



**VANADYUMUN DİPİKOLİNAT İYONU İLE
OLUŞTURDUĞU KORDİNASYON BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jovokhir ABDUSALAMOV

Danışman

Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2020

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VANADYUMUN DİPİKOLİNAT İYONU İLE
OLUŞTURDUĞU KORDİNASYON BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Jovokhir ABDUSALAMOV

Danışman

Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2020

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25/06/2020

Jovokhir ABDUSALAMOV

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VANADYUMUN DİPIKOLİNİK İYONU İLE OLUŞTURDUĞU KORDİNASYON BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Javokhir ABDUSALAMOV

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu tez çalışmasında Piridin-2,6-dikarboksilik asit (PDC) ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek moleküler koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında sentez yöntemi olarak hidrotermal yöntemi kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda sarı, yeşil ve mavi renkte üç farklı koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir ve bileşiklerin fiziksel karakteristik özelliklerini tespiti, FTIR spektroskopisi, manganometri, oda sıcaklığı manyetik suseptibilite ölçümleri, TGA ve XRD toz kırınım deseni yöntemleriyle kısmen karakterize edilmiştir.

2020, ix + 55 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piridin-2,6-dikarboksilik asit, Hidrotermal sentez, Mikrodalga sentez, Vanadyum bileşikleri, Koordinasyon bileşikleri.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS INCORPORATING 2,6-DIPIKOLINATE AND VANADIUM

Javokhir ABDUSALAMOV

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Sabri ÇEVİK

In this thesis, it was aimed to synthesize and characterize molecular coordination compounds incorporating pyridine-2,6-dicarboxylate (PDC) and vanadium. Hydrothermal synthesis method was used. Three different coordination compounds were synthesized in yellow, green and blue color and they were partially characterized by using the physical characteristics of the compounds, FTIR spectroscopy, manganometry, room temperature magnetic susceptibility measurements, TGA and XRD powder diffraction methods.

2020, ix + 55 pages

Keywords: Pyridine-2,6-dicarboxylic acid, Hydrothermal synthesis, Vanadium compounds, Coordination compounds, Molecular coordination compounds.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim sürecinde, bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgilerini esirgemeyerek beni hep bir adım öne taşıyan, çalışma azmi ve kararlılığı veren, manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabri ÇEVİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ders aldığım, desteğini gördüğüm, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinin hepsine ve Kimya bölümü öğrenci arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu öğrenim süreci boyunca, hayatımın her aşamasında, her şartta sevgi ve anlayışlarıyla, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Javokhir ABDUSALAMOV
Afyonkarahisar 2020

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZİLGELER DİZİNİ.....	viii
RESİMLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Tasarım ve Sentez Yöntemleri.....	3
2.1.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi.....	3
2.2 Ligand Seçimi ve Tasarımı	10
2.2.1 Moleküler Koordinasyon Bileşikleri.....	10
2.2.2 Vanadyum İçeren Moleküler Koordinasyon Bileşikler	12
2.2.3 Ligand ve Metale Bağlanma Biçimleri	14
2.3 Bu Çalışmanın Amacı.....	16
3. MATERYAL ve METOT	17
3.1 Materyal	17
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
3.1.2 Analizlerde ve Sentezlerde Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler	17
3.2 Analitik Çalışmalar	19
3.3 Sentez Çalışmaları	20
3.3.1 Piridin-2,6-dikarboksilato Ligandı ve Vanadyum İçeren Sarı, Yeşil ve Mavi Renkli Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi	20
4. BULGULAR	23
4.1 Piridin-2,6-dikarboksilato ve Vanadyum İçeren Sarı Renkli Koordinasyon Bileşiği	24
4.2 Piridin-2,6-dikarboksilato ve Vanadyum İçeren Yeşil Renkli Koordinasyon Bileşiği	26
4.3 Piridin-2,6-dikarboksilato ve Vanadyum İçeren Mavi Renkli Koordinasyon	

Bileşği	27
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	43
6. KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	55



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
°C	Santigrad
cm	Santimetre
K	Kelvin
mL	Molar
mmol	Mililitre
mg	Miligram
nM	Nanometre
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

CHNS	Elementel analiz
GHz	Gigahertz
IR	Infrared
MHz	Megahertz
MOF	Metal organik çerçeve
PBC	Periyodik bağ zinciri
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-Işınları kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Sentez tasarım stratejisi.....	4
Şekil 2.2 Hidrotermal sentez yönteminin uygulama alanları.	5
Şekil 2.3 Piridin-2,6-dikarboksilik asit yapısı.	14
Şekil 2.4 Vanadyum ile dipikolinat oluşturabileceği yapılara örnekler.	15
Şekil 2.5 Vanadyum ve pikolinat iyonunun olası bağlanma biçimleri.....	15
Şekil 4.1 Piridin-2,6-dikarboksilik asit ligandının FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm ⁻¹).	30
Şekil 4.2 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm ⁻¹).	31
Şekil 4.3 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğinin farklı metodlarla (metod 1-3) elde edilen kristallerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (KBr peleti; 4000–400 cm ⁻¹).	32
Şekil 4.4 Vanadyum ve piridin-2,6-karboksilato ligandı içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğinin TGA ve DTA eğrileri.....	33
Şekil 4.5 Piridin-2,6-karboksilato ligandı ve vanadyum içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni.	34
Şekil 4.6 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm ⁻¹).	35
Şekil 4.7 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin farklı metodlarla (metod 3-6) elde edilen kristallerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (KBr peleti; 4000–400 cm ⁻¹).	36
Şekil 4.8 Vanadyum ve piridin-2,6-karboksilato ligandı içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin TGA ve DTA eğrileri.....	37
Şekil 4.9 Piridin-2,6-karboksilato ligandı ve vanadyum içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni.	38
Şekil 4.10 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm ⁻¹).	39
Şekil 4.11 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğinin farklı metodlarla (metod 2, 5 ve 6) elde edilen kristallerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (KBr peleti; 4000–400 cm ⁻¹).	40
Şekil 4.12 Vanadyum ve piridin-2,6-karboksilato ligandı içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğinin TGA ve DTA eğrileri.	41
Şekil 4.13 Piridin-2,6-karboksilato ligandı ve vanadyum içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni.	42

ÇİZİLGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1 Piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren vanadyumun koordinasyon bileşiklerinin önemli IR pikleri.....	25
--	----



RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 2.1 Hidrotermal sentez yönteminde kullanılan basit bir reaksiyon kabının temsili çizimi.....	6
Resim 2.2 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin oluşum prensibi.....	11
Resim 3.1 Teflon reaksiyon kabı ve kapağı.	17
Resim 3.2 Basınca dayanıklı asit sindirme kabı.....	17



1. GİRİŞ

Doğa, bizi çevreleyen dünyadır. Doğa, sürekli hareket, gelişme ve değişim ile zaman ve mekan da sınırsızdır. Toplum aynı zamanda doğanın ve maddi dünyanın bir parçasıdır. Her bir insan çevremizden hayatı için gerekli olan maddeler/malzemeleri alır ve kullanır. Bilim ve teknoloji geliştikçe, insanların doğaya olan olumlu veya olumsuz etkileri artmaktadır. Sonuç olarak insanlar çevrenin doğasını değiştirir ve kendi “ortamını” yaratır. İnsanlar yaşamlarını kolaylaşmasını istediğinden tüketim alışkanlıkları her geçen gün değişmekte ve bununla birlikte çok farklı türde madde, malzeme ve hizmetlere ihtiyaç duymaktadırlar. Ayrıca günümüzde bireylerin yaşam kalitesini arttırmak için, hastalıklara karşı önlemler alınması ve hastalıkların tedavilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Kısacası çözülmesi gereken endüstriyel, çevresel ve sağlık sorunlarının sayısı her geçen gün artmaktadır (Morgil ve Yücel 1998).

20.yüzyılda nüfus çok hızlı bir şekilde arttı, bilim ve teknoloji de hızlı bir şekilde gelişti, başka bir deyişle “bilim ve teknoloji çağı” başladı. Büyüyen şehirler modern altyapı sistemleri ve enerjiye gereksinim duyan diğer sistemler insanların yaşam tarzlarını etkilemiştir ve bu nedenle daha fazla enerji kaynaklarına başvurmasına yol açmıştır. Artan nüfus ve aşırı miktarda artan tüketim anlayışımız doğal kaynakları etkiler, yani dünyadaki toprağı, ekosistemleri, atmosferi, buzulları, nehirleri ve okyanusları küresel ölçekte daha fazla olumsuz yönde etkilemektedir. İnsanların çevresinden daha fazla izole olabileceğini göstermekle birlikte Dünya'ya atalarından daha az bağımlı olabileceğini düşünebiliriz. Ancak bunun tersi doğrudur. Çünkü modern toplumun birçok yönü değiştirilmesi mümkün olmayan gerçek zamanlı verilerle karmaşık modellere dayanır. Bunların sonucunda insanlar hayatını kolaylaştırmak ve sürdürmek için yeni bileşikler/malzemeler ortaya çıkmaya devam etti. Küreselleşme, toplumlarımızı en gelişmiş olanlar da dahil olmak üzere, gelecekte olabilecek madde/malzeme (gıda, ilaç ve vb.) yetersizliğine karşı daha duyarlı hala getirmektedir. Hayatımızı sürdürmek ve geliştirmek için vazgeçilmez olan birçok ilaç, tarım kimyasalları ve fonksiyonel malzemeler kimyasal moleküllerden oluşur. Bu durum yeni bileşiklerin sentez ve karakterizasyonunun gerekliliğini vurgulaması açısından

önemlidir. Yeni bileşiklerin/malzemelerin ne zaman, nerde, nasıl ve kimler tarafından araştırılacağı bilinmemesine karşılık, bunların insanlık için bir şans olduğu düşünülmelidir (Matsuda vd. 2005).



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

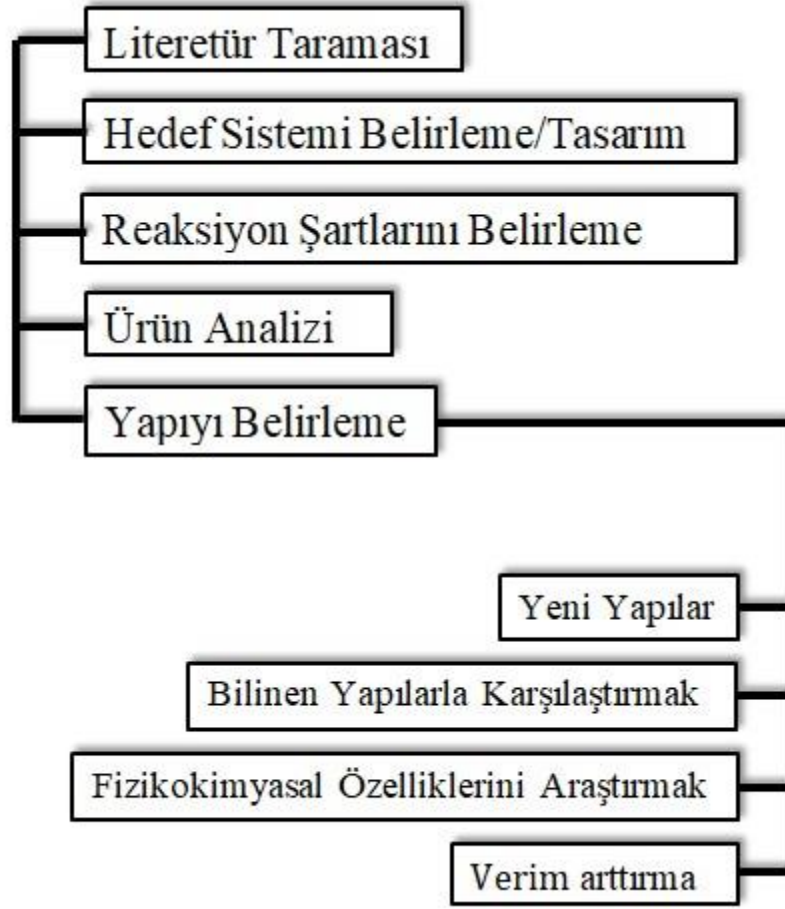
2.1 Tasarım ve Sentez Yöntemleri

Bu tez çalışması şekil 2.1’de gösterilen sentez tasarım stratejisi kullanılarak tamamlanmıştır. Nanoteknolojik katı hal bileşiklerinin (supramoleküler, inorganik–organik hibrit, metal-organik çerçeve (MOF) yapılı vb. sentezi için hidro/solvo-termal sentez yöntemlerinin sıklıkla kullanıldığı bilindiğinden dolayı bu çalışmada bu yöntemlere başvurulmuştur (Lalena 1993, Yaghi vd. 1998, Dalgarno vd. 2007). Ayrıca seçilmiş bazı reaksiyonlarda mikrodalga sentez yöntemi çalışma kapsamına alınmıştır.

2.1.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal terimi, jeologların, belirli minerallerin ve kayaların oluşumunu incelemek için hidrotermal koşulları simüle ettiği, 19.yüzyılın ortalarından itibaren başlayan jeolojik araştırmalardan doğmuştur. Bu sebeple yaklaşık 200 yıldır tek kristal formunda kimyasal türler elde etmek için hidrotermal sentez yöntemler uygulanmaya (Şekil 2.2) devam etmektedir (Anyalebechi 2006). Hidrotermal sentez yöntem, reaksiyon sistemini ısıtmak ve yüksek basınç altında tutmak (veya buhar basıncını arttırarak) kaynama noktasının üzerinde yüksek basınçlı bir reaksiyon ortamı oluşturmak için özel tasarlanmış kapalı reaksiyon kaplarında (Resim 2.1) gerçekleştirilir. Çözücü su ise bu sentez yöntemine hidrotermal eğer başka bir çözücü söz konusu ise buna solvotermal sentez yöntemi adı verilir. Bu noktadan sonra metnin daha kolay anlaşılması için sadece hidrotermal terimi kullanılacaktır, ancak bu solvotermal teriminin çalışmada kullanılmadığı anlamına gelmez. Bu yöntemlerin diğer tekniklere olan en önemli üstünlüğü çözücünün polaritesini önemli ölçüde değiştirmesiyle çözünmeyen veya az çözünen reaktiflerin az da olsa çözünürlüğüne olumlu etkide bulunarak kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamasıdır (Cahn 2001, Yoshimura, 1994).

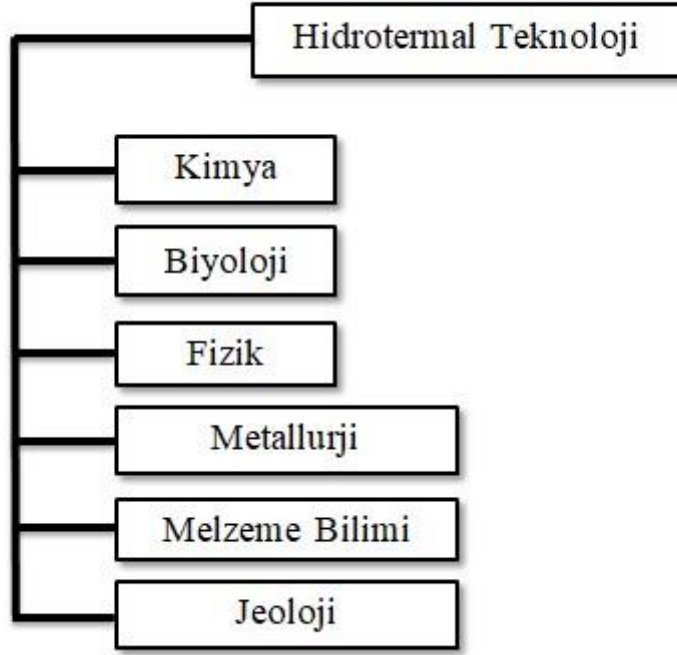
Malzeme biliminin sürekli gelişim süreci boyunca, malzeme hazırlama ve sentezi için yeni yöntemlerinin araştırılması ve geliştirilmesi her zaman önem kazanmıştır. Araştırmacılar, uzun zamandır çevreye zarar vermeyecek, kullanımı kolay, mükemmel



Şekil 2.1 Sentez tasarım stratejisi.

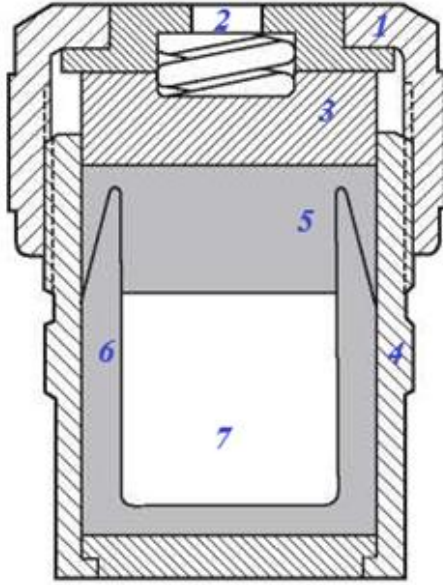
ürün performansı ve düşük üretim maliyeti ile madde/malzeme sentezi yöntemlerini araştırmaktadır. (Cahn 2001, Callister 2000). İnorganik malzemelerin sentez yöntemleri esas olarak katı faz, sıvı faz ve gaz faz formlarını içerir (White, Luque vd. 2009, Rajput 2015). Katı faz yöntemleri yüksek verim sağlar ve özellikle büyük olasılıkla sanayi üretimi için gerçekleştirilmesi kolaydır. Bununla birlikte, ekipmanların ve işlemlerin sınırlamaları nedeniyle, katı faz yöntemini kullanarak tozun parçacık ya da kristal büyüklüğünü, saflığını ve morfolojisini kontrol etmek zordur. Sıvı faz yöntemi esas olarak çökeltme, hidro-/solvo-termal, koloidal ve sol-gel yöntemlerini kullanılmaktadır (Xue, Yao 2016). Sıvı faz yönteminin avantajları, uygun işlem, basit sentez işlemi ve kontrol edilebilir parçacık büyüklüğüdür. Ancak, çoğu sıvı faz yöntemi daha fazla enerji tüketir ve yüksek maliyetlidir. Gaz fazı işlemi genel olarak buharlaşma-yoğuşma ve kimyasal buhar fazı reaksiyonu yöntemlerini içerir. (Yin, Zhang 2017, Abbasi, Milani 2016, Sasaki, Hyakkai 1997) Gaz fazı yöntemi kullanılarak hazırlanan partiküller küçük

boyutlardadır, yüksek saflığa sahiptir. Ayrıca yüksek yüzey aktivitesine ve iyi dağıtılabilirliğe sahiptir. Ancak reaksiyon işlemi sırasında kompleks cihazlara ve büyük miktarda çözücüye ihtiyaç duyulur. Büyük ölçekli hidro/solvotermal yöntem, son yıllarda daha fazla araştırılmış olan bir sentez yöntemidir (Reina, Jia 2008, Wei, Liu 2009).



Şekil 2.2 Hidrotermal sentez yönteminin uygulama alanları.

Hidrotermal sentez yöntemi, doğada bazı cevherlerin oluşum sürecine simüle ederek geliştirilen bir tür yumuşak kimyasal sentez yöntemidir. Belirli organik reaksiyonları tamamlamak, insan yaşam ortamını tehlikeye sokan bazı organik ayık malzemeleri işlemekten geçirmek veya bazı seramik materyalleri nispeten düşük bir sıcaklıkta sentezlemek için ultra ince aglomerlenmiş veya daha az aglomerli kristalize seramik tozları hazırlamak için çeşitli tek kristaller üretmek için kullanılabilir. Şu günlerde hidrotermal sentez yöntemin geniş uygulaması ve artan önemi göz önüne alındığında, sürekli gelişim sürecinde önemli ölçüde iyileştirilmiştir (Melo, Silva 2014).



1. Paslanmaz çelik kapak
2. Paslanmaz çelik yay
3. Paslanmaz çelik baskı apparatu
4. Paslanmaz çelik kap
5. Teflon kapak
6. Teflon kap
7. Boşluk

Resim 2.1 Hidrotermal sentez yönteminde kullanılan basit bir reaksiyon kabının temsili çizimi.

Örneğin, (mikrodalga) mekanik karıştırma ve elektrik alanın kullanılması hidrotermal sentez yöntemin reaksiyon kinetiğini değiştirmek için kullanılmıştır. (Melo, Silva 2014, Li, Chen 2016). Bu tekniklerle süre yarı yarıya kısaltılmış böylelikle bu teknoloji daha ekonomik ve pratik hale getirilmiştir. Bunlar arasında, mikrodalga hidrotermal sentez yöntemi son yıllarda yüksek profilli araştırmaların konusu olmuştur. Hidrotermal sentez yöntemin gelişimi olarak, seramik hazırlamada daha yaygın olarak kullanılmıştır. Mikrodalga sıcaklığı, hidrotermal işlem sırasında sıcaklık dengesizliğini başarıyla telafi eder. Ek olarak, kristal formunda metal oksit ve seramik oksitlerin elde edilmesinde tepkimeler başlangıç maddelerin mol oranları, ortamın pH değeri, zaman ve reaksiyonun sıcaklığının ayarlanmasıyla kontrol edilebilir (Athayde, Souza 2016, Yuan 2016).

Hidrotermal koşullar altında kristal büyüklüğünün ya da istenen madde ölçümünün ana aşamaları şöyle özetlenebilir: ilk olarak, reaktifler hidrotermal ortamda çözünür, çözeltiliye iyonlar veya moleküler gruplar şeklinde geçer. İkinci olarak, iyonlar veya moleküller, ısıtıcının üst ve alt kısımları arasındaki sıcaklık farkı ile ayrılır. İyonlar veya moleküler gruplar, tohum kristalinin bir aşırı doymuş çözeltisini oluşturmak üzere

büyüdüğü düşük sıcaklıktaki bölgeye taşınır. Üçüncü olarak, iyonlar veya moleküler gruplar büyüme arayüzünde adsorbe edilir, ayrıştırılır ve desorbe edilir. Dördüncü olarak, adsorbe edilen maddeler arayüzde hareket eder. Sonunda, çözülmüş madde kristalleşir. Hidrotermal koşullar kristallerin kristal morfolojisi ve büyüme koşullarıyla yakından ilgilidir (Penn, Banfield 1999, Sekiguchi, Miyashita 2000). Aynı kristaller, farklı hidrotermal koşullar altında farklı morfolojiler ortaya çıkarabilir. Kristal büyüme mekanizmasını tahmin etmek için kristal morfolojisini incelemek çok önemlidir. Kristal morfolojisinin teorik modeli temel olarak Bravais-Friedel-Donnay-Harker (BFDH) kuralını ve periyodik bağ zinciri (PBC) teorisini içerir (Crane, Pantoya 2013, Hartman 2010, Davey 1998).

BFDH kuralı, kristalin yüzey ağının yoğunluğundan başlar ve kristalin ideal büyüme morfolojisini sağlayarak vida çıkığı ve kaymanın kristal yapı morfolojisi üzerindeki etkisini dikkate alır. PBC teorisi kristal büyümesi morfolojisini moleküller arası bağ özellikleri ve bağlanma enerjileri perspektifinden nicel olarak tanımlar. Bununla birlikte, her iki teorik model de fiziksel ve kimyasal koşullardaki (sıcaklık, basınç ve çözücü gibi) değişikliklerin kristal büyümesi sırasında kristal morfolojisi üzerindeki etkisini dikkate almaz ve polar kristallerin büyüme özelliklerini açıklayamaz. Bu nedenle, çok sayıda deneysel veriye dayanan kuramsal bir “büyüme ilkeleri” (growth primitives) modeli geliştirilmiştir (Andonov, Chieux 1993). “Büyüme ilkeleri” teorisi, ikinci basamağın taşıma aşamasında, çözelti içinde çözülen iyonların veya moleküler grupların, uzun bir süre boyunca belirli bir geometrik konfigürasyona sahip bir polimer oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini göstermektedir. Uzun basit türlerin boyutu ve yapısı hidrotermal reaksiyon şartlarından etkilenir. Bir hidrotermal reaksiyon sisteminde çok sayıda büyüme ilkesi vardır ve bunlar arasında dinamik bir denge kurulur. Büyüme hücresi ne kadar kararlı olursa, sistemde görünme/oluşma olasılığı da o kadar fazladır. Kristalografik bakış açısından, büyüme elemanının pozitif iyonları, belirli koordinasyon gereksinimlerini karşılayan negatif iyonlarla etkileşir ve bu nedenle “negatif iyon koordinasyonu” polihedral (düzgün çok yüzlü) büyüme elemanları olarak adlandırılır. Hidrotermal reaksiyonda su reaksiyona kimyasal bir bileşen olarak katılabilir veya bir çözücü veya üfleme hızlandırıcısı (puffing accelerator) olabilir (Tuttle, Bowen, Fenn 1977). Yüksek sıcaklık ve basınçlı hidrotermal sistemlerde, suyun özellikleri aşağıdaki

değişiklikleri üretecektir:

- ❖ İyonik ürün miktarı artar ve suyun iyonik ürünü basınç ve sıcaklıktaki artışla birlikte hızla artar. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlı hidrotermal koşullar altında, hidroliz reaksiyonu ve iyon reaksiyon hızları doğal olarak artacaktır. Arrhenius denkleminde ($\frac{d(\ln k)}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$) göre, reaksiyon hızı sabiti artan sıcaklık ile orantılı bir fonksiyona sahiptir. Bu nedenle, hidrotermal reaksiyondaki artışın ana nedeni, reaksiyon sıcaklığı ve basınç arttıkça suyun iyonlaşma sabitinin artmasıdır.
- ❖ Sıcaklık arttıkça suyun viskozitesi ve yüzey gerilimi düşer. Hidrotermal sistemlerde, suyun viskozitesi azalır ve moleküllerin ve iyonların çözeltideki hareketliliği büyük ölçüde artar, böylece kristaller hidrotermal koşullar altında diğer koşullara göre daha hızlı büyür.
- ❖ Dielektrik çoğu zaman düşüktür ve dielektrik sabiti genellikle artan sıcaklıkla azalır ve artan basınçla artar. Hidrotermal koşullar altında, reaksiyon esas olarak sıcaklıktan etkilenir ve suyun dielektrik sabiti önemli ölçüde azalır. Bu azalma, bir çözücü olarak hareket eden suyun yetenek ve davranışını etkiler.
- ❖ Yoğunluk azalır ve viskozite, dielektrik sabiti ve maddenin çözünürlüğü gibi özellikler artan yoğunlukla artarken, difüzyon katsayısı artan yoğunlukla azalır.
- ❖ Buhar basıncı, moleküller arasında çarpışma şansını artırarak reaksiyonu hızlandırır.

Hidrotermal sentez yöntemde yer alan bileşiklerin düşük çözünürlüğü nedeniyle, hidrotermal reaksiyon sıcaklığı çok yüksek olsa bile, çoğu maddenin saf sudaki çözünürlüğü kütlece %0,1-%0,2'yi geçmeyecektir. Bu nedenle, kristal büyüme işlemi sırasında çözünürlüğün artırılması için bir veya bir kaç madde sıklıkla sisteme dahil edilir. Bu maddelere mineralleştirici (*mineralizer*) denir. Mineralleştiriciler genellikle sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla artan madde türleridir. Örnek olarak düşük erime noktali tuzlar, asitler ve bazlar. Uygun bir mineralleştiricinin eklenmesi, reaktiflerin hidrotermal çözeltideki çözünürlüğünü arttırmakla kalmaz, aynı zamanda çözünürlük sıcaklık katsayısını da değiştirir. Bazı mineralleştiriciler, kristal çekirdeklenme oranını

hızlandırmak için kristalimsi madde ile kompleksler de oluşturabilir. Ek olarak, mineralleştirici maddenin tipi, kristalin kalitesi ve büyüme oranı üzerinde de büyük bir etkiye sahiptir. Çalışmalar, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ ve HCOOH gibi asitlerin mineralleştirici olarak kullanılması düşük sıcaklıklarda (300 °C'nin altında) basit otoklavların kullanılmasıyla kristallerin büyümesine (crystal growth) yardımcı olduğunu göstermiştir (Cheng, Ma 1995, Roble, Rojas 2019).

Hedef maddenin türüne göre çeşitli tek kristalleri büyütmek, fonksiyonel seramik tozları hazırlamak ve bazı organik reaksiyonlar için hidrotermal sentez yöntemi kullanılabilir. Çevreyi zarar veren atıkların yok edilmesinin yanı sıra, bazı seramik malzemelerin nispeten düşük sıcaklıklarda sinterlenmesinde de kullanılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığına göre, düşük sıcaklık hidrotermal sentez ve süper kritik hidrotermal sentez metodu olmak üzere iki farklı isim altında bu yöntem sınıflandırılabilir. Ekipman farklılıklarına göre ise, sıradan hidrotermal sentez yöntemi ve özel hidrotermal sentez yöntemi olarak sınıflandırıldığı da bilinmektedir (Cheng, Ma 1995).

Hidrotermal yöntemler metal ve ligand karışımlarını belirli koşullar altında kristalin veya nano boyutta taneciklere dönüştürebilir. Bir başka deyişle çözücünün kaynama noktasının üzerinde ve yüksek basınç altında tek kristal, mikrokristal veya nanotanecikli ürünler elde etmek için çeşitli metal iyonları ile ligand(lar)ı tepkimeye sokmak için uygun ortamı sağlayabilir. Ancak bu sentez yöntemi tamamen kapalı bir sistem olduğu için tepkime esnasında dışarıdan müdahale yapamama gibi bir handikap içerir (Cheng, Ma 1995).

Sonuç olarak hidro-/solvo-termal yöntem birçok üstünlüğe sahiptir. Literatürde MOF yapılı, koordinasyon polimerleri, moleküler koordinasyon bileşikleri, polioksometalatlar, heteropolioksometalatlar, oksitler, gibi birçok bileşik türünün sentezinde bu yöntem kullanılmıştır (Roble, Rojas 2019). Modern malzeme bilimi ve molekül mühendisliği gibi alanlarda uygulama alanı olan bu sentez yönteminin temel teorisi daha da geliştirilecektir. Eşzamanlı olarak, multidisipliner çalışmaların keşişmesiyle birlikte, hidrotermal sentez yöntemin diğer yöntemlerle etkileştirilmesi bu gelişimi hızlandıracaktır ve yaygın kullanımını sağlayacaktır (Zhou, Bowland, Patterson 2016).

2.2 Ligand Seçimi ve Tasarımı

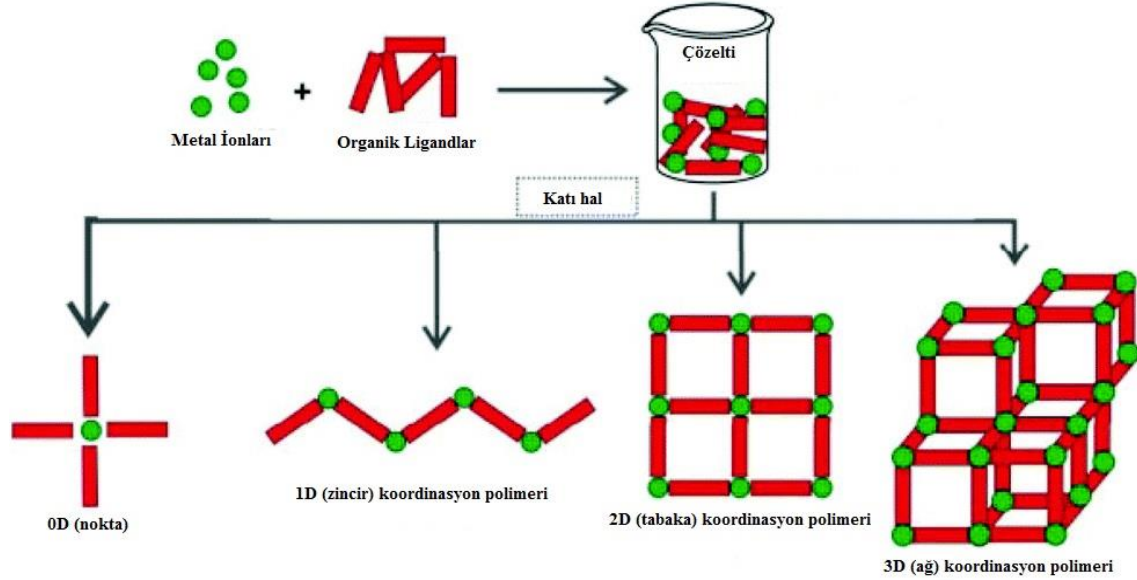
Katı hal sentez yaklaşımında (Şekil 2.1) hedef sistemin belirlenmesi aşaması, çalışmanın tasarım kısmını içerir. Bu aşama elde edilmesi düşünülen yeni bileşiklere/yapılara uygun kimyasal unsurların belirlenmesi olarak kısaca ifade edilebilir. Literatür taraması sonucunda henüz sentezlenmemiş yeni bileşiklerin sentezlenmesine uygun metal, ligand ve diğer unsurlar seçilir. Bu çalışmada yeni moleküler yapıları koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple metal olarak vanadyum ve ligand olarak 2,6-dipikolinik (piridin-2,6-dikarboksilik asit) seçilmiştir.

2.2.1 Moleküler Koordinasyon Bileşikleri

Moleküler koordinasyon bileşikleri 0D (0 boyutlu) olarak adlandırılabilir. Basit olarak kompleks bileşikler olarak bildiğimiz bu bileşikler, sadece bir veya birkaç metal merkezi içeren ve bunların ligandlarla sarılmasıyla beraber gerekirse yük denliğini sağlayacak karşıt iyon(lar) içeren yapılar olarak ifade edilebilir (Yaghi vd. 2003). Resim 2.2'de şematik olarak gösterildiği gibi metalle ligandlar arasındaki etkileşim sonucunda 0D (moleküler), 1D (zincir), 2D (tabakalı) ve 3D (ağ) yapıları koordinasyon bileşikleri oluşabilir. Ne tür bir koordinasyon bileşiği sentezlemek isteniyorsa ona göre ligandın seçilmesi gerekmektedir. Doğal olarak metal seçimi de önemlidir. Termodinamik olarak komplekslerin oluşumu istemli olmasına karşın hangi deneysel koşullarda koordinasyon bileşiğinin oluşacağını öngörmek basit ve kolay değildir. Bu durum sentezci kimyacıları (molekül mühendisleri) zorlayan bir faktördür (Wang, Cohen 2007).

Kimyasal bağ oluşumlarına baktığımızda, günümüz kimyasındaki sentez çalışmalarının amacı, kimyasal reaksiyonların basit tanımının ötesine geçmektedir. Bu çabalar, kimyasal bağın nicel bir tartışmasına izin verecek basit teorilerin olmaması nedeniyle kimyasal tepkimeleri veya bağlanmaları tamamen anlamamıza engel olmaktadır. Bazı nicel teoriler mevcut gibi görünse de, gerçek ampirik veya en iyi yarı ampirik deneylerin uygulamaların rasyonelize edilmesinden başka bir şey değildir. Yine de koordinasyon bileşikleri güçlü bir teori olmadan da donör-akseptör (alıcı-verici) gibi

basit kavramlar açısından ifade edilebilir. Hatta deneyler/tepkimler sonucunda tesadüfi veya teorik destek olmadan hedeflenen ürünlere ulaşılabilir.



Resim 2.2 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin oluşum prensibi.

Koordinasyon bileşikleri, metallerin iyonik veya moleküler organik bileşenlerle etkileştirilmesiyle oluşturulur. Bu etkileşimlerde oluşan koordine kovalent bağ olarak adlandırılan verici-alıcı bağın diğer kimyasal bağlardan farklı olduğu herkes tarafından bilinir. Bu tür bileşikler/yapılar kataliz, tıp, malzeme gibi birçok endüstriyel alanda kullanılabilir. Bu sebeple yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi ilgi çekmeye devam edecektir ve yeni sentez tekniklerinin bulunması, geliştirilmesi ve daha çok sayıda deney yapılması yeni bileşiklerin sentezini sağlayacaktır. Ayrıca benzersiz özellikleri ve yaygın kullanım alanlarına sahip olma özelliğiyle, yeni koordinasyon bileşikleri aktif bir araştırma alanı olmaya devam edecektir (Furukawa, Yaghi 2007).

Koordinasyon bileşikleri tasarım ilkeleri, metal düğümler ve birleştirici organik bağlayıcılar olmak üzere iki ana bileşeni içerir. Bu tür yapılarda kullanılan metaller, alkali metallere aktinit ailesine kadar tüm periyodik tabloyu kapsar ve ligand diye adlandırılan organik unsurlarda benzer şekilde çok çeşitlidir. Kısacası metal ve organik yapı birimlerinin olası kombinasyonunun sonsuz olması sebebiyle kapsam alanı için “sınırlar hayal gücümüzde” diyebiliriz. İnorganik-organik unsur içeren bileşikler/yapılar

moleküler etkileşimlere dayanarak tanımlanırsa iki tip olarak (sınıf I ve sınıf II) sınıflandırılabilir. Birinci sınıf, inorganik ve organik bileşenlerin Van der Waals veya hidrojen bağı gibi zayıf etkileşimler yoluyla bir arada tutulduğu yapıları içerir. Sınıf II içeren yapılar inorganik ve organik unsurlar kovalent veya iyonik bağ yoluyla güçlü bir şekilde bağlanır ve aynı zamanda polimerik yapılarda oluşabilir. Polimerik yapı içerenlere koordinasyon polimerleri adı verilir ve bunların yapısı esas olarak metal merkezinin koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrilerine bağlıdır (Park vd. 2008). Koordinasyon sayısı merkezi metal atomunun metalin yükseltgenme basamağına bağlıdır. Ayrıca koordinasyon polimerindeki yapı ise metal atomunun bu özelliklerinin yanı sıra liganttaki verici atomların konumuna bağlıdır. Simetrik konumda bulunmayan verici atomlar yapıyı 0D moleküler, simetrik ligandlar 1D zincirler, 2D tabakalı ve 3D ağ yapılı koordinasyon bileşiklerinin oluşmasını sağlayabilir. Moleküler koordinasyon bileşikleri sadece katalitik ve biyoinorganik uygulama alanları sahip olurken diğer yapılar gözenek içerebilir bu sebeple katalitik ve biyoinorganik uygulama alanlarının yanı sıra endüstriyel uygulama alanlarına da sahip olabilir. Koordinasyon bileşiklerinin sentezine bu sebeple çok önem verilmiştir. Bu alandaki fonksiyonel moleküllerin/yapıların rasyonel tasarımı ve sentezi üzerine odaklanma devam etmektedir. Son zamanlarda, metal içeren yapı blokları ve çok dişli ligandların kullanımı da dahil olmak üzere aranan özelliklere sahip koordinasyon bileşiklerinin hazırlanmasında hidrotermal sentez yöntemleri başarıyla kullanılmıştır. Çok dişli organik ligandlar, moleküller koordinasyon bileşikleri ve koordinasyon polimerlerinin yapısal çeşitliliğini artırarak zenginleştirmektedir. Çok dişli organik ligand olarak polikarboksilli asit ve piridin grupları içeren ligandlar sıklıkla kullanıldığı literatürde görülmektedir (Orvig vd. 1995, Frank vd. 2007). Çünkü bunların çok farklı koordinasyon geometrisinde bulunabilme olasılığı oluşacak koordinasyon bileşiklerinin yapılarında çeşitlilik sağlayacaktır (Farha vd. 2010).

2.2.2 Vanadyum İçeren Moleküler Koordinasyon Bileşikler

Vanadyum, yerkabuğunda % 0.015 bollukta ve deniz suyunda yaklaşık 20-35 nM konsantrasyonda bulunur. İlginç bir şekilde, vanadyum deniz canlılarının (Ascidiacea ve tunicate sınıflarında) hücrelerinde yaklaşık 0,15 M'lık derişime kadar birikebilmektedir.

Bu hücreler bu amaç için özel olarak tasarlanmış gibi görülmektedir. Bu canlıların vanadyum biriktirmesinin nedeni tam olarak anlaşılammıştır. Bu konuyla ilgili varsayımlar yapısal nedenler olabileceği gibi oksijen depolama ve nakline ve hatta olası bir savunma mekanizmasına kadar uzanmaktadır. Bilinen en önemli veri, ascidianların kendi vanadyum derişimlerini çevresindeki suyun derişiminin bir milyon kat üzerine çıkarabilmeleridir. Üstesinden gelebilecekleri geniş bir konsantrasyon gradyanına sahiptirler. Vanadyumun çoğunun V(III) yükseltgenme bulunduğu da bilinmektedir. Bu canlılarda bulunan tunikromlar (tunichromes) olarak bilinen konjuge organik asitlerin vanadyum alımında rol oynayabileceği düşünülmektedir (Luth, Jahns, Frank, 1964).

Keşfedilen ilk vanadyum bağlayabilen enzim olan bir haloperoksidaz, 1983 yılında kahverengi alglerden izole edilmiştir. 1987'de likenlerde vanadyum bulundu ve bu veri vanadyum biyokimyasının dikkatini sucul yaşamın dışarısına çekti (Van, Wever, Soedjak 1995). Bu enzimler, Cl^- , Br^- ve I^- 'nin hidrojen peroksit ile oksidasyonunu katalize eder ve tipik olarak en çok deniz yaşamı ile ilişkili halojenli doğal ürünlerin biyosentezinde rol oynarlar. Vanadyum bağımlı haloperoksidazlar, bir nükleofilik organik substratın halojenasyonunu yapabilir (Gribble, Faulkner 1998).

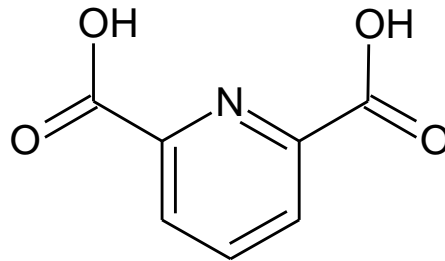
Vanadyum içeren bileşiklerin ilgi çekmesinin bir nedeni biyolojik aktiviteleridir (Crans vd. 2003, Gatjens vd. 2003). Vanadyum komplekslerinin önemli bir uygulaması, hastaların glisemik düzeylerin kontrolünü daha iyi sürdürmelerini sağlayan bir araç olarak diyabet tedavisinde kullanılma potansiyelidir (Crans vd. 2000). İnsülin arttırıcı bileşiklerin çoğu vanadyum (IV) içermesine rağmen, dipikolinat kompleksi vanadyum (V) kompleksi olarak daha aktiftir (Crans vd. 2003). Koordinasyon kimyasında vanadyumun beş noktadan bağlandığı VO^{2-} dipikolinat bileşiklerinin biyolojik aktivitesini anlamak için, geometrik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi ve bu özelliklerin bu bileşiklerin insülin arttırıcı doğasını nasıl etkileyebileceği daha fazla araştırılmalıdır. Vanadyum bileşiklerine daha fazla ilgi duyulmaktadır, çünkü vanadyumun koordinasyon geometrisinin kolayca değişikliğe uğradığı bilinmektedir (Crans vd. 2004). Bu fenomenin bir örneği, çözünme üzerine sıklıkla değişen vanadyum bileşiklerinin katı hal geometrilerinde görülür (Crans vd. 1993). Çok uçlu ligandları olan komplekslerde vanadyumun ortak koordinasyon sayıları beş, altı ve yedidir (Crans

ve Smee, 2003, Rehder, 2003). Dietanolamin ve dipikolinik asit sistemlerinden türetilen ligandlar beş koordinat geometrisini desteklediği görülmüştür (Gatjens vd. 2003, Crans ve Smee, 2003). Karepiramit ya da üçgençiftpiramit koordinasyon geometrisine sahip koordinasyon bileşikleri kolayca koordinasyon geometrisini genişletmesi önemlidir, çünkü bu bileşiklerin koordinasyon geometrisindeki değişiklikler elektronik yapıda ve dolayısıyla kimyasal reaktivitede değişikliklere yol açar (Crans vd. 2004).

Vanadyum III, IV ve V gibi farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir. Genellikle IV ve V yükseltgenme basamağına sahipken oksovanadyum biçiminde bulunurlar. Polioksometalatlarda ve heteropolioksometalatlarda yaygın olarak V yükseltgenme basamağındadırlar. Bunların bazılarında hem IV hem de V yükseltgenme basamağında buldukları gözlenmiştir. Vanadyum bir geçiş metali olarak içeriğin azot ve oksijen verici atomları içeren ligantlarla etkileştiğinde zengin koordinasyon geometrisine (düzgündörtüyüzlü, karepiramit, üçgenbipiramit ve düzgünsekizyüzlü) sahip koordinasyon bileşikleri oluşturduğu bilinmektedir (Vilas Boas ve Costa Pessoa, 1987).

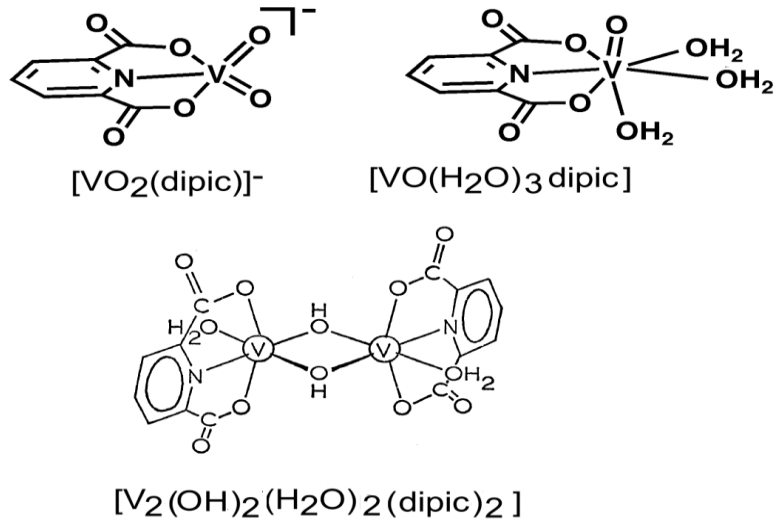
2.2.3 Ligand ve Metale Bağlanma Biçimleri

Bu çalışmada piridin-2,6-dikarboksilik asit (dipikolinik asit) kullanılmıştır. Bu ligandın yapısı şekil 2.3'te gösterilmiştir. Literetür de çok sayıda piridin-2,6-dikarboksilat ve geçiş metalleri içeren koordinasyon bileşikleri vardır (Michel and Walton 1974).



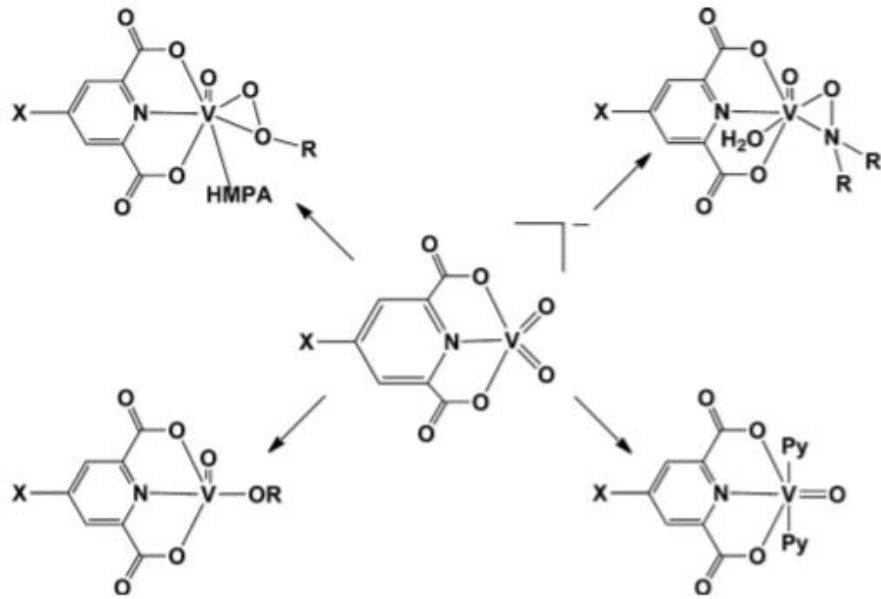
Şekil 2.3 Piridin-2,6-dikarboksilik asit yapısı.

Şekil 2.4'te vanadyumun ile dipikolinat oluşturduğu ya da oluşturabileceği yapılara örnekler verilmiştir (Robinson and Walton 1971). Ayrıca bu ligandın diğer metallerle oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin bazılarının yapısı şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Vanadyum ile dipikolinat oluşturabileceği yapılara örnekler.

Vanadyum çok dişli ligandlarla oluşturduğu koordinasyon bileşiklerde genelde V^{III} , V^{IV} veya V^V şekilde bulunmaktadır. Vanadyumun koordinasyon sayısı 4, 5, 6 veya 7 olabilmektedir. Diğer bir deyişle düzgündörtüzlü, karepiramit, üçgençiftpiramit, düzgünsekizyüzlü veya beşgençiftpiramit koordinasyon geometrisinde bulunabilmektedirler. Böylelikle bu çalışmada yukarıda belirtilen bütün unsurların matriksinden yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlenebileceği öngörüsünde bulunulmuştur (Crans, Johnson 2003).



Şekil 2.5 Vanadyum ve pikolinat iyonunun olası bağlanma biçimleri (Crans vd. 2011).

2.3 Bu Çalışmanın Amacı

Literatürde vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren koordinasyon bileşiklerinin sayısının sınırlı olduğu gözlenmiştir. Vanadyum içeren koordinasyon bileşiklerinin geniş uygulama alanlarına sahip olduğu düşünülerek yeni vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilik iyonu içeren koordinasyon bileşikleri sentezlemek ve karakterize etmek bu çalışmanın amacıdır.

Hidrotermal sentez yöntemi gibi modern sentez yöntemi kullanılarak bu amaca ulaşmak hedeflenmiştir. Hem ligandın hem de vanadyumun çok sayıda farklı bağlanma moduna sahip olması hipotezimizin gerçekleşmesine yardımcı olacağı öngörülmüştür. Sentezlenen yeni koordinasyon bileşiklerinin manyetik süseptibilite ölçümleri, manganometrik titrasyon, FTIR spektroskopik, elementel (CHN), x-ışınları toz kırınım deseni, termogravimetrik ve tek kristal yapı analizleriyle tamamen karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin hiçbirisine saflaştırma işlemi uygulanmamıştır, ticari kaynaklardan temin edildiği gibi kullanılmıştır. Kimyasal maddeler Aldrich, Alfaeaser, Fluka ve Sigma firmalarından temin edilmiştir.

3.1.2 Analizlerde ve Sentezlerde Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar 23 mL'lik teflonlar içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisinde (Resim 3.1 ve Resim 3.2) Nüve FN 400 marka etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.1



Resim 3.2

Resim 3.1 Teflon reaksiyon kabı ve kapağı.

Resim 3.2 Basınca dayanıklı asit sindirme kabı.

IR spektrumları (KBr Pelet $4000-400\text{ cm}^{-1}$) Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu marka IRAffinity-1S model FTIR spektrometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Termogravimetrik analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde Netzsch marka TA STA 449 F3 Jupiter model cihaz kullanılarak

yapılmıştır. Oda sıcaklığı ile 1200 °C sıcaklık aralığında 200 °C/dk ısıtma hızı ve inert gaz (argon) atmosferi altında TGA ve DTA eğrileri elde edilmiştir.

Vanadyum içeren bileşiklerin oda sıcaklığı manyetik duyarlılığı Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Sherwood marka Magway MSB MK1 model Manyetik Duyarlılık Terazisi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda aşağıdaki formüller kullanılarak deneysel manyetik duyarlılıklar hesaplanmıştır.

$$X_g = \frac{[c (R - R_0)]}{10^9 \cdot m}$$

$$c = \frac{1191}{R_{std} - R_0}$$

$$X_m = X_g \cdot M_a$$

$$\mu_{deneysel} = 2,828 \sqrt{X_m \cdot T} \quad \text{ve} \quad \mu_{teorik} = \sqrt{n(n + 2)}$$

R= Okunan değer

R₀= Boş tüpte okunan değer

L= Tüp içerisindeki numunenin yüksekliği (cm)

m= tüp içindeki numunenin kütlesi (g)

c= Cihazın kalibrasyon sabiti

X_g= Manyetik suseptibilite (hassasiyet)

X_m= Molar manyetik duyarlılık

T= Sıcaklık (K)

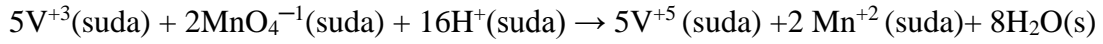
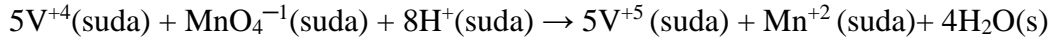
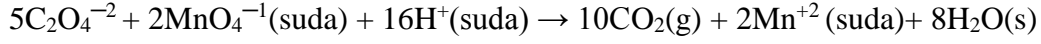
n= eşleşmemiş elektron sayısı

μ_{deneysel}= Deneysel efektif (etkin) manyetik moment

μ_{teorik}= Teorik manyetik moment

Manganometri nicel bir analiz yöntemidir ve bir başka ifadeyle indikatör kullanılmadan yapılan bir redoks titrasyonu olan bir kimyasal analiz yöntemidir. Titrant olarak potasyum permanganat kullanılır. Bu yöntem derişimi bilinmeyen maddelerin derişimini belirlemek için kullanıldığı gibi yükseltgenme basamağını tespit etmek amacıyla da kullanılabilir. Çünkü MnO₄⁻ iyonlarının menekşe renkte olması ve Mn²⁺

iyonlarının renksiz olması sebebiyle indikatör kullanılması gerekmez. Titrant (KMnO₄: Na₂C₂O₄ ile ayarlanır) bilinen bir konsantrasyona sahiptir ve vanadyum bileşiğimizin bilinen derişimdeki çözeltilisiyle asidik ortamda 70-80 °C’de titrasyon yapılır. Aşağıda bu titrasyona ait redoks tepkimeleri verilmiştir.



Titrasyon sonucunda bileşiğin veya karışımın indirgenmiş vanadyum içerip içermediği kesinlikle söylenebilir. Hatta elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin basit veya molekül formülünde belirlenebilir.

3.2 Analitik Çalışmalar

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen yeni ürünlerin/bileşiklerin ilk önce fiziksel özellikleri (dış görünüş, kristal formunda olup olmadığı, renk, çözünürlük vb.) tespit edilir, sonra FTIR spektrumları alınır ve böylelikle ürünler hakkında ön inceleme tamamlanmış olur. Bir sonraki aşamada yani spektrumların incelenmesi sonucunda, elde ettiğimiz ürünlerden herhangi birisinin metal ve ligand(lar)ı içeren yeni bir bileşik olma olasılığı varsa diğer analitik yöntemlere geçilerek bu bileşiğin karakterizasyonu yapılır.

Yeni bileşiğin elementel içeriği (basit formülü) için elementel analiz (CHNS) ve termal özelliklerini belirlemek için daha sonra da termogravimetrik analiz işlemleri uygulanır. Bileşik vanadyum içeriyorsa oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümü yardımıyla da bileşiğin içerdiği metalin yükseltgenme basamağı belirlenir. Son olarak, gözlemlenen bileşiğin beklenen kalite ve büyüklükte tek kristalleri varsa, bu bileşiğin kristal yapısının aydınlatılması çalışmalarına geçilerek bileşiğin tam karakterizasyonu tamamlanır. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında en son ve en önemli aşama X-ışınları tek kristal yapı tayinidir. Ancak bu çalışmada tek kristal formunda bileşikler elde edilse de kristal kalitesinin düşük olması sebebiyle tek kristal

yapı tayini gerçekleştirilememiştir. Bunun yerine XRD toz kırınım desenleri olarak bileşikler kısmen karakterize edilmiştir.

3.3 Sentez Çalışmaları

3.3.1 Piridin-2,6-dikarboksilato Ligandı ve Vanadyum İçeren Sarı, Yeşil ve Mavi Renkli Koordinasyon Bileşiklerin Sentezi

1. Metod: Metod: VCl_3 (1 mmol), piridin-2,6-dikarboksilik asit (1,5 mmol) ve 5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 160 °C da 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 72 saat geçtikten sonra reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı. Kaplar soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon sonucunda piridin-2,6-dikarboksilato ligandı ve vanadyum içeren saf sarı renkli prizmatik tek kristaller ve mavi renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve bu mavi renkli süzüntüden ilerleyen süreçte herhangi bir kristal veya toz madde elde edilememiştir.

2. Metod: VCl_3 (3 mmol), piridin-2,6-dikarboksilik asit (4,5 mmol) ve 5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 160 °C da 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 72 saat geçtikten sonra reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı. Kaplar soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon sonucunda piridin-2,6-dikarboksilato ligandı ve vanadyum içeren saf sarı renkli prizmatik tek kristaller ve mavi renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve bu mavi süzüntüden ilerleyen süreçte herhangi bir kristal veya toz madde elde edilememiştir.

3. Metod: V_2O_3 (1,5 mmol), piridin-2,6-dikarboksilik asit (4,5 mmol) ve 5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 160 °C da 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 72 saat geçtikten sonra reaksiyon

kabı etüvden çıkartıldı. Kaplar soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan sonucunda piridin-2,6-dikarboksilato ligandı ve vanadyum içeren metod 1 ve 2'ye göre daha fazla miktarda fakat kristal kalitesi düşük sarı tek kristaller ve az miktarda yeşil tek kristaller ve koyu yeşil renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Beklemeye bırakılan yeşil süzüntüden üç gün sonra yeşil kristallerin (kristal kalitesi düşük) oluştuğu gözlemlenmiştir.

4. Metod VO(acac)₂ (1 mmol), piridin-2,6-dikarboksilik asit (1 mmol) ve 5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 160 °C da 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 72 saat geçtikten sonra reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı. Kaplar soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan sonucunda piridin-2,6-dikarboksilato ligandı ve vanadyum içeren çok az miktarda siyah toz ve az miktarda sarı renkte mikrokristaller ve koyu yeşil süzüntü elde edildi. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Beklemeye bırakılan süzüntüden 20 gün sonra az miktarda sarı ve yeşil renkte kristaller elde edilmiştir. Bu kristaller mikroskop altında mekanik olarak birbirinden ayrılabilir. Bu kristaller mikroskop altında mekanik olarak birbirinden ayrılabilir.

5. Metod VO(acac)₂ (3 mmol), piridin-2,6-dikarboksilik asit (4,5 mmol) ve 5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 160 °C da 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 72 saat geçtikten sonra reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı. Kaplar soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan sonucunda piridin-2,6-dikarboksilato ligandı ve vanadyum içeren siyah toz ve az miktar sarı mikrokristaller ve koyu yeşil süzüntü elde edildi. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Bu süreçten 3 gün sonra az miktarda kristal kalitesi düşük sarı, mavi ve yeşil renkte tek kristaller elde edildi. Mavi kristallerin çözücüsünü hızlı bir şekilde kaybettiği gözlenmiştir.

6. Metod V₂O₃ (2,5 mmol), piridin-2,6-dikarboksilik asit (5 mmol) ve 5 mL su

karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 160 °C da 72 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 72 saat geçtikten sonra reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı. Kaplar soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan sonucunda piridin-2,6-dikarboksilato ligandı ve vanadyum içeren sarı ve mavi renkte mikrokristaller ile koyu yeşil süzüntü elde edildi. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Bu koyu yeşil süzüntüden 25 gün sonra yeşil mikrokristaller ve mavi kristaller elde edilmiştir. Ancak mavi kristaller kısa sürede çözücüsünü kaybedip amorf hale geldiği gözlenmiştir.



4. BULGULAR

Bu çalışmada piridin-2,6-dikarboksilik asit ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek yeni moleküler yapıları koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren üç farklı koordinasyon bileşiği sentezlenmiş ve bunlar kısmen karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumlarının incelenmesinde genel olarak fonksiyonel grupların pikleri ve vanadyum oksijen piklerinin konumları aşağıdaki bilgiler ışığında değerlendirilmiştir.

3300–3600 cm^{-1} aralığında N–H ve/veya O–H gerilme pikleri gözlenebilir. 3000–3500 cm^{-1} aralığında yayvan pikler hidrojen bağı ve/veya koordine ya da hidrat suyundan kaynaklanabilir. 3100–3000 cm^{-1} aralığındaki aromatik =C–H titreşimleri gözlenebilir. 1590–1650 cm^{-1} bölgelerinde HOH bükülmesini ($\delta(\text{HOH})$) ve 1200–1500 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen kuvvetli pikler piridin halkasını temsil ettiği düşünülebilir (Erdik 1993, Sgarabotto vd. 1999). Koordine olmuş yani vanadyuma bağlı liganda ait karakteristik asimetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ve simetric $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ gerilme pikleri sırasıyla 1510–1650 cm^{-1} ve 1280–1450 cm^{-1} aralığında gözlenmesi beklenir (Atkins ve de Paula 2009, Jackson ve Henry 1999). Ayrıca FTIR spektrumlarındaki asimetric ve simetric karboksilat gerilim pikleri arasındaki farkın, $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, büyüklüğü genellikle spektroskopik kriter olarak kullanılır. Bu kriterlere bakarak koordinasyon bileşiğindeki karboksilato ligandının bağlanma modu belirlenebilir. Rakamsal olarak karşılaştırıldığında Δ (şelat) < Δ (köprü) < Δ (iyonik) < Δ (tek dişli bağlanma) olarak değerlendirilmektedir (Palacios, Juárez-Lopez, Monhemius 2004, Zelenak, Vargova, Gyoryova, 2007). 160–170 cm^{-1} iyonik bağlanmayı temsil eder. Ayrıca yaklaşık 70 cm^{-1} civarındaki fark ise sırasıyla çok dişli (şelat) bağlanmayı gösterir. 170 cm^{-1} 'den büyük farklar ise tek dişli bağlanmanın olduğu anlamına gelir (Deacon, Phillip, 1980, Martini, vd. 2002). V=O gerilme pikleri 1000 cm^{-1} civarında gözlenir. 720–810 cm^{-1} bölgesindeki pikler koordine piridin grubuna ait olduğu düşünülebilir. Mono oksijen köprüsü $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$ ve $\nu_{\text{s}}(\text{VOV})$ sırasıyla yaklaşık 650 ve 550 cm^{-1} civarında gözlenir. Ayrıca vanadyum–azot (V–N) pikleri 550–460 cm^{-1} gözlenir. Çizelge 4.1'de bu çalışmada sentezlenen koordinasyon bileşiklerinin spektrumlarında gözlenen önemli pikler listelenmiştir.

4.1 Piridin-2,6-dikarboksilato ve Vanadyum İçeren Sarı Renkli Koordinasyon Bileşiği

Sarı renkli prizma şeklindeki tek kristaller suda ve organik çözücülerde (aseton, asetonitril, metanol ve etanol) pratik olarak çözünmemektedir. Şekil 4,1 de piridin-2,6-dikarboksilik asidin FTIR spektrumu (KBr filmi; 4000—400 cm^{-1} aralığında) gösterilmiştir. Sarı renkli koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumu şekil 4.2’de ve farklı sentez metodlarıyla sentezlenen bileşiğin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları ise şekil 4.3’te gösterilmiştir.

Sarı renkli bileşiğin FTIR spektrumu incelendiğinde 3100—3000 cm^{-1} aralığındaki aromatik =C—H titreşimleri gözlenmesi gerekirken, 3000—3500 cm^{-1} aralığındaki bölgede gözlenen hidrojen bağı ve/veya koordine ya da hidrat suyundan kaynaklanan yayvan pik bu pikin gözlenmesini engellemiştir (Erdik 1993, Sgarabotto vd. 1999). 3400 cm^{-1} ’de gözlenen omuz bileşikte bulunan O—H bağına ait gerilme piki olabilir. Bu durum sarı renkli koordinasyon bileşiğinin V—O—H bağı içerdiği veya liganttaki karboksil gruplarından birisinin hidrojeninin iyonlaşmadığı anlamına gelebilir. 1510—1650 cm^{-1} bölgesindeki kuvvetli piklerden birisi $\delta(\text{HOH})$ ve diğerleri vanadyuma bağlanmış ligattaki karakteristik asimetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ piklerine karşılık gelmektedir. 1280—1450 cm^{-1} ile 1200—1500 cm^{-1} aralıklarında sırasıyla simetric $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ve piridin halkasının piklerini görmemiz gerekirken sadece bir kuvvetli pikin gözlenmesi ligandın vanadyuma çok noktadan, yani şelat kompleksi oluşturacak şekilde bağlandığını göstermektedir (Atkins ve de Paula 2009, Jackson ve Henry 1999). Ayrıca FTIR spektrumlarındaki asimetric ve simetric karboksilat gerilim pikleri arasındaki farkın $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ çok küçük olmasıyla şelat kompleksinin oluşumunu desteklenmektedir (Palacios, Jua’rez-Lo’pez, Monhemius 2004, Zelenak, Vargova, Gyoryova, 2007, Deacon, Phillip, 1980, Martini vd. 2002). Sarı renkli koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda 1000 cm^{-1} civarında kuvvetli bir pik gözlenmediğinden bileşik V=O bağı içermez. 1000—400 cm^{-1} arasında pikler bileşiğin koordine piridin grubu ve V—N ile köprü V—O—V bağları içerebileceğini göstermektedir.

19,349 mg sarı renkli koordinasyon bileşiğinin 30—1200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında argon

atmosferindeki 20 °C/dk ısıtma hızında termal kararlılığını gösteren TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. TGA ve DTA eğrilerinde üç aşamalı kütle kaybını gözlenmiştir. Bileşik 150 °C'ye kadar belirgin bir kütle kaybı göstermemiştir.

Çizelge 4.1 Piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren vanadyumun koordinasyon bileşiklerinin önemli IR pikleri.

Madde	v(OH)	v(C—H) _{ar}	v(COO) _{as} ve δ(HOH)	v(COO) _s	v(V=O)
Ligand	3068 (br)	3003(w)	1701(s)	1458(s) 1416(s)	—
Sarı Koordinasyon Bileşiği	3418(sh) 3182(br)	—	1668(s) 1634(s) 1606(m)	—	—
Yeşil Koordinasyon bileşiği	3151(br)	—	1663(s) 1653(s) 1618(s)	—	985(s)
Mavi Koordinasyon Bileşiği	3213(br)	—	1620(s)	—	—

br; yayvan, sh; omuz, s; şiddetli, m; orta şiddetli, w; zayıf.

Bileşik endotermik olarak 150–210 °C sıcaklık aralığında birinci kütle kaybının (~%12,75) muhtemelen koordine veya hidrate su moleküllerinin serbest kalmasına karşılık gelmektedir. Bileşiğin endotermik olarak 360–450 °C sıcaklık aralığında ikinci kütle kaybının (~%25,93) organik kısmının (piridin-2,6-dikarboksilato ligandının) gaz ürünlere ayrışması olarak nitelendirilmiştir. Geriye kalan siyah tortunun muhtemelen metastabil V_xO_y vanadyum oksit fazları olduğu düşünülmektedir. 450–850 °C sıcaklık aralığında son bozunma endotermiktir ve düşük eğimde gerçekleşmektedir. Bu kütle kaybını (~%20,15) V_xO_y vanadyum oksit faz(lar)ı kararlı vanadyum oksit(ler)e dönüşerek gerçekleştiği düşünülebilir. 850–1200 °C sıcaklık aralığında gözlenen çok daha düşük eğimli kütle kaybı (~%4,0) süblimleşme olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.5'te sarı renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni gösterilmiştir (Wang vd. 2011, Zhang, Ballem, Hu, Bergman, Uvdal 2011).

Manganometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleriyle mavi renkli koordinasyon bileşiğinin indirgenmiş vanadyum içerdiği tespit edilmiş ancak bu

bileşikler için basit kimyasal formül üretmemizi sağlayacak detayda bilgiye ulaşılamamıştır.

4.2 Piridin-2,6-dikarboksilato ve Vanadyum İçeren Yeşil Renkli Koordinasyon Bileşiği

Yeşil renkli çok ince mikrokristaller suda ve organik çözücülerde (aseton, asetonitril, metanol ve etanol) pratik olarak çok az miktarda çözünmektedir. Şekil 4.6'de bu bileşiğin FTIR spektrumu (KBr filmi; 4000–400 cm^{-1} aralığında) ve farklı sentez metodlarıyla sentezlenen bileşiğin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları ise şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Yeşil renkli bileşiğin FTIR spektrumu incelendiğinde 3100–3000 cm^{-1} aralığındaki aromatik =C–H titreşimleri gözlenmesi gerekirken, 3000–3500 cm^{-1} aralığındaki bölgede gözlenen hidrojen bağı ve/veya koordine ya da hidrat suyundan kaynaklanan yayvan pik bu pikin gözlenmesini engellemiştir (Erdik 1993, Sgarabotto vd. 1999). 1510–1650 cm^{-1} bölgesindeki kuvvetli piklerden birisi $\delta(\text{HOH})$ ve diğerleri vanadyuma bağlanmış liganttaki karakteristik asimetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ piklerine karşılık gelmektedir. 1280–1450 cm^{-1} ile 1200–1500 cm^{-1} aralıklarında sırasıyla simetric $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ve piridin halkasının piklerini görmemiz gerekirken sadece iki kuvvetli pikin gözlenmesi ligandın vanadyuma çok noktadan, yani şelat kompleksi oluşturacak şekilde bağlandığını göstermektedir (Atkins ve de Paula 2009, Jackson ve Henry 1999). Ayrıca FTIR spektrumlarındaki asimetric ve simetric karboksilat gerilim pikleri arasındaki farkın $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ çok küçük olmasıyla şelat kompleksinin oluşumunu desteklenmektedir (Palacios, Jua' rez-Lo'pez, Monhemius 2004, Zelenak, Vargova, Gyoryova, 2007, Deacon, Phillip, 1980, Martini vd. 2002). Yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda 1000 cm^{-1} civarında kuvvetli bir pik (985 cm^{-1}) gözlendiğinden bileşik V=O bağı içermektedir. 1000–400 cm^{-1} arasında pikler bileşiğin koordine piridin grubu ve V–N ile köprü V–O–V bağları içerebileceğini göstermektedir.

10,012 mg yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin 30–1200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında argon

atmosferindeki 20 °C/dk ısıtma hızında termal kararlılığını gösteren TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. TGA ve DTA eğrilerinde diğer sarı bileşiğe benzer biçimde üç aşamalı kütle kaybını gözlenmiştir. Bileşik 160 °C 'ye kadar belirgin bir kütle kaybı göstermemiştir. Bileşik endotermik olarak 160–210 °C sıcaklık aralığında birinci kütle kaybının (~%11,85) muhtemelen koordine veya hidrat su moleküllerinin serbest kalmasına karşılık gelmektedir. Bileşiğin endotermik olarak 350–510 °C sıcaklık aralığında ikinci kütle kaybının (~%45,23) organik kısmının (piridin-2,6-dikarboksilato ligandının) gaz ürünlere ayrışması olarak nitelendirilmiştir. Geriye kalan siyah tortunun muhtemelen metastabil V_xO_y vanadyum oksit fazları olduğu düşünülmektedir. 510–920 °C sıcaklık aralığındaki son bozunma endotermiktir. Bu kütle kaybını (~%25,68) V_xO_y vanadyum oksit faz(lar)ı kararlı vanadyum oksit(ler)e dönüşerek gerçekleştiği düşünülebilir. 910–1200 °C sıcaklık aralığında önemli bir miktarda kütle kaybı gözlenmemiştir (Nathan, Mai 2000, Das, Baruah 2010,). Şekil 4.9'de yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni sunulmuştur.

Manganometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleriyle mavi renkli koordinasyon bileşiğinin indirgenmiş vanadyum içerdiği tespit edilmiş ancak bu bileşikler için basit kimyasal formül üretmemizi sağlayacak detayda bilgiye ulaşamamıştır.

4.3 Piridin-2,6-dikarboksilato ve Vanadyum İçeren Mavi Renkli Koordinasyon Bileşiği

Mavi renkli küçük mikrokristaller suda ve organik çözücülerde (aseton, asetonitril, metanol ve etanol) çok az miktarda çözünmektedir ve çözücüsünü hızlı bir biçimde kaybetmektedir. Şekil 4.10'da bu bileşiğin FTIR spektrumu (KBr filmi; 4000–400 cm^{-1} aralığında) ve farklı sentez yöntemleriyle sentezlenen bileşiğin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları ise şekil 4.11'de gösterilmiştir.

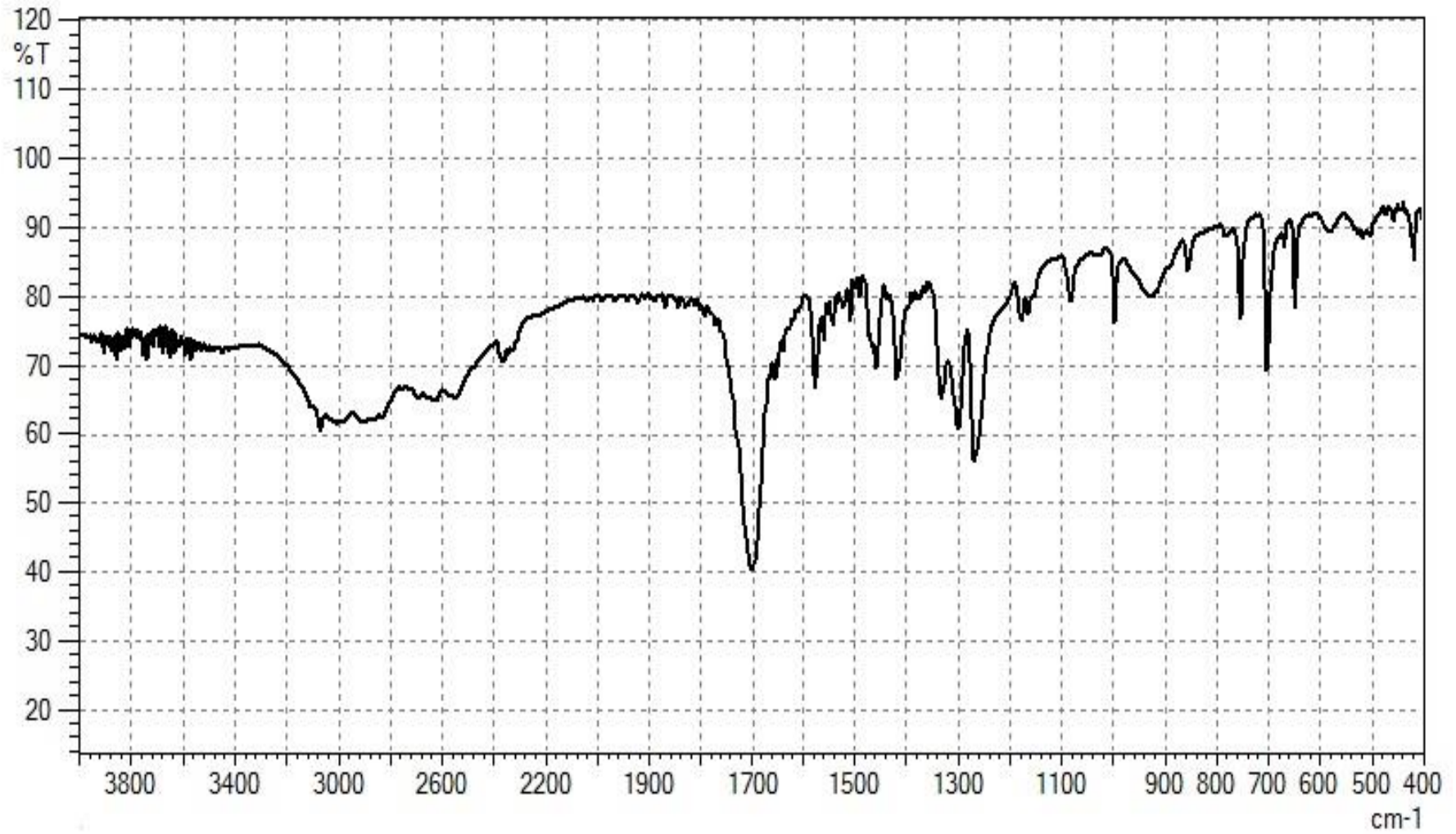
Mavi renkli bileşiğin FTIR spektrumu incelendiğinde 3100–3000 cm^{-1} aralığındaki aromatik =C–H titreşimleri gözlenmesi gerekirken, 3000–3500 cm^{-1} aralığındaki

bölgede gözlenen hidrojen bağı ve/veya koordine ya da hidrat suyundan kaynaklanan yayvan pik bu pikin gözlenmesini engellemiştir (Erdik 1993, Sgarabotto vd. 1999). 1510–1650 cm^{-1} bölgesindeki kuvvetli piklerden birisi $\delta(\text{HOH})$ ve diğerleri vanadyuma bağlanmış liganttaki karakteristik asimetric $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ piklerine karşılık gelmektedir. 1280–1450 cm^{-1} ile 1200–1500 cm^{-1} aralıklarında sırasıyla simetric $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ve piridin halkasının piklerini görmemiz gerekirken sadece bir tane kuvvetli pikin gözlenmesi ligandın vanadyuma çok noktadan, yani şelat kompleksi oluşturacak şekilde bağlandığını göstermektedir (Atkins ve de Paula 2009, Jackson ve Henry 1999). Ayrıca FTIR spektrumlarındaki asimetric ve simetric karboksilat gerilim pikleri arasındaki farkın $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ çok küçük olmasıyla şelat kompleksinin oluşumunu desteklenmektedir (Palacios, Jua' rez-Lo'pez, Monhemius 2004, Zelenak, Vargova, Gyoryova, 2007, Deacon, Phillip, 1980, Martini vd. 2002). Mavi renkli koordinasyon bileşiğinin FTIR spektrumunda 1000 cm^{-1} civarında kuvvetli bir pik gözlenmediğinden bileşik V=O bağı içermemektedir. 1000–400 cm^{-1} arasında pikler bileşiğin koordine piridin grubu ve V–N ile köprü V–O–V bağları içerebileceğini göstermektedir.

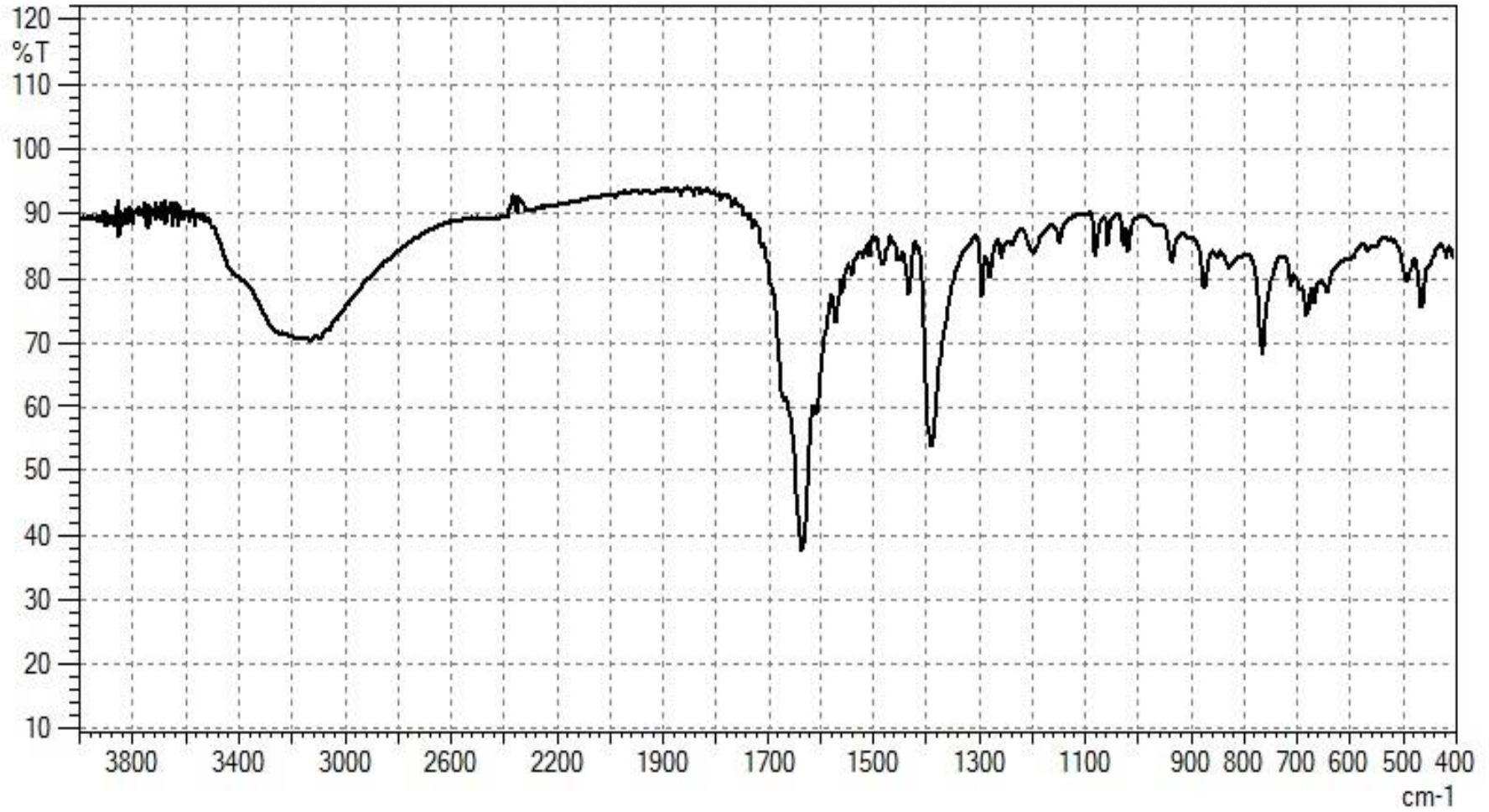
6,169 mg mavi renkli koordinasyon bileşiğinin 30–1200 °C sıcaklık aralığında argon atmosferindeki 20 °C/dk ısıtma hızında termal kararlılığını gösteren TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmiştir. TGA ve DTA eğrilerinde diğer sarı ve yeşil bileşiklere benzer biçimde üç aşamalı kütle kaybını gözlenmiştir. Bileşik 140 °C 'ye kadar belirgin bir kütle kaybı göstermemiştir. Bileşik endotermik olarak 140–200 °C sıcaklık aralığında birinci kütle kaybının (~%10,47) muhtemelen koordine veya hidrat su moleküllerinin serbest kalmasına karşılık gelmektedir. Bileşiğin endotermik olarak 375–500 °C sıcaklık aralığında ikinci kütle kaybının (~% 54,61) organik kısmının (piridin-2,6-dikarboksilato ligandının) gaz ürünlere ayrışması olarak nitelendirilmiştir. Geriye kalan siyah tortunun muhtemelen metastabil V_xO_y vanadyum oksit fazları olduğu düşünülmektedir. 500–900 °C sıcaklık aralığındaki son bozunma endotermiktir. Bu kütle kaybını (~%12,27) V_xO_y vanadyum oksit faz(lar)ı kararlı vanadyum oksit(ler)e dönüşerek gerçekleştiği düşünülebilir. 900–1200 °C sıcaklık aralığında önemli bir miktarda kütle kaybı gözlenmemiştir (Della Rocca, Liu, Lin 2011). Şekil 4.13'te mavi renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni sunulmuştur.

Manganometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçüleriyle mavi renkli koordinasyon bileşiminin indirgenmiş vanadyum içerdiği tespit edilmiş ancak bu bileşikler için basit kimyasal formül üretmemizi sağlayacak detayda bilgiye ulaşamamıştır.

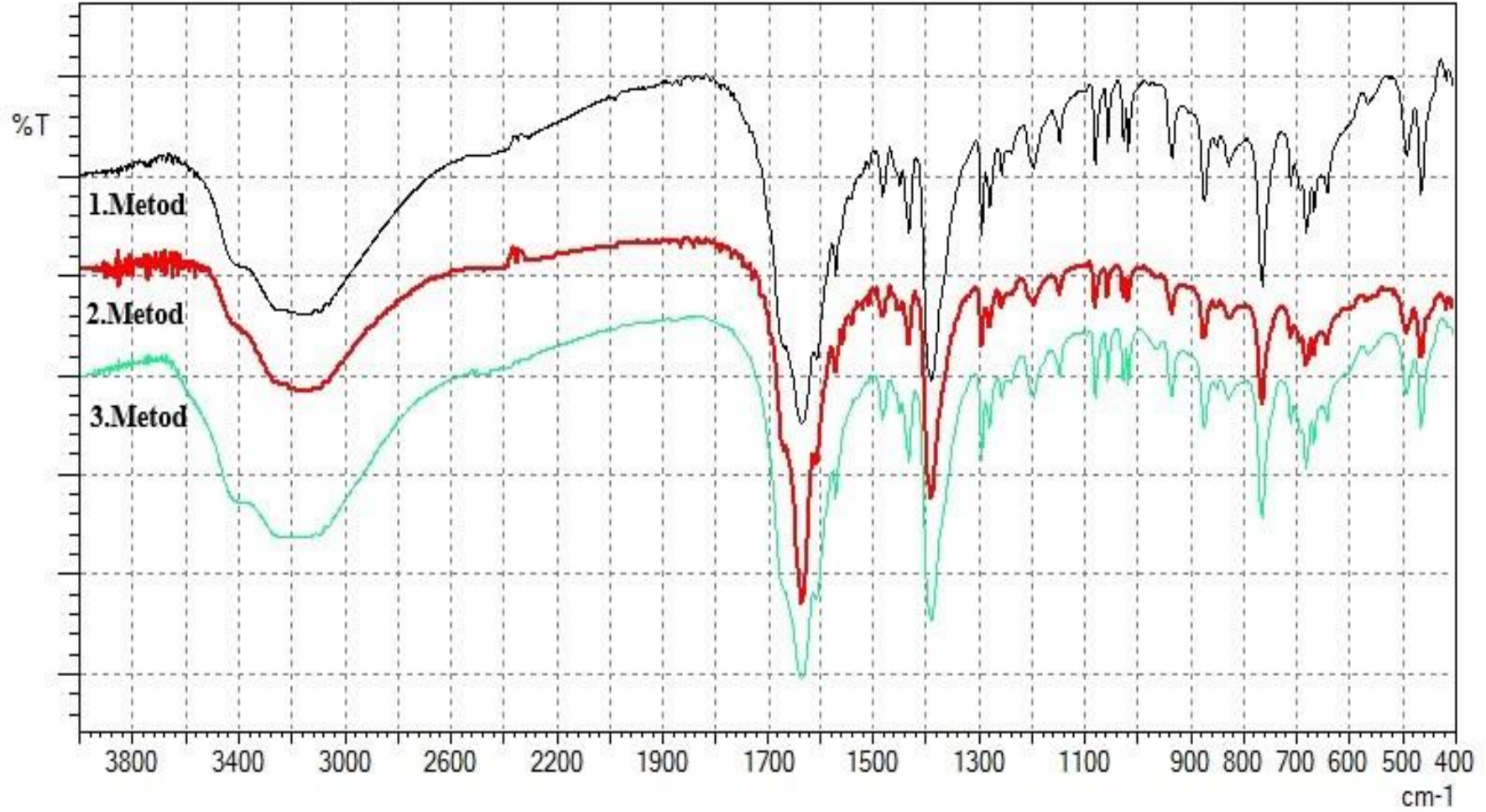




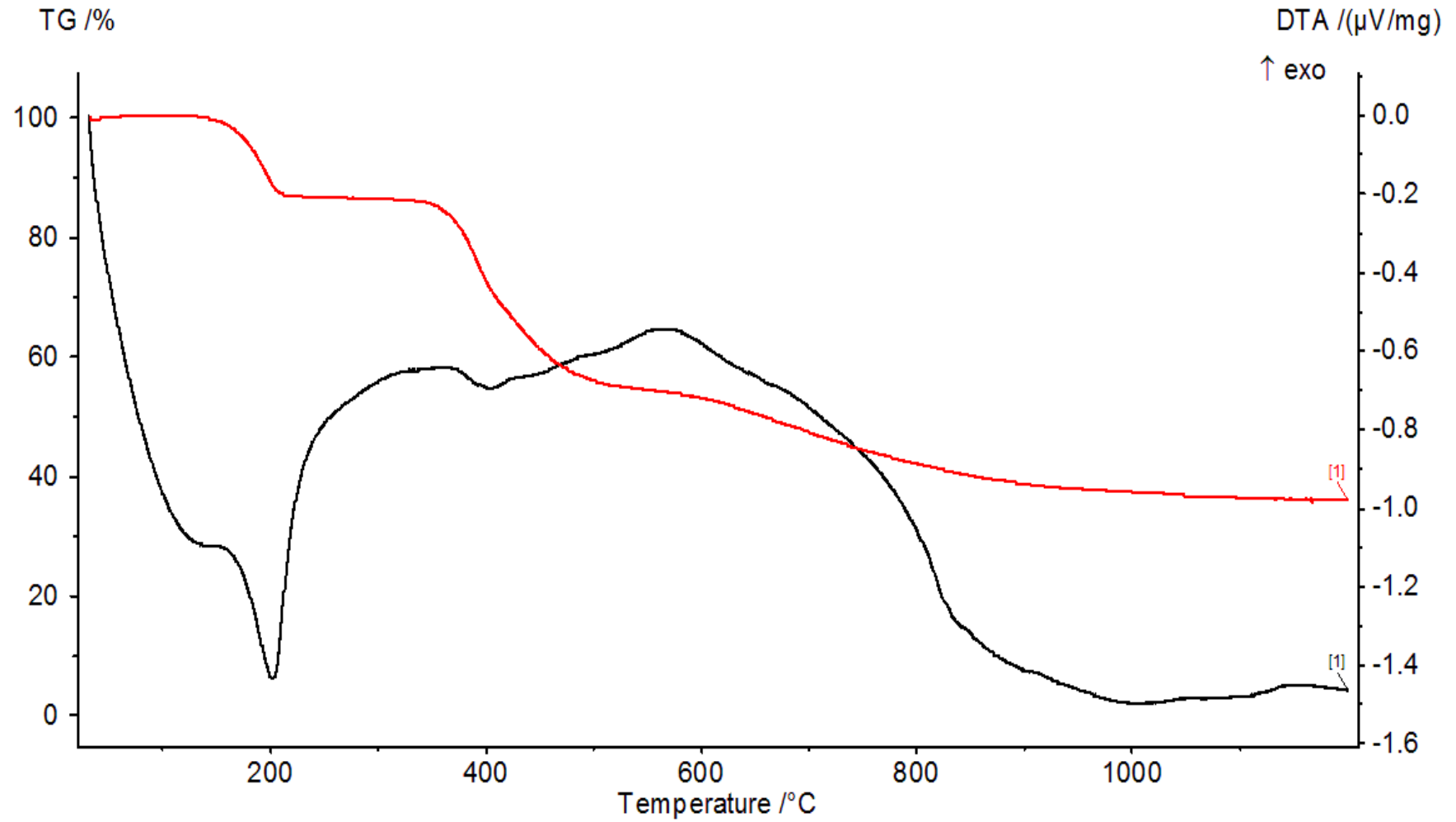
Şekil 4.1 Piridin-2,6-dikarboksilik asit ligandının FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm⁻¹).



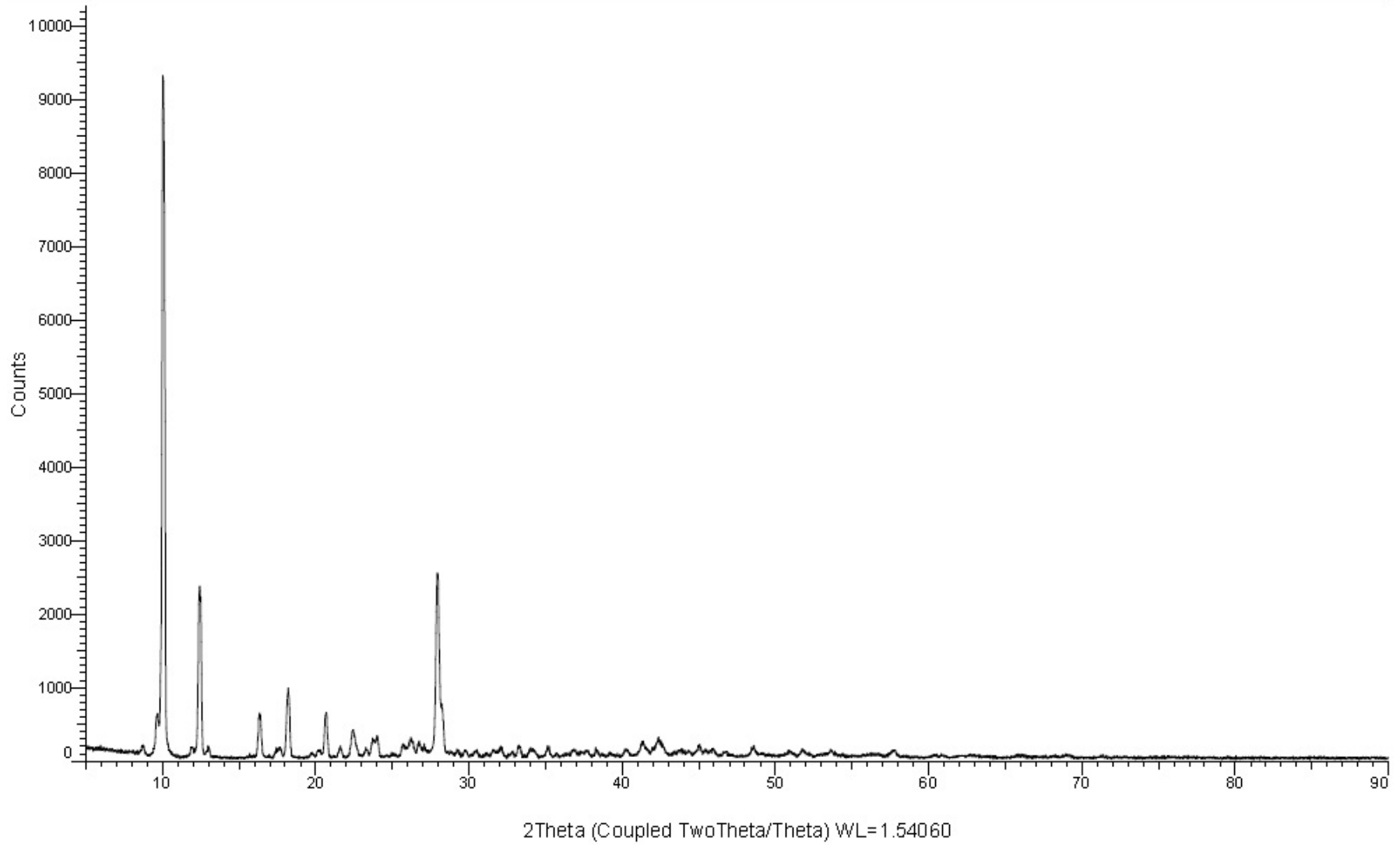
Şekil 4.2 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğın FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm⁻¹).



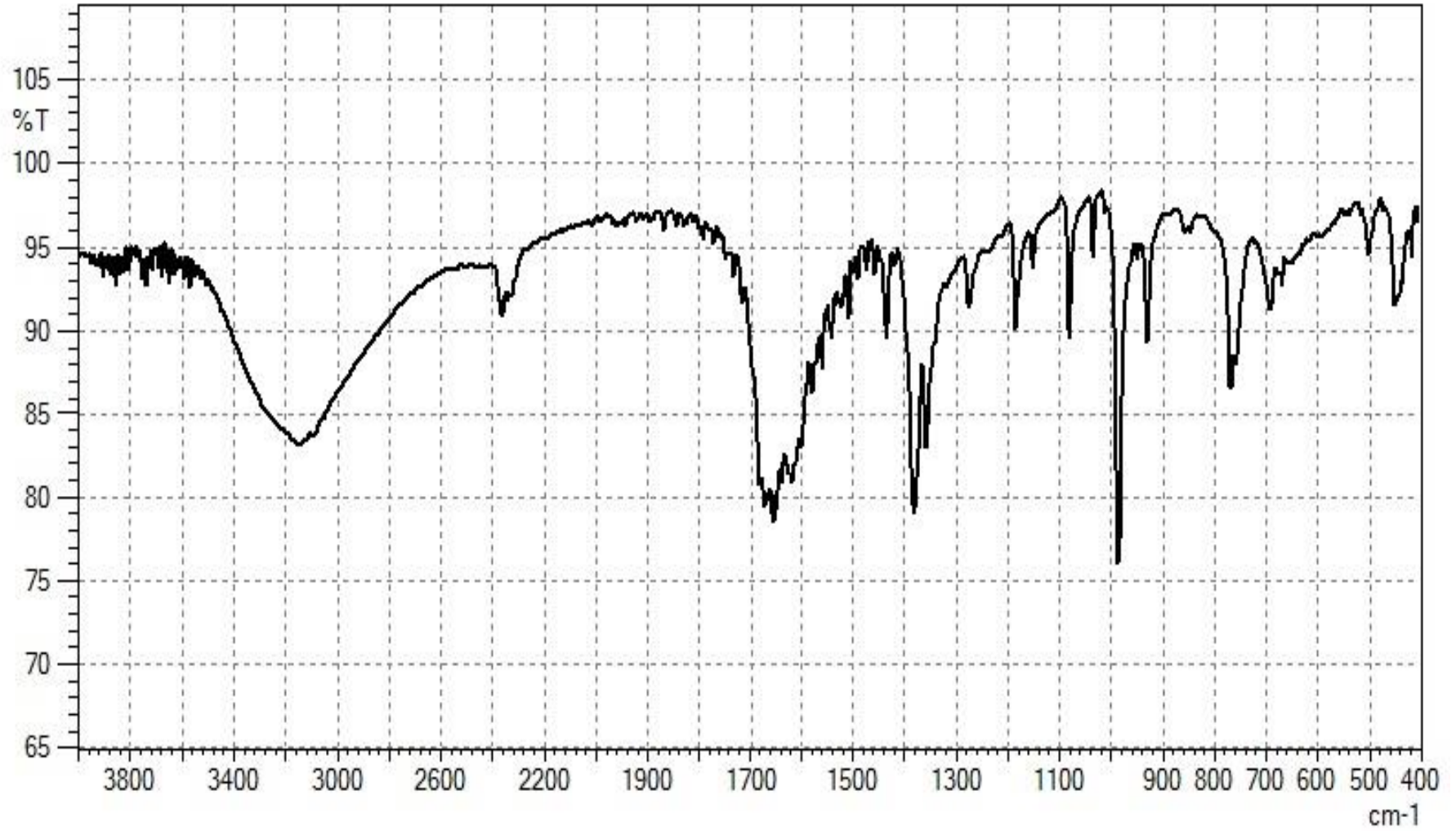
Şekil 4.3 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğinin farklı metodlarla (metod 1-3) elde edilen kristallerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (KBr peleti; 4000–400 cm⁻¹).



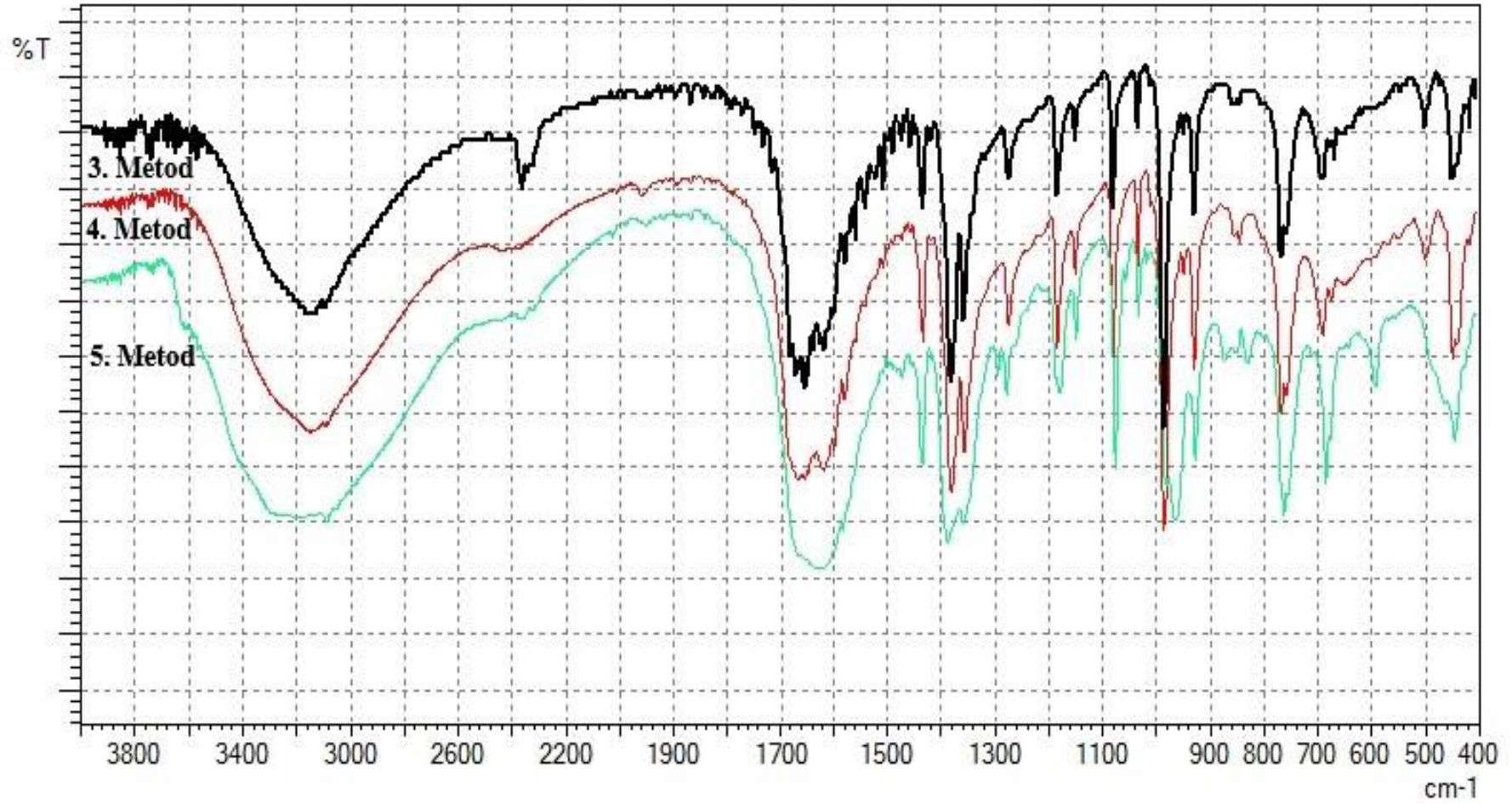
Şekil 4.4 Vanadyum ve piridin-2,6-karboksilato ligandı içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğin TGA ve DTA eğrileri.



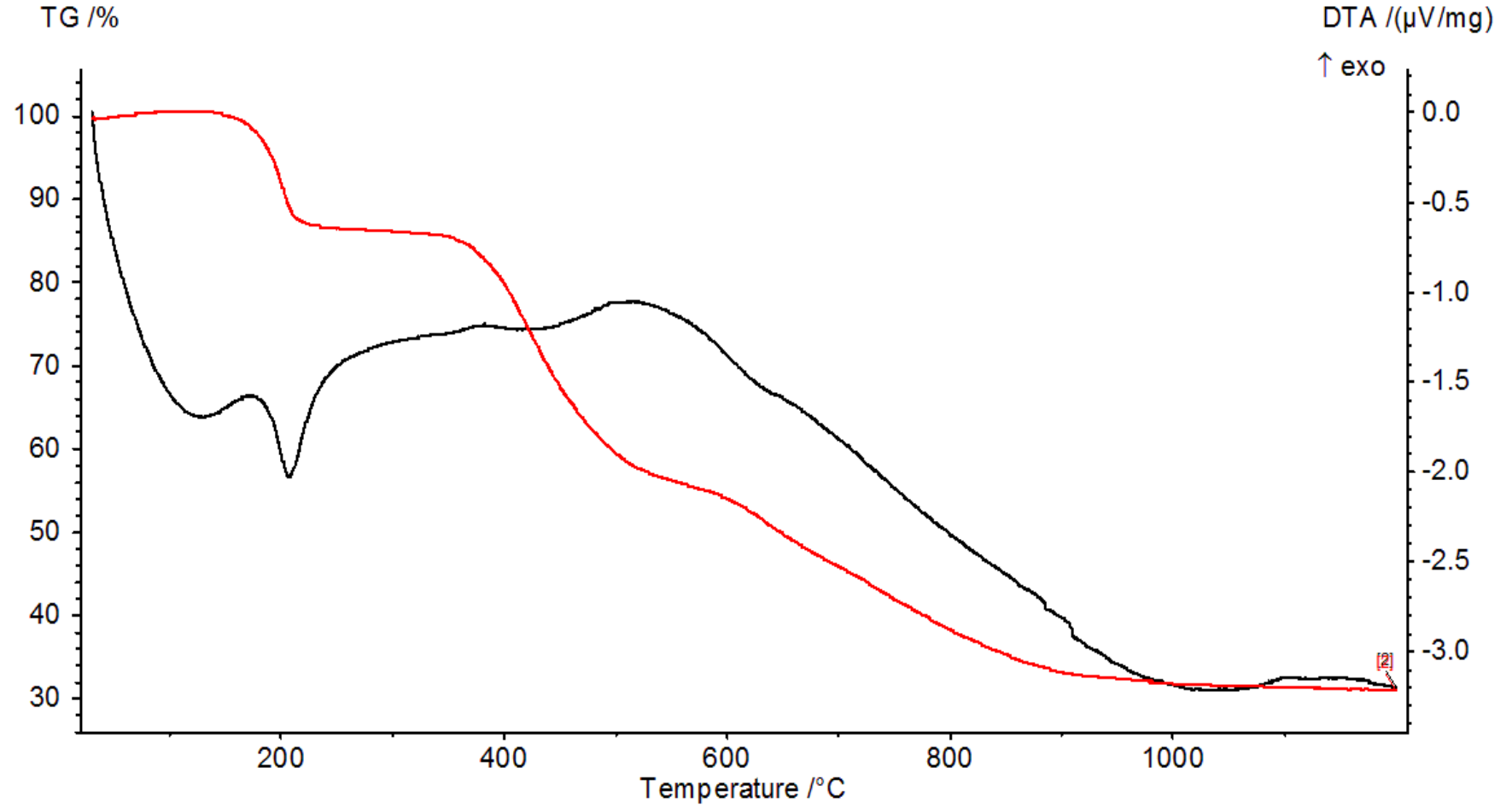
Şekil 4.5 Piridin-2,6-karboksilato ligandı ve vanadyum içeren sarı renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni.



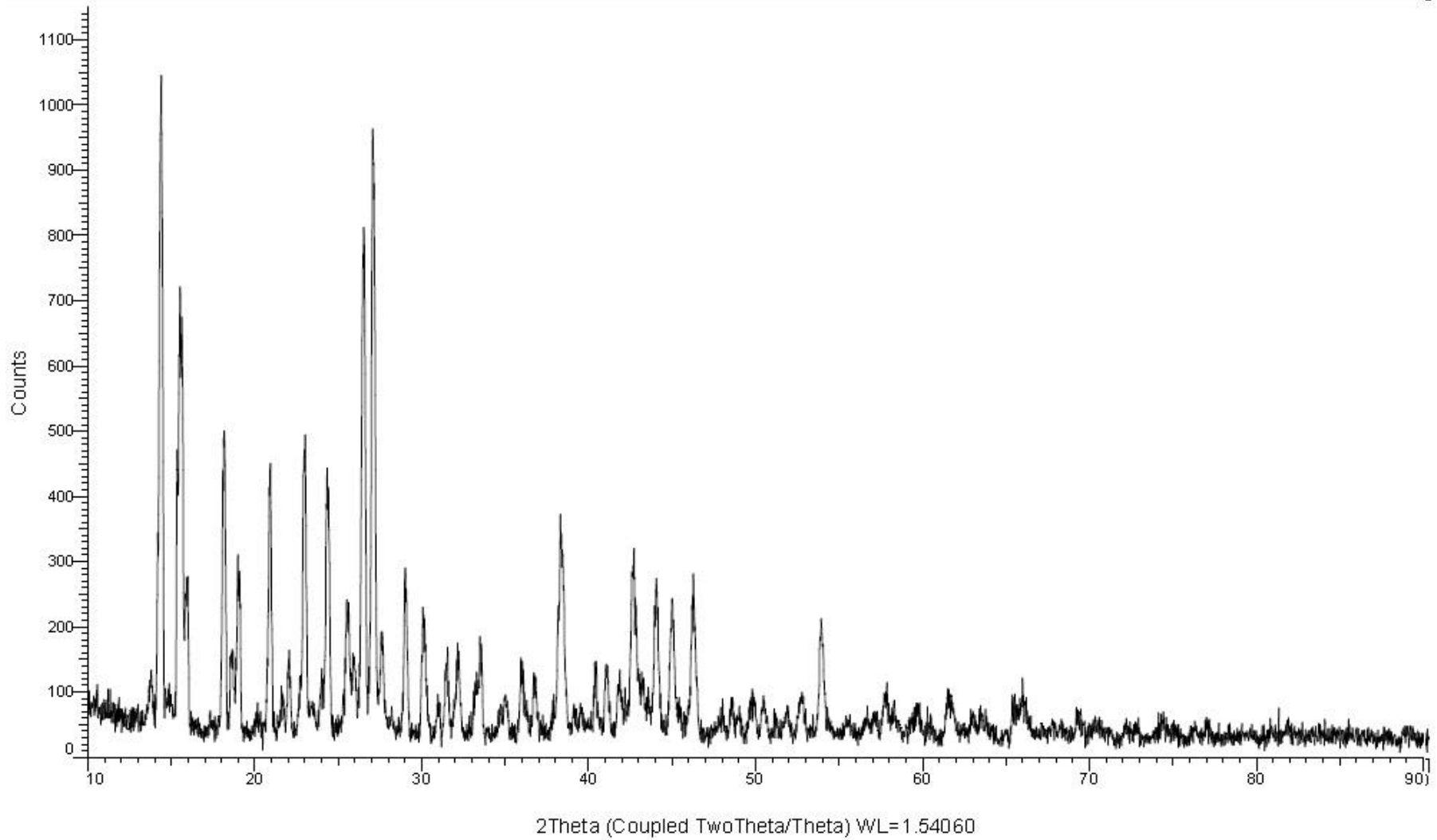
Şekil 4.6 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğin FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm^{-1}).



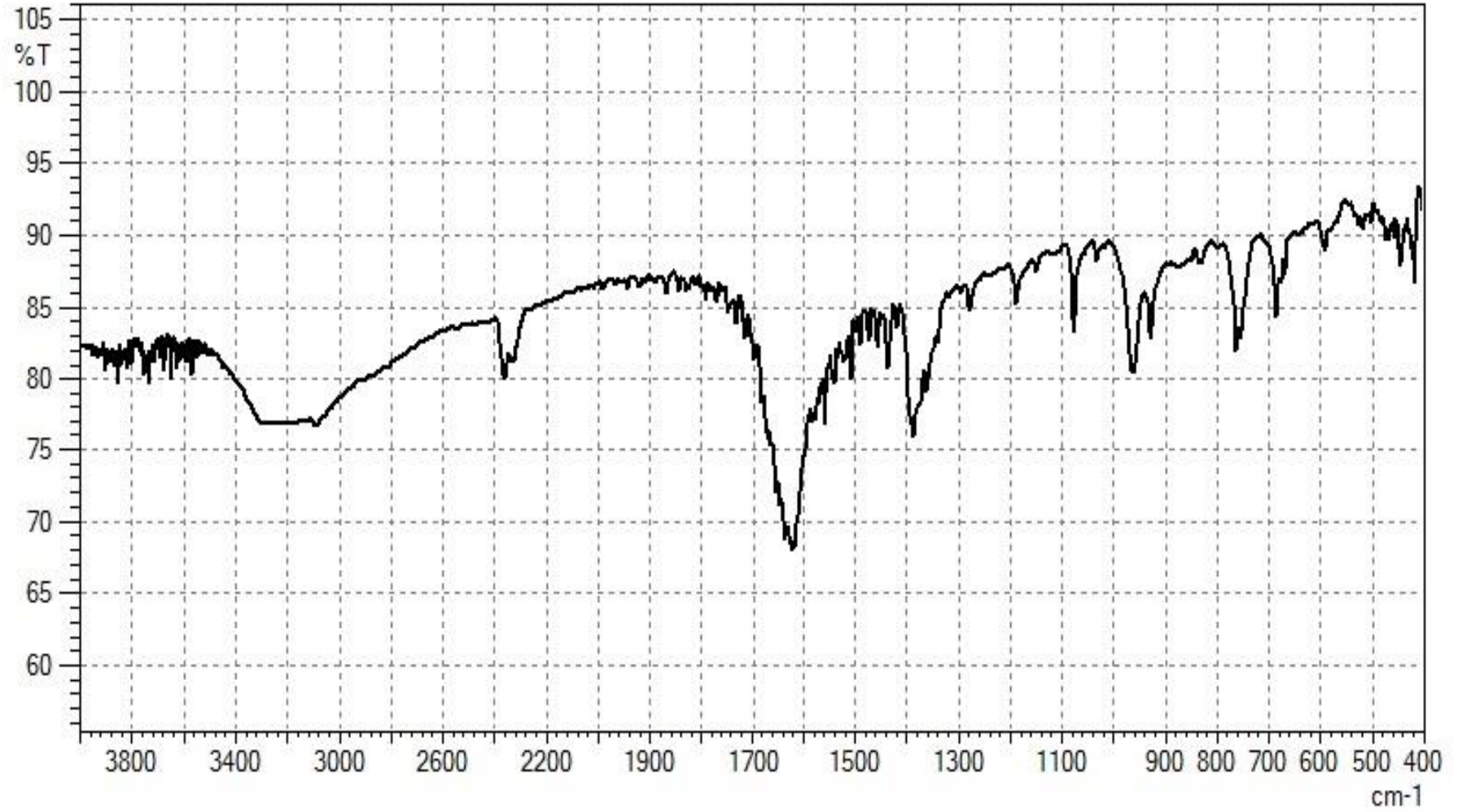
Şekil 4.7 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin farklı metodlarla (metod 3-6) elde edilen kristallerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (KBr peleti; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).



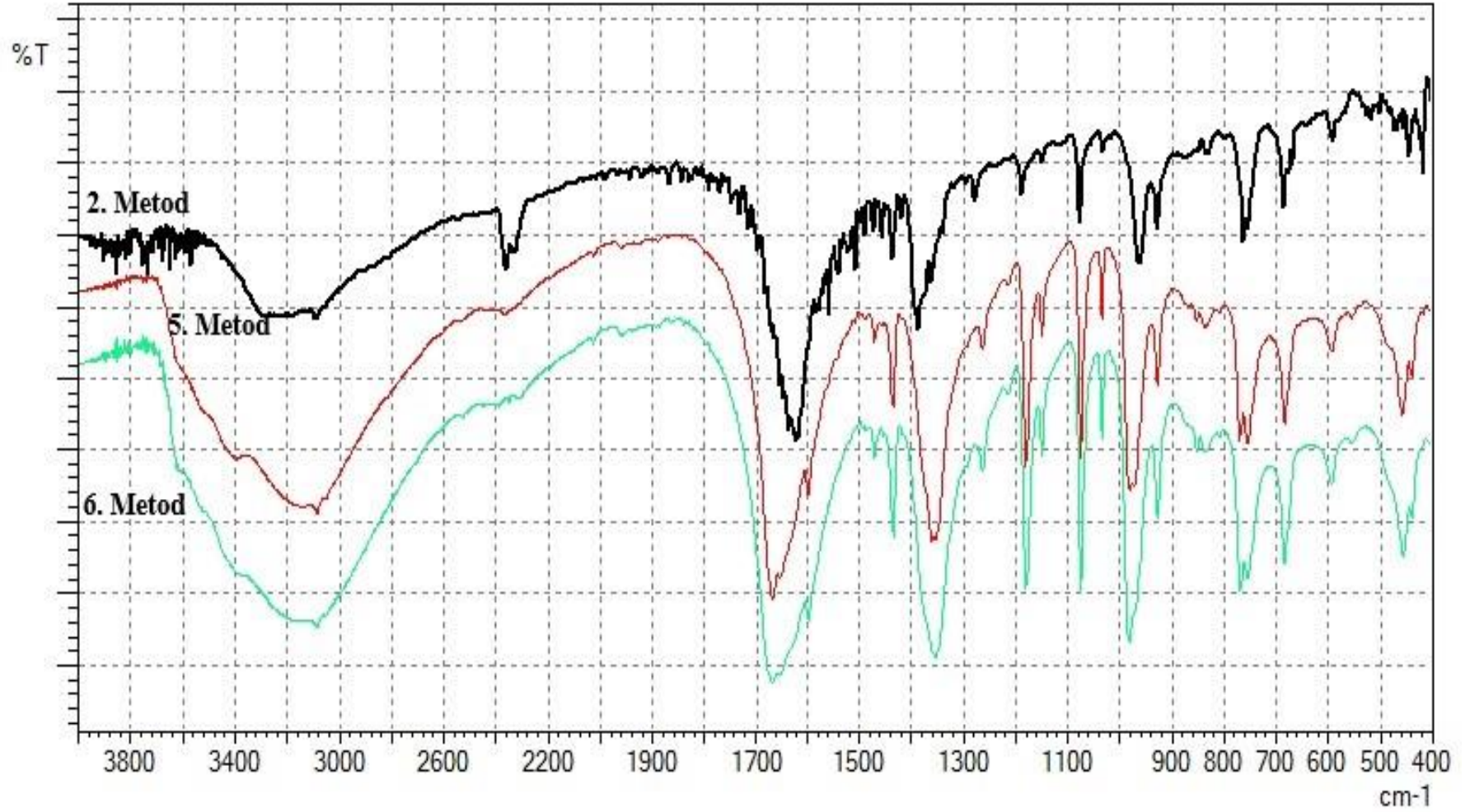
Şekil 4.8 Vanadyum ve piridin-2,6-karboksilato ligandı içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğın TGA ve DTA eğrileri.



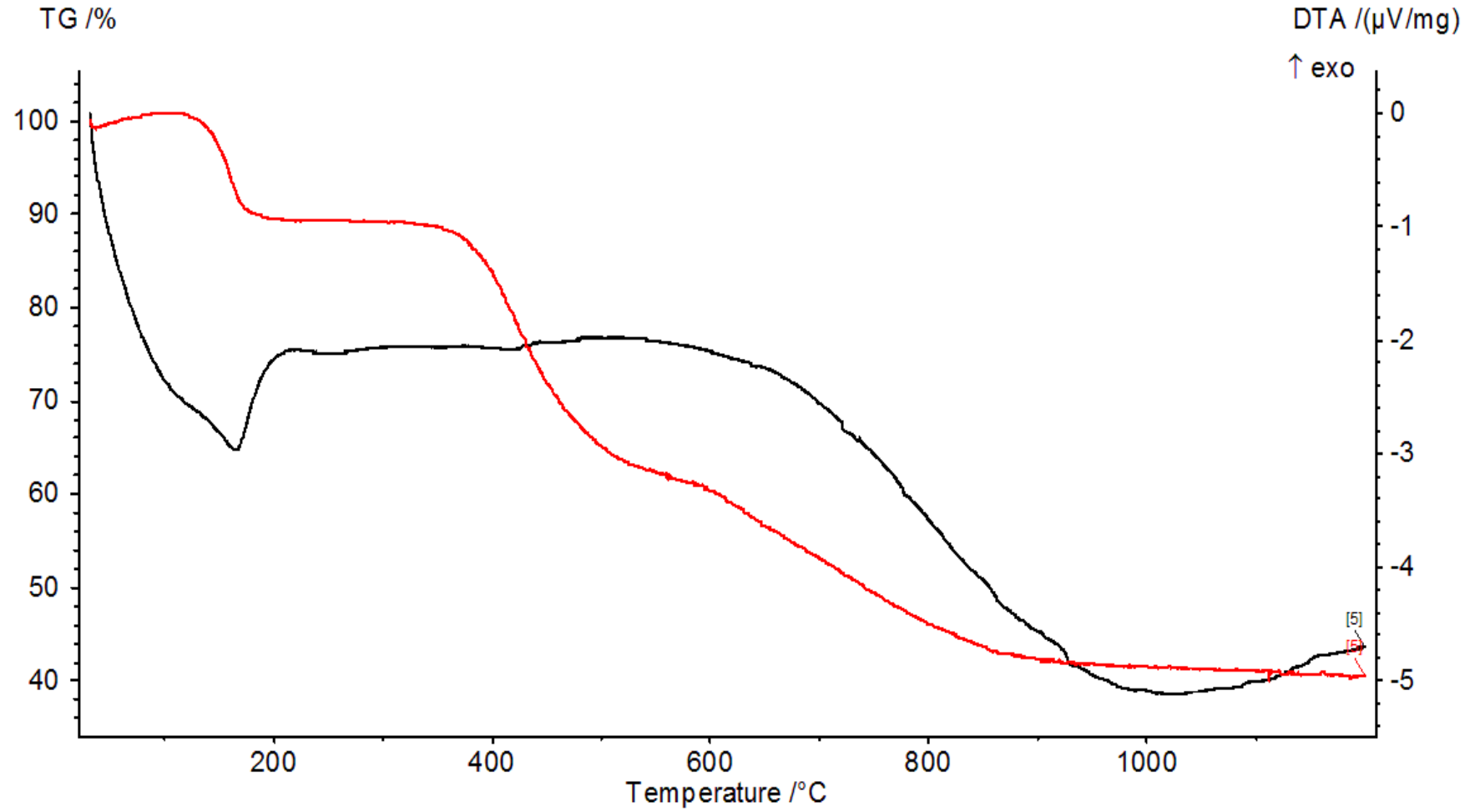
Şekil 4.9 Piridin-2,6-karboksilato ligandı ve vanadyum içeren yeşil renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni.



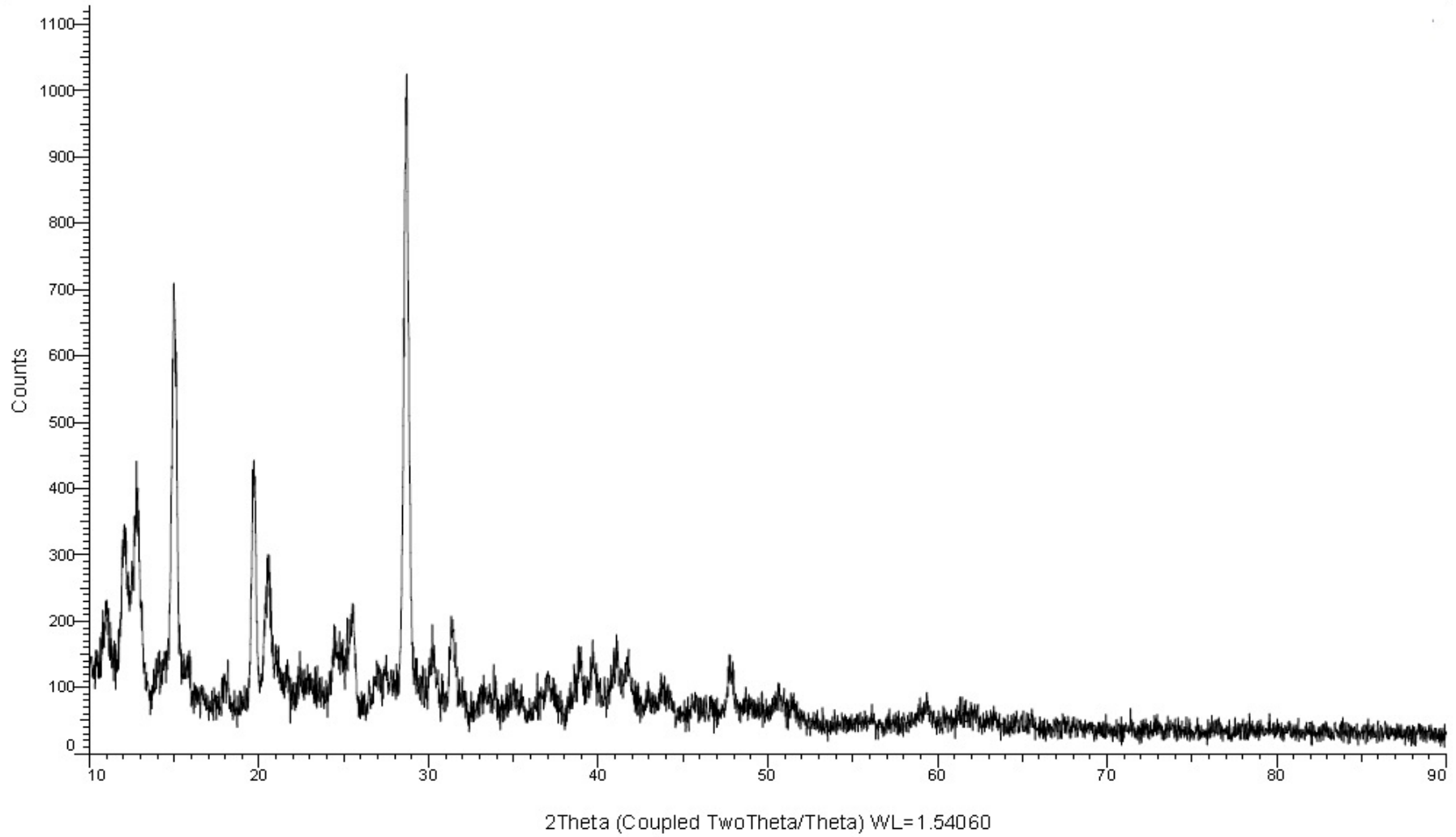
Şekil 4.10 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğın FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm⁻¹).



Şekil 4.11 Vanadyum ve piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğinin farklı metodlarla (metod 2, 5 ve 6) elde edilen kristallerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (KBr peleti; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).



Şekil 4.12 Vanadyum ve piridin-2,6-karboksilato ligandı içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğın TGA ve DTA eğrileri.



Şekil 4.13 Piridin-2,6-karboksilato ligandı ve vanadyum içeren mavi renkli koordinasyon bileşiğinin XRD toz kırınım deseni.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada piridin-2,6-dikarboksilik asit ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek moleküler yapıları olduğu düşünölen sarı, mavi ve yeşil renkte kristal formunda üç adet koordinasyon bileşiğı sentezlenmiş ve FTIR, TGA, manganometri, oda sıcaklığı manyetik suseptibilite ölçümleri ve XRD toz kırınım desenleri teknikleriyle bu bileşikler kısmen karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin tek kristal kalitesi geliştirilerek kristal yapısı aydınlatılarak tam karakterizasyonu tamamlanabilir.

Mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak başarılı reaksiyonlar, bu yöntemle denenerek tek kristal kalitesi ve verim artırma çalışmaları yapılabilir. Covid-19 sürecine denk gelmesi sebebiyle bu çalışmalar gerçekleştirilememiştir.

Piridin-2,6-dikarboksilato ligandı içeren moleküler koordinasyon bileşiklerinin antidiyabetik, antifungal ve antibakteriyel özellikleri bilinmektedir. Bu nedenle bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin özellikleri taşıyıp taşımadığının araştırılması önerilir.

6. KAYNAKLAR

- Abbasi E, Milani M, Fekri Aval S, Kouhi M, Akbarzadeh A, Tayefi Nasrabadi H, Nikasa P, Joo S W, Hanifehpour Y, Nejati-Koshki K, 2016, Silver Nanoparticles, Synthesis Methods, Bio-applications and Properties, *Critical Reviews In Microbiology*, 42, 173–180.
- Al-Mamun M, Wang Y, Liu P, Zhong Y L, Yin H, Su X, Zhang H, Yang H, Wang D, Tang Z, 2016, One-Step Solid Phase Synthesis of A Highly Efficient and Robust Cobalt Pentlandite Electrocatalyst for The Oxygen Evolution Reaction, *Journal of Materials Chemistry*, 4, 18314–18321.
- Andonov P, Chieux P, Kimura S, 1993, A Local Order Study of Molten LiNbO_3 by Neutron Diffraction, *Journal of Physics*, 5, 4865.
- Anyalebechi P, 2006, *Essentials of Materials Science and Engineering*; Padnos College of Engineering and Computing, Grand Rapids, MI, USA.
- Athayde D D, Souza D F, Silva A M, Vasconcelos D, Nunes E H, da Costa J C D, Vasconcelos W L, 2016, Review of Perovskite Ceramic Synthesis and Membrane Preparation Methods, *Ceramics International*, 42, 6555–6571.
- Atkins P W, de Paula J, 2009, *Elements of Physical Chemistry (5th ed.)*, Oxford, Oxford UP, 459p.
- Budnyak T M, Pylypchuk I V, Tertykh V A, Yanovska E S, Kolodynska D, 2015, Synthesis and Adsorption Properties of Chitosan-Silica Nanocomposite Prepared By Sol-Gel Method, *Nanoscale Research Letters*, 10, 87.
- Cabarrecq C, Mohanu A, Millet P, Trombe J C, 2004, New Binuclear Vanadium (III) and (IV) Suarate Species, Synthesis, Structure and Characterization of $[\text{V}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)[(\text{VO})_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 2575–2583.
- Cahn R W, 2001, *The Coming of Materials Science*, Pergamon Press, Oxford, UK.
- Callister W D, 2000, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Wiley, London, UK, 471660817.

- Cevik S, 2001, Synthesis and Characterization of New Vanadium Oxide Phases Incorporating Polyoxo Ligands, Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois.
- Cevik S, Poyraz M, Sarı M, Büyükgüngör O, 2007, A Novel Three Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Based Porous Phase, Synthesis and Characterization of Reduced Oxovanadium Pyromellitate, $[V^{IV}_2O_2(H_2O)_2(C_6H_2(COO)_4)]$, Journal of Chemical Crystallography, 37, 497–502.
- Chen J, Wang H, Zhan X, Liu B, Xu L, Zhang Z, Zhang Y, 2018, 2D Ultrathin Nanosheet-Assembled Nb_2O_5 Microflowers for Lithium Ion Batteries, Materials Letters, 227, 112–115.
- Chen N, Li Y, Deng D, Liu X, Xing X, Xiao X, Wang Y, 2017, Acetone Sensing Performances Based on Nanoporous TiO_2 Synthesized by a Facile Hydrothermal Method, Sens, Sensors and Actuators, Chemical, 238, 491–500.
- Chen X Y, Zhang Z J, Li X L, Lee S W, 2008, Controlled Hydrothermal Synthesis of Colloidal Boehmite (γ - $AlOOH$) Nanorods and Nanoflakes and Their Conversion Into γ - Al_2O_3 Nanocrystals, Solid State Communications, 145, 368–373.
- Cheng H, Ma J, Zhao Z, Qi L, 1995, Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles, Chemistry of Materials, 7, 663–671.
- Chu J, Lu D, Ma J, Wang M, Wang X, Xiong S, 2017, Controlled Growth of MnO_2 Via A Facile One-step Hydrothermal Method and Their Application In Supercapacitors, Materials Letters, 193, 263–265.
- Costa Pessoa J, Vilas Boas L F, Gillard R D, 1990, Oxovanadium(IV) and Amino Acids—IV, The Systems l-cysteine or d-penicillamine + VO^{2+} A Potentiometric and Spectroscopic Study, Science Direct, 9, 2101-2125
- Crans D C, Keramidas A D, Hoover-Litty H, Anderson O P, Miller M M, Lemoine L M, Pleasic-Williams S, Vandenberg M, Rossomando A J, Swee L J 1997, Journal of The American Chemical Society, 119, 5447.
- Crans D C, Yang L Q, Alfano J A, Chi L A H, Jin W Z, Mahroof-Tahir M, Robbins K, Toloue M M, Chan L K, Plante A J, Grayson R Z, Willsky G R, 2003, Coordination Chemistry Reviews, 237, 13.

- Dalgarno S J, Power N P, Atwood J L, 2007, Metallo-supramolecular capsules, *Coordination Chemistry Reviews*, 825-841.
- Davey R J, Milisavljevic B, Bourne J R, 1988, Solvent Interactions at Crystal Surfaces, the Kinetic Story of Alpha-resorcinol, the *Journal of Physical Chemistry*, 92, 2032–2036.
- Das B, Baruah J B, 2010, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 1479–1487.
- Deacon G B, Phillip R J, 1980, *Coordination Chemistry Reviews*. 33, 227. Martini D, Pellei M, Pettinari C, Skelton B W, White A W, 2002, *Inorganica Chimica Acta*, 333, 72.
- Della Rocca J, Liu D, Lin W, 2011, *Accounts of Chemical Research*, 44, 957–968.
- Dell’Agli G, Colantuono A, Mascolo G, 1999, The Effect of Mineralizers on The Crystallization of Zirconia Gel Under Hydrothermal Conditions, *Solid State Ionics*, 123, 87–94.
- Donnay J H, Harker D A, 1937, New Law of Crystal Morphology Extending the Law of Bravais, *Am, Mineral, Earth Planet Mater*, 22, 457–477.
- Erdik E, 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Farha O K, Omar K, Farha A, Özgür Yazaydın, Ibrahim Eryazici, Christos D, Malliakas, Brad G, Hauser, Mercuri G, Kanatzidis, SonBinh T, Nguyen, Randall Q, Snurr, Joseph T, 2010, Hupp De Novo Synthesis of A Metal-Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities, *Nature Chemistry*, 2, 944–948.
- Faulkner D J, 1998, *Marine Natural Product*, *Natural Product Reports*, 15, 113.
- Fenn P M, 1977, Nucleation and Growth of Alkali Feldspars from Hydrous Melts, *Infrared Spektroskopy of Minerals and Related Compounds*, 15, 135–161.
- Frank P, Carlson E J, Carlson R M K, Hedman B, Hodgson K O, 2007, Toward the Biological Reduction Mechanism of Vanady Ion In the Blood Cells of Vanadium Sequestering Tunicates, In, Kustin K, Pessoa J C, Crans D C, (Eds.), *Vanadium, the Verastile Metal*, American Chemical Society, Washington, 281–

295.

- Furukawa H, Miller M A, Yaghi M, 2007, Independent verification of The Saturation Hydrogen uptake In MOF-177 And establishment of a Bench Mark for Hydrogen Adsorption In Metal–Organic Frameworks, *Journal of Materials Chemistry A*, 17, 3197-3204.
- Gatjens J, Meier B, Kiss T, Eszter M, Peter N, Sakurai H, Kawabe K, Rehder D, 2003, A New Family of Insulin- Mimetic Vanadium Complexes Derived from 5-Carboalkoxypicolinates, *Chemistry Europe*.
- Ghorbani H R, Mehr F P, Pazoki H, Rahmani B M, 2015, Synthesis of ZnO Nanoparticles By Precipitation Method, *Oriental Journal of Chemistry*, 31, 1219–1221.
- Gong J, Zeng W, Zhang H, 2015, Hydrothermal Synthesis of Controlled Morphologies of MoO₃ Nanobelts and Hierarchical Structures, *Materials Letters*, 154, 170–172.
- Gribble G W, 1998, Chlorinated Compounds in The Biosphere, Natural Production, In, Mayers, RA (ed) *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, Wiley, New York, 972p.
- Hartman P, Perdok W G, 2010, On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals, *Acta Crystallographica Section*, 8, 521–524.
- Ismail I, Jani M, Mutalib A, Osman N, 2018, Preparation of Nano-Structured Cathode for Proton-Conducting Fuel Cell by Dispersing Agent-Assisted Sol-Gel Method, *Journal of Materials Science*, 917, 78–82.
- Izquierdo M, Turan A, Garcia S, Maroto-Valer M, 2018, Optimization of Li₄SiO₄ Synthesis Conditions by a Solid State Method for Maximum CO₂ Capture at High Temperature, *Journal of Materials Science*, 6, 3249–3257.
- Kim H, Popov B N, 2002, Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide/Carbon Nanocomposite Supercapacitors Prepared by a Colloidal Method, *Journal of Power Sources*, 104, 52–61.
- Lalena J N, Cleary D A, Carpenter E, Dean N, 1993, *Inorganic Materials Synthesis and*

Fabrication.

- Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Wang J T, W, Chang C S, Li L J, 2012, Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition, *Advanced Materials*, 24, 2320–2325.
- Lestari W, Hasanah D, Putra R, Mukti R, Nugrahaningtyas K, 2018, Transformation of Indonesian Natural Zeolite Into Analcime Phase Under Hydrothermal Condition, *IOP Conference Series, Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, Bristol, UK, 012068p.
- Li C, Sun Z, Xue Y, Yao G, Zheng S, 2016, A Facile Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ Hybrid Photocatalysts by Sol–Gel Method and Its Enhanced Photodegradation Towards Methylene Blue Under Visible Light, *Advanced Powder Technology*, 27, 330–337.
- Li J, Jin Y L, Zhang X G, Yang H, 2007, Microwave Solid-State Synthesis of Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Nanocrystallites as Anode Material For Lithium-Ion Batteries, *Solid State Ionics*, 178, 1590–1594.
- Li N, Zhu X, Zhang C, Lai L, Jiang R, Zhu J, 2017, Controllable Synthesis of Different Microstructured MnO₂ by a Facile Hydrothermal Method for Supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 26–33.
- Li Z, Chen Y, Li J F, Chen H, Wang L, Zheng S, Lu G, 2016, Synthesizing SnTe Nanocrystals Leading to Thermoelectric Performance Enhancement Via an Ultra-Fast Microwave Hydrothermal Method, *Nano Energy*, 28, 78–86.
- Lin Z, Wan N, Huang Y, Wang J, Liu W, Fu Y, Wang Z, 2016, Facile Synthesis of α -Fe₂O₃ Micro-Ellipsoids by Surfactant-Free Hydrothermal Method for Sub-ppm Level H₂S Detection, *Materials and Design*, 110, 532–539.
- Li Z, Wang N, Lin Z, Wang J, Liu W, Sun K, Fu Y Q, Wang Z, 2016, Room-Temperature High-Performance H₂S Sensor Based on Porous CuO Nanosheets Prepared by Hydrothermal Method, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 20962–20968.
- Lu H, Xiang K, Bai N, Zhou W, Wang S, Chen H, 2016, Urchin-Shaped Nb₂O₅ Microspheres Synthesized by the Facile Hydrothermal Method and Their

- Lithium Storage Performance, *Materials Letters*, 167, 106–108.
- Luth W C, Jahns R H, Frank T O, 1964, The Granite System at Pressures of 4 to 10 Kilobars, *Journal of Geophysical Research*, 69, 759–773.
- Matsuda R, Kitaura R, Kitagawa S, Kubota Y, Belosludov R V, Kobayashi T C, Sakamoto H, Chiba T, Takata M, Kawazoe Y, Mita Y, 2005, *Nature*, 436, 238–241.
- Michel J, Walton R A, 1974, *Journal of Inorganic Chemistry*, 36, 000.
- Michael J, Henry H, 1999, Mantsch, IR'nin Tıp Bilimi Uygulamaları, Spektroskopi ve Spektrometri Ansiklopedisinde (İkinci Baskı), Editör John C, Lindon, Academic Press, 1494-1502s, Oxford.
- Morán-Lázaro J, Guillen-López E, López-Urias F, Muñoz-Sandoval E, Blanco-Alonso O, Guillén-Bonilla H, Guillén-Bonilla A, Rodríguez-Betancourt V, Sanchez-Tizapa M, Olvera-Amador M, 2018, Synthesis of ZnMn₂O₄ Nanoparticles by a Microwave-Assisted Colloidal Method and Their Evaluation as a Gas Sensor of Propane and Carbon Monoxide, *Sensors* 18, 701.
- Morey G W, Niggli P, 1913, The Hydrothermal Formation of Silicates, A Review, *Journal of the American Chemical Society*, 35, 1086–1130.
- Nathan L C, Mai T D. 2000, Journal of Aqueous Colloidal Method, the *Journal of Physical Chemistry*, 103, 754–760, *Chemical Crystallography*, 30, 509-518.
- Nejati-Moghadam L, Esmaeili Bafghi-Karimabad A, Salavati-Niasari M, Safardoust H, 2015, Synthesis and Characterization of SnO₂ Nanostructures Prepared by a Facile Precipitation Method, *Journal of Nanostructures*, 5, 47–53.
- Orvig C, Thompson K H, Battell M, Mcneill J H, 1995, *Metal Ions In Biological Systems*, 31, 575.
- Palacios E G, Juárez-Lopez G, Monhemius A J, 2004, Infrared Spectroscopy of Metal Carboxylates II, Analysis of Fe(III), Ni and Zn Carboxylate Solutions, *Hydrometallurgy*, 72, 139–148.
- Paparazzo E, Moretti G, 2019, Comment on, Structural, Morphological and Optical Properties of Shuttle-Like CeO₂ Synthesized by a facile Hydrothermal Method,

- by Li et al, 2017, *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 489, *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 942–944.
- Penn R L, Banfield J F, 1999, Morphology Development and Crystal Growth In Nanocrystalline Aggregates Under Hydrothermal Conditions, *Insights from Titania*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1549–1557.
- Phan A, Czaj U A, Gándara F, Knobler C B, Yaghi O M, 2011, Metal-Organic Frameworks of Vanadium as Catalysts for Conversion of Methane to Acetic Acid, *Inorganic Chemistry*, 50, 7388–7390.
- Polsongkram D, Chamninok P, Pukird S, Chow L, Lupan O, Chai G, Khallaf H, Park S, Schulte A, 2008, Effect of Synthesis Conditions on the Growth of ZnO Nanorods Via Hydrothermal Method, *Physica B, Condensed Matter*, 403, 3713–3717.
- Rajput N, 2015, Methods of Preparation of Nanoparticles—A Review, *International Journal of Advanced Engineering and Technology*, 7, 1806–1811.
- Ramesh T, Shinde R, Murthy S, 2012, Nanocrystalline Gadolinium Iron Garnet for Circulator Applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 3668–3673.
- Ramezani M, Hosseinpour-Mashkani S M, Sobhani-Nasab A, Estarki H G, 2015, Synthesis, Characterization and Morphological Control of ZnMoO₄ Nanostructures Through Precipitation Method and Its Photocatalyst Application, *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, 26, 7588–7594.
- Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J, 2008, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters*, 9, 30–35.
- Robinson W R, Walton R A, Gaw H, 1971, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry Letter*, 7, 695
- Roble M, Rojas S, Wheatley R, Wallentowitz S, Cabrera A, Diaz-Droguett D, 2019, Hydrothermal Improvement For 3R-CuFeO₂ Delafossite Growth by Control of Mineralizer and Reaction Atmosphere, *Journal of Solid State Chemistry*, 271, 314–325.

- Sasaki Y, Hyakkai M, Kita E, Tasaki A, Tanimoto H, Iwamoto Y, 1997, Magnetic Properties and Mössbauer Study of Fe Nanocrystals Prepared by the Gas-Deposition Method, *Journal of Applied Physics*, 81, 4736–4738.
- Schrader B, 1995, *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, New York, VCH, Weinheim, 787p.
- Sekiguchi T, Miyashita S, Obara K, Shishido T, Sakagami N, 2000, Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals and Their Optical Characterization, *Journal of Crystal Growth*, 214, 72–76.
- Sheikholeslami M, Ellahi R, 2015, Electrohydrodynamic Nanofluid Hydrothermal Treatment In an Enclosure with Sinusoidal Upper Wall, *Applied Sciences–Open Access Journal*, 5, 294–306.
- Sheikholeslami M, Soleimani S, Ganji D, 2016, Effect of Electric Field on Hydrothermal Behavior of Nanofluid In a Complex Geometry, *Journal of Molecular Liquids*, 213, 153–161.
- Soedjac H S, Butler A, 1990, Chlorination Catalyzed by Vanadium Bromoperoxidase, *Inorganic Chemistry*, 29, 5015-5017.
- Sgarabotto P, Bisceglie F, Pelosi G, Abdel R L, 1999, Synthesis, X ray Crystal Structures and Characterization of Copper (II) -2,2'-bipyridyl Derivatives of (4amino)-Hippuric Acid and of Proline, *Polyhedron*, 18, 2505-2510.
- Sun J, Wang W, Yue Q, 2016, Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies, 9, 231.
- Sutton W H, 1989, *Microwave Processing of Ceramic Materials*, American Ceramic Society Bulletin, 68, 376–386.
- Tani E, Yoshimura M, Somiya S, 1983, Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO₂ Powder Under Hydrothermal Conditions, *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 11–14.
- Taylor K M, Rieter W J, Lin W, 2008, Manganese-Based Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Magnetic Resonance Imaging, *Journal of the American Ceramic Society*, 130, 14358–14359.

- Tuttle O F, Bowen N L, 1958, Origin of Granite In the Light of Experimental Studies in the System $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, Geological Society of America, Boulder, CO, USA.
- Van Schijndel J W P M, Vollenbroek E G M, Simons L H, Barnett P, Balzar M, Dekker H, Van der Linder C, Wever, 1995, Vanadium Chloroperoxidases Occor Widely in Nature, *Biochem, Soc, Thans*, 23, 267-271.
- Villa Boas L F, Costa Pessosa J, 1987, In *Comrehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson, G Ed, Pergamon, Current Organik Chemistry Oxford, 3, 33.
- Wang Q, Li W, Liu A, Zhang B, Gao F, Li S, Liao, X 2011, *Journal of Molecular Structure*, 985, 129-133.
- Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G, 2009, Synthesis of N-doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties, *Nano Letters*, 9, 1752–1758.
- White R J, Luque R, Budarin V L, Clark J H, Macquarrie D J 2009, Supported Metal Nanoparticles on Porous Materials, *Methods and Applications*, *Chemical Society Reviews*, 38, 481–494.
- Wu H, Wu G, Wang L 2015, Peculiar Porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 Nanospheres, Facile Synthesis and Electromagnetic Properties, *Journal of Powder Technology*, 269, 443–451.
- Xue G, Huang X, Zhao N, Xiao F, Wei W, 2015, Hollow Al_2O_3 Spheres Prepared by a Simple and Tunable Hydrothermal Method, *RSC Advances*, 5, 13385–13391.
- Yaghi O M, Li H, Davis C, Richardson D, Groy T L 1998 Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids, *Accounts Chemical Research*, 31, 474–484.
- Yaghi O M, O'Keeffe M, Kanatzidis M G, 2000, Special Issue On the Design of Solids From Molecular Building Blocks, Golden Opportunities for Solid State Chemistry, *Journal of Solid State Chemistry*, 152, 1–321.
- Yaghi O M, Sun Z, Richardson D A, Groy T L, 1994, Directed Transformation of Molecules to Solids, Synthesis of Microporous Sulfide from Molecular

- Germanium Sulfide Cages, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 807–808.
- Yang C, Wang X, Omary M A, Am J, 2007, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 15454.
- Yang G, Park S J, 2018, Facile Hydrothermal Synthesis of NiCo₂O₄ -decorated Filter Carbon as Electrodes for High Performance Asymmetric Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 285, 405–414.
- Yang G, Park S J, 2018, MnO₂ and Biomass-Derived 3D Porous Carbon Composites Electrodes for High Performance Supercapacitor Applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 360–367.
- Yang G, Yang J, Zhang L, 2015, Formation Mechanism of Spinel LiTi₂O₄ Prepared by Carbon Thermal Reduction Reaction, *RSC Advances*, 5, 97720–97723.
- Yang J, Wang Y, Kong J, Yu M, Jin H, 2016, Synthesis of Mg-doped Hierarchical ZnO Nanostructures Via Hydrothermal Method and Their Optical Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 261–267,
- Yao K, Liu S, Dong Y Y, Wang B, Bian J, Ma M G, 2016, Comparative Study of CuO Crystals on the Cellulose Substrate by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method and Hydrothermal Method, *Materials and Design*, 90, 129–136.
- Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, Xin X Q, Xue Z, 1999, One-Step Solid-State Reactions at Ambient Temperatures—A Novel Approach to Nanocrystal Synthesis, *Advanced Materials*, 11, 941–942.
- Yin Y, Zhang Y, Gao T, Yao T, Han J, Han Z, Zhan Z, Wu Q, Song B, 2017, One-Pot Evaporation–Condensation Strategy for Green Synthesis of Carbon Nitride Quantum Dots, An Efficient Fluorescent Probe for Ion Detection and Bioimaging, *Materials Chemistry and Physics*, 194, 293–301.
- Yoshimura M, Suda H, 1994, Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite, Past, Present, and Future, In *Hydroxyapatite and Related Compounds*, CRC Press Inc, Boca Raton, FL, USA, 45–72.
- Yuan W, Yuan P, Liu D, Yu W, Laipan M, Deng L, Chen F, 2016, In Situ

- Hydrothermal Synthesis of a Novel Hierarchically Porous TS-1/Modified-Diatomite Composite for Methylene Blue (MB) Removal by the Synergistic Effect of Adsorption and Photocatalysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 462, 191–199.
- Yücel A S, Morgil F İ, 1998, Yüksek Öğretimde Çevre Olgusunun Araştırılması, *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 14, 84-91.
- Zeitler J A, Taday P F, Newnham D A, Pepper M, Gordon K C, Rades T 2007, Terahertz Pulsed Spectroscopy and Imaging in the Pharmaceutical Setting-a Review, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 59, 209–223.
- Zelenak V, Vargova Z, Gyoryova K 2007, Correlation of Infrared Spectra of Zinc(II) Carboxylates with Their Structures, *Spectrochimica Acta Part*, 66, 262–272.
- Zhang J, Huang K, Yuan L, Feng S, 2018, Mineralizer Effect on Facet-Controllable Hydrothermal Crystallization of Perovskite Structure YbFeO₃ Crystals, *CrystEngComm*, 20, 470–476.
- Zhao X, Xiao B, Fletcher A J, Thomas K M, Bradshaw D, Rosseinsky M J, 2004, *Science* 306, 1012.
- Zhang X J, Ballem M A, Hu Z J, Bergman P, Uvdal K, 2011, *Angewandte Chemie International edition*, Ed. 50, 5729–5733.
- Zhou Z, Bowland C C, Patterson B A, Malakooti M H, Sodano H A, 2016, Conformal BaTiO₃ Films with High Piezoelectric Coupling Through an Optimized Hydrothermal Synthesis *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 21446–21453.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Javokhir ABDUSALAMOV
Doğum Yeri ve Tarihi : Özbekistan / 05.06.1993
Yabancı Dili : Rusça
İletişim (Telefon / e-posta) : 0553 789 49 88 / javox_uz93@mail.ru

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Semerkand Tıp Lisesi (2008 – 2011)
Lisans : Semerkand Devlet Üniversitesi, Kimya Bölümü, (2011–
2015)