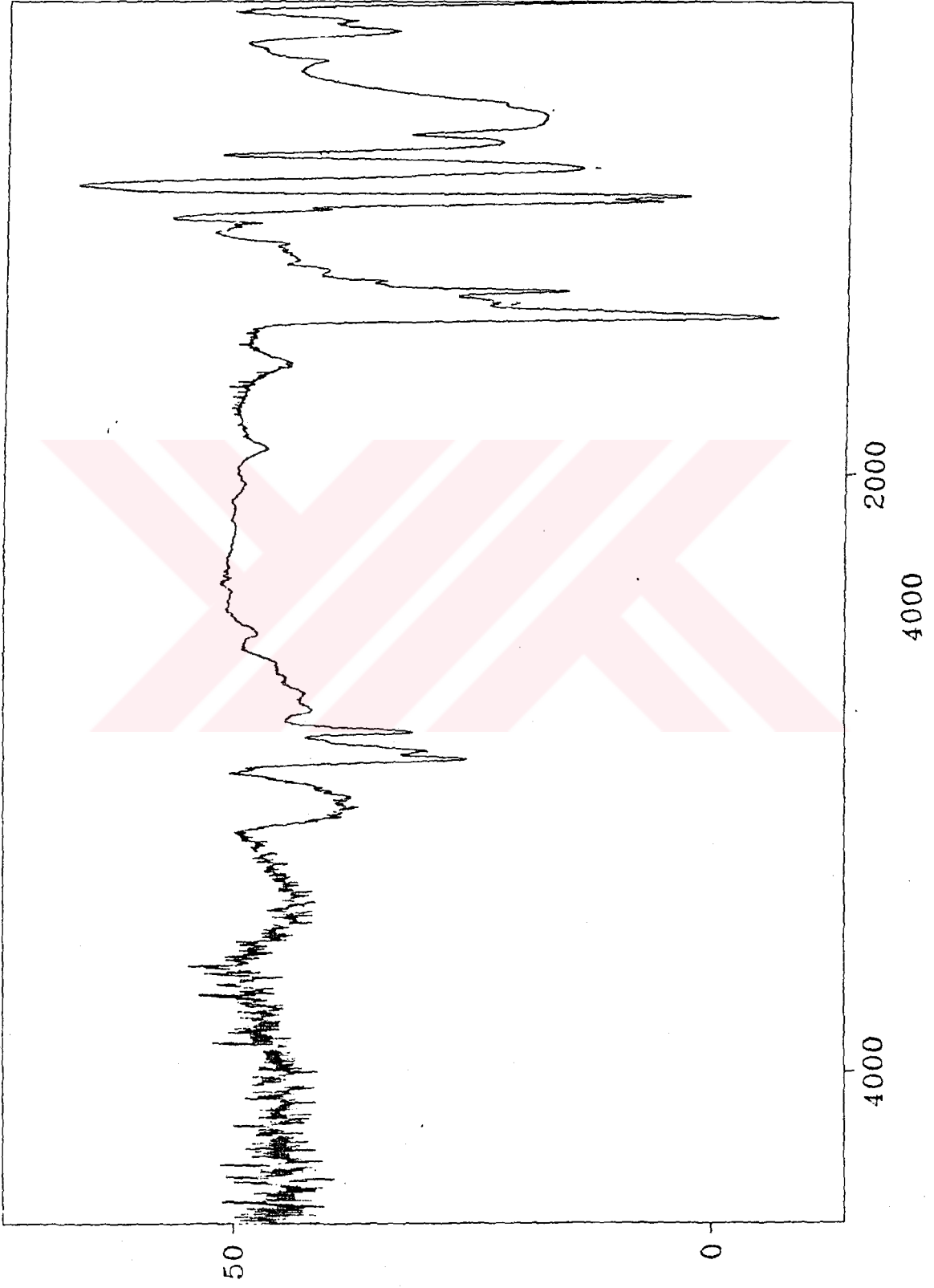
Res = 2cm⁻¹

Şekil 3.23. İşlem 15'teki Örneğin IR Spektrumu



Res= 2cm-1 01/10/80 20:10

Sub: 274 1444 1011 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100



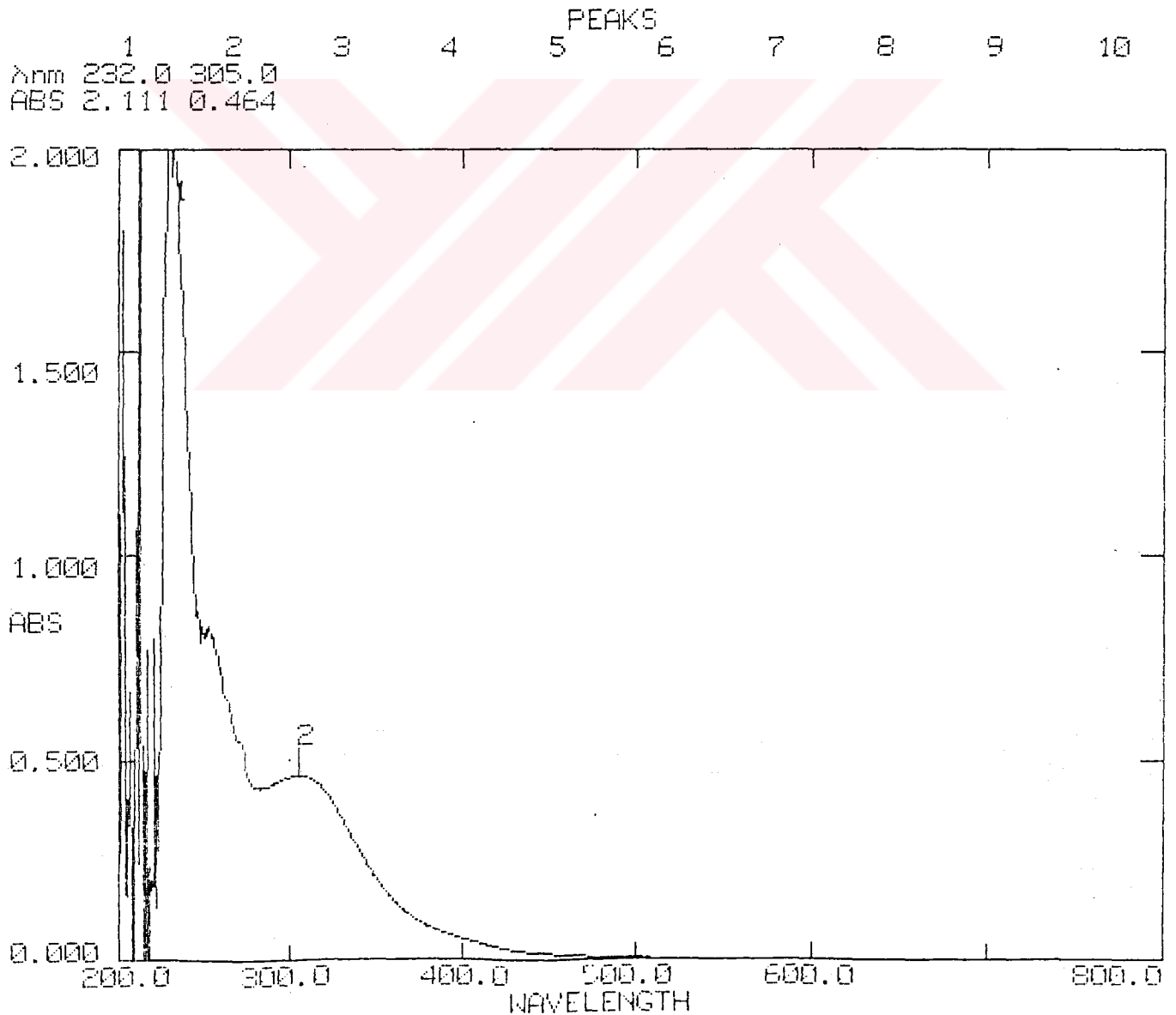
Res = 2cm-1

Şekil 3.25. İşlem 20'deki Örneğin IR Spektrumu

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER V3.00 PAGE 1

DATE: 30/07/96
ID:TIME: 13:59:16
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

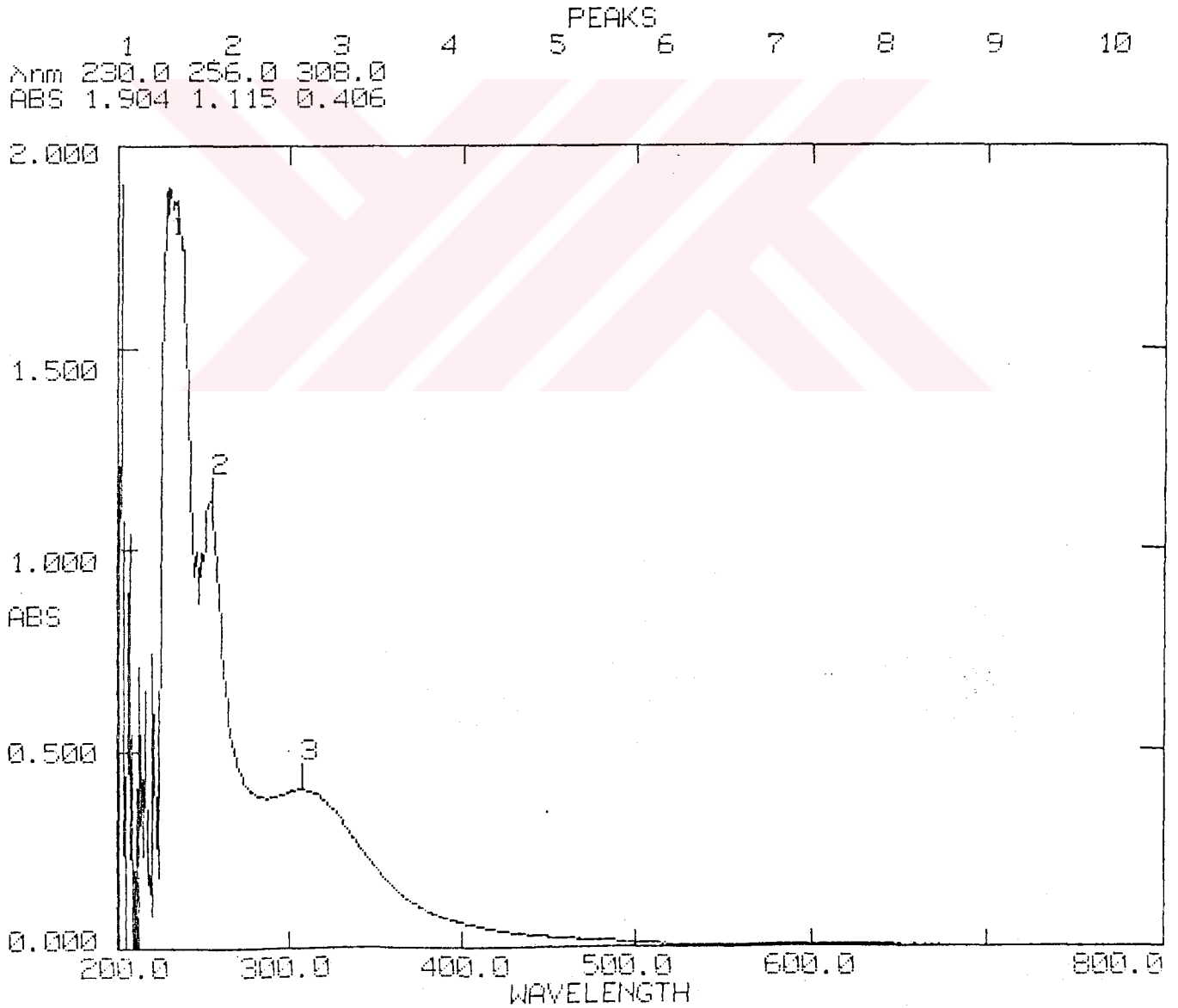
SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

Şekil 3.26. İşlem 4'teki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 30/07/96
ID:TIME: 14:06:54
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

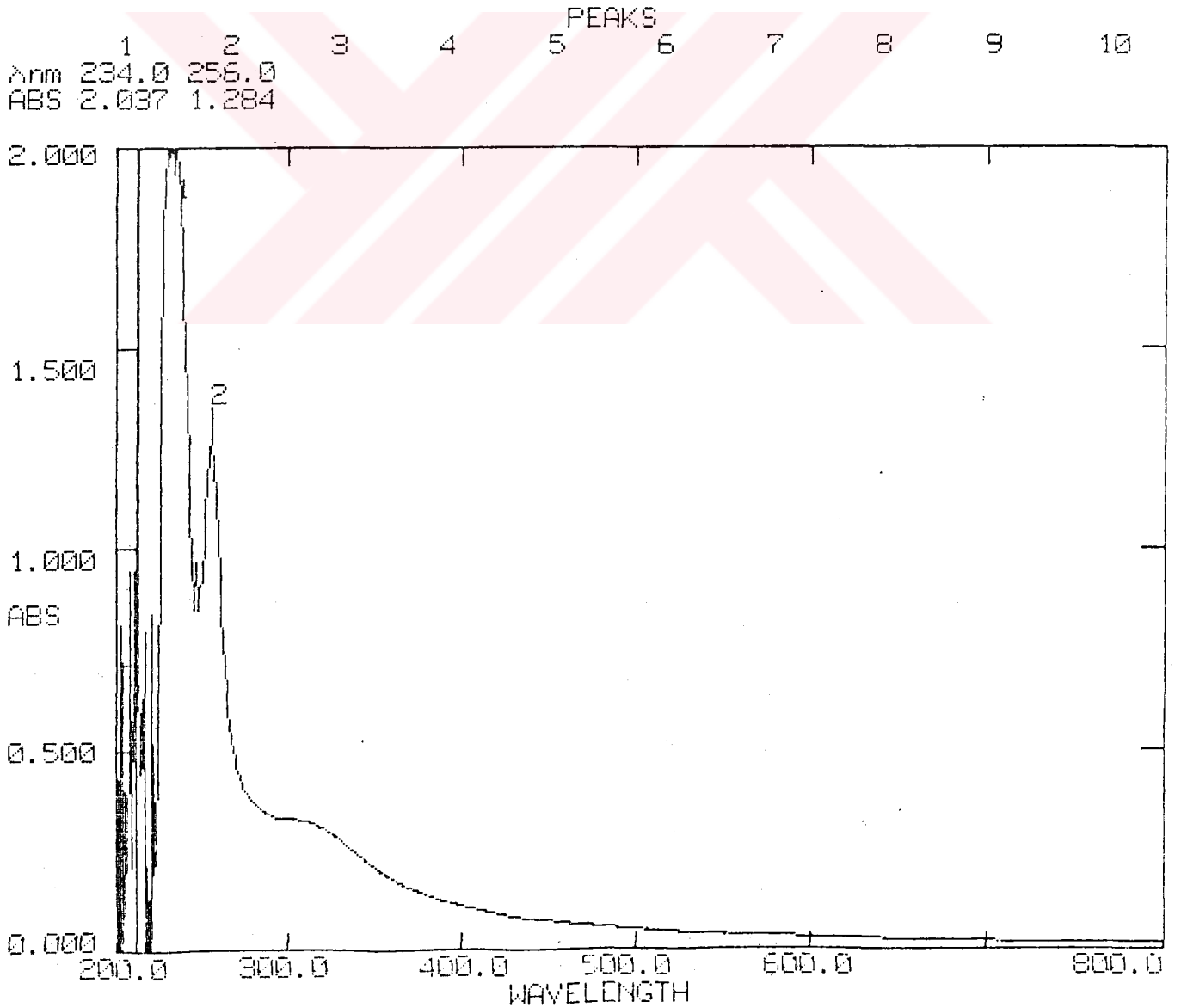
SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

Şekil 3.27. İşlem 15'teki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 30/07/96
ID:TIME: 14:14:10
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

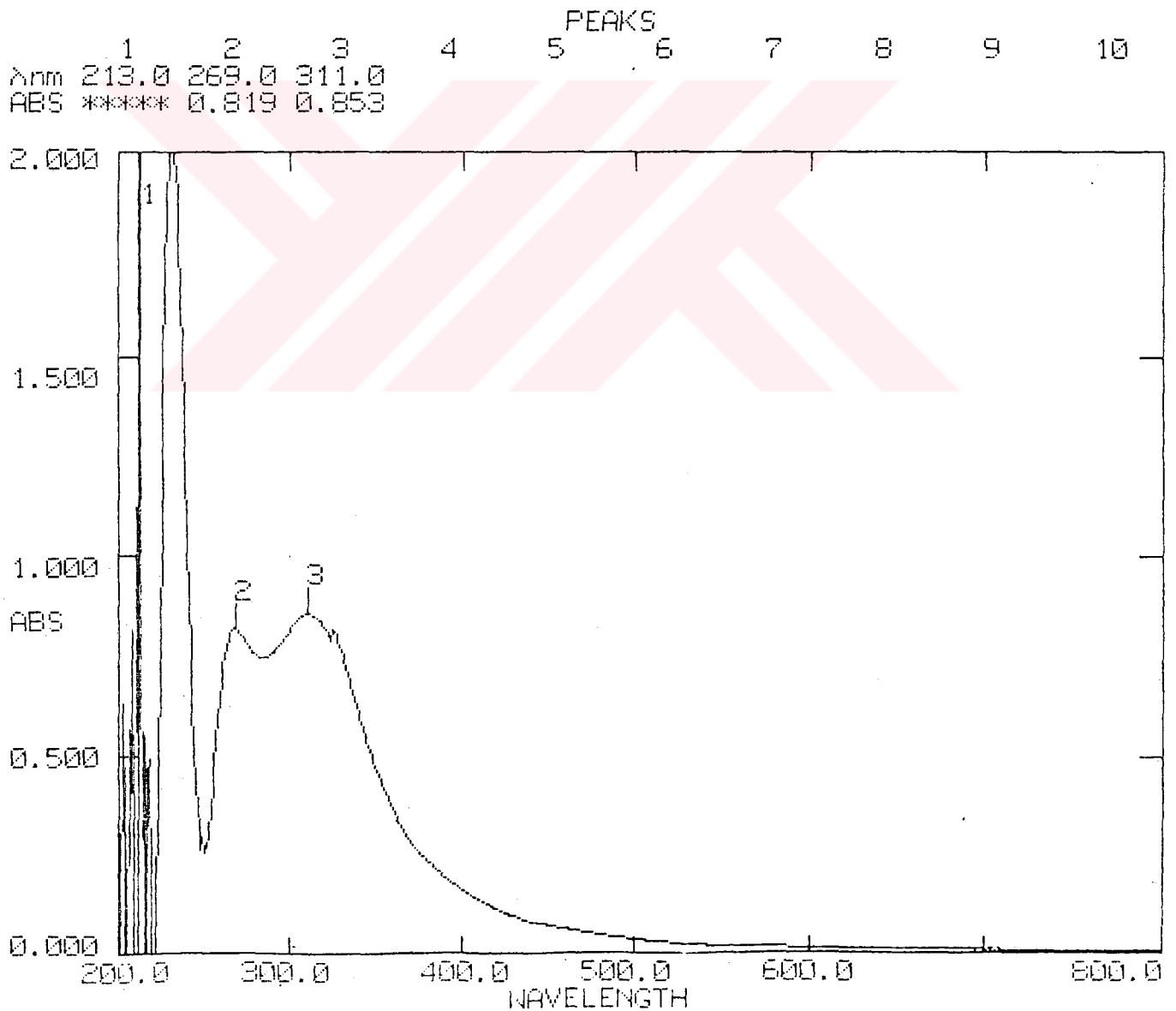
SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

Şekil 3.28. İşlem 16'daki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE SPECTROMETER v3.00 PAGE 1

DATE: 30/07/96
ID:TIME: 14:21:20
OPERATOR:

SERIAL No: 022004

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USERSPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nmDATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

Şekil 3.29. İşlem 20'deki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu



Şekil 3.30. $H_2(PMo_{11}VO_{10})_{32} H_2O$ Varlığında, t-Butanol ve Propilenoksit Karışımından Ele Geçen Ürünün IR Spektrumu

Tablo 3.1. Heteropoli Asit ve Komplekslerinin TGA Verileri ve Değerlendirmesi

NO	ÖRNEK	Higroskopik su kaybı	I.Madde kaybı	II.Madde kaybı
I	$H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 32H_2O$	% 15,3 (28-106°C)	% 6,0 (107-188°C)	% 1,8 (188-420°C)
	<i>Değerlendirme:</i> $[PMo_{11}V]$ yapısı, 180°C da kristal suyunun yaklaşık tamamına yakını kaybetmektedir. II. Madde kaybı, $4/2=2$ mol H_2O/HPA şeklindeki yapı suyunun uzaklaşmasına (380°C da) karşılık gelmektedir. Her üç tür kayıp toplamı 32 mol su kaybına karşılık gelmekte olup yapıda higroskopik (adsorbe) su oranı çok az ya da hiç yoktur ve bu durum, asitün, oda sıcaklığında bile kristal suyunu kısmen kaybetmeye başladığını göstermektedir. II.Madde kaybı, Keggin anyon yapısının daha büyük iyon yapısındaki Dawson yapısına tersinir dönüşümü ile bağlantılıdır.			
II	$H_5PMo_{10}V_2O_{40} \cdot 32H_2O$	% 14,6 (25-109°C)	% 5,9 (109-165°C)	% 2,3 (229-419°C)
	<i>Değerlendirme:</i> Yukardaki değerlendirme ile aynıdır. Yakalşık 380°C lik anhidrit oluşum sıcaklığında yapı suyunun uzaklaşması (II. Madde kaybı), $5/2=2,5$ mol H_2O/HPA ' ya karşılık gelmektedir.			
III	$H_6PMo_9V_3O_{40} \cdot 34H_2O$	% 24,0 (20-201°C)	% 2,5 (201-366°C)	% 2,9 (366-477°C)
	<i>Değerlendirme:</i> Yukardaki değerlendirme ile aynıdır. II. Madde kaybı, $6/2=3$ mol H_2O/HPA ' yı karşılamaktadır.			
IV	$(NH_4)_5H_4PV_6W_6O_{40} \cdot 6H_2O$	% 29,0 (25-109°C)	% 6,8 (109-249°C)	% 6,8 (249-470°C)
	<i>Değerlendirme:</i> Bu örnek, çok fazla higroskopik(adsorbe) su içermektedir. Yapıdan NH_3 uzaklaşması, II. Madde kaybı içinde yer almaktadır. Kararsız yapıdadır.			
V	$(NH_4)_6HPV_4W_8O_{40} \cdot 9H_2O$	% 14,9 (29-183°C)	% 5,0 (183-419°C)	% 1,6 (419-470°C)
	<i>Değerlendirme:</i> Higroskopik(adsorbe) su kaybı fazladır. Yapıdan NH_3 uzaklaşması, II.Madde kaybı içinde yer almaktadır. Orta kararlı bir yapıdadır.			
VI	$N_6Mo_{18}P_2O_{62} \cdot 24H_2O$	%11,4 (20-204°C)	%14,8 (452-528°C)	...
	<i>Değerlendirme:</i> Fazla miktarda higroskopik su içermekte ve kararsız bir yapı göstermektedir.			

Tablo 3.2. EDX İncelemlerinin Sayısal Değerlendirme Verileri

$H_4[PMo_{11}VO_{40}].32H_2O$										
Ölçüm No	Si oranı		P oranı		S oranı		Mo oranı		V oranı	
	Atom %	Ağ. %	Atom %	Ağ. %	Atom %	Ağ. %	Atom %	Ağ. %	Atom %	Ağ. %
File 18	0,28	0,09	8,15	3,00	3,42	1,30	79,04	90,09	9,11	5,51
File 19	0,64	0,22	8,88	3,29	2,20	0,84	77,86	89,30	10,43	6,35
File 20	0,22	0,07	7,83	2,94	5,92	2,30	76,19	88,61	9,83	6,07

Tablo 3.3. Heteropoli Bileşiklerinin Karakteristik IR Absorpsiyon Bandları (cm^{-1})

Örnek	Kapalı Formül	$\nu(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$	$\delta(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$?	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$		$\delta(\text{Mo-O})$	
a	$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	3407	1620	1260	1060	960	866	792	595	
b	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	3400	1620	1260	1060	960	866	797	595	
c	$\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}\cdot 34\text{H}_2\text{O}$	3400	1614	1260	1054	955	880	790	595	
			1204-1132							
d	$(\text{NH}_4)_5\text{H}_4\text{P}_6\text{V}_6\text{W}_6\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\nu(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$	$\delta(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$	(NH_4^+)	$\delta(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$?	$\nu(\text{W-O})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{W=O})$	$\delta(\text{W-O})$
e	$(\text{NH}_4)_6\text{HPV}_4\text{W}_8\text{O}_{40}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\nu(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$	$\delta(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$	(NH_4^+)	$\delta(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$?	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$	$\delta(\text{Mo-O})$	
g	$\text{Na}_6\text{Mo}_{13}\text{P}_2\text{O}_{62}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3510-3225	1640-1620	1260	1200-1050	947	iyi çözülmemiş			

Tablo 3.4. İşlem 1,2,4,7,11,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23 Örneklerinin C,H,N Analiz Sonuçları

İşlemler	Renk	%C D/%C T	%N D/%N T	%H D/%H T
İşlem 1	Sarı	18.63/30.52	-	1.34/2.26
İşlem 2	Sarı	18.99/30.52	-	1.45/2.26
İşlem 4	Yeşil	25.24/30.52	-	1.83/2.26
İşlem 7	Beyaz	17.98/17.67	-	1.23/1.31
İşlem 11	Beyaz	22.16/22.00	-	1.53/1.63
İşlem 14	Yeşil	24.07/24.81	-	1.73/1.84
İşlem 15	Koyu yeşil	21.22/31.27	1.50/2.03	1.39/2.32
İşlem 16	Sarı	13.10/13.17	2.44/2.56	2.73/2.92
İşlem 17	Beyaz	8.95/8.77	1.69/1.71	1.82/1.95
İşlem 18	Beyaz	7.02/6.79	1.31/1.32	1.46/1.51
İşlem 19	Sarı	10.32/10.15	1.94/1.97	2.13 /2.25
İşlem 20	Sarı	22.86/22.83	2.22/2.22	4.61/4.44
İşlem 21	Beyaz	16.09/15.91	1.56/1.55	2.94/3.09
İşlem 22	Beyaz	12.74/12.57	1.27/1.22	2.31/2.45
İşlem 23	Sarı	18.45/18.14	1.81/1.76	3.43/3.53

Tablo 3.5. İşlem 4 Örneğinin Mo, V ve P Miktarları

İşlem	% Mo	%V	%P
İşlem 4	32.54	1.95	3.76

Tablo 3.6. İşlem 4,7,11,14'teki Örneklerin Ksp Değerleri

İşlem	İşlem 4	İşlem 7	İşlem 11	İşlem 14
Ksp	$10 \cdot 10^{-18}$	$11.6 \cdot 10^{-21}$	$10.36 \cdot 10^{-15}$	$12.95 \cdot 10^{-15}$

4.SONUÇ VE TARTIŞMA

Polioksi metalatlar hidrokraking, hidrojenasyon, izomerizasyon, polimerizasyon gibi çeşitli endüstriyel kimyasal işlemlerde katalizör olarak kullanıldığı gibi bunların indirgen ürünleri olan heteropoli mavileri analitik kimyada özellikle inorganik ve biyoanalitik kimyada reaktif olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada 2000-4000 molekül ağırlıklı oksit kümelerinden oluşan ve çok kuvvetli Bronsted asidi olan heteropoli asitlerden $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$, $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}) \cdot 32H_2O$, $H_6(PMo_9V_3O_{40}) \cdot 34H_2O$, bunların kompleksleri olan $(NH_4)_5H_4(PV_6W_6O_{40}) \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_6H(PV_4W_8O_{40}) \cdot 9H_2O$, $Na_6(Mo_{18}P_2O_{62}) \cdot 2H_2O$, $(\text{O}_3\text{PH})_3H(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 4H_2O$, $(\text{O}_3\text{PH})_3P(W_3O_{10})_4$, $(\text{O}_3\text{PH})_4Si(W_3O_{10})_4$, $(\text{O}_3\text{PH})_3P(Mo_3O_{10})_4$, $(\text{O}_3\text{NH})_3HPMo_{11}VO_{40} \cdot 8H_2O$, $(Et_3NH)_4PMo_{11}VO_{40}$, $(Et_3NH)_4Si(W_3O_{10})_4$, $(Et_3NH)_3P(W_3O_{10})_4$, $(Et_3NH)_3P(Mo_3O_{10})_4$, $(Büt_3NH)_4PMo_{11}VO_{40}$, $(Büt_3NH)_4Si(W_3O_{10})_4$, $(Büt_3NH)_3P(W_3O_{10})_4$, $(Büt_3NH)_3P(Mo_3O_{10})_4$ laboratuvarlarımızda tarafımızdan sentezlendi.

$H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ ve $H_5(PMo_{10}V_2O_{40}) \cdot 32H_2O$ asitlerin yapılarının SEM fotoğrafları ve XRD sonuçlarının, diğer inceleme sonuçları ve literatür verileriyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır(7).

EDX sonuçlarının diğer inceleme sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ örneğinde safsızlık olarak kükürt görülmektedir.

Şekil 3.11 - 3.13'te a, b ve c örneklerinin FTIR spektrumları hemen hemen birbirinin aynısıdır. Ancak c örneğinde 1204 cm^{-1} ve 1132 cm^{-1} de gözlenmiş olan geniş ve zayıf bandlara literatürlerde rastlanmamıştır. Bu bandlar muhtemelen (P=O) ve P-O(OH)=O'dan ileri gelebileceği gibi 1132 cm^{-1} 'de gözlenmiş olan band aynı zamanda heteropoli asit hazırlanması aşamasında kullanılmış olan PO_4^{3-} veya SO_4^{2-} den ileri gelebilir. D ve e örneklerinin FTIR spektrumlarında görülen 3030 ve 1400 cm^{-1} bandları, sırasıyla NH_4^+ iyonunun asimetric ve bükülme titreşimlerine aittir. G örneğinin FTIR spektrumunda ise yapı korunmuştur. Ancak spektrumun özellikle $1000-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde tam çözülmemiştir. Heteropoli asit ve komplekslerinin tüm örneklerinde 1260 cm^{-1} 'de bir band gözlenmiştir. Heteropoli asitlerin IR spektrumlarının bulunduğu literatürlerde böyle bir banda ilişkin bilgiye rastlanamamıştır(49). V-O bandları ise muhtemelen Mo-O titreşim bandları tarafından maskelenmiştir.

600-1100 cm^{-1} 'deki bandlar Keggin yapısının karakteristiğidir ve hemen hemen tüm örneklerde aynıdır. $\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40})\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_5(\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40})\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ asidin özgül yüzey alanları 7.4 ve 3.5 m^2/g olarak belirtilmiştir. Bulunan bu değerler giriş kısmındaki heteropoli asitlere ait özgül yüzey alan değerleri (1-15 m^2/g) ile uyum halindedir.

$\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40})\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_5(\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40})\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{H}_6(\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40})\cdot 34\text{H}_2\text{O}$ asitlerinin sudaki UV spektumları alındığında hepsinin birbirine benzer 215 ve 310 nmde iki pik verdiği görüldü.

İncelenen heteropoli asit ve kompleksleri kararsız kristal suyu içerikleri dışında iyi tanımlı maddeler olup hazırlamaları tekrarlanabilir özellik göstermektedir. İncelenen heteropoli asitler düşük düzeyde özgül yüzey alanı göstermektedir. Bunların katalitik aktiflikleri gözeneklilikten değil, çok düşük birincil parçacıkların dış yüzeylerinden kaynaklanmaktadır. İncelenen HPA ve komplekslerinin termal kararlılıklarının çok fazla olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca higroskopik (adsorbe) su içerikleri de bazı örneklerde oda sıcaklığında bile kararlılık göstermemektedir. Bunların katalizör olarak kullanılacakları reaksiyonların polianyon yapısının bozunmaya uğramayacağı sıcaklıklarda (yaklaşık 400 $^{\circ}\text{C}$ 'nin altında) yürütülmesi gerekmektedir.

Laboratuvarlarımızda hazırlanan heteropoli asitlerin işlem 1-23'te açıklandığı şekilde çeşitli kompleksleri hazırlandı. Komplekslerin element analiz sonuçları Tablo 3-4'te verilmiştir. Kompleksin ICP analiz sonucu Tablo 3-5'de, çözünürlük çarpımı Tablo 3-6'da görülmektedir. Bu komplekslerin de diğer sentezlediğimiz maddeler gibi spektroskopik özellikleri incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bölüm 3.9.10'daki reaksiyonlar gözününde bulundurularak Tablo 3.4'teki C,N ve H miktarlarının teorik ve denel değerleri genellikle örneklerin çoğunda birbirleriyle uyum halinde olup sadece işlem 1, 2,4,15'teki örneklerde bu uyumluluk yoktur. İşlem 1,2,4, O_3P ile $\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40})\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ arasında 1:1, 2:1 ve 4:1 oranında, İşlem 15 ise O_3N ile $\text{H}_4(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40})\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ arasında 4:1 oranında yapılmış reaksiyonlardır. İşlem 4'teki örneğin Şekil 3.15'te verilen TGA eğrisi incelendiğinde 243.6 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan %2.929'luk madde kaybı H_2O 'ya ait olup 4 mol H_2O 'ya karşılık gelmektedir. İşlem 15'teki örneğin Şekil 3.19'daki TGA eğrisi incelendiğinde 213.8 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan %5.327 lik madde kaybı H_2O 'ya ait olup 8 mol H_2O 'ya karşılık gelmektedir.

Şekil 3.26-3.29'daki İşlem 4,15,16,20 örneklerinin UV spektumları incelendiğinde hepsinde benzer üç tane spektrum görülmekte, bunlardan 1 ve 3 nolu

spektrumlar $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32H_2O$ 'ya ait olup ortadaki spektrum ise O_3PH^- , O_3NH^- , Et_3NH^- , $\text{Büt}_3\text{NH}^-$ 'ya ait geçişlerdir.

İşlem 4'teki örneğin Şekil 3.22'deki IR spektrumu incelendiğinde 3502.8 cm^{-1} de bulunan sudaki $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri, $1615.1589 \text{ cm}^{-1}$ 'deki aromatikliğe ait pikler, 1484 ve 1438 cm^{-1} $\nu(\text{P-H})$ titreşimleri $1122.7, 1057.6 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{P-O})$ titreşimleri, 958.06 cm^{-1} $\nu(\text{Mo=O})$ titreşimleri, 726.75 cm^{-1} $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ titreşimleri, $690.67, 538 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Mo-O})$ titreşimlerine ait piklerdir.

İşlem 15'teki örneğin Şekil 3.23'teki IR spektrumu incelendiğinde yapıda miktarda kristal suyu bulunduğundan (ki bu TGA eğrisinde görülmekte) $\nu(\text{N-H})$ ve $\nu(\text{O-H})$ titreşimleri gözükmemekte olup, $1602.2, 1453.5 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik halkaya ait pikler, 1335.6 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})$ titreşimleri, 1054 cm^{-1} deki $\nu(\text{P-O})$ titreşimleri, $999.46, 951.34 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{Mo=O})$ titreşimleri, $873.91, 793.18 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ titreşimleri, 591.36 cm^{-1} deki $\nu(\text{Mo-O})$ titreşimleridir.

İşlem 16'daki örneğin Şekil 3.24'teki IR spektrumu incelendiğinde 3739.7 cm^{-1} deki $\nu(\text{N-H})$ titreşimleri, $3138, 3003.5 \text{ cm}^{-1}$ deki etil grubundaki $\nu(\text{C-H})$ titreşimleri, $1468.1, 1452.7 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{C-N})$ titreşimleri, $1397.7, 1358.1 \text{ cm}^{-1}$ deki $\delta(\text{N-H})$ titreşimleri, 1056.2 cm^{-1} deki $\nu(\text{P-O})$ titreşimleri, 949.72 cm^{-1} deki $\nu(\text{Mo=O})$ titreşimleri, $869.47, 785.4 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ titreşimleri, 596.9 cm^{-1} deki $\nu(\text{P-O})$ titreşimleridir.

İşlem 20'deki örneğin Şekil 3.25'teki IR spektrumu incelendiğinde 3435 cm^{-1} deki $\nu(\text{N-H})$ titreşimleri, $3124.5, 2961.2, 2934, 2871.3 \text{ cm}^{-1}$ deki bütildaki $\nu(\text{C-H})$ titreşimleri, $1470, 1416, 1346 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{C-N})$ titreşimleri, $1074.1, 1056.6 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{P-O})$ titreşimleri, 959.95 cm^{-1} deki $\nu(\text{Mo=O})$ titreşimleri, $873.67, 783.36 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ titreşimleri, $596.68, 494.45 \text{ cm}^{-1}$ deki $\nu(\text{Mo-O})$ titreşimleridir.

İşlem 4,15,16,20 örneklerinin yapılan bu incelemelerinden sonra örneklerin yapıları sırasıyla $(\text{O}_3\text{PH})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 4H_2O$, $(\text{O}_3\text{NH})_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 8H_2O$ $(\text{Et}_3\text{NH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ve $(\text{Büt}_3\text{NH})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ karşılık geldiği belirlenmiştir.

İşlem 4'teki örneğin paramagnetik özellik göstermesi yapıda ortaklanmamış elektronların olduğunu göstermektedir. Tablo 3.6' da verilen işlem 4,7,11,14'teki K_{sp} değerleri oldukça küçüktür.

Heteropoli asitlerin özellikle azot içeren organik maddelerle çökme verebileceği bu amaçla yapılan çalışmalarda $10^{-2} \text{ M } H_3P(\text{Mo}_5\text{O}_{10})_4 \cdot xH_2O$ 'in 1.10^{-5} M nikotin, 5.10^{-5}

M nikotirik asit, $1 \cdot 10^{-4}$ M O_3P , $4 \cdot 10^{-5}$ M O_3N , $5 \cdot 10^{-4}$ M Et_3N , 10^{-1} M anilin ve 10^{-3} M metilen mavisi çözeltilerini çöktürebileceği tespit edildi.

Çalışmamızın son bölümünde heteropoli asitlerle yaptığımız kataliz incelemelerinde ele geçen 2-hidroksipropil t-bütül eterin Şekil 3.30'daki IR spektrumu incelendiğinde 3435.9 cm^{-1} deki $\nu(\text{O-H})$ titreşimi, 1043.7 cm^{-1} deki $\nu(\text{C-O-C})$ titreşimi, 2974, 2934 ve 2882.4 cm^{-1} de OH'ın bağlı olduğu karbondaki $\nu(\text{C-H})$ esneme titreşimi, 1644.9 cm^{-1} de eter oksijeninin bağlı olduğu CH_2 'deki $\nu(\text{C-H})$ titreşimini göstermektedir. Bu veriler ele geçen ürünün 2-hidroksipropil t-bütül eter olduğunu göstermektedir. İzobüten oluşumu reaksiyonunda, reaktöre gaz kromatografi (GC) aleti bağlantısı yapılamamış olması nedeniyle gaz ürün tespiti yapılamamış olup sıvı reaktan hacminin gitgide azalmasından dolayı ürünün izobüten olduğu tahmin edilmektedir.

(t-Bütanol)-(metanol), tetrahidrofuranın polimerleşmesi, izobütirik asidin dehidrojenasyonu ve benzeri bazı homojen kataliz reaksiyonlarının nitel incelemelerinden yeterli sonuç alınamamıştır.

Sonuç olarak tarafımızdan sentezlenen ve yapıları detaylı olarak aydınlatılan heteropoli asitlerin değişik amin ve fosfin kompleksleri, bu asitlerin analitik kimyada analiz amaçlı olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Ayrıca amin ve fosfin kompleksleri heterojen kataliz işlemleri için büyük bir potansiyel olarak gözükmekte ve bunlarla ilgili uygulamaların önemli sonuçlar verebileceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

1. PAPAConstantinou, E.; Chem. Soc. Rev. 18, 1(1989)
2. VOGEL, A.I.: A Text Book Quantative Inorganik Analysis, 3rd Edn., Wiley and Sons Inc., N.Y. (1966)
3. BEKIN, A.R.M., LEBEDEVA, A.F. and SBUVALOV, V.A.; Dokl. Akad. Nauk, SSSR (English translation), 231, 739 (1976).
4. MAKOTO, M.; Materials Chem. and Physics. 17, 103 (1987).
5. MAKOTO, M.; Catal. Rev. Sci., 29, 263 (1987).
6. LEVY, H.A., AGRON, P.A. and DANFORD, M.D.; J. Chem. Physics, 30, 1486 (1959).
7. TSIGDINOS, G.A.; Top. Curr. Chem., 76, 1 (1978).
8. KOZHEVNIKOV, I.V., and MATVEEV, K.I.; Applied Catalysis Rev. 5, 135 (1983).
9. KAZANSKII, L.P., TORCHENKOVA, E.A. and SPITSYN, V.I.; Usp. Khim., 43, 1137 (1974).
10. WEAKLEY, T.J.R.; Structure and Bonding, 18, 131 (1981).
11. SPITSYN, V.I., POTAPOVA, I.V. and KAZANSKII, L.P.; Dokl. Akad. Nauk, SSSR (English translation), 243, 426 (1978).
12. CHUVAEV, V.F., POPOV, K.I. and SPITSYN, V.I.; Ibid., 243, 973 (1978).
13. KAZANSKII, L.P.; Nauka, Novosibirsk, 129, (1978).
14. CHUVAEV, V.F., POPOV, K.I. and SPITSYN, V.I.; Dokl. Akad. Nauk SSSR (English translation), 255, 892 (1980).
15. IVAKIN, A.A., KURBATOVA, L.D. and KAPUTINA, L.A.; Zh. Neorg. Khim., 23, 2545 (1978).
16. POLOTEBNOVA, N.A., KOZLENKO, A.A. and FURTUNE, L.A.; Zh. Neorg. Khim., 21, 2745 (1976).
17. SANCHEZ, C., LIRAGE, J., LAUNAY, J.P., FOURNIER, M. and JEANIN, Y.; J. Am. Chem. Soc., 104, 3194 (1992).
18. POPE, M.T. and PAPAConstantinou, E.; Inorg. Chem., 6, 1147 (1967).
19. POPE, M.T. and PAPAConstantinou, E.; Inorg. Chem., 6, 1152 (1967).
20. POPE, M.T. and VARGA, G.M.; Ibid., 5, 1249 (1966).
21. LAUNAY, J.P., MASSART, R. and SOUCHAY, P.; J. Less Common. Met., 36, 139 (1974).
22. FRUCHARD, J.M. and SOUCHAY, P.; C.R. Acad. Sci., 266c, 1571 (1968).
23. KOZHEVNIKOV, I.V., and MATYEEV, K.I.; Appl. Catal., 5, 135 (1983).

24. MISONO, M.; *Kagaku no Ryoiki*. 35, 43 (1981).
25. MISONO, M.; BARRY, H.F. and MITCHELL, P.C.H.; *Proc. Climax 4th Intern. Conf. Chemistry and Usage of Molybdenum*, Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, 239 (1982).
26. IZUMI, Y. and OTAKE, M.; *Kagaku Sosetsu*, Chem. Soc. Jpn., 34, 116 (1982).
27. MISONO, M., IMELIK, B.; *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier, Amsterdam, 147 (1985).
28. OTAKE, M. and ONODA, T.; *Shokubai Catalyst* 18, 169 (1976).
29. AOSHIMA, A. and YAMAGUCHI, T.; *Nippon Kagaku Kaishi*, 2237 (1985).
30. BARZCZA, L. and POPE, M.T.; *J. Phys. Chem.*, 79, 92 (1975).
31. IZUMI, Y., MATSUO, K. and URABE, K.; *J. Mol. Catal.*, 18, 299 (1983).
32. AOSHIMA, A. and TONOMURA, S.; *U.S. Japan Seminar on the Catalytic Activity of Polyoxoanions*, Shimoda, Japan, May (1985).
33. KNOTH, H. and HARLOW, R.L.; *Am. Chem. Soc.*, 103, 4265 (1981).
34. OKUHARA, T., KASAI, A., HAYAKAWA, N., YONEDA, Y. and MISONO, M.; *J. Catal.*, 83, 121 (1983).
35. WATANABE, T., MIZUNO, N. and MISONO, M.; *8th Japan -Soviet Catalysis Seminar*, Tokyo, October (1986).
36. AI, M.; *Appl. Catal.*, 4, 425 (1982).
37. NIYAMA, H., TSUNEKI, H. and ECHIGAYA, E.; *Nippon Kagaku Kaishi*, 996 (1979).
38. AKIMATO, M., SHIMA, K., IKEDA, H. and ECHIGOYA, E.; *J. Catal.*, 86, 173 (1984).
39. AKIMATO, M., TSUCHIDA, Y., SATO, K. and ECHIGOYA, E.; *J. Catal.*, 72, 83 (1981).
40. IZUMI, Y., URABE, K. and ONAKA, M.; *Zeolite Clay and Heteropoly Acids in Inorganic Reactions*, Kodansha, Ltd., 12-21, Ottawa 2 Chome, Bunkyo-Ku, Tokyo 11-01 (Japan) (19).
41. KLITINA, V.I., SUDAKOV, F.P., and ALIMARIN, I.P.; *Zhur. Anal. Khim.*, 21, 338 (1966).
42. DOROKHAVA, E.N. and ALIMANIN, I.P.; *Translated from Uspekhi Khimii*, 48, 930 (1979).

43. MISONO, M., SAKATA, K., YONEDA, Y. and LEE, W. Y., SEIGAMA, T.; 7 th. Intern. Congr. Catal., Tokyo (1980). Kodansha (Tokyo) Elsevier (Amsterdam), 1047 (1981).
44. SAKATA, K., FURUTA, M., MISONO, M. and YONEDA, Y.; ACS/CSJ Chemical Congr., Honolulu, April (1979).
45. SONG, I. K., THESIS, M. S.; Seoul National Univ., Seoul, Korea (1989).
46. SONG, I. K., MOON, S. H. and LEE, W. Y.; Korean J. of Chem. Eng., 8(1), 33 (1991).
47. BIELANSKI, A. and MALECKA, A.; J. Chem. Soc., Farada Trans., 85(9), 2847 (1989).
48. MISONO, M., SAKATA, K., OKUHARA, T. and YONEDA, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 400 (1982). Chem. Lett., 391 (1981).
49. TSIGDINOS, G. A. and HALLADA, C. J.; Inorganic Chemistry, 7(3), 437 (1968).



ŞEKİLLER VE TABLOLARIN LİSTESİ

Şekiller

- Şekil 3.1. $H_4[PMo_{11}VO_{40}] \cdot 32 H_2O$ 'nın TGA Eğrisi
- Şekil 3.2. $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot 32 H_2O$ 'nın TGA Eğrisi
- Şekil 3.3. $H_6[PMo_9V_3O_{40}] \cdot 34 H_2O$ 'nın TGA Eğrisi
- Şekil 3.4. $(NH_4)_5H_4[PV_6W_6O_{40}] \cdot 6 H_2O$ 'nın TGA Eğrisi
- Şekil 3.5. $(NH_4)_6H[PV_4W_8O_{40}] \cdot 9 H_2O$ 'nın TGA Eğrisi
- Şekil 3.6. $Na_6(Mo_{18}P_2O_{62}) \cdot 24 H_2O$ 'nın TGA Eğrisi
- Şekil 3.7. $H_4[PMo_{11}VO_{40}] \cdot 32 H_2O$ 'nın SEM Fotoğrafları
- Şekil 3.8. $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot 32 H_2O$ 'nın SEM Fotoğrafları
- Şekil 3.9. $H_4[PMo_{11}VO_{40}] \cdot 32 H_2O$ Asitinin XRD Difraktogramı
- Şekil 3.10. $H_4[PMo_{11}VO_{40}] \cdot 32 H_2O$ Asitinin EDX Spektrumu
- Şekil 3.11. Serbest Asit Formlarının FTIR Spektrumları
- Şekil 3.12. NH_4^+ - Komplekslerinin FTIR Spektrumları
- Şekil 3.13. Na^+ - Kompleksinin FTIR Spektrumları
- Şekil 3.14. $H_4[PMo_{11}VO_{40}] \cdot 32 H_2O$, $H_5[PMoV_2O_{40}] \cdot 32 H_2O$ ve $H_6[PMo_9V_3O_{40}] \cdot 34 H_2O$ 'nın Sudaki UV Spektrumları
- Şekil 3.15. İşlem 4'teki Örneğin TGA Eğrisi
- Şekil 3.16. İşlem 7'deki Örneğin TGA Eğrisi
- Şekil 3.17. İşlem 11'deki Örneğin TGA Eğrisi
- Şekil 3.18. İşlem 14'teki Örneğin TGA Eğrisi
- Şekil 3.19. İşlem 15'teki Örneğin TGA Eğrisi
- Şekil 3.20. İşlem 16'daki Örneğin TGA Eğrisi
- Şekil 3.21. İşlem 20'deki Örneğin TGA Eğrisi
- Şekil 3.22. İşlem 4'teki Örneğin IR Spektrumu
- Şekil 3.23. İşlem 15'teki Örneğin IR Spektrumu
- Şekil 3.24. İşlem 16'daki Örneğin IR Spektrumu
- Şekil 3.25. İşlem 20'deki Örneğin IR Spektrumu
- Şekil 3.26. İşlem 4'teki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu
- Şekil 3.27. İşlem 15'teki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu
- Şekil 3.28. İşlem 16'daki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu

Şekil 3.29. İşlem 20'deki Örneğin Asetonitril'deki UV Spektrumu

Şekil 3.30. $H_4(PMo_{11}VO_{40}) \cdot 32 H_2O$ Varlığında, t-Butanol ve Propilenoksit Karışımından Ele Geçen Ürünün IR Spektrumu

Tablolar

Tablo 3.1. Heteropoli Asit ve Komplekslerinin TGA Verileri ve Değerlendirmesi

Tablo 3.2. EDX İncelemelerinin Sayısal Değerlendirme Verileri

Tablo 3.3. Heteropoli Bileşiklerinin Karakteristik IR Absorpsiyon Bandları (cm^{-1})

Tablo 3.4. İşlem 1,2,4,7,11,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23 Örneklerinin C,H,N Analiz Sonuçları

Tablo 3.5. İşlem 4 Örneğinin Mo, V ve P Miktarları

Tablo 3.6. İşlem 4,7,11,14'teki Örneklerin Ksp Değerleri



ÖZGEÇMİŞ

1964 Diyarbakır doğumluyum. 1987’de D.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. 1990’da D.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesinde uzman olarak göreve başladım.1991’de D.Ü.Fen-Bilimleri Enstitüsünde Prof.Dr.Bahattin GÜMGÜM danışmanlığında yüksek lisans çalışmamı tamamladım.1993’te D.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsünde Prof.Dr.Bahattin GÜMGÜM danışmanlığında doktora çalışmalarına başladım. Halen uzmanlık görevime devam etmekteyim.