

**Vanadyumun Karboksilli Asit Grubu İçeren
Piridin ve Pirazin
Ligantlarıyla Oluşturduğu
Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Bihter şAşMAZ

**DANIşMAN
Doç. Dr. Sabri ÇEVİK**

ANORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK 2009

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

**Vanadyumun Karboksilli Asit Grubu İçeren
Piridin ve Pirazin
Ligantlarıyla Oluşturduğu
Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**

Bihter ŞAŞMAZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2009

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Sabri ÇEVİK danışmanlığında,
Bihter ŞAŞMAZ tarafından hazırlanan
Vanadyumun Karboksilli Asit Grubu İçeren
Piridin ve Pirazin Ligantlarıyla Oluşturduğu Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca
...../...../2009
tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, SOYADI

İmza

Başkan

Üye

Üye

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Vanadyumun Karboksilli Asit Grubu İçeren Piridin ve Pirazin Ligantlarıyla Oluşturduğu Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bihter ŞAŞMAZ

**Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Anorganik Kimya**

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu çalışmada, karboksilat grubu içeren piridin ve pirazin ligantlarının yanısıra, anorganik polioksoligantların vanadyum ile etkileştirilmesi sonucunda yeni polioksometalat, moleküler koordinasyon ve anorganik-organik hibrit katı hal bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Burada çok dışı esnek olmayan sert yapıli karboksilat grubu içeren ligantlar seçilerek çeşitli ve sıra dışı topolojik yapıya sahip bileşiklerin sentezi ana amaçtır. Amaca yönelik kullanılan ligantlar anorganik sülfat iyonu ve karboksilat grubu/grupları içeren piridin/pirazin (2,6-piridindikarboksilik asit ve 2,3-pirazindikarboksilik asit) ligantlarıdır.

Başarılı reaksiyonlarda; V/O/SO₄ içeren bir moleküler anorganik halka bileşiği, [V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆], iki tane moleküler koordinasyon bileşiği, [V(C₅H₄(COO)N)(C₅H₃(COO)₂N)(H₂O)₂].H₂O ve [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)].2H₂O ve Tahmini basit formülü C₇H₇NO₆V olan bir anorganik-organik hibrit katı hal bileşiği olmak üzere toplam dört bileşik sentezlenmiş ve karakterize edilmeye çalışılmıştır. Bu bileşiklerden ilk üçü tek kristal X-ışınları yapı tayini dahil olmak üzere infrared spektroskopisi (FTIR), manganometrik titrasyon, elementel analiz (CHNS analizi), oda sıcaklığı manyetik hassasiyet (süseptibilite) ölçümü ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak tam karakterizasyonu yapılmış, fakat tahmini basit formülü C₇H₇NO₆V olan diğer bileşiğin yeterli büyüklükte tek kristali elde edilemediğinden tek kristal X-ışınları yapı analizi hariç yukarıda belirtilen yöntemler kullanılarak karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Sentez çalışmalarında geri soğutucu altında kaynatma ve hidrotermal/solvotermal sentez yöntemleri uygulanmıştır. Hem moleküler hemde anorganik-organik hibrit türlerin sentezinde hidrotermal reaksiyonlardan başarıya ulaşılmasına karşın geri soğutucu altında kaynatma metodundan başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Bu çalışmadan çıkan sonuç şöyle özetlenebilir: vanadyumun organik unsurlarla etkileştirilmesinde hidrotermal reaksiyon metodu en başarılı metot olduğu sonucuna varılmıştır.

2009, 60 sayfa

Anahtar kelimeler: Vanadyum, Oksovanadil, Hidrotermal Sentez, Karakterizasyon, Sülfat, Oksovandyum, Piridindikarboksilik asit, Pirazindikarboksilik asit, Piridinkarboksilik asit, Pikonilik asit.

ABSTRACT

MSc. Thesis

Synthesis and Characterization of Vanadium Compounds Containing Pyridine and Pyrazine Ligands with Carboxylic Acid Groups

Bihter ŞAŞMAZ

Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Inorganic Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Sabri CEVİK

In this study, pyridine and pyrazine ligands containing carboxylate group and/or inorganic polyoxo groups tried to incorporate with vanadium to obtain novel polyoxometallate, molecular coordination an/or inorganic solid-state and/or molecular compounds. Multifunctional rigid type carboxylate ligands as tethers for the construction of solid phases were used to obtain diverse and unusual topologies. Selected inorganic and organic polyoxo ligands in this study were sulfate, 2,5-Pyridinedicarboxylic acid, 2,6- Pyridinedicarboxylic acid and 2,3-Pyrazinedicarboxylic acid to reach the purposes.

The successful reactions gave one inorganic-organic hybrid, one V/O/SO₄ molecular and two molecular coordination compounds. Among these compounds, [V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆], [V(C₅H₄(COO)N)(C₅H₃(COO)₂N)(H₂O)₂].H₂O and [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)].2H₂O have been fully characterized including single crystal X-ray structural analysis and infrared spectroscopy (FTIR), manganometric titration, room temperature magnetic susceptibility measurements, elemental analysis (CHNS analysis) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The last compound was proposed with basic formula as C₇H₇NO₆V and characterized by using characterization methods mentioned above but excluding single crystal X-ray structural analysis due to not having enough sized single crystal.

In this study, conventional reflux and hydrothermal/solvothermal synthetic methods have been applied. The hydrothermal synthetic methods were successful to prepare novel reduced oxovanadium phases and incorporating polyoxo ligands.

2009, 60 pp

Keywords: Vanadium, Oxovanadyl, Oxovanadium, Hydrothermal Synthesis, Characterization, Sulphate, Sulfate, Pyridinedicarboxylic acid, Pyrazinedicarboxylic acid, Pyridinecarboxylic acid, Piconilic acid.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Sabri ÇEVİK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca sabrı ve hoşgörüsüyle desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim süresince desteğini gördüğüm hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet POYRAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezime olan katkılarından dolayı Doç. Dr. Musa SARI'ya ve Yrd. Doç. Dr. Ferdağ ÇOLAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca sevgi ve destekleriyle yanımda olan sevgili babam Adnan ŞAŞMAZ'a ve sevgili annem Selma ŞAŞMAZ'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım ve tez hazırlığım süresince yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Zeynep ALKAN'a çok teşekkür ederim.

Tez hazırlığım süresince manevi destekleriyle yanımda olan sevgili arkadaşlarım Sinem EROL, Nalan VARDAR ve Erdal EREK'e çok teşekkür ederim.

Bihter ŞAŞMAZ

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Niçin Yeni Bileşikler Sentezleme İhtiyacı Duyarız?	1
1.2 Sentez ve Tasarım Yöntemleri	1
1.3 Bu Çalışmanın Amacı	8
2. GENEL BİLGİLER	9
2.1 V/O/SO ₄ Bileşikleri	9
2.2 Anorganik–Organik Moleküler Koordinasyon Bileşikleri	10
2.3 Anorganik–Organik Moleküler Olmayan Hibrit Bileşikler	11
2.4 Vanadyum bileşiklerinin önemi	12
3. MATERYAL VE METOT	14
3.1 Karakterizasyon Teknikleri	14
3.2 Deneysel Kısım	15
3.2.1 Materyaller ve Cihazlar	15
3.2.2 Sentezler	17
3.2.2.1 [V ₂ O ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆] Bileşiğinin Sentezi	17
3.2.2.2 [V(C ₅ H ₄ (COO)N)(C ₅ H ₃ (COO) ₂ N)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O Bileşiğinin Sentezi	17
3.2.2.3 [VO(C ₄ H ₃ (COO)N) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O Bileşiğinin Sentezi	18

3.2.2.4 Tahmini Basit Formülü $C_7H_7NO_6V$ Olan Bileşiğin Sentezi	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1 Formülü $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu	19
4.1.1 Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti	19
4.1.2 Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları	19
4.1.3 Bileşiğin TGA Sonuçları	21
4.1.4 Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları, Oda Sıcaklığı Manyetik Hassasiyet ölçümleri ve BVS Hesaplamaları	21
4.1.5 Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları	22
4.1.6 Bileşiğin Antimikrobiyal Aktivite Analizleri	22
4.1.7 $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ Bileşiğin Tek Kristal X–Işımları Yapı Analizi Sonuçları	25
4.2 Formülü $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ Bileşiğin Karakterizasyonu	26
4.2.1 Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti	26
4.2.2 Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları	30
4.2.3 Bileşiğin TGA Sonuçları	32
4.2.4 Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları, Oda Sıcaklığı Manyetik Hassasiyet ve BVS Hesaplamaları	32
4.2.5 Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları	32
4.2.6 $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ Bileşiğin Tek Kristal X–Işımları Yapı Analizi Sonuçları	34
4.3 Formülü $[VO(C_4H_3(COO)N)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu	35
4.3.1 Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti	35
4.3.2 Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları	38
4.3.3 Bileşiğin TGA Sonuçları	39
4.3.4 Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları, Oda Sıcaklığı Manyetik Hassasiyet ve BVS Hesaplamaları	41

4.3.5 Bileşimin Elementel Analiz Sonuçları	41
4.3.6 Bileşimin Tek Kristal X–Işınları Yapı Analizi Sonuçları	41
4.4 Tahmini Basit Formülü $C_7H_7NO_6V$ Olan Bileşiminin Karakterizasyonu	43
4.4.1 Bileşimin Fiziksel Özellikleri Tespiti	43
4.4.2 Bileşimin Infrared Spektroskopi Sonuçları	47
4.4.3 Bileşimin TGA Sonuçları	47
4.4.4 Bileşimin Manganometrik Titrasyon Sonuçları, Oda Sıcaklığı Manyetik Hassasiyet ve BVS Hesaplamaları	48
4.4.5 Bileşimin Elementel Analiz Sonuçları	48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
6. KAYNAKLAR	54
7. ÖZGEÇMİŞ	xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

g	Gram
mmol	Milimol
ml	Mililitre
°C	Santigrad
Å	Angstrom
h, k, l	Miller indisleri
$\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$	Birim hücre parametreleri
Rw	Ağırlıklı güvenilirlik katsayısı
w	Ağırlık fonksiyonu

2. Kısaltmalar

BVS	Değerlik Bağ Toplamı Hesaplamaları
FTIR	Fourier Transform Infra Red Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	Katı hal sentez yaklaşımı	4
Şekil 1.2	2,5–Piridindikarboksilik asidin yapısı	5
Şekil 1.3	2,5–Piridindikarboksilat ligandının a) Beş dişli (dört M–O ve M–N) b) Dört dişli (dört M–O ve M–N) c) Dört dişli (dört M–O) d) Dört dişli (üç M–O ve bir M–N) olarak metale bağlanma biçimleri	5
Şekil 1.4	2,6–Piridindikarboksilik asidin yapısı	6
Şekil 1.5	2,6– Piridindikarboksilatın köprü ligant davranışı	6
Şekil 1.6	2,6–Piridindikarboksilat ligandının a) Dört dişli (dört M–O) b) Beş dişli (dört M–O ve M–N) c) Beş dişli (Dört M–O ve M–N) d) Dört dişli (üç M–O ve bir M–N) olarak metale bağlanma biçimleri	6
Şekil 1.7	Pirazinkarboksilik asidin yapısı	7
Şekil 1.8	Pirazinkarboksilat ligandının a) İki dişli (iki M–O) b) Üç dişli (iki M–O ve M–N) c) Üç dişli (iki M–O ve M–N) d) İki dişli (M–O ve M–N) olarak metale bağlanma biçimleri	7
Şekil 4.1	$[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin infrared spektrumu	20
Şekil 4.2	$[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin TGA grafiği	23
Şekil 4.3	(a) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin %20 olası yer değiştirme termal elipsoitleri ve atomların isimlendirilmesini içeren gösterim (ORTEP yazılımı) (b) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin top çubuk modeli olarak gösterimi (Mercury yazılımı)	27
Şekil 4.4	(a) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin birim hücresi, atomlar %20 olası yer değiştirme termal elipsoitleri halinde gösterilmiştir. (ORTEP yazılımı) (b) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin birim hücresinin polihedral gösterimi (ORTEP yazılımı)	28
Şekil 4.5	$[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ bileşiğinin IR spekturumu	31

ŞEKİLLER DİZİNİ(DEVAM)

Şekil 4.6	$[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ bileşiğinin TGA grafiği	33
Şekil 4.7	$[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ Bileşiğinin a) Kristal Yapısı b) Moleküldeki atomların etiketlenmiş gösterimi c) Birim hücre içeriği (Mercury yazılımı) b ve c de H atomları gösterilmemiştir	36
Şekil 4.8	$[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ bileşiğinin IR spektrumu	40
Şekil 4.9	$[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ bileşiğinin TGA grafiği	44
Şekil 4.10	$[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ Bileşiğinin a) Kristal yapısı b) Moleküldeki atomların etiketlenmiş gösterimi c) Birim hücre içeriği (Mercury yazılımı) b ve c de H atomları gösterilmemiştir	46
Şekil 4.11	Tahmini basit formülü $C_7H_7NO_6V$ olan bileşiğin IR spektrumu	49
Şekil 4.12	Tahmini basit formülü $C_7H_7NO_6V$ olan bileşiğin TGA grafiği	50

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa No
Resim 3.1 (a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı (b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı ve parçaları (c) Deneye hazır, kapalı reaksiyon kabı.	16

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa No
Çizelge 4.1	[V ₂ O ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆] bileşiği için seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar	19
Çizelge 4.2	[V ₂ O ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆] bileşiğinin elementel analiz sonuçları	22
Çizelge 4.3	[V ₂ O ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆] (1) , VOSO ₄ ·xH ₂ O Riedel–de Haën (2) , VOSO ₄ ·xH ₂ O Alfa Aesar (3) , Fungi ve Bakterilerdeki etkileri	24
Çizelge 4.4	[V ₂ O ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆] bileşiğinin yapı ve kristal verileri	29
Çizelge 4.5	[V ₂ O ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆] bileşiği için bağ uzunlukları ve açıları	29
Çizelge 4.6	[V(C ₅ H ₄ (COO)N)(C ₅ H ₃ (COO) ₂ N)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O bileşiği için seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar	30
Çizelge 4.7	[V(C ₅ H ₄ (COO)N)(C ₅ H ₃ (COO) ₂ N)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O bileşiğinin elementel analiz sonuçları	34
Çizelge 4.8	[V(C ₅ H ₄ (COO)N)(C ₅ H ₃ (COO) ₂ N)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O bileşiğinin yapı ve kristal verileri	37
Çizelge 4.9	[V(C ₅ H ₄ (COO)N)(C ₅ H ₃ (COO) ₂ N)(H ₂ O) ₂]·H ₂ O bileşiği için bağ uzunlukları ve açıları	37
Çizelge 4.10	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiği için seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar	39
Çizelge 4.11	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiğinin elementel analiz sonuçları	41
Çizelge 4.12	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiğinin yapı ve kristal verileri	43
Çizelge 4.13	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiği için bağ uzunlukları	45
Çizelge 4.14	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiği için bağ açıları	45
Çizelge 4.15	Tahmini basit formülü C ₇ H ₇ NO ₆ V olan bileşik için seçilen IR bandları	47

1. GİRİŞ

1.1. Niçin Yeni Bileşikler Sentezleme İhtiyacı Duyarız?

Günümüz bilim insanları çevre kirliliğini en aza indirecek, kimyasal atıkların geri dönüşümünü sağlayacak, alternatif enerji üretimi oluşturacak ve insan hayatını kolaylaştıracak ürünlerin tasarımı için yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. Dünya nüfusunun giderek artması, sanayileşen modern toplumların sayısının artması, bunlara paralel olarak da aşırı enerji tüketimi ve çevreye salınan kimyasal atıklar tüm dünyayı tehdit eden çevre problemlerinin ana sebebidir. Bilim dünyası, insanlığı ve doğayı olumsuz etkileyen bu problemlere dikkat çekerek, artık devletler üstü kararlarla önlemlerin alınmasının gerekliliğini vurgulamaktadır. Bu sorunları aşmak için, öncelikle geri dönüşümü mümkün olan ürünleri kullanmamızı, enerji ve su tüketiminde dikkatli davranmamızı önermektedirler. Ülkeler sanayi ve endüstri ürünlerini, atık ürünlerin geri kazanılması yoluyla üretmeye çalışmalı ve sıfır atıklı sistemler kurmalıdır. Bütün bunlar göz önüne alındığında asıl amacımız çevreyi korumak ve gelecek kuşaklara daha temiz bir çevre bırakmak için atık bırakmayan kimyasalların üretimine yardımcı olacak yeni bileşiklerin tasarlanması, sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve katalitik/fiziksel/kimyasal özelliklerinin araştırılması gerekmektedir (İnorganik Kimyasal Teknoloji Biçer A., Yalçın H. 2007).

1.2. Sentez ve Tasarım Yöntemleri

Sentez ve karakterizasyon tekniklerindeki gerçekleşen gelişmeler sayesinde sentetik kimyada da büyük ilerleme kaydedilmiştir. Kimyasal sentezlerde, istenilen molekülü elde etmek için gerekli yapı bloklarının seçimi ve yerlerinin belirlenmesi oldukça titiz ve kontrollü bir çalışma gerektirir. (Classics in Total Synthesis Nicolau K. C. and Sorensen E. J. 1996) Bu tür çalışmalarda kullanılacak modern yöntemlerin geliştirilmesi zorunludur. Polimerik bileşiklerin sentezi için geliştirilen polimerizasyon sentez yöntemleri sayesinde molekül ağırlığı büyük olan moleküller sentezlenebilmiştir. Bu yöntemde, düşük molekül ağırlığına sahip moleküller, reaksiyona girerek yeni özellikte yüksek molekül ağırlığı olan polimerleri oluştururlar (Polymer Synthesis Braun D.,

Cherdron H. et al. 2005). Küçük ve büyük molekülü organik bileşiklerin sentezlerinde, bir veya daha fazla kovalent bağın eş zamanlı kopmalarını içeren tek veya çok basamaklı seri tepkimeleri içermektedir. Sentezci organik kimyacılar, bu yöntem sayesinde basitten karmaşığa birçok molekülün sentezini gerçekleştirebilmektedirler (Organic Synthesis Wills C. L., Wills M. 1996). Kendiliğinden yapılanma sentez yöntemi de (self-assembly synthetic method), sıvı kristaller, miseller, kolloidler, emülsiyonlar, ayrı fazlarda polimerler ve kendiliğinden yapılanmış tekli tabakaların sentezlerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem ile sentez, yapıdaki atom, iyon veya moleküller arasındaki, iyonik bağlar, hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri gibi zayıf bağlar sayesinde kendi kendine gerçekleşir. Sentezlenen yapılardaki sistemler, termodinamik süreç boyunca devam eder ancak bu yapılardaki atom, iyon veya moleküllerin konumları bilinmemektedir. Kendiliğinden yapılanma sentez yöntemi, nano-yapıların sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem çok büyük moleküllerin sentezinde, diğer yöntemlerin özelliklerini birleştirmesi sebebiyle oldukça avantajlıdır (Dalgarno S. J., Power N. P., Atwood J. L., et al. 2007, Inorganic Materials Synthesis and Fabrication J. N. Lalena, D. A. Cleary 2008, Liquid Crystals S. Chandrasekhar 1993).

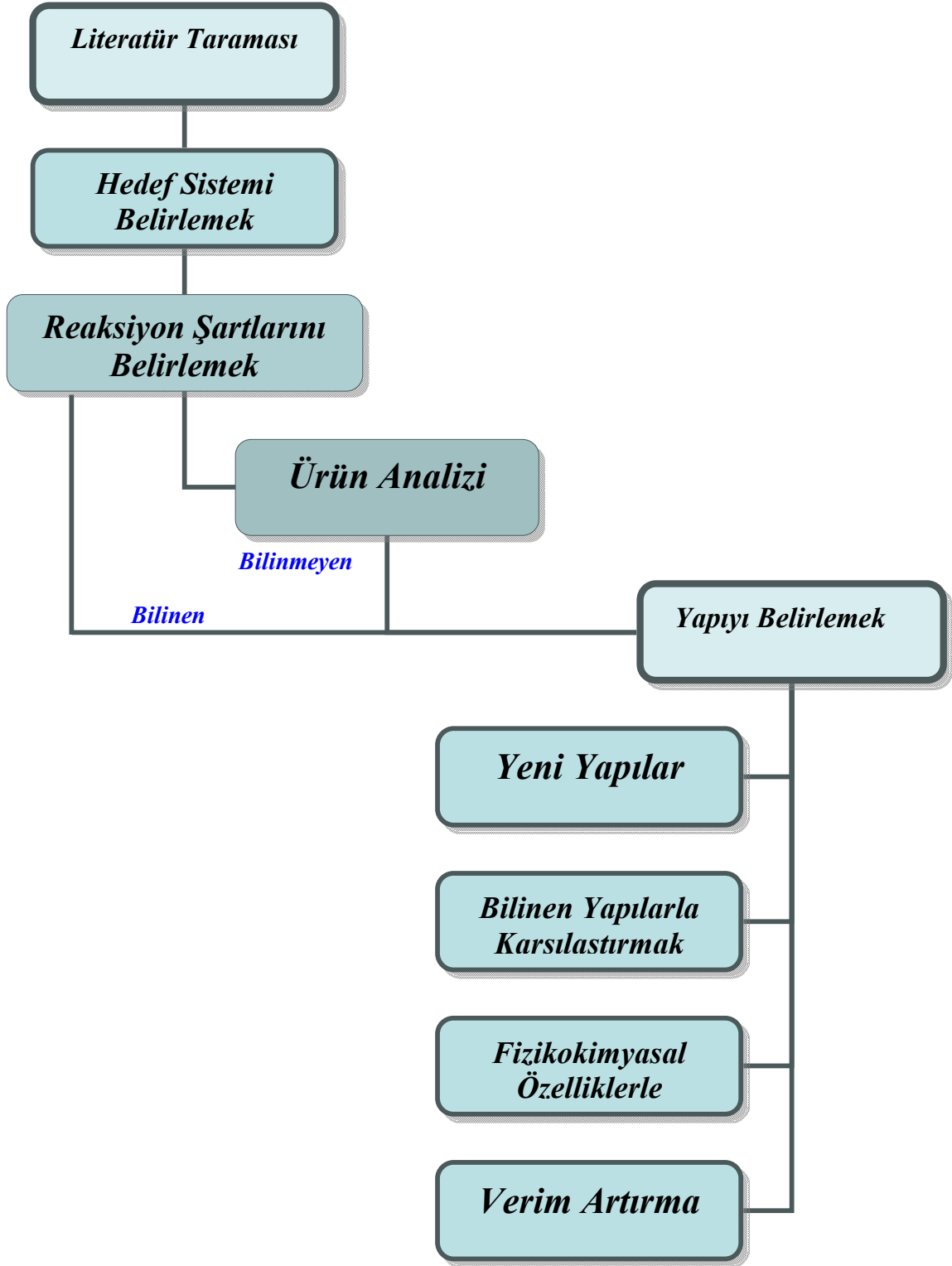
Katı hal bileşiklerinin sentezi zaman gerektiren, zahmetli bir iştir. Organik ve polimer madde sentezlerinde olduğu gibi, reaksiyon mekanizmasını ve mekanizmanın işleyişini adım adım takip etme olasılığı yoktur. Bu nedenle, katı hal bileşiklerinin sentezinde, yapıyı belirleme ve reaksiyon mekanizması belki basit analitik yöntemler üzerinden gerçekleşir ancak, bu sentez yöntemi için tam anlamıyla güvenilir analitik yöntemler ve reaksiyon mekanizmaları bulunmamaktadır. Bütün bu dezavantajlara rağmen, katı hal sentez ve tasarımı rasyonel yaklaşım ve yöntemleri içermektedir. Şekil 1.1 bu çalışma boyunca uygulanan tipik genelleştirilmiş katı hal sentez yaklaşımını göstermektedir (Solid State Chemistry-Synthesis Word A., Dwight K. 1993).

Katı hal bileşiklerinin (supramoleküler, nanoteknolojik, anorganik-organik hibrit, v.b.) sentezi için modern sentez yöntemleri olarak hidrotermal ve solvotermal sentez teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler metal oksitlerin ve organik ligantların çözünürlüğünü arttıran ya da bu ligantların çok azda olsa çözelti ortamına geçmesini

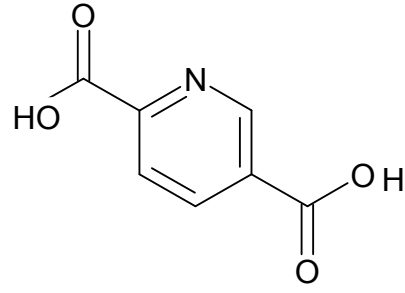
sağlayan içi teflon gibi inert malzeme ile kaplanmış ve bununla birlikte yüksek basınca dayanıklı çelikten yapılmış reaksiyon kaplarının kullanılmasını gerektirir. Klasik sentez tekniği olarak da geleneksel sentez yöntemi olan refluks kullanılmaya devam edilmektedir.

Bu çalışmayla, metal oksit ve/veya anorganik–organik hibrit formunda polimerik ve/veya moleküler katı hal bileşikleri sentezlemek istenmiştir. Bu amaçla, yapısında okso veya okso grupları bulunduran anorganik ve/veya organik ligantlar, vanadyum bileşikleri ile hidrotermal ve solvotermal sentez teknikleri kullanılarak etkileştirilmiştir.

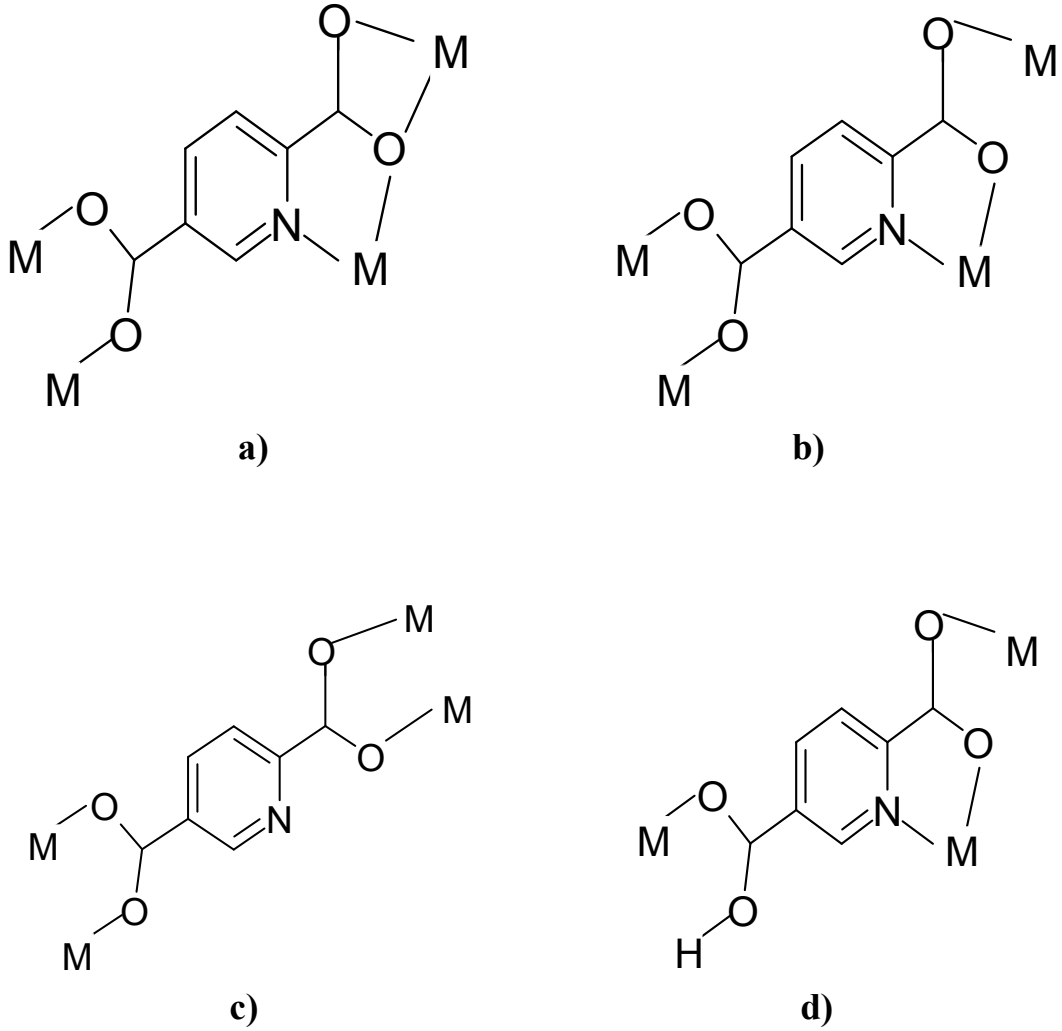
Kullanılan ligantlardan ilki, 2,5–Piridindikarboksilik asittir (Şekil 1.2). Oda sıcaklığında katı bir ligantın erime noktası 254 °C dir. Ligant, su, etanol ve hidroklorik asit içerisinde çözünürken, dietil eter ve benzen gibi çözücülerde çözünmemektedir. Bu ligant yapısındaki azot ve karboksilat grupları sayesinde birçok farklı noktadan metale bağlanabilme özelliğine sahiptir (Şekil 1.3) (Lee S. W. et al. 2001, Yan B. et al. 2008).



Şekil 1.1. Katı hal sentez yaklaşımı.

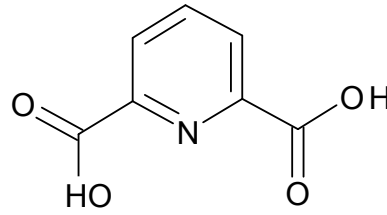


Şekil 1.2. 2,5-Piridindikarboksilik asidin yapısı.

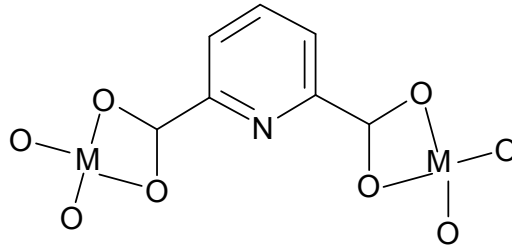


Şekil 1.3. 2,5-Piridindikarboksilat ligantının **a)** Beş dişli (dört M-O ve M-N) **b)** Dört dişli (dört M-O ve M-N) **c)** Dört dişli (dört M-O) **d)** Dört dişli (üç M-O ve bir M-N) olarak metale bağlanma biçimleri.

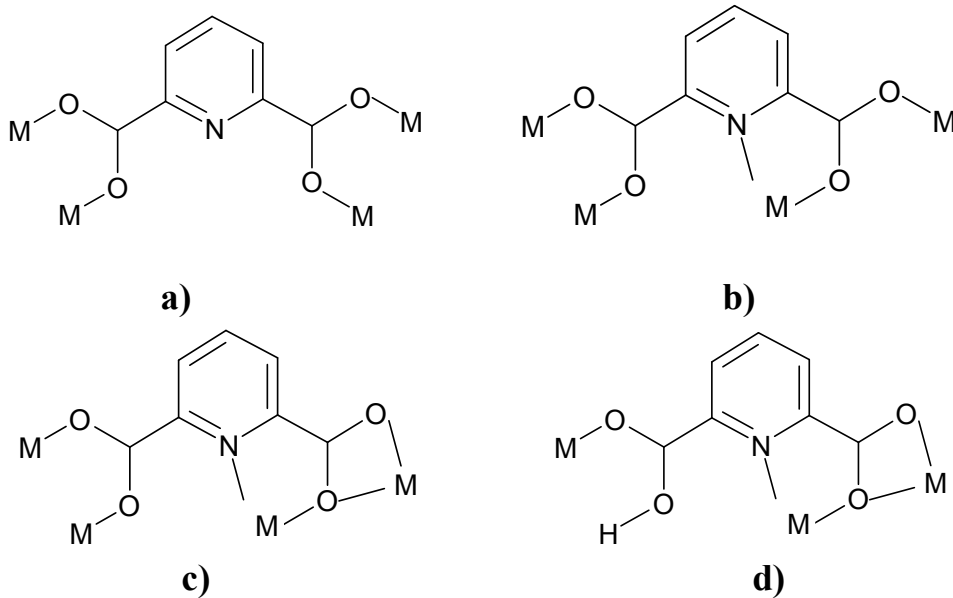
Bu çalışmada kullanılan bir diğer ligant da 2,6-Piridindikarboksilik asittir (Şekil 1.4). Ligantın erime noktası 252 °C dir. Ligant, su, etanol ve asetik asit gibi çözücülerde az da olsa çözünmektedir. Bu ligant çok yönlü bir ligant olmamakla birlikte yine de bir köprü ligantı olma özelliğine sahiptir (Şekil 1.5). Ayrıca bu ligant hem tridentat hem de bidentat olarak bağlanabilme özelliği sayesinde moleküler bileşikler oluşturma özelliği daha fazladır (Şekil 1.6) (Ma C. et al. 2005, Aghabozorg H. et al. 2005, Liao D. Z. et al. 2006).



Şekil 1.4. 2,6-Piridindikarboksilik asidin yapısı.

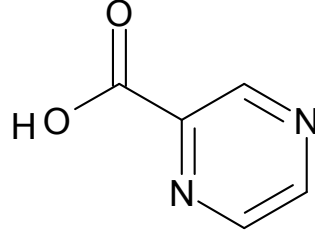


Şekil 1.5. 2,6- Piridindikarboksilatın köprü ligant davranışı.

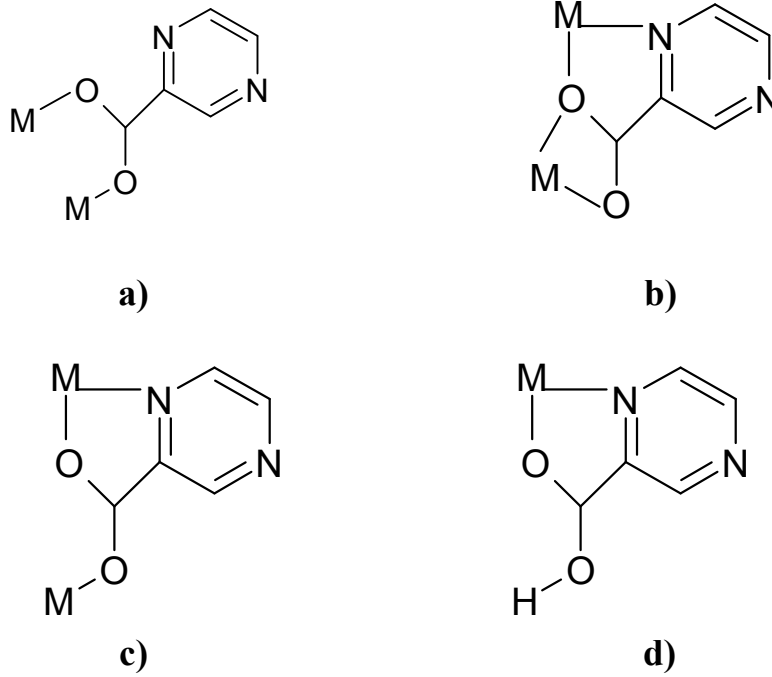


Şekil 1.6. 2,6-Piridindikarboksilat ligantının a) Dört dişli (dört M-O) b) Beş dişli dört M-O ve M-N c) Beş dişli (Dört M-O ve M-N) d) Dört dişli (üç M-O ve bir M-N) olarak metale bağlanma biçimleri.

Yapılan çalışmada yer alan bir başka ligant ise Pirazinkarboksilik asittir (Şekil 1.7). Ligantın erime noktası 225 °C dir. Bu ligant da karboksildeki oksijen / oksijenler üzerinden bağlanabileceği gibi azot atomlarıyla da metale bağlanarak bir, iki, üç veya dört dişli bir ligant gibi davranabilir (Şekil.1.8.).



Şekil 1.7. Pirazinkarboksilik asidin yapısı.



Şekil 1.8. Pirazinkarboksilat ligantının a) İki dişli (iki M-O) b) Üç dişli (iki M-O ve M-N) c) Üç dişli (iki M-O ve M-N) d) İki dişli (M-O ve M-N) olarak metale bağlanma biçimleri.

Bu çalışmada, gerçekleştirilen reaksiyonlarda, uygun bir oksovanadyum kaynağı, uygun bir ligant, yapıyı yönlendiren bir templat ve çözücü kullanılmıştır. Çözücü olarak, genellikle su kullanılmış olsa da kimi zaman organik çözücülerden de yararlanılmıştır. Hidrotermal ve solvotermal sentez yönteminde reaksiyonu etkileyen birçok etmen

vardır. Bu etmenler; sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, stokiometri, ligant türü, metal kaynağı, yüzey merkezi, kristal oluşum oranı ve templat türleri gibi önemli etkilerdir. (Khan, M.I., Hope, T., Cevik, S., Zheng, C., Powell, D., et al. 2000).

Hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemleri çok etkili yöntemlerdir. Ancak bu sentez yöntemlerinin de; reaksiyonların mekanizmalarını kontrol edememek, reaksiyonları etkileyen etmenler üzerindeki kontrolü tam sağlayamamak ve müdahale edememek gibi bir çok dezavantaj söz konusudur. Sadece bu sentez yöntemlerinde değil diğer anorganik sentezcilerin kullandığı sentez yöntemlerinde de önceden tasarlanan yapıyı elde etmek oldukça zordur. Çünkü moleküler düzeyde yapının yönlendirmesinin kontrolü pek mümkün değildir. Elde edilen yapının dizaynı; grup geometrisini oluşturan ligant, zincir uzunluğu, stokiometri, çözücü, metal koordinasyon tercihleri ve oksidasyon durumu gibi birçok etkileşim sonucu oluşmaktadır. Reaksiyonlardan elde edilen yeni bileşiklerin amorf formda olması ya da yeterli büyüklükte tek kristal formunda olmaması bu yeni bileşiklerin yapıları tam olarak aydınlatılamamasına sebep olmaktadır. Uygun büyüklüğe sahip kristallerin elde edilmesi kristal yapının X-ışınları Tek Kristal Yapı Tayini yöntemiyle aydınlatılarak tam yapı karakterizasyonu mümkün olmaktadır.

1.3. Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada geleneksel reflüks, modern hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemleri kullanılarak piridin veya pirazin karboksilat grup veya grupları içeren ligantlarla ve oksovanadyum veya vanadyum içeren bileşikler kullanılarak, yeni oksovanadyum ve/veya anorganik-organik hibrit formunda maddeler sentezlemek amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. V/O/SO₄ Bileşikleri

Tetrahedral ligantlarla uygun geçiş metal iyonlarının kombinasyonundan çok sayıda oksometalik fazda ürün oluşur. Bu ürünler çarpıcı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler. Ancak, oksometalik sülfat sistemlerinin gelişiminde hala çok hızlı bir ilerleme görülmemektedir. Sülfat ve organosülfat ligantlarının geometrileri silikat, fosfat, organofosfat, arsenat ve organoarsenat ligantlarınınkine benzer olmasına rağmen, erken geçiş metallerinin oksitleriyle birleşen sülfat ve organosülfat ligantları pek az bilinmektedir (Khan, M.I., Cevik, S., Powell, D., Li, S., O'Connor, C.J. et al. 1998).

V/O/SO₄²⁻ yapıtaşlarını içeren, yeni materyaller sentezlemek için, basit vanadyum bileşikleri ve uygun sülfat iyonu kaynakları kullanılmaktadır. Ancak, yeni materyal sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir yalnızca birkaç tane vanadyum (IV) kaynağı bulunmaktadır. Bu başlangıç maddeleri ise; VCl₄, VO(acac)₂ ve VOSO₄xH₂O bileşikleridir. Bu sebeple bu tür başlangıç maddelerinin sentezlenmesi önem kazanmaktadır (Çevik S. et al. 2001).

V/O/SO₄ içeren bileşiklerin, sülfürik asidin endüstriyel üretiminde katalitik rol üstlendiği birkaç raporda belirtilmiştir. MxOy/SO₄ içeren (M= Zr, Ti) katı süper asitler, bazı endüstriyel proseslerde, katalitik özelliklerinden dolayı incelenmiştir (Çevik S. et al. 2001).

Literatür tarandığında, yukarıda belirtilen nedenler dışında biyolojik açıdan da bu tür bileşiklerin sentezine ihtiyaç duyulduğu açıkça görülmektedir (Khan, M., Cevik, S., Doedens, R.J. et al. 1999). Bu sebeple bu çalışmada yapısal olarak tam karakterize edilmiş bir bileşiğin biyolojik aktivitesi ticari olarak piyasadan kolayca temin edilen bileşiklerin biyolojik aktiviteleri ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışma Dumlupınar Üniversitesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Ferdağ ÇOLAK ve onun grup üyeleri tarafından gerçekleştirilmiştir.

2.2. Anorganik–Organik Moleküler Koordinasyon Bileşikleri

Sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D), farklı ve ilginç yapısal özelliklere sahip koordinasyon bileşikleri, koordine kovalent bağlar, hidrojen bağlar, aromatik π - π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetlerinin etkileşimleri sonucunda oluşmaktadır. Koordine kovalent bağlar, oldukça kuvvetli hidrojen bağlar ve π - π etkileşimlerinin yanı sıra çözücü molekülleri, karşıt iyonlar ve templatlar da asıl yapının oluşumuna önemli katkıda bulunur. Ayrıca katı hal molekül yapılarının tasarımında, bazen koordine olmayan iyonlar yada moleküller de kullanılabilir (Chen X. M., Ye B. H., Tong M. L. 2004 et al.).

Moleküler koordinasyon bileşikleri, yalnızca çeşitli ve ilginç yapılarından dolayı değil aynı zamanda tıbbi, elektronik, manyetik, optik, absorban ve katalitik materyal olabilme özelliklerinden dolayı da sentetik ve teorik kimyacılarla materyal bilimciler tarafından yoğun ilgi gören bir bileşik sınıfıdır.

Birden çok metal atomu içeren oksoanyona polioksometalat denir. Bir okso ligantın düşük pH da protonlanmasıyla oluşan H_2O ligantı metal atomundan uzaklaştırılabilir, böylece mononükleer oksometalatların kondensasyonu gerçekleşir. Bazı, sarı renkli kromat çözeltilerinin asit fazlasıyla etkileşiminden dehidratasyonla ortaya çıkan turuncu renkteki okso köprülü dikromatın oluşumu iyi bilinen bir örnektir. Kromun 5. ve 6. gruptaki komşuları altı koordinasyonlu polioksokompleksleri oluşturur. 5. gruptaki polioksometalatların çoğu vanadyuma özgüdür: çok sayıda V(V), az sayıda V(IV) ve karışık yükseltgenme basamağında V(IV)-V(V) polioksokompleksleri vardır (Shriver D. F., Atkins P. W. 2003). Oksianyonlarda oksit iyonu ligant olarak davranır. Okso ligantının kompleksleri monookso, diokso,.. olarak gruplandırılır. Örneğin $[V(O)(acac)_2]$ ve $[V(O)Cl_4]^{2-}$ birer monookso kompleks olup, yapıları karepramidal, $[Re(O)_2(py)_4]^+$ ve $[Os(O)_2Cl_4]$ birer diokso kompleks olup yapıları oktahedraldir (Kaya C. 2008). Kısaca polioksometalat oluşumu en çok 5. ve 6. gruptaki vanadyum(V), molibden(VI) ve volfram(VI) da gerçekleşir (Shriver D. F., Atkins P. W. 2003).

2.3. Anorganik–Organik Moleküler Olmayan Hibrit Bileşikler

Modern kimyada kullanılan yeni bir terim molekül mühendisliğidir. Bu alan özellikle çevre dostu işlemlere ve ileri teknoloji uygulamalara yönelik nanoteknolojik ve/veya biyomühendislik uygulamalara yönelik fonksiyonel sentetik bileşikler tasarlayan ve sentezleyen bir alandır. Günümüzde yürütülen sentez ve karakterizasyon araştırmaların yönelimi bu yöndedir. Bu deneysel çalışmalar özel olarak fotonik, optoelektronik, moleküler elek, manyetik v.b. özellikler taşıyan malzemelerin/bileşiklerin tasarlanmasını, sentezini ve karakterizasyonunu içerirken doğal olarak bu bileşiklerin uygulama alanlarının tespiti içinde, atomsal çözünürlükte görüntüleme mikroskoplarının geliştirilmiş olması gibi diğer modern analitik yöntemlerinde gelişmiş olması bu alana olan ilgiyi arttırmaktadır. Kuramsal alanda ise malzemenin elektronik yapıları, yarıiletkenlerin ve nanoboyutlu aygıtların modellenmesi, spin elektronu, kuvantum optik, yüksek sıcaklık süperiletkenliği ve kuvvetli etkileşen elektron sistemleri gibi konularda çalışmalar hala ilgi odağıdır. Daha da detaylandırarak olursak bu tür bileşiklerin uygulama alanları yüzey kimyası, gerçekçi ve model katalizörler, katıhal kimyası, yakıt pilleri, kendi kendini düzenleyen moleküller, nanokristaller, nanogözenekli malzemeler, sıvı kristaller, nükleer füzyon, radyoaktif atıkların yayılma özelliklerinin incelenmesi ve modellenmesi, polimer kimyası, supramoleküler kimya, moleküler anahtarlar, sensörler, moleküler ve mantık devreleri, moleküller arası enerji transfer süreçleri, sert kaplamalar ve malzemeler, ışık-molekül etkileşimlerinin kuvantum modelleri ve iletken polimerler gibi alanlarda deneysel ve kuramsal çalışmaları içermektedir.

Anorganik-organik parçaların birleşimiyle oluşan gelişmiş kompleks yapılar, organik ve anorganik parçalar arasındaki sinerjik etkileşim katkı sağladığı düşünülebilir. Organik ve anorganik bileşenler arasındaki bu etkileşim, kompozit materyallerdeki yapı-fonksiyon etkileşiminin de gelişimine katkıda bulunmaktadır. Organik–anorganik hibrit moleküllerin tasarımı yani bir-, iki- ve üç- boyutlu koordinasyon polimerlerinin hazırlanışı politopik/multifonksiyonel ligantların kullanımını gerektirir.

Karboksilat ve piridin grubları yapıların iskeletinde ve moleküler komplekslerde çok sık kullanılan koordinasyon ligantlarının bağlantı noktalarıdır. Bu çalışmada

2,5–piridindikarboksilik asit, 2,6–piridindikarboksilik asit ve pirazinkarboksilik asit gibi ligantlar seçilmiştir. Bu ligantlarda bulunan karboksilat grupları 2,5–, 2,6– ve 2 konumlarında yer alarak gözenekli anorganik-organik koordinasyon polimerlerinin hazırlanması için kullanılmıştır. Bu çalışmada ana hedefi olarak, üç boyutlu yapıda kompozit bileşikler hazırlamak için, çubuk gibi, sert ve sağlam karboksilat ve pridin grubu içeren ligantlar seçilerek oksovanadyum grupları ile bağlanması öngörülmüştür.

2.4. Vanadyum bileşiklerinin önemi

Öncelikle vanadyumun biyolojik sistemlerdeki önemini vurgulayacak olursak, bilimsel tekniklerin ilerlemesine rağmen hala insülinin etki mekanizması, insüline direnç, lipid ve karbonhidrat metabolizması arasındaki ilişkiler oldukça karmaşıktır ve bu konudaki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Son dönemlerde diyabet ile ilgili yapılan çalışmalarda diyabet tedavisinde insüline alternatif olarak ona benzer şekilde etki gösteren vanadyum bileşikleri kullanılmaktadır. Bu konudaki çalışmalar özellikle deney hayvanlarında yapılmakla birlikte son zamanlarda gönüllü diyabetik hastalarda vanadyum bileşiklerinin kullanıldığı görülmektedir (Goldfine A.B., Patti M.E., Zuberi L., Goldstein B.J., Le Blank R., Landaker E.J. 2000 et al., Goldfine A.B., Simonson D.C., Folli F., Patti M.E., Khan C.R., 1995 et. al., Boden G., Chen S., Ruiz J., George D.V., Rossum V., Turco S. 1996 et. al., Cohen N., Halberstam M., Shlimovich P., Chang C.J., Shamoan H., Rossetti L., 1996 et. al.).

Vanadyum insan ve hayvanlarda temel eser elementlerden biri olarak kabul edilir. Bir geçiş elementi olan vanadyum çok farklı yükseltgenme basamağında (+1-+5) bulunabilir. Biyolojik sistemlerde vanadyum daha çok vanadat (+5) ve vanadil (+4) formunda bulunmaktadır. Yaklaşık %90'ı proteinlere (özellikle transferrine) bağlıdır (Nechay B.R., 1984 et. al.).

Amerikan patent enstitüsünde Vanadyum yazılarak taramada vanadyum teriminin 1 Ocak 1976'dan 30 Aralık 2008 tarihine 45000 defa geçtiği görülür. Benzer bir uygulama Japon patent özetlerinde yapıldığında yaklaşık 5000 rakamı karşımıza çıkmaktadır. Vanadyum bileşiklerinin kullanım alanları biyolojik sistemlerden çelik

endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar uzanmaktadır. Bu çalışmada biyolojik uygulamalar için moleküler vanadyum bileşiklerinin yanı sıra moleküler elek olabilecek ve katalitik reaksiyonlara yönelik olabilecek polimerik anorganik-organik hibrit katı hal bileşiklerinin sentezi tasarlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Karakterizasyon Teknikleri

Elde edilen yeni bileşiklerin karakterizasyonunda aşağıdaki teknikler kullanılmıştır:

- Bileşiğin fiziksel özelliklerinin tespiti (çözünürlük, dış görünüş, vb.)
- Infrared Spektroskopisi (FTIR)
- Manganometrik Titrasyon
- Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık (süseptibilite) ölçümü
- Elementel Analiz (CHNS analizi)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Tek Kristal X-Işınları Yapı Analizi (X ışınları tek kristal)

Çalışmalar esnasında sentez sonuçları öncelikle FTIR spektroskopisi yardımıyla ilk sonuçlar değerlendirilir ve bu analitik yöntem yardımıyla bileşiğin içeriğine ve yapısına ait ön bilgiler elde edilir. Bu bilgiler ışığında bileşiğin yeni bir bileşik olduğuna karar verilirse, diğer analitik yöntemler kullanılarak karakterizasyona devam edilir. Elde edilmiş olan yeni bileşiğe önce elementel analiz daha sonra da termogravimetrik analiz işlemleri uygulanarak, bileşiğin element içeriği, basit formülü ve termogravimetrik özellikleri belirlenir. Manganometrik titrasyon ve/veya oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümü yardımıyla da bileşiğin içerdiği indirgenmiş formül başına düşen metal sayısı belirlenmeye çalışılır. En son olarak tek kristal yapı tayini yapıldı.

Sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında en son ve en önemli aşama X-ışınları tek kristal yapı tayinidir, bu işlem sonucu yapı kesin olarak belirlenmiş olur. Ancak kristal madde sentezlerinde karşılaşılan en önemli problemlerden biri de elde edilen kristallerin tek kristal olarak elde edilememesidir. Bu çalışmada da bu problemle karşılaşmış olmasına rağmen, rapor edilen dört yeni bileşiğin üç tanesinin diğer analitik yöntemlerle birlikte tek kristal yapı tayini de yapılabilmektedir. Sentezlenen bileşiklerden sadece birinin karakterizasyon tam olarak yapılamamıştır.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Materyaller ve Cihazlar

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin tamamı, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan, ticari kaynaklardan alındığı gibi kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, ticari olarak Sigma, Aldrich, Fluka, Alfaeaser, Merck gibi firmalardan sağlanmıştır. Hidrotermal reaksiyonlar 23 ml'lik teflonlar içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme otoklavı/bombası içerisinde (Resim 3.1) ve Isolab programlı bir elektrik fırını ve Nüve FN 300 marka etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir. IR spektrumu (KBr Palet 4000–400 cm^{-1}) Perkin Elmer BX–II FT–IR spektrometre cihazı ile kaydedilmiştir. Manganometrik titrasyon, manuel yöntemle mikrobüret yardımı ile yapılmıştır. Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümü Sherwood Magway MSB Mk1 Manyetik Susceptibility Terazisi kullanılarak yapılmıştır. Elementel Analiz için Elementar Vario III EL cihazı, termogravimetrik analiz için inert gaz atmosferi altında Shimadzu DTG 60 cihazı kullanılmıştır. Tek kristal analizinde Stoe IPDS II Difraktometresi kullanılmıştır.

Manyetik hassasiyet ölçümleri oda sıcaklığında polikristalin veya tek kristallerin standart numune konarak ölçülmüş ve aşağıda verilen formüller kullanılarak efektif (etkin) manyetik moment hesaplanmıştır.

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

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

$$X_m = X_g \cdot M_a$$

$$\mu = 2,84 \cdot (X_m T)^{1/2}$$

R= Okunan deęer

R₀= Boş tüpte okunan deęer

L= Tüp içerisindeki numunenin yükseklięi (cm)

m= Tüp içerisindeki numunenin kütlesi (g)

c= Cihazın kalibrasyon sabiti

X_g= Manyetik suseptibilite (hassasiyet)

X_m= Molar manyetik suseptibilite

T= Sıcaklık (°C)

μ= Efektif (etkin) manyetik moment



Resim 3.1 (a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı (b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı ve parçaları (c) Deneye hazır, kapalı reaksiyon kabı

3.2.2. Sentezler

3.2.2.1. $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ Bileşğinin Sentezi

V_2O_5 (0,25 mmol), VCl_3 (0,5 mmol), 2,5–piridindikarboksilik asit (1 mmol), 0,5M H_2SO_4 (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Bu kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 180°C de 68 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı, etüvden çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında kendiliğinden soğumaya bırakıldı bekletildi. Reaksiyondan, çok az miktarda kahverengi renkli tanımlanamayan toz madde ve mavi renkte süzüntü elde edildi. Oda sıcaklığında ağzı açık deney tüpünde bekletilen mavi renkli süzüntüden 5 ay sonra mavi renkte prizmatik saf kristaller elde edildi. Elde edilen bu kristaller süzüntü içerisinden bir mikrospatül yardımıyla çıkarıldı ve oda sıcaklığında açık havada kurutuldu. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabına göre verimin % 35 (76 mg) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ olduğu tespit edilmiştir.

3.2.2.2. $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ Bileşğinin Sentezi

1998 yılında Chatterjee ve arkadaşları tarafından bu bileşik farklı bir sentez yöntemleriyle sentezlenmiş ve tek kristal X-ışınları kırınımı yapı tayini dahil olmak üzere karakterize edilmiştir. (Chatterjee M., Maji, M., Ghosh, S. Ve Mak, T.V.W. 1998) Adı geçen makalede $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ bileşği çok karmaşık ve uzun bir yöntemle sentezlenmiştir. Bu çalışmamızda adı geçen bileşik tek basamakta tek ürün olarak elde edilmiştir. Bu sebeptendir ki adı geçen bileşik bu çalışmaya dahil edilmiştir.

VCl_3 (1 mmol), 2,6–Piridindikarbaoksilik asit (2 mmol) ve 0,5 M H_2SO_4 (5 ml) karışımı, 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Bu kabın ağzı sıkıca kapatıldı, daha sonra 180°C de 68 saat süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında kendiliğinden soğumaya bırakıldı. Reaksiyon sonucunda oluşan sarı renkli kırık prizmatik kristaller ve çok az miktarda

tanımlanamayan kahverengi toz madde, açık yeşil renkli reaksiyon çözeltisinden süzülerek ayrıldı. Safsızlık olan bu toz madde soğuk suda çözülerek kristallerden uzaklaştırıldı ve kristaller süzülerek oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Kristal yapı tayini sonucunda 2,6-Piridindikarboksilik asitin bozunarak pikonilik aside (2-piridin karboksilik asit) dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu konuyla ilgili daha detaylı bilgi sonuç ve öneriler kısmında bulunabilir. Reaksiyon sonucunda 48 mg $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (vanadyum içeriğine göre %13 verimle) elde edildi.

3.2.2.3. $[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ Bileşiğinin Sentezi

V_2O_5 (0,5 mmol), V (0,25 mmol), pirazinkarboksilik asit (1 mmol) ve H_2O (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Kabın ağzı sıkıca kapatıldı daha sonra, $180^\circ C$ de 70 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuması için 3,5 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan siyah toz madde ve koyu yeşil süzüntü elde edildi. Oda sıcaklığında bekletilen koyu yeşil renkte süzüntüden, 2 ay sonra safsızlık içermeyen yeşil renkli ve plaka şekilde kristaller elde edildi. Bu kristaller süzüntüden alındıktan sonra oda sıcaklığında açık havada kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 40 mg (vanadyum içeriğine göre % 8,72 verimle) $[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ elde edildi.

3.2.2.4. Tahmini Basit Formülü $C_7H_7NO_6V$ Olan Bileşiğin Sentezi

V_2O_5 (0,5 mmol), VCl_3 (0,5 mmol), 2,5-piridindikarboksilik asit ve H_2O (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Kabın ağzı sıkıca kapatıldı daha sonra, $180^\circ C$ de 98 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 18 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon sonucunda oluşan yeşil renkli, iğne şeklinde mikro kristaller ve çok az miktarda tanımlanamayan siyah renkli toz madde, açık yeşil renkli reaksiyon çözeltisinden süzülerek ayrıldı. Reaksiyon sonucunda 47,3 mg (vanadyum içeriğine göre % 11,00 verimle) $C_7H_7NO_6V$ elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Formülü $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

4.1.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

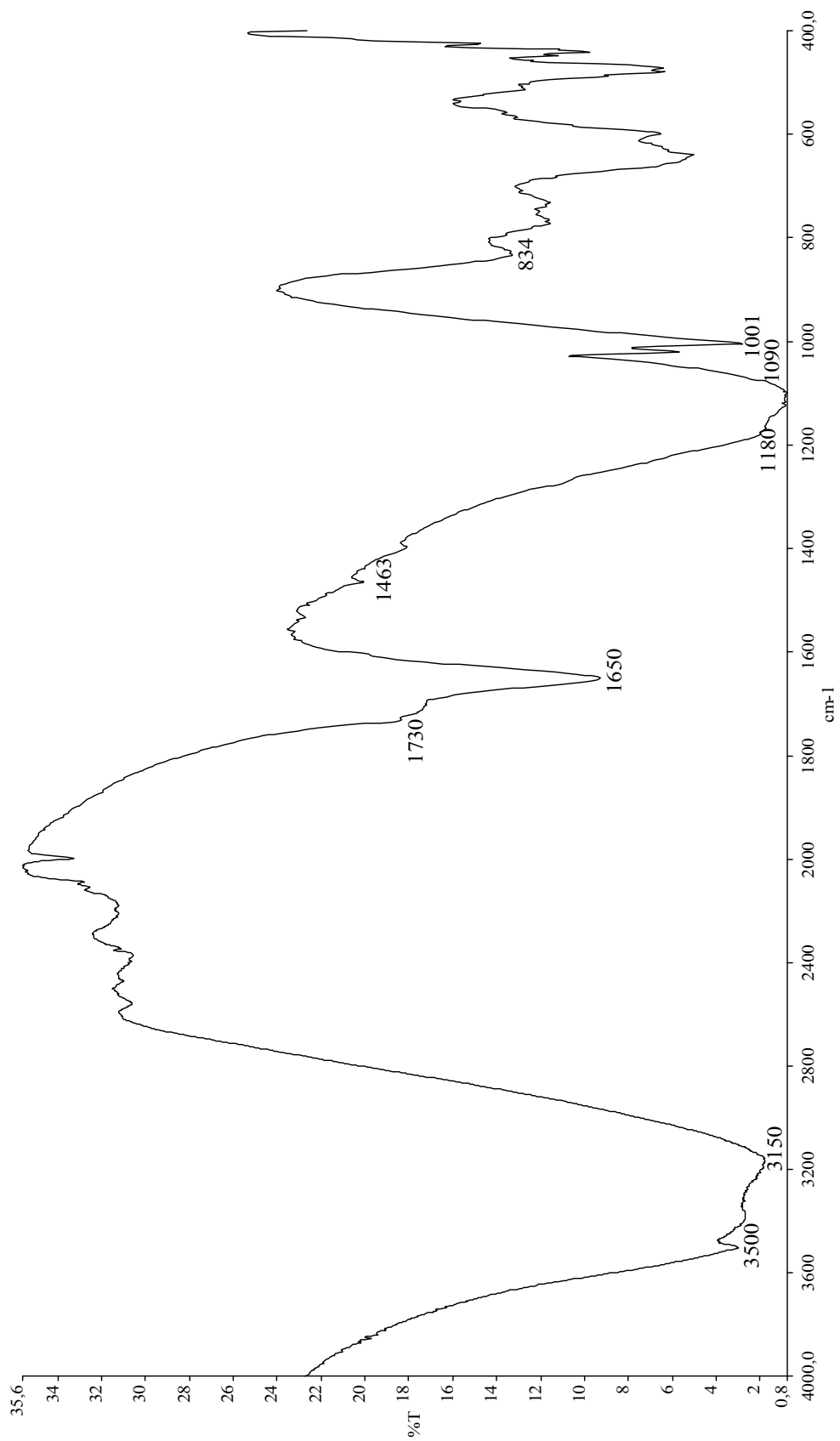
$[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin kristalleri mavi renklidir, bu kristallerin şekli ise prizmatiktir. Kristaller suda çözünmektedir, etilalkol aseton ve asetonitril gibi çözücülerde ise çok az çözünmektedir.

4.1.2. Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

Şekil 4.1’de bileşiğin infrared spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr paleti; 4000–400 cm^{-1} bölgesinde) ve seçilen IR bantları ve tahmin edilen gruplar çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Seçilen IR bantları ve tahmin edilen gruplar.

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Tahmin Edilen Gruplar
3500 ve 3150	$\nu(O-H)$ ve Hidrojen bağları
1730, 1650 ve 1463	$\delta(OH_2)$
1180 – 1090	$\nu(S-O)$ ve $\nu(S=O)$
1001	$\nu(V=O)$
834	$\rho(H_2O)$ koordine su



Şekil 4.1 $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin infrared spektrumu.

Bileşğin IR spektrumunda, 1001 cm^{-1} bölgesinde yer alan çok güçlü pik, karakteristik $\nu(\text{V}=\text{O})$ gerilme pikidir. $3500\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlenen şiddetli ve geniş pikler, $\nu(\text{O}\text{--}\text{H})$ gerilmesi ve hidrojen bağlarından kaynaklanır. 1730 , 1650 ve 1463 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen güçlü pikler ise koordine olmayan sudan ileri gelmektedir.

$\delta(\text{OH}_2)$. Parmak izi bölgesi olan 1000 cm^{-1} 'nin altındaki bölgede 834 cm^{-1} görülen pik ise koordine sudan kaynaklanan ($\rho(\text{H}_2\text{O})$) pik hariç molekülün karakteristik pikleridir. Ayrıca $1180\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen çoklu, güçlü pikler ise SO_4^{-2} grubuna ait olan gerilme pikleridir. 800 cm^{-1} dalga sayısından daha düşük enerjili olan, karakteristik bölgedeki pikler ise $\nu(\text{SO}_4^{-2})$ ve $\nu(\text{V}\text{--}\text{O}\text{--}\text{S})$ vb. gibi grupların gerilimlerine ait olan piklerdir.

4.1.3. Bileşğin TGA Sonuçları

Bileşğin termogravimetrik analizi (Şekil 4.2), sıcaklık, dakikada $10\text{ }^\circ\text{C}$ arttırılarak $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkılarak, azot gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Termogravimetrik analiz verileri incelendiğinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde bir sıcaklıkta, ($\approx 127\text{ }^\circ\text{C}$) bir kütle kaybı olduğu açıkça gözlenmektedir. Termogram eğrilerine bakıldığında, $120\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki bu kütle kaybının ($\approx \% 25,1$ kütle kaybı) koordine suyun ayrılmasıyla ait olduğu anlaşılmaktadır. Yapıdaki sülfatın, sülfür oksitler şeklinde bozunması ise ($\approx \% 41,1$ kütle kaybı) 435 ile $585\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında gerçekleşmiştir. $585\text{ }^\circ\text{C}$ den $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ise hiç kütle kaybı görülmemektedir. Bileşğin yapısı göz önüne alındığında kalan maddenin infrared spektrumundan yapısı belirlenemeyen V_xO_y gibi bir vanadyum oksit olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.4. Bileşğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları, ve BVS Hesaplamaları

Mavi renk, indirgenmiş vanadyumun varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş vanadyum atomu sayısı iki tane V(IV) olarak belirlenmiştir.

Bond Valance Sum (BVS) hesaplamaları (Khan M. I., Cevik S., Doedens R. J., 1999 et. al., Brown I. D., 1981 et. al.) sonucunda bileşikteki her bir vanadyumun ortalama 4,12 yükseltgenme basamağında olduğu hesaplanmıştır.

4.1.5. Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları

Bileşiğin 6,882 mg ile yapılan elementel analizi sonucunda bulunan ve teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgede, elementel analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

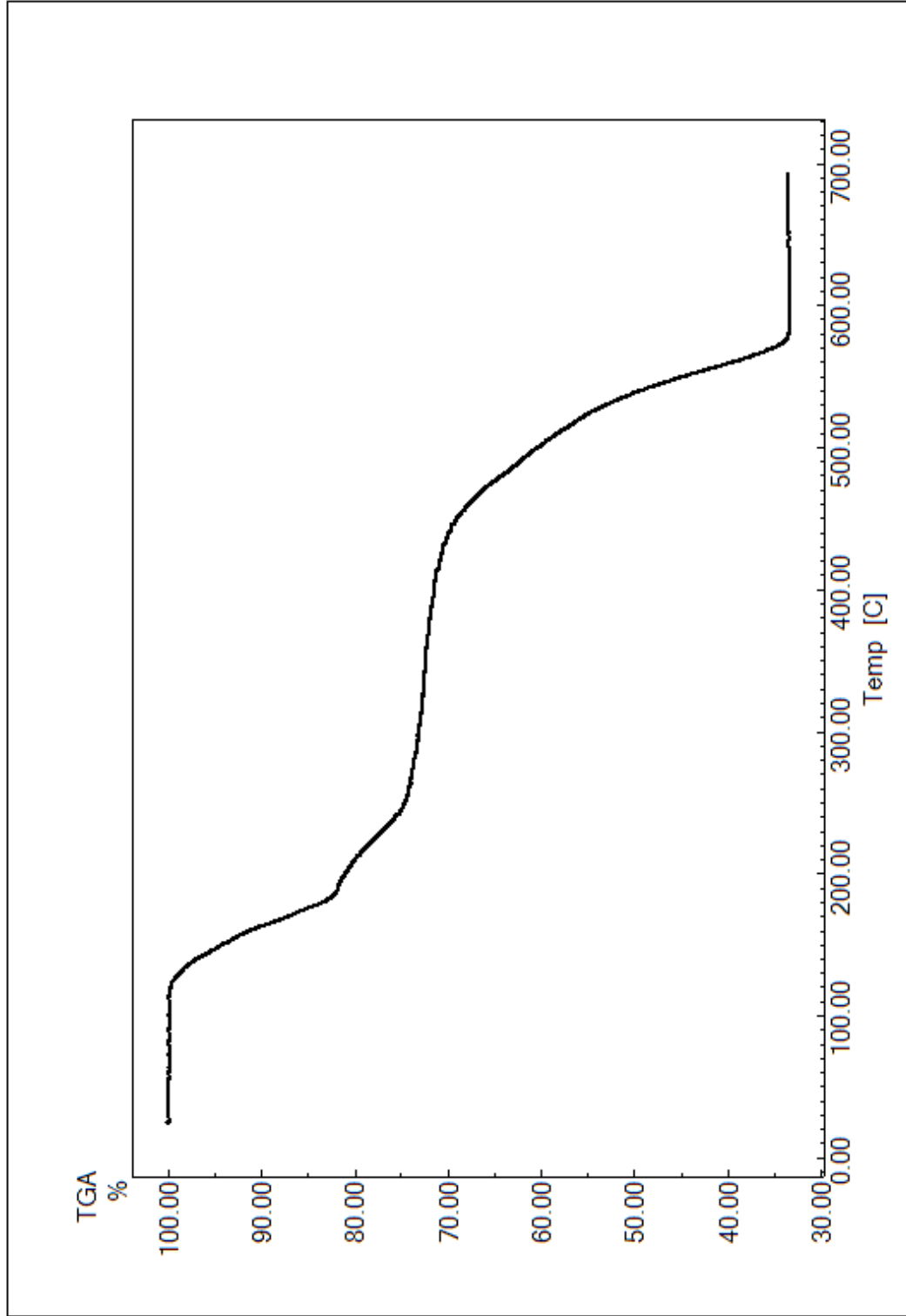
Çizelge 4.2 $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Elementel Analiz							
			%DeneySEL		%Teorik			
	C		H		N		S	
	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.
$[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$	1,42	---	2,78	2,79	0,31	---	14,7	14,8

Tek kristal X-ışınları yapı analizi, TGA, Manganometrik titrasyon, BVS hesaplamaları ve elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda bileşik; $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ şeklinde formüllendirilmiştir.

4.1.6. Bileşiğin Antimikrobiyal Aktivite Analizleri

Çizelge 4.3’de $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ (1) bileşiğinin antimikrobiyal aktivite sonuçları verilmiştir. Antimikrobiyal aktivite, gram negatif bakteriler, gram pozitif bakteriler ve funguslara karşı, 100µg/l ve 200µg konsantrasyonlarında ölçülmüştür. Bu çalışma Yrd. Doç. Dr Ferdağ ÇOLAK ve grubu tarafından Dumlupınar Üniversitesi’nde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2 $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin TGA grafiği.

1'in antimikrobiyal aktivitesi ile $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Riedel–de Haën ve Alfa Aesar katalog adı) invitro (tüp içerisinde gerçekleşen biyolojik çalışmalar) olarak standart antibiyotiklerle kıyaslanarak Çizelge 4.3'te sonuçlar sunulmuştur. Bileşiğe uygulanan on testten dördünde etkinlik görülmüştür. Gram negatif bakterilerinden *E. coli*, *P. vulgaris* ve *E. aerogenes*'e direnç gösterirken, sadece *Citrobacter freundii* de 15 mm lik bir inhibisyon alanı görüldü. Genel olarak gram pozitif bakterilerine karşı da benzer antimikrobiyal aktiviteyi sergilerken, sadece *S. aureus*, *B. cereus* ve *N. asteroides* gram pozitif bakterilerine karşı direnç gözlenmiştir. Aynı zamanda *C. albicans* funguslarına karşı duyarlıdır. 1 bileşiği 100µg/l de, *C. albicans* funguslarına karşı hiç aktivite göstermemiştir. Buna rağmen bileşik, 200µg/l konsantrasyonda 10 mm lik alanda inhibisyon göstermiştir. 100µg/l ve 200µg/l konsantrasyonlarda, *R. rubra* ve *A. niger*' a karşı da hiç aktivite göstermemiştir.

Çizelge 4.3 [$\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$] (1), $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Riedel–de Haën (2), $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Alfa Aesar (3), Fungi ve Bakterilerdeki etkileri.

Test Mikroorganizmaları	Konsantrasyonlar	(1)	(2)	(3)	Tetracycline 30µg/disc	Nistatin 100U/disc
Gram–pozitif bakteri						
<i>S. aureus</i>	100µg/disc	–	–	–	30	
	200µg/disc	–	–	–	30	
<i>B. cereus</i>	100µg/disc	8	7	7	30	
	200µg/disc	9	7	9	30	
<i>N. asteroides</i>	100µg/disc	7	7	7	22	
	200µg/disc	8	8	8	22	
Gram–negatif bakteri						
<i>Escherichia coli</i>	100µg/disc	–	–	–	28	
	200µg/disc	–	–	–	28	
<i>P. vulgaris</i>	100µg/disc	–	–	–	10	
	200µg/disc	–	–	–	10	

<i>E. aerogenes</i>	100µg/disc	–	–	–	28
	200µg/disc	–	–	–	28
<i>C. freundii</i>	100µg/disc	7	7	7	20
	200µg/disc	15	15	15	20
Fungi					
<i>Candida albicans</i>	100µg/disc	–	–	–	20
	200µg/disc	10	10	10	20
<i>R. rubra</i>	100µg/disc	–	–	–	21
	200µg/disc	–	–	–	21
<i>A. niger</i>	100µg/disc	–	–	–	22
	200µg/disc	–	–	–	22

4.1.7. [V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆] Bileşğinin Tek Kristal X–Işınları Yapı Analizi Sonuçları

[V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆], (1) tek kristalinin absorpsiyon verileri Stoe IPDS II CCD X–ışınları Difraktometresi, ω/2θ tarama modu kullanılarak toplanmıştır. X–ışını olarak MoKα (λ=0,71073 Å) ve monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır. Hücre parametreleri X–AREA programı (Stoe and Cie 2002) kullanılırken 3,27≤θ≤26,47 açıları ve 1203/1304 adet yansıma kullanılmıştır. Absorpsiyon düzeltmeleri, X–RED programında (Stoe and Cie 2002) entegrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplanan veriler SHELXS 97 (Sheldrick 1997) programı ile direkt yöntemler uygulanarak çözülmüş ve atomik parametreler SHELXL 97 (Sheldrick 1997) programı ile arıtılmıştır. Arıtılma sonucunda güvenilirlik sabitleri R₁=0,0187 ve wR₂=0,0496 olarak tespit edilmiştir. Düzeltmelerde hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik yer değiştirme parametreleri ile tanımlanmıştır. H atomları ise geometrik olarak ideal konumları düşünülerek bağlı oldukları atomlara C–H=0,96– 0,97 Å ve U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C) olarak yerleştirilmiştir. Bileşik için %20 olası yer değiştirme termal elipsoidleri ve atomların isimlendirilmesini içeren ORTEP gösterimiyle beraber birim

hücre içeriği Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Kristalografik data, deneysel veriler ve arıtma sonuçları çizelge 4.4'de özetlenmiştir.

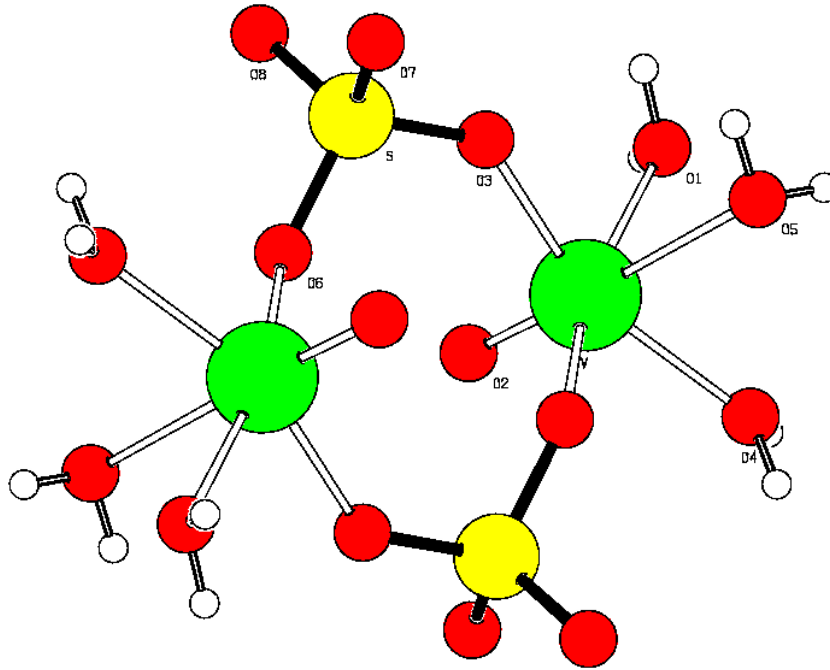
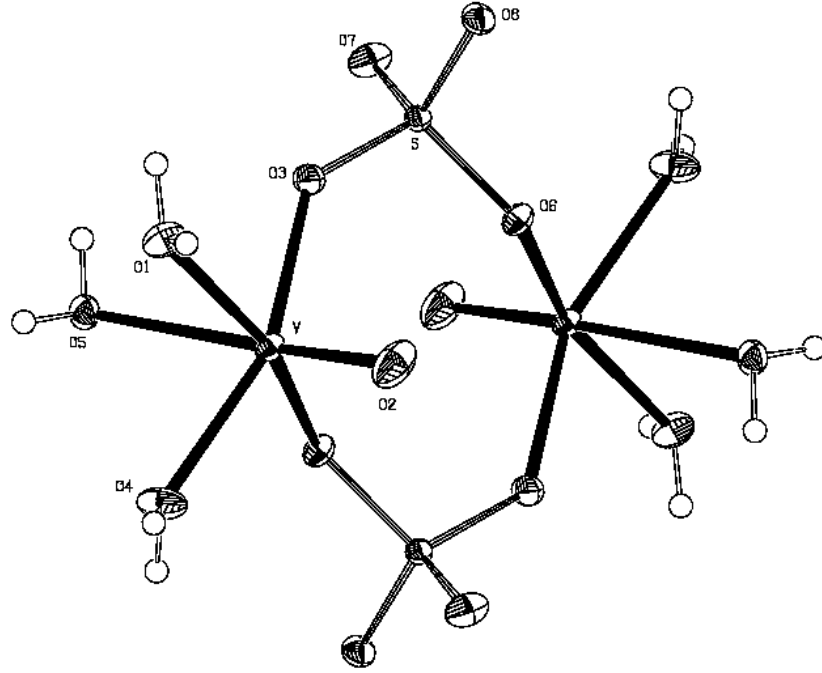
Journal of Mineralogy dergisinde 1 bileşiğinin kristal yapısı (Şekil 4.3 ve 4.4) ve mineralojik özellikleri rapor edilmiştir. (Haynes, P., Grice, J.D., Evans, T.H. *Can. Mineral.* 2003, vol. 41, p.83. Stoe & Cie 2002et. al.) Bu çalışmada 1 bileşiğinin kristal yapısının yanı sıra kimyasal ve fiziksel açıdan karakterizasyonu tam olarak yapılmıştır. Biyolojik olarak anti {VO₆} oktahedra ve iki {SO₄} tetrahedra birbirine bağlanarak bir sekiz atomlu halka mikrobiyel özellikleri incelenmiş ve ayrıca bu bileşik için ayrıca insilün mimetik çalışması yapılması düşünülmektedir. Bu bileşiğin kristal yapısını kısaca özetleyecek olursak, alternatif olarak iki kısmı ise akua ligantlarıyla tamamlanmıştır. Böylece köşe paylaşan ki{VO₆} oktahedra ve iki {SO₄} tetrahedraların oluşturduğu halkalı yapı [V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆] olarak formüllendirilmiştir. Bir diğer deyişle her bir {VO₆} oktahedra bir terminal okso grubundan ve sülfato ligantına ait bir {μ₂-O} ve üç tanede akua ligantıyla koordinasyon küresini oluşturmuştur.

Bu halkalı yapı diğer halkalarla H-bağı yoluyla etkileşerek kristallenme gerçekleşmiştir. Ayrıca yukarıda bahsedildiği gibi BVS hesaplamaları ve manganometrik titrasyonla vanadyumun yükseltgenme basamağı +4 olarak tespit edilmiştir. (Brown I. D., 1981 et. al.) Böylelikle 1 bileşiği paramanyetik özellik göstermektedir. Ayrıca bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

4.2. Formülü [V(C₅H₄(COO)N)(C₅H₃(COO)₂N)(H₂O)₂]·H₂O Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

4.2.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

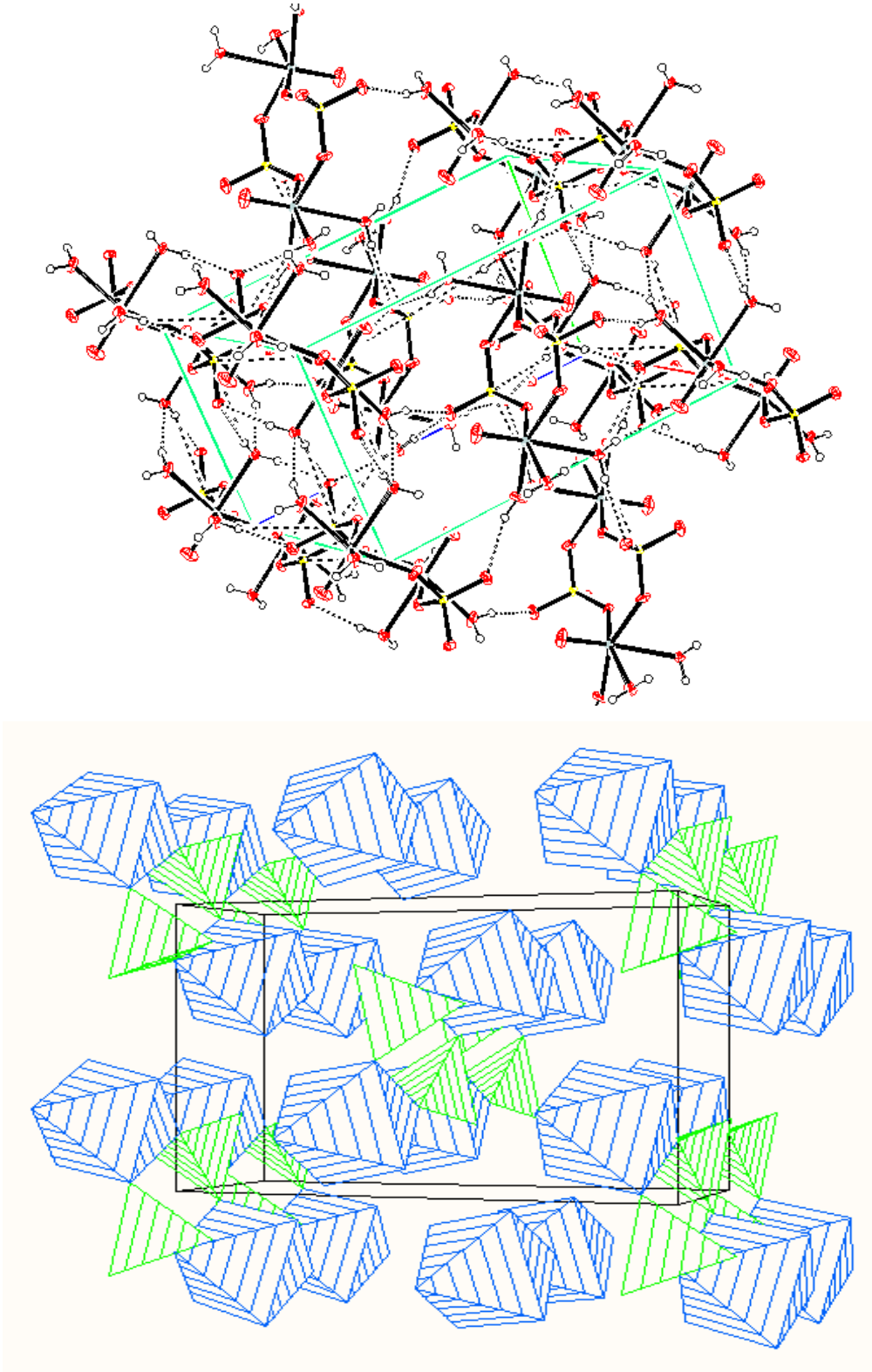
Formülü [V(C₅H₄(COO)N)(C₅H₃(COO)₂N)(H₂O)₂]·H₂O olan bileşiğin kristalleri sarı renkli olup, şeklide kırık prizmatiktir. Bileşik su, etil alkol ve kloroform gibi çözücülerde çok az çözünürken, aseton, asetonitril, heksan ve toluen gibi çözücülerde ise çözünmemektedir.



Şekil 4.3 (a) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin %20 olasılıkla yer değiştirme termal

elipsoidleri ve atomların isimlendirilmesini içeren gösterim (ORTEP

yazılımı) **(b)** $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin top çubuk modeli olarak gösterimi (Mercury yazılımı).



Şekil 4.4 (a) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin birim hücresi, atomlar %20 olası yer değiştirme termal elipsoitleri halinde gösterilmiştir. (ORTEP yazılımı) (b) $[V_2O_2(SO_4)_2(H_2O)_6]$ bileşiğinin birim hücresinin polihedral gösterimi .

Çizelge 4.4 [V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆] Bileşiğinin yapı ve kristal verileri.

Kimyasal Formül	H ₆ O ₁₃ S ₂ V ₂
Formül ağırlığı	434,12
Sıcaklık (°K)	293(2)
Dalga boyu (Å)	MoKα(0,71073)
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, P2 ₁ /c
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a (Å)	7,3850(12)
b (Å)	7,3990(7)
c (Å)	12,229(2)
β (°)	108,976(12)
V (Birim hücrenin hacmi Å ³)	631,90(16)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg m ⁻³)	2,282
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	1,896
Kristal boyutları (mm ³)	0,320x0,233x0,160
Veri toplama için θ aralığı (°)	3,27–26,47
İndis limitleri	-8≤h≤9, -9≤k≤9, -15≤l≤15
Toplam yansıma/Kullanılan yansım	3815
Yapının uygunluk sabiti	R ₁ =0,0187, wR ₂ = 0,0496

Çizelge 4.5 [V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆] bileşiği için bağ uzunlukları ve açıları.

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk (Å)
V- O1	2,0429(14)	S- O3	1,4704(13)
V- O2	1,5729(14)	S- O6	1,4825(12)
V- O3	2,0027(13)	S- O7	1,4556(13)
V- O4	2,0274(14)	S- O8	1,4652(12)
V- O5	2,2757(13)		
V- O6	1,9989(12)		
Bağ	Açı (°)	Bağ	Açı (°)
O2- V- O6	101,89(7)	O2- V- O5	175,92(6)
O2- V- O3	102,02(8)	O6- V- O5	82,18(5)
O6- V- O3	91,17(5)	O3- V- O5	77,39(6)
O2- V- O4	101,00(8)	O4- V- O5	79,45(6)

O6- V- O4	86,77(6)	O1- V- O5	79,51(6)
O3- V- O4	156,82(6)	O7- S- O8	110,36(7)
O2- V- O1	96,44(7)	O7- S- O6	110,87(7)
O6- V- O1	161,50(6)	O8- S- O6	107,87(7)
O3- V- O1	87,47(6)	S- O6- V	134,32(8)
O4- V- O1	87,26(6)		

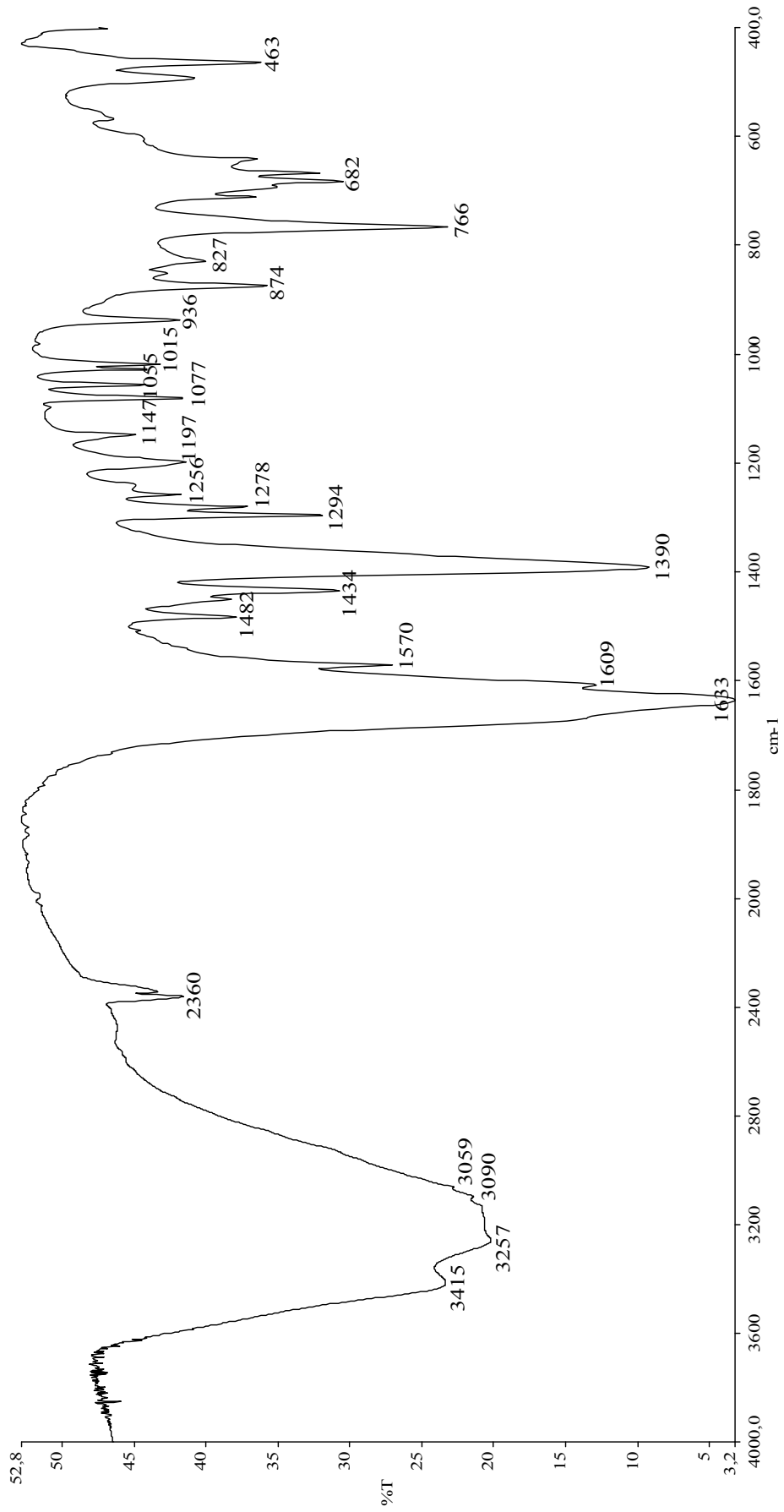
4.2.2. Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

Şekil 4.5’de bileşiğin IR spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr, 4000 –400 cm^{-1} bölgesinde) ve seçilen IR bantları ile tahmin edilen gruplar çizelge 4.6’dedir.

Çizelge 4.6 $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{COO})\text{N})(\text{C}_5\text{H}_3(\text{COO})_2\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için seçilen IR bantları.

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Tahmin Edilen Gruplar
3415, 3257, 3090, 3059	H bağları
1633, 1609	ν (C=O)
1390	ν (C–O)
1200-1300	Aromatik lik
827	$\rho(\text{H}_2\text{O})$ koordine su

Bileşiğin spektrumundan seçilen önemli piklerin dalga sayıları şöyledir; 3415, 3257, 3090, 3059, 1633, 1609, 1390, 1200, 1300, 827 cm^{-1} . 3090, 3059 cm^{-1} bölgesinde görülen geniş pikler H bağlarından kaynaklanan piklerdir (Erdik 1998). Karbonil grubuna ait olduğu tahmin edilen pikler 1633 ve 1609 cm^{-1} ’de kendini gösteren C=O gerilme titreşimleridir. 1300 cm^{-1} bölgesi C–O bağlarını gösterir. Spektrumda bu pik 1390 cm^{-1} de gözlenmiştir. 1250 \pm 50 cm^{-1} bölgesi ise aromatikliğin bir göstergesidir. 1000 cm^{-1} nin altındaki bandlar ise molekülün karakteristik bandlarıdır. Bu arada 827 cm^{-1} deki band ise koordine sudan kaynaklanan $\rho(\text{H}_2\text{O})$ bandı olabilir.



Şekil 4.5 $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{COO})\text{N})(\text{C}_5\text{H}_3(\text{COO})_2\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin infrared spektrumu.

4.2.3. Bileşğin TGA Sonuçları

Bileşğin termogramı (Şekil 4.6) alınırken, sıcaklık dakikada 10 °C arttırılmak suretiyle oda sıcaklığından 700 °C'ye azot gazı atmosferinde çıkılmıştır.

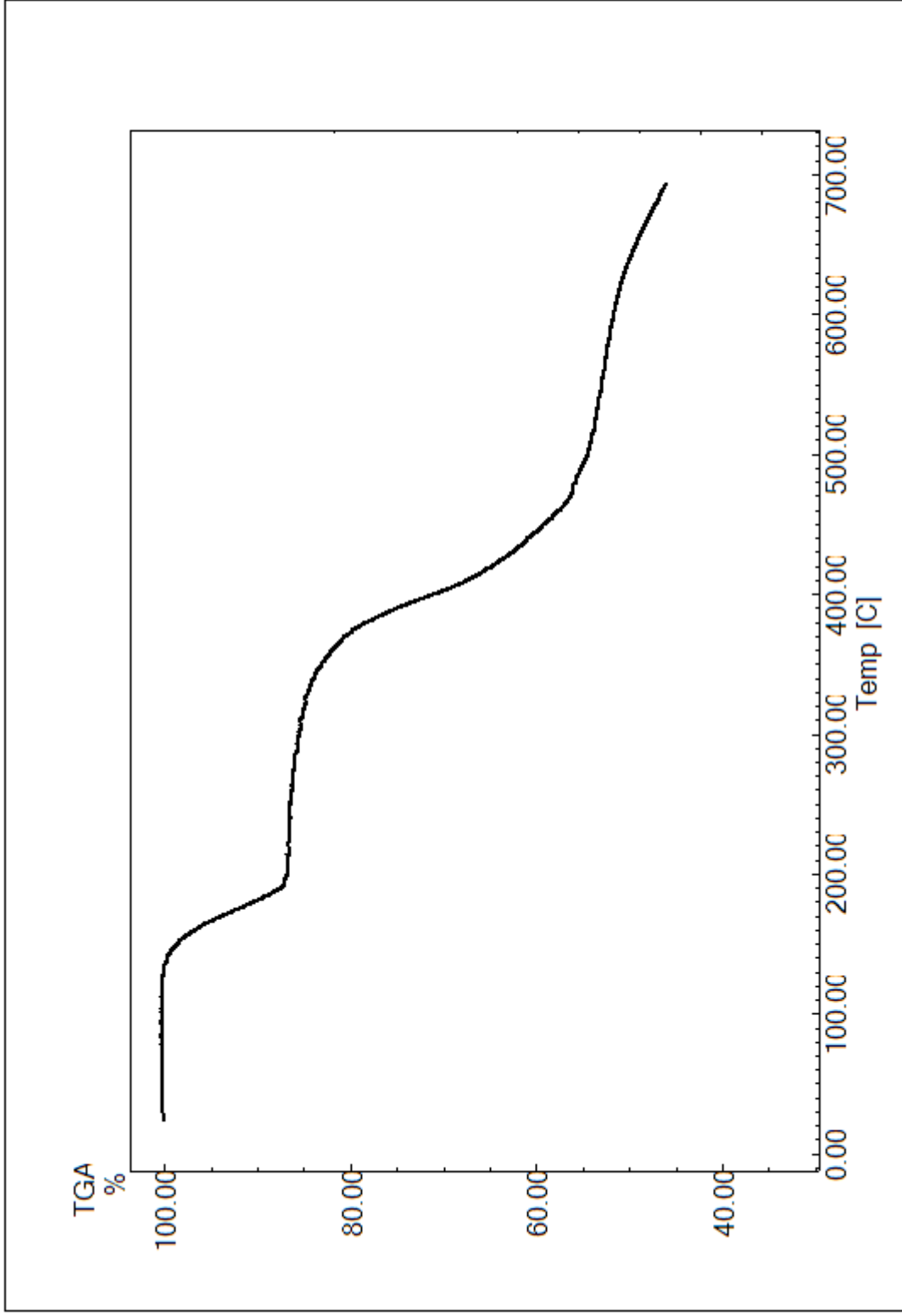
Termogravimetrik veriler incelendiğinde 130 °C'nin üstünde bir sıcaklıkta kütle kaybı olduğu görülmektedir. Termogram eğrileri göz önüne alındığında 130 ile 370 °C sıcaklıkları aralığında oluşan bu kütle kaybının, bileşğin yapısındaki koordine suyun ayrılmasıyla oluşan kütle kaybı olduğu anlaşılır. (\approx %20'lik kütle kaybı) 370 ile 684 °C sıcaklıkları arasındaki kütle kaybı, liganttan gelen N ve C oksit gruplarının bozunması sonucu ise hiç kütle kaybı görülmemektedir. Bileşğin yapısı göz önüne alındığında kalan maddenin V_xO_y gibi bir vanadyum oksit olduğu tahmin edilmektedir. Bileşğin TGA grafiği'de verilmektedir.

4.2.4. Bileşğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları, Oda Sıcaklığı Manyetik Hassasiyet Ölçümleri ve BVS Hesaplamaları

Mavi renk, indirgenmiş vanadyumun varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş vanadyum atomu sayısı bir tane V(III) olarak belirlenmiş ve oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümleri sonucunda efektif manyetik moment (μ_{eff}) değeri 2,54 ve ayrıca, BVS (Khan M.I., Cevik S., Hayashi R. 1999 et. al.) hesaplamaları sonucunda bileşikteki her bir vanadyumun ortalama 3,13 yükseltgenme basamağında olduğu hesaplanmış ve böylece diğer analitik yöntemlerin destekleriyle beraber bileşğin formülü $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ olarak belirlenmiştir.

4.2.5. Bileşğin Elementel Analiz Sonuçları

Bileşğin 4,86 mg'ı ile yapılan elementel analizi sonucunda bulunan ve teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelgede, elementel



Şekil 4.6 $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ bileşiğinin TGA grafiği.

analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ bileşiğinin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Elementel Analiz					
	C		H		N	
	<i>Den</i>	<i>Teo</i>	<i>Den</i>	<i>Teo</i>	<i>Den</i>	<i>Teo</i>
$[V(C_7H_5NO_4)(C_6H_5NO_2)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	39,7	39,8	3,32	3,34	7,17	7,14

4.2.6. $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ Bileşiğinin Tek Kristal X–Işınları Yapı Analizi Sonuçları

$[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$, (2) tek kristalinin absorpsiyon verileri Stoe IPDS II CCD X-ışınları Difraktometresi, $\omega/2\theta$ tarama modu kullanılarak toplanmıştır. X-ışını olarak $MoK\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) ve monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır.

Hücre parametreleri X–AREA programı (Stoe and Cie 2002) kullanılırken $2,99 \leq \theta \leq 26,50$ açılı ve 2270/3089 adet yansıma kullanılmıştır. Absorpsiyon düzeltmeleri, X–RED programında (Stoe and Cie 2002) entegrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplanan veriler SHELXS 97 (Sheldrick 1997) programı ile direkt yöntemler uygulanarak çözülmüş ve atomik parametreler SHELXL 97 (Sheldrick 1997) programı ile arıtılmıştır. Arıtılma sonucunda güvenilirlik sabitleri $R_1=0,0417$ ve $wR_2=0,0480$ olarak tespit edilmiştir. Düzeltmelerde hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik yer değiştirme parametreleri ile tanımlanmıştır. H atomları ise geometrik olarak ideal konumları düşünülerek bağlı oldukları atomlara $C-H=0,96-0,97 \text{ \AA}$ ve $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C)$ olarak yerleştirilmiştir. Bileşik için %20 olası yer değiştirme termal elipsoitleri ve atomların isimlendirilmesini içeren ORTEP

gösterimiyle beraber birim hücre içeriği Şekil 4.'de verilmiştir. Kristalografik data, deneysel veriler ve arıtma sonuçları Çizelge 4.8'de özetlenmiştir.

2 bileşiğinin kristal yapısında (Şekil 4.7) V(III) merkez atomu {VO₅N₂} beşgenbipiramit koordinasyon geometrisine sahiptir. Bu beşgenbipiramidin düzlemsel kısmını ligantlardan (pikonilat ve 2,6-pridindikarboksilat) gelen iki pridin azotu ve ligantların üç karboksilat grubundan gelen birer oksijen atomundan oluşturmaktadır. Beşgenbipiramidin eksensel kısımlarında ise iki akua ligantı bulunmaktadır.

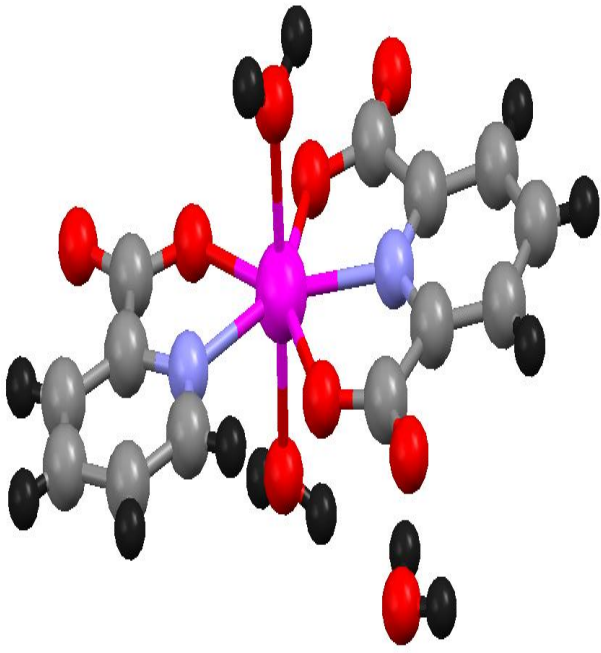
Bu moleküler yapı, vanadyumun beşgenbipiramitsel koordinasyon geometri açısından ender gözlenen yapısal farklılık içermektedir. V(III) yeterince büyük olduğu için bu geometriyi tercih ettiği kadar ligantların bağlanma noktaları bu geometrinin oluşumuna yardım etmiştir. 2 molekülleri hidrate su molekülüyle H-bağı yoluyla etkileşerek kristallenme gerçekleşmiştir.

Bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bağ uzunlukları ve açıları incelendiğinde tipik değerler aldığı görülür. V–N bağ uzunlukları 2,162 ile 2,268 Å ve V–O bağ uzunlukları 2,025 ile 2,066 Å arasında ve ortalama 2,045 Å dur. Molekül düzleminde bulunan O–V–N ve O–V–O bağ açıları 70,76(7)^o ile 73,72(7)^o arasında ve ortalama olarak 72,06(7)^o olduğu tespit edilmiştir. Molekül düzlemine dik oksijenlerin düzlemdeki atomlarla yapmış olduğu açılar 86,70 (7)^o ile 93,19(7)^o arasında ve ortalama olarak 91,63(7)^o olduğu tespit edilmiştir. Eksensel O–V–O bağ açısı ise 177,09(7) dir. Ayrıca yukarıda da bahsedildiği gibi oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümleri, BVS hesaplamaları ve manganometrik titrasyonla vanadyumun yükseltgenme basamağı +3 olarak tespit edilmiştir. Böylelikle 2 bileşiği paramanyetik özellik göstermektedir.

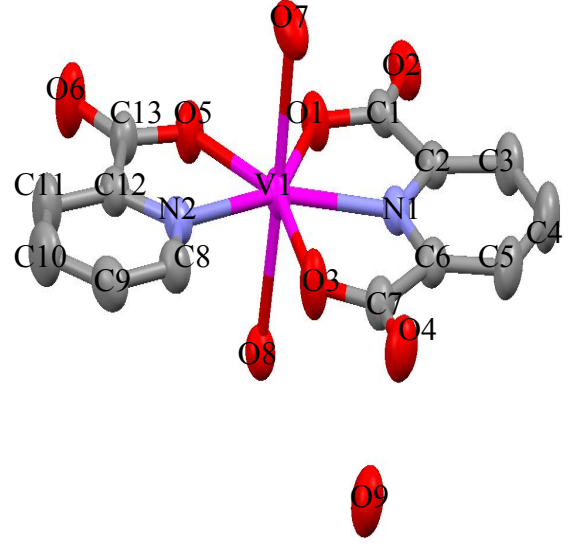
4.3. Formülü [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

4.3.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

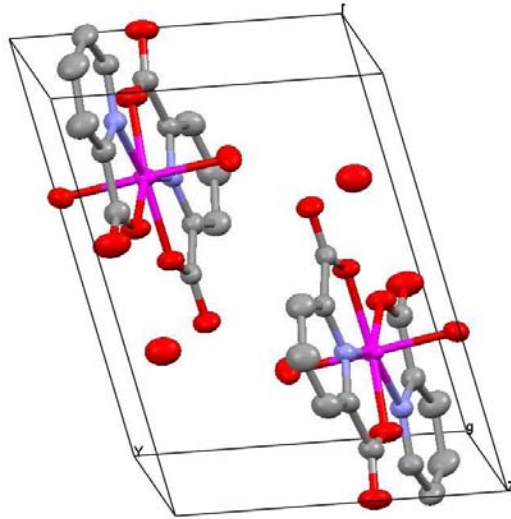
Basit formülü [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O olan bileşiğin kristalleri yeşil renkli ve plaka şeklindedir. Bileşik, su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sık kullanılan çözücülerde çok az çözünmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 4.7 $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ Bileşiğinin (a) Kristal yapısı (b)Moleküldeki atomların etiketlenmiş gösterimi (c) Birim hücre içeriği (Mercuryyazılımı) b ve c de H atomları gösterilmemiştir.

Çizelge 4.8 $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ Bileşiğinin yapı ve kristal verileri.

Kimyasal Formül	$C_{13}H_{13}N_2O_9V$
Formül ağırlığı	392,19
Sıcaklık (°K)	293(2)
Dalga boyu (Å)	MoK α (0,71073)
Kristal sistem, uzay grubu	P-1
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a (Å)	8,3557(5)
b (Å)	9,2798(5)
c (Å)	10,6251
α (°)	82,243(5)
β (°)	72,270(5)
γ (°)	72,300(5)
V (Birim hücrenin hacmi Å ³)	746,77(8)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	2
Hesaplanan yoğunluk (Mg m ⁻³)	1,744
Yapının uygunluk sabiti	0,0480

Çizelge 4.9 $[V(C_5H_4(COO)N)(C_5H_3(COO)_2N)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ bileşiği için bağ uzunlukları ve bağ açıları.

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk (Å)
V1-N1	2,162(2)	C5-C6	1,383(5)
V1-N2	2,268(2)	C6-C7	1,486(4)
V1-O1	2,098(2)	C6-N1	1,343(3)
V1-O3	2,038(2)	C7-O3	1,266(4)
V1-O5	2,025(2)	C7-O4	1,237(3)
V1-O7	2,066(1)	C8-C9	1,380(4)
V1-O8	2,049(1)	C8-N2	1,341(3)
C1-C2	1,500(3)	C9-C10	1,364(5)
C1-O1	1,273(4)	C10-C11	1,376(4)
C1-O2	1,227(3)	C11-C12	1,385(5)
C2-C3	1,380(5)	C12-C13	1,481(3)

C2-N1	1,326(3)	C12-N2	1,337(3)
C3-C4	1,392(4)	C13-O6	1,234(3)
C4-C5	1,375(5)		
Bağ	Açı (°)	Bağ	Açı (°)
N1-V1-N2	144,58(7)	C2-C3-C4	118,1(3)
N1-V1-O1	70,76(7)	C2-N1-C6	120,0(2)
N1-V1-O3	71,26(7)	C2-N1-V1	120,8(2)
N1-V1-O5	143,00(7)	C3-C2-N1	122,0(2)
N1-V1-O7	89,39(7)	C3-C4-C5	119,9(3)
N1-V1-O8	93,19(7)	C4-C5-C6	118,5(3)
N2-V1-O1	144,46(7)	C5-C6-C7	127,8(2)
N2-V1-O3	73,72(7)	C5-C6-N1	121,4(2)
N2-V1-O5	72,32(7)	C6-C7-O3	112,5(2)
N2-V1-O7	87,38(7)	C6-C7-O4	122,0(2)
N2-V1-O8	91,29(7)	C6-N1-V1	119,1(2)
O1-V1-O3	141,82(8)	C7-C6-N1	110,7(2)
O1-V1-O5	72,25(7)	C7-O3-V1	126,0(2)
O1-V1-O7	90,14(7)	C8-C9-C10	119,2(3)
O1-V1-O8	89,43(7)	C8-N2-C12	117,1(2)
O3-V1-O5	145,64(8)	C8-N2-V1	128,7(2)
O3-V1-O7	93,12(8)	C9-C8-N2	123,0(2)
O3-V1-O8	88,99(8)	C9-C10-C11	119,0(3)
O5-V1-O7	90,42(7)	C10-C11-C12	118,7(3)
O5-V1-O8	86,70(7)	C11-C12-C13	123,7(2)
O7-V1-O8	177,09(7)	C11-C12-N2	123,0(3)
C1-C2-C3	126,8(2)	C12-C13-O5	114,8(2)
C1-C2-N1	111,1(2)	C12-C13-O6	121,0(2)
C1-O1-V1	124,6(2)	C12-N2-V1	114,1(1)
C2-C1-O1	112,6(2)	C13-C12-N2	113,3(2)
C2-C1-O2	122,1(2)	C13-O5-V1	125,2(2)

4.3.2. Bileşiğin Infrared Spektroskopisi Sonuçları

Şekil 4.8’de bileşiğin infrared spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr paleti; 4000–400 cm^{-1} bölgesinde) ve seçilen IR bantları ile tahmin edilen gruplar çizelge 4.10’da verilmektedir.

Bileşiğin IR spektrumundan seçilen önemli piklerin dalga sayıları şöyle sıralanabilir; 3406, 2945, 1669, 1360 ve 969 cm^{-1} .

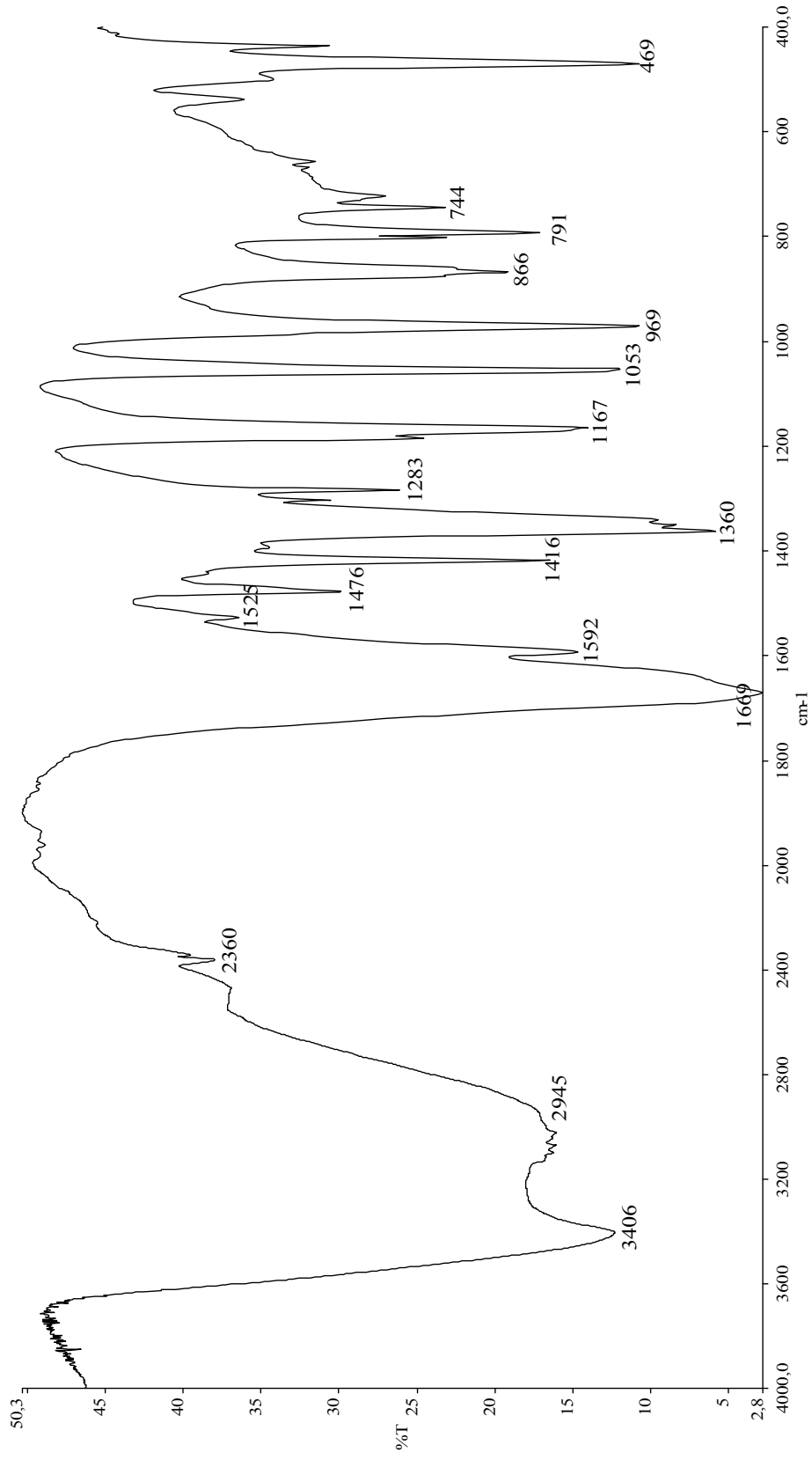
Çizelge 4.10 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar.

Dalga Sayısı (cm⁻¹)	Tahmin Edilen Gruplar
3406, 2945	$\nu(\text{O-H})$
2360	$\nu(\text{C-H})$
1669	$\nu(\text{C=O})$
1360	$\nu(\text{C-O})$
969	$\nu(\text{V=O})$

3406 ile 2945 cm⁻¹ bölgesinde görülen geniş pikler O-H grupları gerilmelerinden kaynaklanır (Erdik 1998). 2360 cm⁻¹'de gözlenen pikin C-H gerilmesi olduğu düşünülmektedir. 1669 cm⁻¹ bölgesinde C=O gerilme pikleri görülmektedir (Erdik 1998). Spektrumda bu pik 1669 cm⁻¹ piki olarak görülmektedir. 1300 bölgesinde C-O piki gözlenmektedir. Spektrumda bu pik 1360 cm⁻¹'de görülmektedir. 950–1000 cm⁻¹ aralığı V=O gerilme piklerinin gözlendiği aralıktır, 969 cm⁻¹'de gözlenen bu pikin V=O gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir.

4.3.3. Bileşiğin TGA Sonuçları

Bileşiğin termogravimetrik analizi, sıcaklık, dakikada 10 °C arttırılmak suretiyle 700 °C'ye çıkarılarak, azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz verileri incelendiğinde 140 °C'nin üstünde bir sıcaklıkta bir kütle kaybı olduğu gözlenmektedir. Termogram eğrilerine bakıldığında, 140 ile 345 °C sıcaklıkları arasında görülen bu kütle kaybının, bileşiğin yapısındaki suyun ayrılmasıyla oluşan kütle kaybı olduğu anlaşılmaktadır. (≈ % 17'lik kütle kaybı) Bileşiğin yapısındaki karbon ve azot oksit gruplarının bozunması ise 345 ile 684 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bu sıcaklık değerleri arasındaki kütle kaybı da termogram eğrilerinden açıkça görülmektedir. (≈ % 43'lük kütle kaybı) 684 °C sıcaklıktan sonra hiç kütle kaybı görülmemektedir. Bileşiğin yapısı göz önüne alındığında ise kalan maddenin V_xO_y gibi bir vanadyum oksit bileşiği olduğu bilinmektedir. Bileşiğin TGA grafiği şekil 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.8 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin spektrumu.

4.3.4. Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları ve BVS Hesaplamaları

Yeşil renk, indirgenmiş vanadyumun varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş metal atomu sayısı belirlenmeye çalışılmıştır. Titrasyon sonuçları BVS hesaplamalarını desteklemiştir.

4.3.5. Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları

Bileşiğin 5,177 mg'ı ile yapılan elementel analiz sonucunda bulunan deneysel ve teorik teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelgede, elementel analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

4.3.6. Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Yapı Analizi Sonuçları

[VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O, (3) tek kristalinin absorpsiyon verileri Stoe IPDS II CCD X-ışınları Difraktometresi, ω/2θ tarama modu kullanılarak toplanmıştır. X-ışını olarak MoKα (λ=0,71073 Å) ve monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır.

Hücre parametreleri X-AREA programı (Stoe and Cie 2002) kullanılırken 2,44≤θ≤26,50 açıları ve 2276/3014 adet yansıma kullanılmıştır.

Çizelge 4.11 [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O bileşiğinin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Elementel Analiz							
	%Deneyisel				%Teorik			
	C		H		N		S	
Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	
[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O	32,9	32,5	3,29	3,79	15,6	15,2	0,26	---

Absorbsiyon düzeltmeleri, X-RED programında (Stoe and Cie 2002) entegrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplanan veriler SHELXS 97 (Sheldrick 1997) programı ile direkt yöntemler uygulanarak çözülmüş ve atomik parametreler SHELXL 97 (Sheldrick 1997) programı ile arıtılmıştır. Arıtılma sonucunda güvenilirlik sabitleri $R_1=0,0414$ ve $wR_2=0,0467$ olarak tespit edilmiştir. Düzeltmelerde hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik yer değiştirme parametreleri ile tanımlanmıştır. H atomları ise geometrik olarak ideal konumları düşünülerek bağlı oldukları atomlara $C-H=0,96-0,97 \text{ \AA}$ ve $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C)$ olarak yerleştirilmiştir. Bileşik için %20 olası yer değiştirme termal elipsoidleri ve atomların isimlendirilmesini içeren Mercury yazılımı gösterimiyle beraber birim hücre içeriği Şekil 4.10'da verilmiştir. Kristalografik data, deneysel veriler ve arıtma sonuçları Çizelge 4.12'de özetlenmiştir. 3 bileşiğinin kristal yapısında (Şekil 4.10) V(IV) merkez atomu $\{VO_4N_2\}$ oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. Bu oktahedranın düzlemsel kısmını bir okso grubu, iki liganttan (pirazinkarboksilat) gelen iki pirazin azotu, ligantların iki karboksilat grubundan gelen birer oksijen atomundan ve akua ligantından gelen oksijen atomundan oluşturmaktadır. Bu bileşikte ligantların bezen halkaları birbirine neredeyse dik durumdadır ve böylelikle akua ligantı okso grubuna göre cis konumdadır.

Bu moleküler yapıda vanadyumun oktahedral koordinasyon geometrisi genel karakteristik özelliklerini içermektedir. 3 molekülünü iki tane hidrate su molekülüyle H-bağı yoluyla etkileşerek kristallenme gerçekleşmiştir.

Bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.13 ve 4.14'de verilmiştir. Bağ uzunlukları ve açıları incelendiğinde tipik değerler aldığı görülür. V-N bağ uzunlukları 2,128 ile 2,148 Å ve V=O bağ uzunluğu 1,588 ve diğer V-O bağları sırasıyla 1,976, 2,024 ve 2,119 2,025 Å dur. Molekülde O1, O6, N2 ve N4 atomlarının bulunduğu kısmı oktahedranın ekvatoryal kısmı olarak kabul edersek, buradaki N-V-N, O-V-N ve O-V-O bağ açıları ile terminal okso grubu ve akua ligantının oksijenleri arasındaki açıların $74,36(9)^\circ$ ile $107,1(1)^\circ$ arasında ve ortalama olarak $90,39(9)^\circ$ olduğu tespit edilmiştir. Trans O-V-N ve O-V-O bağ açıları ise en düşük $161,6(1)^\circ$ ve en yüksek $165,1(1)^\circ$ ve de ortalama $163,4(1)^\circ$ dir.

Ayrıca yukarıda da bahsedildiği gibi BVS hesaplamalarıyla vanadyumun yükseltgenme basamağı +4 olarak tespit edilmiştir. Manganometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümleri yetersiz miktarda madde elde edildiği için yapılamamıştır. Gerekçeleri sonuç ve tartışma kısmında verilecektir. Böylelikle 3 bileşiği paramanyetik özellik gösterdiği düşünülmektedir.

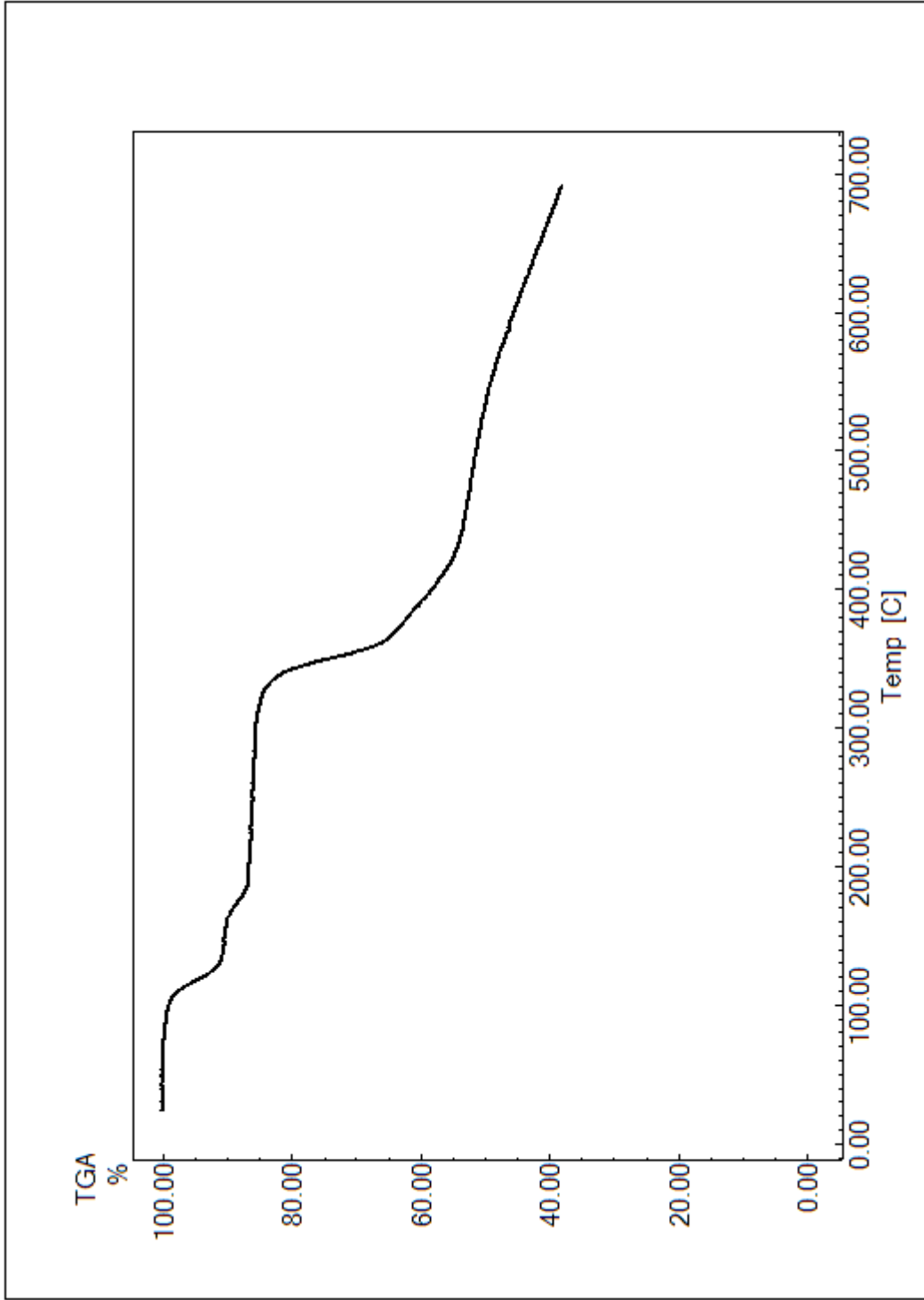
Çizelge 4.12 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin yapı ve kristal verileri.

Kimyasal Formül	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8\text{V}$
Formül ağırlığı	367,16
Sıcaklık ($^\circ\text{K}$)	293(2)
Dalga boyu (Å)	$\text{MoK}\alpha$ (0,71073)
Kristal sistem, uzay grubu	Monoklinik, P 2 ₁ /c
Birim hücre boyutları (Å , $^\circ$)	
a (Å)	9,1142(5)
b (Å)	16,5822(10)
c (Å)	12,8936(7)
β ($^\circ$)	131,625(3)
V (Birim hücrenin hacmi Å^3)	1456,63(14)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	4
Hesaplanan yoğunluk (Mg m^{-3})	1,674
Yapının yoğunluk sabiti	0,0453

4.4. Tahmini Basit Formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6\text{V}$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

4.4.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

Basit Formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6\text{V}$ olan bileşiğin kristallerinin rengi açık yeşil, iğne şeklindedir. Bileşik, su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sıkça kullanılan çözücülerde çözünmemektedir.



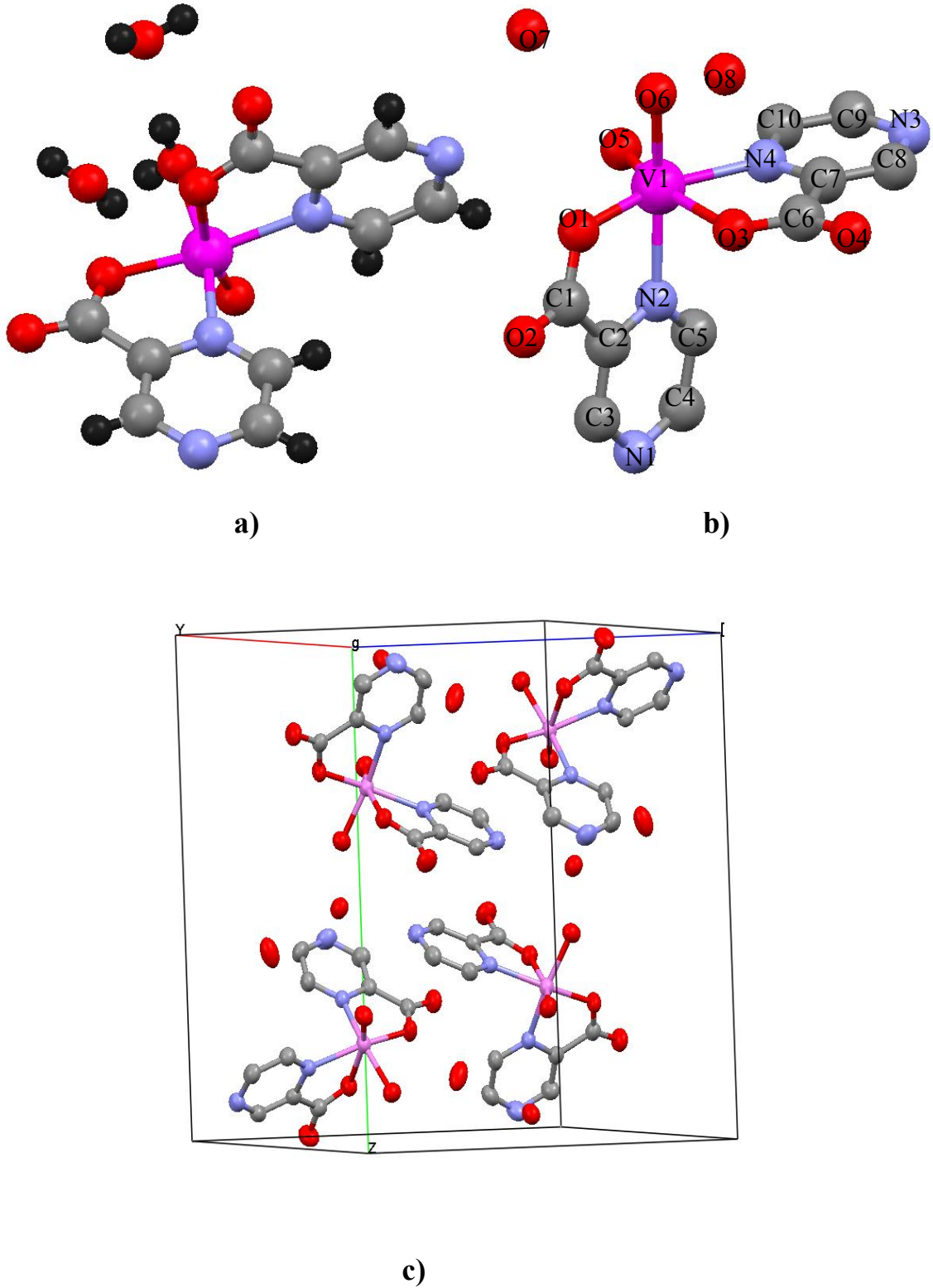
Şekil 4.9 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TGA grafiği.

Çizelge 4.13 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için bağ uzunlukları

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk (Å)
V1-N2	2,128(2)	C6-O3	1,271(5)
V1-N4	2,148(3)	C6-O4	1,231(3)
V1-O1	1,976(3)	C7-C8	1,380(6)
V1-O3	2,119(2)	C9-C10	1,379(6)
V1-O5	1,588(2)	N1-C3	1,342(6)
V1-O6	2,024(2)	N1-C4	1,326(7)
C1-C2	1,509(5)	N2-C2	1,347(5)
C1-O1	1,283(3)	N2-C5	1,329(5)
C1-O2	1,217(6)	N3-C8	1,331(6)
C2-C3	1,372(4)	N4-C7	1,342(3)
C4-C5	1,384(4)	N4-C10	1,341(5)
C6-C7	1,509(6)		

Çizelge 4.14 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için bağ açıları.

Bağ	Açı (°)	Bağ	Açı (°)
V1-N2-C2	112,1(2)	N2-C2-C1	114,7(3)
V1-N2-C5	129,9(2)	N2-C2-C3	120,8(3)
V1-N4-C7	116,5(2)	N2-C5-C4	119,9(3)
V1-N4-C10	125,8(2)	N2-V1-O3	84,3(1)
V1-O3-C6	120,5(2)	N3-C8-C7	122,5(3)
O1-V1-N2	114,0(3)	N3-C9-C10	122,5(3)
O1-V1-O3	78,4(1)	N4-C7-C8	120,5(3)
O1-V1-O5	87,7(1)	N4-C10-C9	120,5(3)
O2-C1-C2	121,3(3)	N4-V1-N2	95,3(1)
O2-C1-O1	124,6(3)	N4-V1-O1	161,6(1)
O3-V1-N4	74,36(9)	C1-C2-C3	124,5(3)
O3-V1-O6	84,6(1)	C1-O1-V1	119,9(2)
O4-C6-C7	118,8(3)	C2-C3-N1	122,1(3)
O4-C6-O3	127,3(3)	C3-N1-C4	115,9(3)
O5-V1-N2	96,4(1)	C5-C4-N1	123,3(4)
O5-V1-N4	90,7(1)	C5-N2-C2	118,0(3)
O5-V1-O1	107,1(1)	C6-C7-N4	114,3(3)
O5-V1-O3	165,1(1)	C7-N4-C1	117,6(3)
O6-V1-N2	163,5(1)	C7-C6-O3	113,9(3)
O6-V1-N4	93,5(1)	C8-C7-C6	125,2(3)
O6-V1-O1	88,9(1)	C8-N3-C9	116,3(3)
O6-V1-O5	97,4(1)		



Şekil 4.10 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin (a) Kristal yapısı (b) Moleküldeki atomların etiketlenmiş gösterimi (c) Birim hücre içeriği (Mercury yazılımı) ve c de H atomları gösterilmemiştir.

4.4.2. Bileşğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

Şekil 4.11’de bileşğin infrared spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr paleti; 4000–400 cm^{-1} bölgesinde), seçilen IR bantları ve tahmin edilen gruplar çizelge 4.14’de verilmektedir.

Çizelge 4.15 Tahmini basit formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6\text{V}$ olan bileşik için seçilen IR bandları.

Dalga Sayısı cm^{-1}	Band tipi ve Tahmin Edilen Gruplar
3370	ν (O–H)
1636	ν (C=O)
1347	ν (C–O)
973	ν (V=O)

Bileşğin IR spektrumundan seçilen önemli piklerin dalga sayıları şöyle sıralanabilir; 3370, 1636, 1347 ve 973 cm^{-1} . 3370 cm^{-1} de gözlenen ve çok şiddetli olmayan pik O–H gerilmesinden kaynaklanan piktir. 1636 cm^{-1} ’de C=O gerilme piki gözlenmektedir. 1347 cm^{-1} de gözlenen pik C–O gerilme pikidir. 950–1000 cm^{-1} aralığı V=O gerilme piklerinin gözlendiği aralıktır (Nakamoto 1986). Spektrumda V=O gerilme pikleri de 973 cm^{-1} ’de ortaya çıkmaktadır. 1000 cm^{-1} nin altında ligantın parmak izi pikleri ve V–O–V pikleri gözükmemektedir. Karmaşık olan bu bölgedeki bandların hangi gruplara ait olduğu belirlenmemiştir. Ayrıca bileşiğe ait kristal yapısının henüz belirlenememiş olması bu durumu biraz daha güçleştirmiştir.

4.4.3. Bileşğin TGA Sonuçları

Bileşğin termogravimetrik analizinde; 211°C’ye kadar ağırlık kaybı gözlenmemiştir. Buda bileşğin herhangi örgü suyu içermediğinin bir göstergesidir. 285–684°C aralığında ise kütle kaybı yavaş yavaş kaybolduğu belirlenmiştir (toplam kütle kaybı $\approx 66\%$). Bileşğin TGA grafiği şekil 4.12’de verilmektedir.

4.4.4. Bileşğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları, Oda Sıcaklığı Manyetik Hassasiyet Ölçümleri

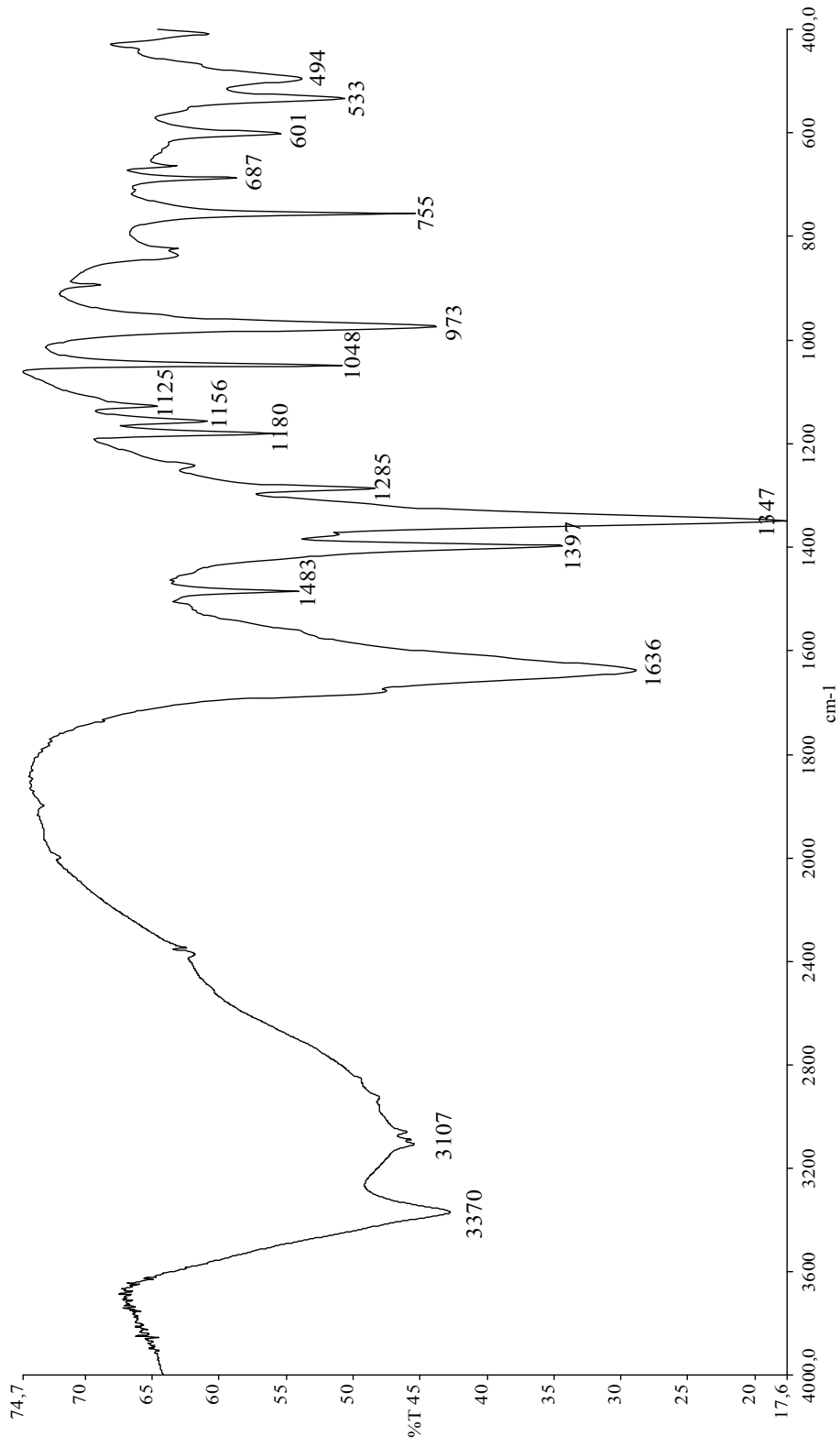
Yeşil renk, indirgenmiş vanadyumun varlığını gösterir. Oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümlerinin değerlendirilmesi sonucunda etkin manyetik moment (μ) değeri 1,5 olarak ölçülmüştür. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş metal atomu sayısı belirlenmeye çalışılmıştır. Titrasyon sonuçları ve oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümleri vanadyumun +4 yükseltgenme basamağında olduğunu desteklemiştir. Bu analizlerde tahmini molekül formülünün kullanıldığından bazı hatalar meydana gelebilir, fakat gelen hatanın çok büyük olmayacağı kanısına varılmıştır. Çünkü gelebilecek hatanın kaynağı koordine su molekülleri veya hidroksoligand(lar) olabilir diye düşünülmektedir.

4.4.5. Bileşğin Elementel Analiz Sonuçları

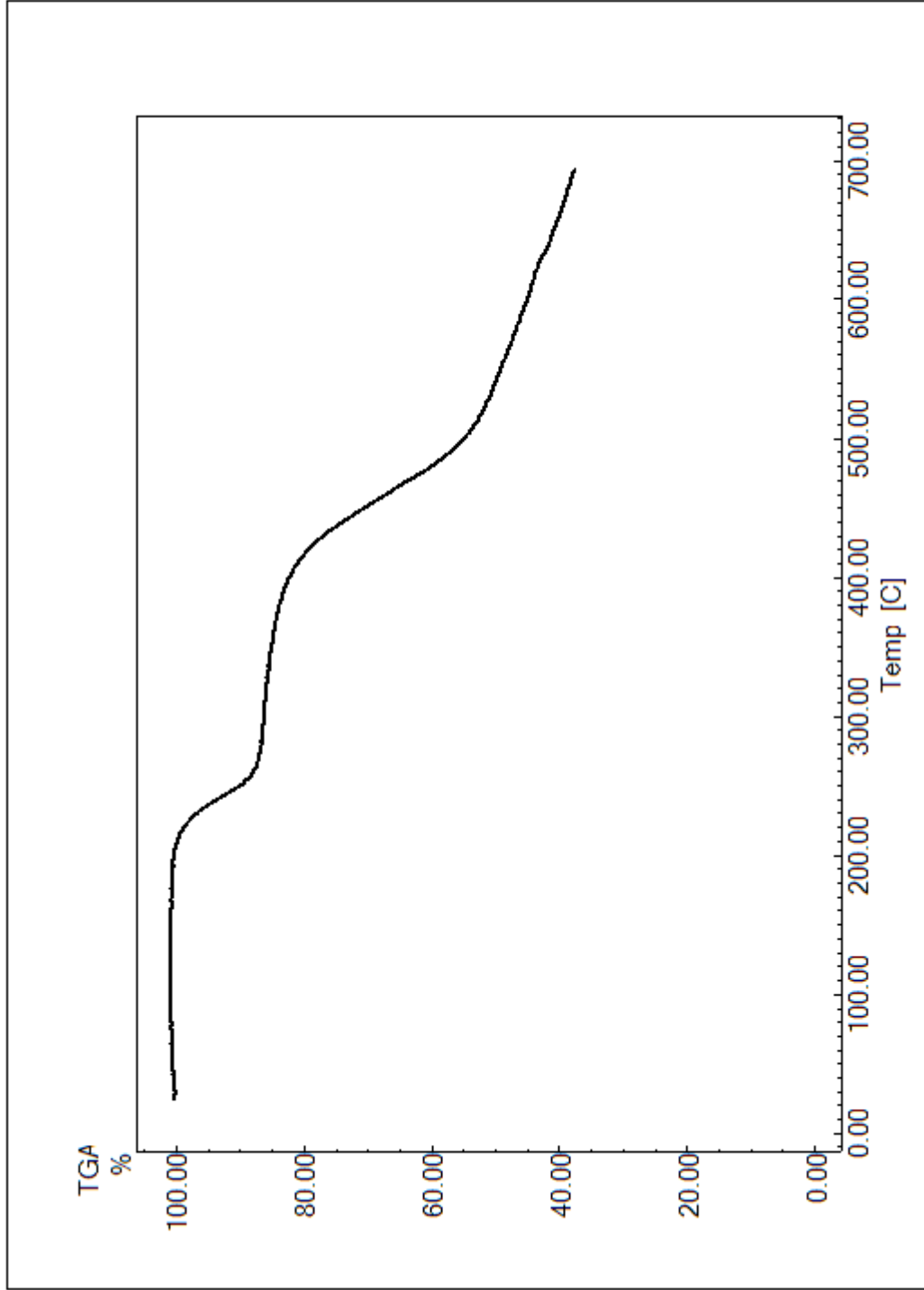
Bileşğin 4,1510 mg'ı ile yapılan elementel analizi sonucunda bulunan ve teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri çizelge 4.15'de verilmiştir. Çizelgede, elementel analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarına bakılarak tahmini basit formül belirlenmiştir.

Çizelge 4.16 Tahmini basit formülü $C_7H_7NO_6V$ olan bileşğin elementel analiz sonuçları.

Bileşik	Elementel Analiz							
	C		H		N		S	
	<i>Den.</i>	<i>Teo.</i>	<i>Den.</i>	<i>Teo.</i>	<i>Den.</i>	<i>Teo.</i>	<i>Den.</i>	<i>Teo.</i>
$C_7H_7NO_6V$	31,43	33,35	2,98	2,80	5,65	5,56	0,45	---



Şekil 4.11 Tahmini basit formülü $C_7H_7NO_6V$ olan bileşiğin spektrumu.



Şekil 4.12 Tahmini formülü $C_7H_7NO_6V$ olan bileşiğin TGA grafiği.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, karboksilat grubu içeren piridin ve pirazin ligantlarının yanı sıra, anorganik polioksoligantların vanadyum ile etkileştirilmesi sonucunda yeni polioksometalat, moleküler koordinasyon ve anorganik-organik hibrit katı hal bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Burada çok dişli esnek olmayan sert yapıları karboksilat grubu içeren ligantlar seçilerek çeşitli ve sıra dışı topolojik yapıya sahip bileşiklerin sentezi ana amaç olarak belirlenmiştir. Amaca yönelik karboksilat grubu/grupları içeren piridin/pirazin (2,6-piridindikarboksilik asit ve 2,3-pirazindikarboksilik asit) organik ligantlar olarak seçilmiştir.

Başarılı reaksiyonlarda; V/O/SO₄ içeren bir moleküler anorganik halka bileşiği, [V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆], iki tane moleküler koordinasyon bileşiği, [V(C₅H₄(COO)N)(C₅H₃(COO)₂N)(H₂O)₂].H₂O, [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)].2H₂O ve tahmini formülü C₇H₇NO₆V olan bir anorganik-organik hibrit katı hal bileşiği olmak üzere toplam dört yeni bileşik sentezlenmiş ve karakterize edilmeye çalışılmıştır. Bu bileşiklerden ilk üçü tek kristal X-ışınları yapı tayini dahil olmak üzere infrared spektroskopisi (FTIR), manganometrik titrasyon, elementel analiz (CHNS analizi), oda sıcaklığı manyetik hassasiyet (süseptibilite) ölçümü ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak tam karakterizasyonu yapılmış, fakat tahmini basit formülü C₇H₇NO₆V olan diğer bileşik, yeterli büyüklükte tek kristali elde edilemediğinden, tek kristal X-ışınları yapı analizi hariç yukarıda belirtilen yöntemler kullanılarak karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Sentez çalışmalarında geri soğutucu altında kaynatma ve hidrotermal/solvotermal sentez yöntemleri uygulanmıştır. Hem moleküler hem de anorganik-organik hibrit türlerin sentezinde hidrotermal reaksiyonlardan başarıya ulaşılmasına karşın geri soğutucu altında kaynatma metodundan başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Bu çalışmadan çıkan sonuç şöyle özetlenebilir: Vanadyumun organik unsurlarla etkileştirilmesinde hidrotermal reaksiyon metodunun en başarılı metot olduğu sonucuna varılmıştır.

[V₂O₂(SO₄)₂(H₂O)₆] bileşiği aslında bir mineral olarak 2003 yılında Haynes ve arkadaşları tarafından Canadian Mineralogy dergisinde yayınlanmış fakat kimyasal

açından tam karakterizasyon yapılmamıştır. Bu çalışmayla bu bileşik laboratuvar şartlarında sentezlenmiş ve biyolojik aktivitesi dahil olmak üzere tamamen karakterize edilmiştir. Kristal yapısı açısından bahsedilen makaledeki özelliklere aynen uyum sağladığı görülmüş ve biyoloji aktivitesinin bilinen ticari oksovanadyumsülfatların ki gibi olduğu tespit edilmiştir.

$[V(C_5H_5N(COO)_2)(C_5H_5N(COO))(H_2O)_2] \cdot H_2O$ bileşiğinde vanadyum +3 yükseltgenme basamağında ve vanadyumun koordinasyon geometrisi beşgen çift piramittir. Eşleşmemiş iki 3d elektronundan dolayı bileşik iki elektronlu bir paramanyetik (oda sıcaklığında $\mu_{eff} = 2,54$) özellik göstermektedir. V(III)'ün koordinasyon geometrisi beşgen çift piramit sık sık görünmese de olası bir koordinasyon geometrisi olarak burada ortaya çıkmıştır. Burada 2,6-piridindikarboksilato ligantındaki uygun durumdaki üç dış (1 N ve 2 O) uygun geometride olduğundan ve vanadyumla koordinasyonu aynı düzlemde gerçekleştirmiştir. İkinci ligant için ise reaksiyonda başlangıç maddesi olmamasına karşılık, hidrotermal sentez esnasında ya safsızlık olarak 2,6-piridindikarboksilik asitin yanında bulunuyor ya da reaksiyon şartlarında 2,6-piridindikarboksilik asit ligantı parçalanarak oluşuyor. Bu durumu açıklayabilmek amacıyla ticari olarak satılan pikonilik asit satın alındı ve aynı sıcaklıkta ve sürede ısıtılmak üzere değişik mol oranlarında karıştırılarak deneyler yapıldı fakat hiçbir denemede ilgili madde sentezlenememiştir. 3.2.2.3 Kısmında açıkladığı gibi bu bileşiğin hidrotermal yöntemlerle tek bir sentez yöntemi olduğu düşünülmektedir. Bu arada tek bir sentez yöntemi vardır. Chatterjee ve arkadaşlarının farklı koordinasyon bileşiklerinden çıkararak bu bileşiği sentezlediği de göz önünde tutulmalıdır.

Tahmini basit formülü $C_7H_7NO_6V$ olan bileşikte vanadyum +4 yükseltgenme basamağında ve vanadyumun koordinasyon geometrisi düzgün sekizyüzlüdür. Yapısal olarak iki ligant iki dışından molekül düzlemi birbirine dik pozisyonda ve akua ligantı ile okso ligantında birbirine cis konumunda bağlanmıştır. Bu bileşiğin sentezinde tekrarlanabilir problemleri ortaya çıkabilir, çünkü kristaller çözeltiden uzun zaman diliminde geldiğinden çekirdek oluşumu ve sıcaklık değişimlerine duyarlı olduğu söylenebilir.

Tahmini basit formülü $C_7H_7NO_6V$ bileşiminin kristal yapısı yeterli büyüklükte tek kristal elde edilemediğinden tespit edilememiştir. Bununla birlikte diğer yöntemlerle bu bileşimin karakterizasyonu kısmi olarak gerçekleştirilmiştir. Burada belirtilen formülün doğruluğu kesin değildir. Dolayısıyla bu 2,5-piridindikarboksilik asit ligantı üzerine çalışmalar devam edecektir.

Bu sonuçların doğrultusunda, çalışmada kullanılan ligantlar hem vanadyum ile hem de molibden/tungsten gibi metallerle çalışılabilir ve yeni anorganik-organik hibrit moleküllerin sentezi için yeni reaksiyonlar tasarlanabilir.

6. KAYNAKLAR

- Aghabozorg H., Ramezanipour F., Shokrollahi A., Shamsipur M., Evans H., Soleimannejad J., Sheshmani S., 2005, "Different complexation behavior of a proton transfer compound obtained from 1.10-phenanthroline and pyridine-2,6-dicarboxylic acid with and Ce^{III} : Synthesis, crystal, structures and solution studies", *Journal of Molecular Structure*, 779, 77-86.
- Alkan Z., 2008, "Vanadyum ne molibdenin oksijen içeren ligantlarla oluşturduğu bileşiklerin sentez ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniv., Afyonkarahisar.
- Beşergil, B., 2003, "Polimer Kimyası", Gazi Yayınevi, Ankara.
- Biçer A., Yalçın H., 2007, "İnorganik Kimyasal Teknoloji", İlke Yayıncılık, Ankara.
- Boden G., Chen S., Ruiz J., George D.V., Rossum V., Turco S., 1996 "Effects of vanadyl sulfate on carbohydrate and lipid metabolism in patients with non insulin dependent diabetes mellitus" *Metabolism*; 45: 1130-5.
- Broun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B., 2005 "Polymer Synthesis: theory and practice: Fundamental, Methods, Experiments", Hardcover, Berlin.
- I. D. Brown, 1981, in *Structure and Bonding in Crystals*; Eds: O'Keefe, M. and Navrotdky A. Vol. II, Academic Press: New York,.
- Cahil C. L., Ziegelgruber K. L., Knope K. E., 2007, "Hydrothermal chemistry of Th(IV) with aromatic dicarboxylates: New framework compounds and in situ ligands syntheses", *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 373-381.
- Cevik, S., 2001, "Synthesis and Characterization of New Vanadium Oxide Phases Incorporating Polyoxo Ligands", Ph.D.Thesis, Illionis Institute of Technology, Chicago.
- Cevik, S., Alkan, Z., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O., 2007 "Hydrothermal Synthesis and Characterization of $(N(C_2H_5)_4)_4VMO_{12}V_2O_{44}]$ ", *Cryst. Res. Technool.*, 42, 10, 955–960.
- Cevik, S., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O., 2007, "A Novel Three Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Based Porous Phase Synthesis and Charaterization of Reduced Oxovanadium Pyromellitate, $[V^{IV}_2 (H_2O)_2(C_6H_2(COO)_4)]$ ", *J Chem Crystallogr.*

- Chandrasekhar S., "Liquid Crystals", 1993, Paperback, Cambridge.
- Chatterjee M., Maji M., Ghosh S. and Mak T. C. W., 1998, "Studies of V(III) complexes with selected α -N_heterocyclic carboxylato NO donor ligands: structure of a new seven-coordinated pentagonal bipyramidal complex containing picolinate ligands." J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3641-3646.
- Chen X. M., Ye B. H., Tong M. L., 2004 "Metal-Organic Molecular Architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate Ligands", *Inorganica Chimica Acta*, 545-565
- Chen, B., Fronczek, F., Courtney, B., Zapata, F., 2006, " α -Po Nets of Copper(II)-trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate Frameworks Based on a Paddle-Wheel Building Block and Its Enlarged Dimer", *Crystal Growth & Design*, Vol.6, No.4, 825-828.
- Coronado E., Clemente-Juan J. M., 1999, "Magnetic clusters from polyoxometalate complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 193-195, 361-394.
- Cohen N., Halberstam M., Shlimovich P., Chang C.J., Shamooh H., Rossetti L., 1995, "Oral vanadyl sulfate improves hepatic and peripheral insulin sensitivity in patients with non insulin dependent diabetes mellitus", *J Clin Invest*; 95:2501-9.
- Dalgarno S. J., Power N. P., Atwood J. L., 2007 "Metallo-supramolecular capsules", *Coordination Chemistry Reviews*, 825-841.
- Erdik, E., 1993, "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Fehrmann R., Eriksen K. M., Nielsen K., 1996, "Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of $K_6(VO)_4(SO_4)_8$ Containing Mixed-Valent Vanadium(IV)-Vanadium(V)", *Inorg. Chem.*, 35, 480-484.
- Fur E. L., Pivan J. Y., Ushak S., Yazigi V. D., Spodine E., 2007, "Novel examples of hybrid organic-inorganic solids based on $V_4O_{12}^{4-}$ building blocks", *Inorganica Chimica Acta*, 1891-1896.
- Gallegos A. K. C., 2003, "Organic/inorganic Hybrid Materials based on Conducting Organic Polymers as Electrodes for Energy Storage Devices", Ph.D.Thesis, Laboratorio de Quimica del Estado Solido Instituto de Ciencia de Materiales.
- Goldfine A. B., Patti M. E., Zuberi L., Goldstein B. J., Le Blank R., Landaker E. J., 2000 "Metabolic effects of $VOSO_4$ in humans with non-insulin-dependent

- diabetes mellitus: in vivo and in vitro studies” *Metabolism: Clinical and Experimental* 49(3) 400-10.
- Goldfine A. B., Simonson D. C., Folli F., Patti M. E., Khan C. R., 1995. “Metabolic effects of sodium metavanadate in humans with insulin dependent and non insulin dependent diabetes mellitus *in vitro* studies” *J Clin Endocrinol Metab* 1995; 80:3311-20.
- Gouzerh P., Proust A., 1998, “Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates”, *Chem. Rev.*, 98, 77-111.
- Govindarajan S., Premkumar T., 2003, “Synthesis and spectroscopic, thermal, and XRD studies on Trivalent lighter rare-earth complexes of 2,3-pyrazinedicarboxylate with hydrazinium cation”, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 1385-1389.
- Gündüz T., 2002, “İnstrümental Analiz”, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Gündüz T., 2005, “Koordinasyon Kimyası”, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Haynes, P., Grice, J.D., Evans, T.H. *Can. Mineral.* 2003, vol. 41, p.83. Stoe & Cie 2002et. al
- Hill C. L., 1998, “Polyoxometalates-Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems”, *Chemical Reviews*, Volume 98, Number 1.
- Hodgson K. O., Frank P., Hedman B., 1999, “Sulfur Allocation and Vanadium-Sulfate Interactions in Whole Blood Cells from the Tunicate *Ascidia ceratodes*, Investigated Using X-ray Absorption Spectroscopy”, *Inorg. Chem.*, 38, 260-270.
- Hu C., Gong Y., Hong L., 2005, “Research progress in synthesis and catalysis of polyoxometalates”, *Progress In Natural Science*, Vol. 15, :No. 5.
- Hu C., Gong Y., Li H., Tang W., Huang K., Hou W., 2006, “Synthesis, crystal structure and calcination of three novel complexes based on 2-aminopyridine and polyoxometalates”, *Journal of Molecular Structure*, 784, 228-238.
- Huhey, J.E., Ellen, A.K., Keiter, R.L., 1993, “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper Collins College Publisher”, 4. Edition, New York.
- Jeannin Y. P., 1998, “The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure” *Chem. Rev.*, 98, 51-76.
- Kaya C., 2008, “İnorganik Kimya 2”, Palme Yayıncılık, Ankara.

- Kazansky L. P., Yamase T., 2004, "Electronic Population on Tungsten, Molybdenum, and Vanadium Atoms and ^{183}W , ^{95}Mo , and ^{51}V NMR in Polyoxometalates", *J. Phys. Chem.* 108, 6437-6448.
- Khan, M.I., Cevik, S., 1999, "Hydrothermal synthesis of a mixed-valence hexamolybdate cluster: crystal structure of $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2 [\text{HMo}^{\text{V}}\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{19}] \cdot [\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ ", *Transition Met. Chem.*, 24, 436-439.
- Khan, M., Cevik, S., Doedens, R.J., 1999, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of a New Vanadyl Sulfate Compound: Crystal Structure of $[\text{V}(\text{IV})\text{OSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot [\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2]$ ", *Inorganica Chimica Acta*, 292, 112-116.
- Khan, M.I., Cevik, S., Doedens, R., 2001, "Inorganic-Organic Hybrids From Oxovanadium Sulfate Motifs: Synthesis and Characterization of $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\mu_3\text{SO}_4)(2,2'\text{-bpy})]_\infty$ ", *Chem. Commun.*, 1930-1931.
- Khan, M.I., Cevik, S., Doedens, R.J., Chen, Q., Sichu, L., O'Connor, C.J., 1998, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Mixed-Valence Hexatungstates: Crystal Structures of $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3[\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_5\text{O}_{19}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2 [\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{VI}}_5\text{O}_{19}] \cdot [\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]\text{Cl} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ", *Inorganica Chimica Acta*, 277, 69-75.
- Khan, M.I., Cevik, S., Hayashi, R., 1999, "First 12-Tungstovanadate Keggin Compound: Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Me}_4\text{N}]_7[\text{VW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1651-1654.
- Khan, M.I., Cevik, S., Powell, D., Li, S., O'Connor, C.J., 1998, "Synthesis and Characterization of Novel V/O/SO₄ Chains Incorporating 2,2'-Bipyridine Ligands: Crystal Structure of $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(2,2'\text{-bpy})_2]$ ", *Inorg. Chem.*, 37, 81-86.
- Khan, M.I., Hope, T., Cevik, S., Zheng, C., Powell, D., 2000, "Organically Templated Oxide Phases: Synthesis and Structures of $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3][\text{V}_2\text{O}_6]$ and $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}][\text{V}_2^{\text{V}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{14}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Cluster Science*, Vol.11, No.3.
- Khan, M.I., Tabassum, S., Zheng, C., 2004, "Mixed-Metal Oxide Phases Containing Decavanadate Clusters: Synthesis and Crystal Structures of $\{(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}-\mu-$

- (H₂O)₃-M(H₂O)₃}₂[V₁₀O₂₈] (M=Co, Ni)", *Journal of Cluster Science*, Vol.12, Num.4, 583-594.
- Khan, M.I., Yohannes, E., Doedens, R.J., Tabussum, S., Cevik, S., Manno, L., Powell, D., 1999, "Framework Materials Containing Polyoxovanadates as Building Units: Synthesis and Characterization of (N₂H₅)₂[M₃(H₂O)₁₂V₁₈O₄₂(EO₄)] · 24H₂O (M=Mg, Ca) and Li₆[Mn₃(H₂O)₁₂V₁₈O₄₂(EO₄)]·24H₂O (E=V, S)", *Crystal Engineering*, Vol.2, Nos.2/3.
- Lalena J. N., Cleary D. A., Carpenter E., Dean N., 1993, "Inorganic Materials Synthesis and Fabrication", Kindle Book, New Jersey.
- Lee S. W., Dongwon M., Yoon S. S., Jung D. Y., Lee C. Y., Kim Y., Han W. S., 2001, "One-Dimensional copper-pyridinedicarboxylate polymer containing Square – planar Cu(II) centers exhibiting antiferromagnetic coupling", *Inorganica Chimica Acta*, 324, 293-299.
- Lee, J.D., 1997, "Concise Inorganic Chemistry", Chapman and Hall, London.
- Leo'n M. C., Coronado E., Garcia C. J. G., Ferrero E. M., "Polyoxometalates as Inorganic Building Blocks of Multifunctional Molecular Materials", *Journal of Cluster Science*, Vol. 13, No. 3.
- Li X., H., Shi Q., Hu M., Xiao H., 2004, "A crossing double chain {[Cu(PZDC₂)·3(H₂O)·2(IDZC)]_n}", *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 912-914.
- Liao D. Z., Ma Y., Gao D.Z., Zhang W., Yoshimura K., Jiang Z. H., Yan S.P., 2006, "A novel copper(II)-radical complex with ferromagnetic interaction: Synthesis, crystal structure and magnetic properties", *Inorganica Chimica Acta*, 359, 4655-4659.
- Ma C., Li J., Zhang R., Wang D., 2005, "Synthesis and crystal structures of dimethyltin (IV) derivatives with 2,6-pyridinedicarboxylic acid", *Inorganica Chimica Acta*, 358, 4575-4580.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A., 2002, "İnorganik Kimya", Palme Yayıncılık, Ankara.
- Müler A., Pope M. T., Peters F., Gatteschi D., 1998, "Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets", *Chem. Rev.*, 98, 239-271.
- Nakamoto, K., 1986, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience Publication, New York.

- Nechay B. R., 1984, "Mechanism of action of vanadium", *Ann Rev Pharmacol Toxicol*, 24: 501-2
- Nengwu Z., Haitao X., Hanhui X., Yonggang W., Ruyi Y., Enyi Y., Xianglin J., 2001, "The study on single crystal structure of $[Zn(Hpdc)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (Hpdc=2,5-pyridinedicarboxylic acid group)", *Journal of Molecular Structure*, 597, 1-5.
- Nicolas K. C., Sorensen E. J., 2003, "Classics in Total Synthesis: Targets, Strategies, Methods", Paperback, Germany.
- Okay G., 1994, "Organik Kimya", Bilim Yayınları, Ankara.
- Rao C. N. R., Paul G., Choudhury A., Nagarajan R., 2002, "Amine-Templated Linear Vanadium Sulfates with Different Chain Structures", *Inorganic Chemistry Article*, 2003, 42, 2004-2013.
- Rowse, J.L.C., Yaghi, O.M., 2004, "Metal Organic Framework: a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-14.
- Saçak, M., 2006, "Polimer Kimyası", Gazi Yayınevi, Ankara.
- Shriver, F., Atkins, P.W., 2003, "Anorganik Kimya", Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Stein A., Johnson B. J. S., Schroden R. C., Zhu C., Young V. G., 2002, "Design and Analysis of Chain and Network Structures from Organic Derivatives of Polyoxometalate Clusters", *Inorganic Chemistry Article*, 41, 2213-2218.
- Templeton D. H., Templeton L. K., 1991, "Phase Determination by Polarized Dispersion in Vanadyl Sulfate Pentahydrate", *Acta Cryst. A* 47, 414-420.
- Wang E., Jin H., Wang X., Qi Y., 2007, "Hybrid organic-inorganic assemblies up from saturated heteropolyoxoanions and copper coordination polymers with mixed 4,4'-bipyridine and 2,2'-bipyridine ligands" *Inorganica Chimica Acta*, 3347-3353.
- Wang, J.P., Du, X.D., Niu, J.Y., 2006, "A Novel 1D Organic-Inorganic Hybrid Based on Alternating Heteropolyanions $[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$ and Isopolyanions $[Mo_6O_{22}]^{8-}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3260-3264.
- Wen, Y., Cheng, J., Feng, Y., Zhang, J., Li, Z., Yao, Y., 2005, "Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Characterizations of Three New Copper Coordination Polymers", *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3347-3354.
- West A. R., 1999, "Basic Solid State Chemistry", Paperback, San Francisco.
- Wills C. L., Wills M., 1996, "Organic Synthesis", Paperback, Oksford.

- Yan B., Huang Y., Song Y. S., Shao M., 2007, "Syntheses structures, and photoluminescence of three-dimensional lanthanide coordination polymers with 2,5-pyridinedicarboxylic acid", *Journal of Solid State Chemistry*, 1731-1737.
- Yan B., Song Y., Chen Z., 2005, "Hydrothermal syntheses and crystal structure of a novel luminescent europim complex of 2,5-pyridinedicarboxylic acid", *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 58, No. 9, 811-816.
- Yang G. Y., Zheng S. T., Zhang J., 2004, "Hydrothermal syntheses and structure of two new hybrid vanadium arsenates: $(2,2'\text{-bpy})_2(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)_2(\text{AsO}_4)\cdot\text{H}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $(2,2'\text{-bpy})_2\text{V}_4\text{O}_7(\text{HAsO}_4)_2$ ", *Solid State Sciences*, 181, 149-154.
- Yuan, Y., Song, J., Mao, J., 2004, "Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Characterizations of a Lanthanum (III) Sulfate Oxalate with a 3D Network Structure", *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 24-26.
- Zhang H., Cao Y., Huang C., Yang Q., Chen Y., Sun R., Zhang F., Guo W., 2005, "Synthesis, Crystal Structure and Two-dimensional infrared correlation spectroscopy of a layer-like transition metal (TM)-oxalate templated borate", *Journal of Solid State Chemistry*, 3563-3570.
- Zhang C. X., Zhang Y., Yang Y., 2006, "Synthesis, characterization and crystal structure of a novel three-dimensional supramolecular architecture formed by manganese(II) and pyridine-2,5-dicarboxylic acid", *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 59, No. 4, 389-393.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Bihter ŞAŞMAZ
Doğum Yeri	İslahiye
Doğum Tarihi	15.03.1983
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dili	İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	İslahiye İbn-i Sina Lisesi (1996-1999)
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi (2002-2006)
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi (2007-2009)
İş Tecrübesi	
Afyon Kocatepe Üniversitesi	Öğrenci Statüsünde Kısmi Zamanlı Çalıştı (2007-2008)