

**VANADYUM VE MOLİBDENİN
OKSİJEN İÇEREN LİGANTLARLA OLUŞTURDUĞU
BİLEŞİKLERİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYNEP ALKAN

**DANIŞMAN
YRD.DOÇ.DR. SABRİ ÇEVİK**

ANORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI

OCAK 2008

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Vanadyum ve Molibdenin
Oksijen İçeren Ligantlarla Oluşturduğu
Bileşiklerin
Sentez ve Karakterizasyonu

Zeynep Alkan

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Sabri Çevik

Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Ocak 2008

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Sabri Çevik danışmanlığında,
Zeynep Alkan tarafından hazırlanan
Vanadyum ve Molibdenin Oksijen İçeren Ligantlarla Oluşturduğu
Bileşiklerin Sentez ve Karakterizasyonu
başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca
...../...../200.....
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

Vanadyum ve Molibdenin Oksijen İçeren Ligantlarla Oluşturduğu Bileşiklerin Sentez ve Karakterizasyonu

Zeynep Alkan

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Anorganik Kimya

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sabri Çevik

Bu çalışmada, organik ya da anorganik polioksoligandların, vanadyum / molibden türleri ile etkileştirilerek yeni polioksometalat, heteropolioksometalat ve/veya anorganik-organik hibrit bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Çok dişli esnek olmayan sert yapıli karboksilat içeren ligandlar seçilerek çeşitli ve sıra dışı topolojik yapıya sahip bileşiklerin sentezinde kullanılmıştır. Bu çalışmada amaca ulaşmak için anorganik ve organik polioksoligantlar olarak sülfat iyonu, 1,2,4,5-benzentetrakarbonsilik asit (BTCA), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (CHDC) ve 2,6-naftalindikarboksilik asit (NDC) kullanılmıştır. Başarılı reaksiyonlarda; heteropolioksometalat içeren bir bileşik, anorganik-organik hibrit olarak sınıflandırılabilen iki bileşik ve V/O/SO₄ içeren katı hal bileşiği olmak üzere toplam dört yeni bileşik sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerden sadece (N(C₂H₅)₄)₄[VMo₁₂V₂O₄₄] bileşiğinin, tek kristal x-ışınları yapı analizini içeren tam karakterizasyonu yapılmış, kimyasal formülleri [V₂O₂(OH)₂SO₄], [V₂O₂(C₁₀H₆(COO)₂)] ve [VOC₆H₁₀(COO)₂] olan diğer bileşiklerin karakterizasyonunda; tek kristal x-ışınları yapı analizi hariç şu yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir; bileşiğin fiziksel özelliklerinin tespiti, infrared spektroskopisi (FTIR), manganometrik titrasyon, elemental analiz (CHNS analizi), termogravimetrik analiz (TGA) ve x-ışınlar kırınım deseni çekimi (XRD toz).

Bu çalışmada geri soğutucu altında kaynatma ve hidrotermal/solvotermal sentez yöntemleri uygulanmıştır. Bununla birlikte indirgenmiş oksovanadyum / oksomolibden içeren türler HPOM ve anorganik-organik hibrit türlerin sentezinde hidrotermal

reaksiyonlar başarılı olmuştur. Bu çalışmadan çıkan sonuç şöyle özetlenebilir: vanadyum ve molibdenin, POM ve HPOM oluşturma isteği mikro gözenekli anorganik-organik hibrit bileşikleri oluşturma isteğinden fazladır. Hidrotermal reaksiyonlar hala POM, HPOM, yeni katı hal ve anorganik-organik hibrit bileşiklerinin sentezlenmesinde en başarılı metottur.

2008, 60

Anahtar kelimeler: Vanadyum, Oksovanadil, Molibden, Hidrotermal Sentez, Karakterizasyon, Sülfat, Benzentetrakarboksilik asit, Naftalindikarboksilik asit, Sikloheksandikarboksilik asit, Heteropoliokso metalat.

ABSTRACT

MSc. Thesis

**Synthesis and Characterization of
Vanadium and Molybdenum
Compounds Containing Ligands with Oxygen Groups
Zeynep Alkan**

**Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Inorganic Chemistry**

Supervisor: Asist. Prof. Sabri CEVİK

In this study, organic or inorganic ligands containing oxo and/or polyoxo groups tried to incorporate with vanadium/molybdenum precursors to obtain new polyoxometalates, heteropolyoxometalates and inorganic-organic hybrid 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, 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid (BTCA), 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHDC) and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (NDC) to reach the purposes. The successful reactions gave one heteropolyoxomolybdate containing compound, two inorganic-organic hybrid compounds and one V/O/SO₄ solid-state compound. Among these compounds, only $(N(C_2H_5)_4)_4[VM_{12}V_2O_{44}]$ has been fully characterized including single crystal x-ray structural analysis. The other compounds were formulated as $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$, $[VO_6H_{10}(COO)_2]$ and $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ by characterization methods excluding single crystal x-ray structural analysis: determination of the physical properties of the compound, infrared spectroscopy (FTIR), manganometric titration, element analysis (CHNS analysis), Thermogravimetric Analysis (TGA) and x-ray diffraction pattern determination (XRD powder).

In this study, several synthesis methods like reflux and hydrothermal/solvothermal synthetic methods have been applied. However, the hydrothermal synthetic methods to prepare novel reduced oxovanadium/oxomolybdenum phases and HPOM incorporating polyoxo ligands were successful. Result of this study could be summarized as

“Vanadium and Molybden always have more tendencies to form POM and/or HPOM than to form hybrid solids. Hydrothermal reaction methods are still promising techniques to synthesize new hybrid solids, POMs and HPOMs”.

2008, 60

Keywords: Vanadium, Oxovanadyl, Molybdenum, Hydrothermal Synthesis, Characterization, Sulphate, Benzenetetracarboxylic acid, Naphthalenedicarboxylic acid, Cyclohexanedicarboxylic acid, Heteropolyoxometallate.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Sabri ÇEVİK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuŐtur.

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini gördüğüm sayın hocam Yrd. 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 teşekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen değerli aileme çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalıŐmalarım ve tez hazırlığım süresince yardımlarıyla her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım AyŐe Güney ve Bihter ŐaŐmaz'a çok teşekkür ederim.

Zeynep ALKAN

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Neden Yeni Materyallere İhtiyaç Duyulur	1
1.2 Kimyada Sentetik Yaklaşımlar	1
1.3 Sentetik Katı Hal Moleküler Mühendisliği Yaklaşımı	2
1.4 Bu Çalışmanın Amacı	4
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Poliokso metalatlar	5
2.2 Heteropolianyonlar	10
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1 Karakterizasyon Teknikleri	16
3.2 Deneysel Kısım	17
3.2.1 Materyaller ve Cihazlar	17
3.2.2 Sentezler	18
3.2.2.1 $(N(C_2H_5)_4)[VMo_{12}V_2O_{44}]$ Bileşiğinin Sentezi	18
3.2.2.2 Basit Formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ Olan Bileşiğin Sentezi	18
3.2.2.3 Basit Formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ Olan Bileşiğin Sentezi	19
3.2.2.4 Basit Formülü $[V_2O_2C_{10}H_6(COO)_2]$ Olan Bileşiğin Sentezi	20

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1 $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ Bileşiğinin Karakterizasyonu	21
4.1.1 Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti	21
4.1.2 Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları	21
4.1.3 Bileşiğin TGA Sonuçları	23
4.1.4 Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları ve BVS Hesaplamaları	23
4.1.5 Bileşiğin Elemental Analiz Sonuçları	25
4.1.6 Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Yapı Analizi Sonuçları	26
4.2 Basit Formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu	33
4.2.1 Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti	33
4.2.2 Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları	33
4.2.3 Bileşiğin TGA Sonuçları	35
4.2.4 Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları	35
4.2.5 Bileşiğin Elemental Analiz Sonuçları	37
4.2.6 Bileşiğin X-Işınları Kırınım Deseni	37
4.3 Basit Formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ Olan Bileşiğinin Karakterizasyonu	39
4.3.1 Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti	39
4.3.2 Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları	39
4.3.3 Bileşiğin TGA Sonuçları	41
4.3.4 Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları	41
4.3.5 Bileşiğin Elemental Analiz Sonuçları	43
4.3.6 Bileşiğin X-Işınları Kırınım Deseni	43
4.4 Basit Formülü $[V_2O_2C_{10}H_6(COO)_2]$ Olan Bileşiğinin Karakterizasyonu	45
4.4.1 Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti	45
4.4.2 Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları	45
4.4.3 Bileşiğin TGA Sonuçları	47
4.4.4 Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları	47
4.4.5 Bileşiğin Elemental Analiz Sonuçları	47
4.4.6 Bileşiğin X-Işınları Kırınım Deseni	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51

6. KAYNAKLAR

54

7. ÖZGEÇMİŞ

xvi

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
F	Yapı faktörü
I	X-ışını şiddeti
ρ	Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu
R	Güvenilirlik katsayısı
Rw	Ağırlıklı güvenilirlik katsayısı
w	Ağırlık fonksiyonu

2. Kısaltmalar

BTCA	1,2,4,5-Benzenetetrakarboksilik asit
CHDC	1,4-Sikloheksandikarboksilik asit
NDC	2,6-Naftalindikarboksilik asit
POM	Polioksometalat
HPOM	Heteropolioksometalat
BVS	Valans Bağ Değeri
FTIR	Fourier Transform Infra Red
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Ray Diffraction

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	Katı hal sentez yaklaşımı	3
Şekil 2.1	Sulu ortamda kararlı poliooksovanadatların konsantrasyonlarının pH ile değişimi	7
Şekil 2.2	$[V_{10}O_{28}]^{-6}$ anyonunun yapısı	9
Şekil 2.3	Bir Keggin yapısı $[XM_{12}O_{40}]^{-x}$, burada X merkez atom olup Si(VI), P(V), Ge(IV) vb. gibi metaller olabilir. M ise Mo(VI), W(VI) gibi metaller olabilmektedir	11
Şekil 2.4	$[CeMo_{12}O_{42}]^{-8}$ iyonunun MoO_6 oktahedrelerinin bağlantıları ile gösterimi	11
Şekil 2.5	$[TeMo_6O_{24}]^{-6}$ iyonunda MoO_6 oktahedrelerinin bağlanması	12
Şekil 2.6	$M_{10}O_{28}$ yapısına dayalı izopoli anyonların gösterimi	12
Şekil 2.7	(a) Molibden heteroatomunun, 6-Heteropoli asitin oluşturduğu düzlemsel halka tarafından çevrilmesi gösterilmektedir; (b) $Mo_7O_{24}^{-6}$ yapısındaki 7.Molibden atomunun düzlemsel olmayan halkayı oluşturan molibden atomları tarafından çevrilmesi	13
Şekil 2.8	12-Heteropoli ve dimerik 9-heteropoli asit yapıları arasındaki benzerlikler: (a) $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ anyonunun yapısı; (b) $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ anyonundaki oktahedrelerin kaldırılması ile oluşan $[PW_9O_{31}]^{-3}$ iyonunun yarım birimlik şekli; (c) $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ iyonunun iki yarım birimden oluşan şekli	13
Şekil 2.9	$[P_2Mo_5O_{23}]^{-6}$ iyonunun (a) stereo ve (b) üç boyutlu görünüşü	14
Şekil 4.1	$(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiğinin spektrumu	22
Şekil 4.2	$(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiğinin TGA grafiği	24
Şekil 4.3	(a) $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiğinin %20 olası yer değiştirme termal elipsoitleri ve atomların isimlendirilmesini içeren ORTEP çizimi (b) Vanadyum atomlarını içeren doğrultuda HPOM anyonuna karşıdan bakış (c) Kağıt düzleminde vanadyum atomları içeren HPOM anyonuna karşıdan bakış	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

Şekil 4.4	Basit formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşiğinin spektrumu	34
Şekil 4.5	Basit formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşiğinin TGA grafiği	36
Şekil 4.6	Basit formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni	38
Şekil 4.7	Basit formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olan bileşiğin spektrumu	40
Şekil 4.8	Basit formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olan bileşiğin TGA grafiği	42
Şekil 4.9	Basit formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni	44
Şekil 4.10	Basit formülü $[V_2O_2C_{10}H_6(COO)_2]$ olan bileşiğin spektrumu	46
Şekil 4.11	Basit formülü $[V_2O_2C_{10}H_6(COO)_2]$ olan bileşiğin TGA grafiği	48
Şekil 4.12	Basit Formülü $[V_2O_2C_{10}H_6(COO)_2]$ olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni	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.	17

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa No
Çizelge 4.1	Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar	21
Çizelge 4.2	(N(C ₂ H ₅) ₄) ₄ [VMo ₁₂ V ₂ O ₄₄] bileşiğinin Elemental analiz sonuçları	25
Çizelge 4.3	(N(C ₂ H ₅) ₄) ₄ [VMo ₁₂ V ₂ O ₄₄] bileşiğinin yapı ve kristal verileri	30
Çizelge 4.4	(N(C ₂ H ₅) ₄) ₄ [VMo ₁₂ V ₂ O ₄₄] bileşiği için bağ uzunlukları (Å)	31
Çizelge 4.5	(N(C ₂ H ₅) ₄) ₄ [VMo ₁₂ V ₂ O ₄₄] bileşiği için bağ açıları (°)	32
Çizelge 4.6	Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar	33
Çizelge 4.7	Basit formülü [V ₂ O ₂ (OH) ₂ SO ₄] olan bileşiğin elemental analiz sonuçları	37
Çizelge 4.8	Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar	39
Çizelge 4.9	Basit formülü [VO(C ₆ H ₁₀ (COO) ₂)] olan bileşiğin elemental analiz sonuçları	43
Çizelge 4.10	Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar	45
Çizelge 4.11	Basit formülü [V ₂ O ₂ (C ₁₀ H ₆ (COO) ₂)] olan bileşiğin elemental analiz sonuçları	49

1. GİRİŞ

1.1. Neden Yeni Materyallere İhtiyaç Duyulur?

En fazla ilgi gören bilimsel çalışmalar, kimyasal atıkların çevreye olumlu şekilde geri dönüşü, alternatif enerji üretimi, yaşamımızı kolaylaştırıcı ürün tasarım ve üretimi, çevre kirliliğini azaltan yöntemler, yeni nesil ilaçların geliştirilmesi gibi konulara yoğunlaşmıştır. Özellikle atıklar nedeniyle her geçen gün, maalesef bilinçli olarak artırdığımız çevre kirliliği, hayatımızı ve sağlığımızı giderek artan bir şiddetle tehdit etmektedir. Bilim insanları, insanların atmosfer ve iklim gibi tüm yer küreyi yani tüm çevremizi olumsuz yönde etkiledikleri görüşündedirler. Ancak artan insan sayısına paralel bir şekilde tüketimin de artması kaçınılmaz bir gerçektir. Hayatımızda her alanda geri dönüşümü mümkün ürünlerin kullanılması, üretimde daha az miktarda ham madde kullanılmasını, dolayısıyla doğadaki tahribatın da azalmasını sağlar. Bilim adamlarının çalışmaları doğrultusunda bize sundukları öneriler; öncelikle geri dönüşümü mümkün ürünler kullanmamız, enerji ve su tasarrufu yapmamız yönündedir. Bu bağlamda ülkeler sanayi ve endüstri ürün çizgilerini, atık ürünlerin geri kazanılmasını sağlayacak şekilde değiştirmeli ve geliştirmelidirler. Ayrıca, çevreyi korumak için çevresel yasalar ve kurallar oluşturmalı, bu konu hakkında araştırma ve geliştirme teşebbüslerini teşvik etmelidirler. Bu bilgiler ışığında, esas amacımız, çevreyi korumak, bizden sonraki ve daha sonraki nesillere temiz bir çevre bırakmak için atık bırakmayan kimyasalların üretimine katkıda bulunacak yeni bileşikler keşfetmektir (Khan et al.1999, Rowsell and Yaghi 2004, Rowsell et al. 2004, Qi et al. 2006, Chen at al. 2006, Cevik et al. 2007).

1.2. Kimyada Sentetik Yaklaşımlar

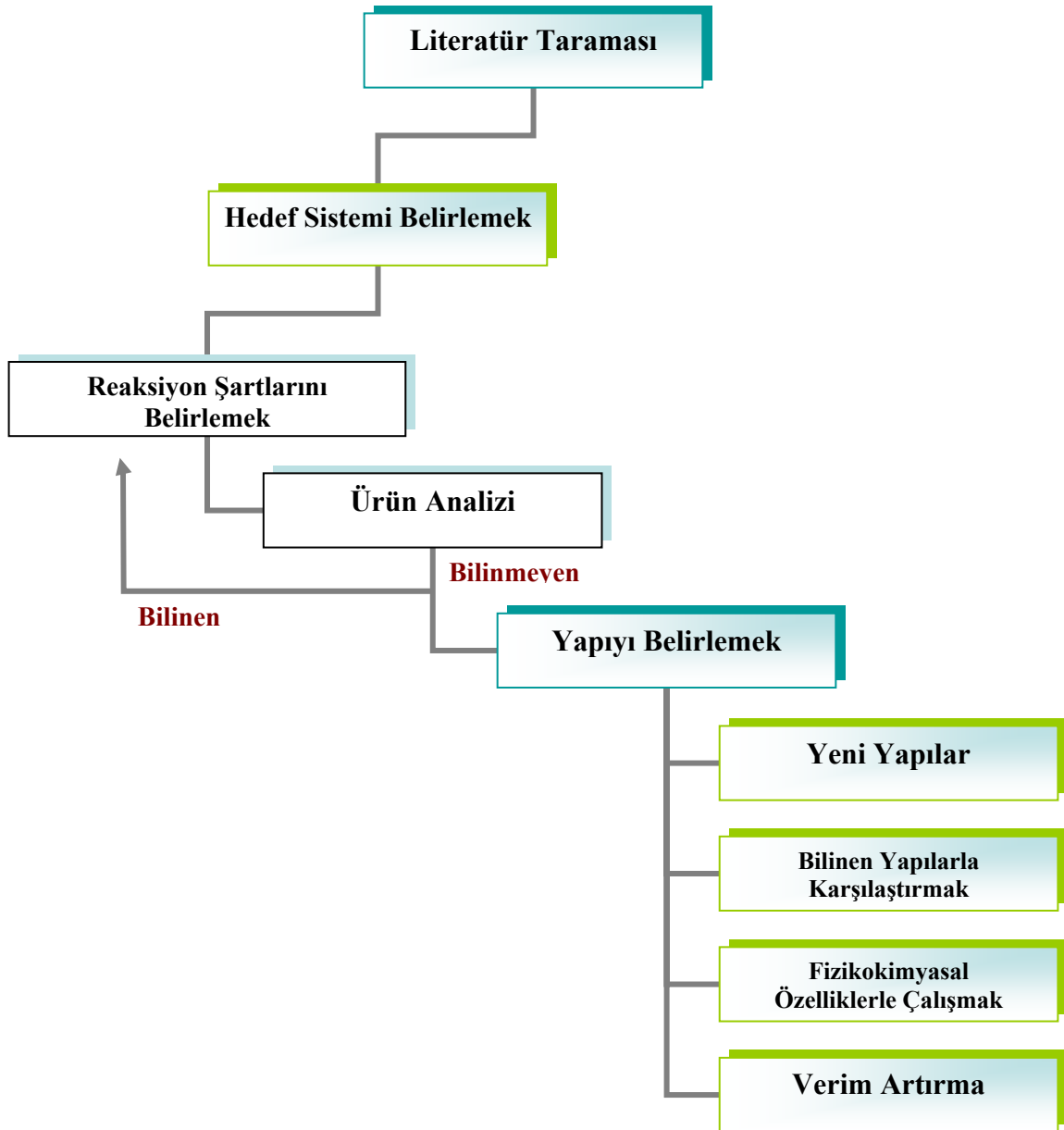
Sentetik kimyanın en büyük avantajlarından birisi; yeni moleküllerin sentez ve karakterizasyonunda yaşanan hızlı gelişmelerle beraber bu alanda yaşanan rekabettir (Khan et al. 2000, Dai et al. 2003, Du and Zhao 2004, Rosi et al. 2003, Çevik et al. 2007). Kimyasal sentezler, istenilen molekülün eldesinde, yapı bloklarının seçilen yerleri üzerinde kontrolü gerektirir. Bu durumda kullanılacak çeşitli stratejiler

geliştirilmek zorundadır. Sentetik organik kimyacılar, bir veya birkaç kovalent bağın aynı anda kırılması ve oluşumu stratejisi üzerine kurulu sentez yöntemlerini kullanarak, birbirinden çok farklı türde bileşikler sentezleyebilirler (Warren 1978). Bu stratejiyle, çok basit moleküller kadar, çok karmaşık moleküller de sentezlenebilir. Polimer kimyacıları tarafından keşfedilen kovalent polimerizasyon sentez yöntemi; yüksek moleküler ağırlığa sahip moleküllerin hazırlanışında önemli bir metottur. Burada nispeten, basit ve düşük moleküler ağırlıklı moleküller (monomerler), yeni özellikte çok daha büyük moleküllü ürünler oluşturmak için reaksiyona girerler. Bu polimerler, tekrarlanan basit yapılar ile çok büyük moleküller halinde kolayca hazırlanır (Beşergil 2003, Saçak 2006). Geniş kullanım alanına sahip kendiliğinden yapılanma (self assembly); yapı içerisindeki atom, iyon veya moleküller arasındaki iyonik bağlar / hidrojen bağları / van der Waals etkileşimleri gibi zayıf ve düşük yönlendirilmiş bağlar sayesinde kendiliğinden gerçekleşir. Sıvı kristaller, kolloidler, miseller, emülsiyonlar, ayrı fazlarda polimerler ve kendiliğinden yapılanmış tekli tabakalar bu metotla oluşan yapılara örnektirler. Kendiliğinden oluşum; bu yapıların en önemli ve ayırt edici özelliğidir. Bu yapıların içerisindeki sistemlerin tamamı, termodinamik süreç boyunca devam etmektedir fakat yapılardaki atom, iyon veya moleküllerin pozisyonları tahmin edilemez. Sonuç olarak; kendiliğinden yapılanma, nano yapıların sentezinde en çok ilgi gösterilen stratejilerden biridir. Kendiliğinden yapılanma sentezi; iyi tanımlanmış çok büyük moleküllerin eldesinde, önceki metotların özelliklerini birleştirmektedir. Kullanılan sistemler; moleküller arasındaki zayıf etkileşimler ve non-kovalent bağların hepsi tarafından şekillendirilen nano yapıları moleküllerin üretimini yönetmektedir (Khan et al. 1998, Cotton et al. 2001, Çevik 2001, Khan et al. 2001, Bi et al. 2003, Xiao et al. 2003, Ye et al. 2005, Qi et al. 2006).

1.3. Sentetik Katı Hal Moleküler Mühendisliği Yaklaşımı

Yeni katı hal bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu oldukça zor ve zaman alan bir iştir. Organik kimyadan farklı olarak, anorganik sentez yöntemlerinde reaksiyon mekanizması tam olarak bilinmediğinden yeni bileşiğin yapısını tahmin edebilmek oldukça güçtür. Kısacası, organik ve polimer kimya uygulamalarında olduğu gibi

basamak basamak bağların kırılması ve oluşumu üzerindeki olan tam kontrol, anorganik sentez uygulamalarında çok sınırlıdır. Dolayısıyla sentezde basit prensiplerle, tasarım ve yapıyı belirleme teknikleri, kimyanın diğer dallarındaki gibi reaksiyon mekanizması ve uygulaması kolay analitik yöntemler üzerinden gerçekleşiyorsa da; katı hal kimyası için tam olarak güvenilir ve emin olunan mekanizma ve analitik yöntemler yaygın değildir. Bununla beraber, katı hal sentez ve tasarımları her şeye rağmen rasyonel yaklaşım ve metotlar içermektedir. Şekil 1.1 bu çalışma boyunca uygulanan tipik genelleştirilmiş katı hal sentez yaklaşımını göstermektedir.



Şekil 1.1. Katı hal sentez yaklaşımı

Bu çalışmada, metal oksit ve/veya anorganik-organik hibrid formunda yeni bileşikler sentezlemek için okso veya okso grupları içeren anorganik ve/veya organik ligantlar vanadyum/molibden bileşikleriyle etkileştirilmesinde hidrotermal ve solvotermal sentez teknikleri kullanılmıştır. Her bir reaksiyonda uygun bir oksovanadyum ve/veya oksomolibden kaynağı, uygun bir ligant, yapıyı yönlendirici templat ve çözücü kullanılmıştır. Her ne kadar çalışma boyunca genellikle çözücü olarak su tercih edilse de, zaman zaman organik çözücüler de kullanılmıştır. Hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlarda sıcaklık, reaksiyon süresi, stokiyometri, ligant türü, pH, metal kaynağı, yüzey merkezi, kristal oluşum oranı, reaksiyon kabını doluluğu, templat türleri gibi parametreler reaksiyona etki eden en önemli etkenlerdir (Du et al. 2005, Khan et al. 1999, Dai et al. 2003, Huang et al. 2003, Wen et al. 2005, Liu et al. 2006).

Her ne kadar hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemleri çok etkili yöntemler olsa da, reaksiyonların tüm basamaklarında reaksiyon mekanizmasının kontrolü açısından ve reaksiyonları etkileyen parametrelerinin etkilerini değerlendirmek mümkün değildir. Başka bir deyişle, moleküler düzendeki yapının stokiyometri ve yönlendirmesinin kontrolünü, hedeflenen moleküler topoloji ve yapı düzeninde başarmak oldukça zordur (Çevik 2001, Sun et al. 2006). Oluşan yapının rasyonel tasarımı; grup geometrisini oluşturan ligant, zincir uzunluğu, stokiyometri, çözücü, metal koordinasyon tercihleri ve oksidasyon durumu gibi birçok etkileşimin bir sonucudur (Çevik et al. 2007). Sık sık elde edilen başarısız kristal veya amorf katılar, tamamen kristalize edilememektedir. Kristal halde elde edilemeyen yapılar ise tam olarak tanımlanamamaktadır. Diğer taraftan, yeterince büyüklüğe sahip kristallerin yapıları x-ışınları tek kristal yapı tayini metodu ile kolayca aydınlatılabilmektedir.

1.4. Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, hidrotermal ve solvotermal sentetik metotlar kullanılarak okso veya okso grupları içeren ligantlar ve vanadyum, molibden içeren metal kaynaklarından yola çıkılarak, metal oksit ve/veya anorganik-organik hibrid formunda yeni bileşiklerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

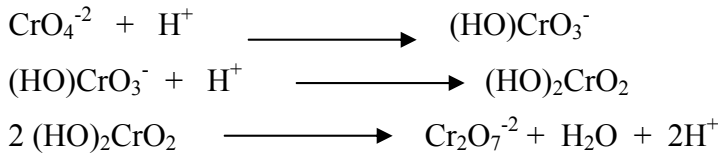
2.1. Polioksometalatlar

Birden çok metal atomu içeren oksoanyona polioksometalat denir (Shriver and Atkins 2003). Geçiş metallere ilkin bölümünde bulunan elementlerin okso küme bileşikleri, hızlı büyüyen bileşik sınıfları içinde yer alır. Polioksometalatlar (POM) ile ilgili ilk veriler Berzelius'a (1826) kadar uzanır. Bu tür bileşikler, Werner ile diğer saygın koordinasyon kimyacılarına meydan okuyan önemli kavramsal ve deneysel unsurlar içerirler (Hill 1998). Son zamanlarda modern yüksek çözünürlüklü ve ileri teknoloji ürünü cihazların bulunması bu tür bileşiklerin sayısını arttırmıştır. Son yirmi-yirmibeş yılda rapor edilen POM içeren bileşiklerin (kimya, fizik, biyoloji ve malzeme bilimi/mühendisliği) bilimsel yayınlarının sayısı, hızla artış göstermektedir (Hill 1998, Xiao et al. 2003).

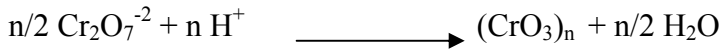
Zaman geçtikçe bu bileşikler daha kapsamlı bir şekilde geliştirilebilmiştir. POM bileşikleri hemen hemen bütün elzem moleküler özellikleri sayesinde malzeme bilimi, tıp ve kataliz alanlarında araç olarak kullanılabilen bir sınıf halini almaya devam etmektedir (Xiao et al. 2003, Khan et al. 1998, Khan and Cevik, 1999). POM içeren bileşiklerin sayıları rasyonel sentez metotlarıyla arttırılabilmektedir (Hill 1998, Dai et al. 2003). Bu elzem moleküler özellikler; kendine has molekül yapıları, büyüklük, biçim, yük yoğunluğu, redoks potansiyeli, asitlik ve çözünürlük gibi özelliklerdir. Karşıt iyon seçimini doğru yaparak polioksometalatların sulu ortamdan hidrokarbonlara kadar geniş bir çözücü yelpazesi içerisinde çözünürleştirilebilmeleri mümkündür (Hill 1998).

Polioksometalatların iskelet yapısına periyodik cetvelin büyük bir çoğunluğunu kapsayan metal ya da ametaller katılabilmektedir. Polioksometalatlardaki bir veya birkaç metal merkezi p-, d- ve/veya f- blok elementleri ile yer değiştirerek diğer bir sınıf bileşik olan heteropolioksometalatların (HPOM) yanı sıra organik/inorganik fonksiyonel gruplarla ve hatta organometalik gruplarla etkileşerek yeni tür moleküller oluşturabilirler (Hill 1998). Belirtilen bu alanlar, pratik olarak kullanışlı uygulama alanlarına sahip POM yapıları ile özellikleri arasındaki ilişkilerin bir sonucudur.

Geçiş metallerinin bazıları aynı yükseltgenme basamağı ve aynı grup numarasına sahip metal olmayan elementler ile uyumluluk gösterir: V (VB) ve P (VA) ile VO_4^{-3} ve PO_4^{-3} ; Cr (VIB) ve S (VIA) ile CrO_4^{-2} ve SO_4^{-2} ; Mn (VIIB) ve Cl (VIIA) ile MnO_4^- ve ClO_4^- de olduğu gibi. Bu benzerlik polianyonlara ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) kadar uzatılabilir. Fakat metal anyonlar ile metal olmayan anyonların oluşturduğu oksoanyonların davranışları arasındaki farklılıklar, genelde benzerliklerden daha önemlidir. Oysaki polifosforik ve polisülfirik asitler yalnızca dehidratlaşma şartlarında zorlukla oluşurken, bazı metal oksoanyonlarının polimerizasyonu, asitliğin değiştirilmesiyle kendiliğinden gerçekleşir (Huhey et al. 1997). Örneğin kromat iyonu, pH düşürüldüğünde protonlanma ve/veya dimerleşme reaksiyonları gerçekleştirir;

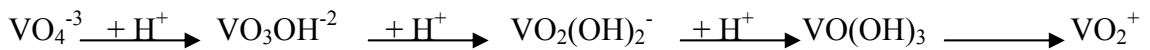


Derişik sülfürik asit ile muameleye tabi tutulduğunda dehidrasyon işlemi tamamen sonlanır ve kırmızı krom (VI) oksit (kromik asit) çökelir (Huhey et al. 1997).



$(\text{CrO}_3)_n$ katısının yapısı; sonsuz sayıda tetrahedral CrO_3 ün birbirine bağlanması ile oluşan doğrusal zincirden ibarettir (Huhey et al. 1997).

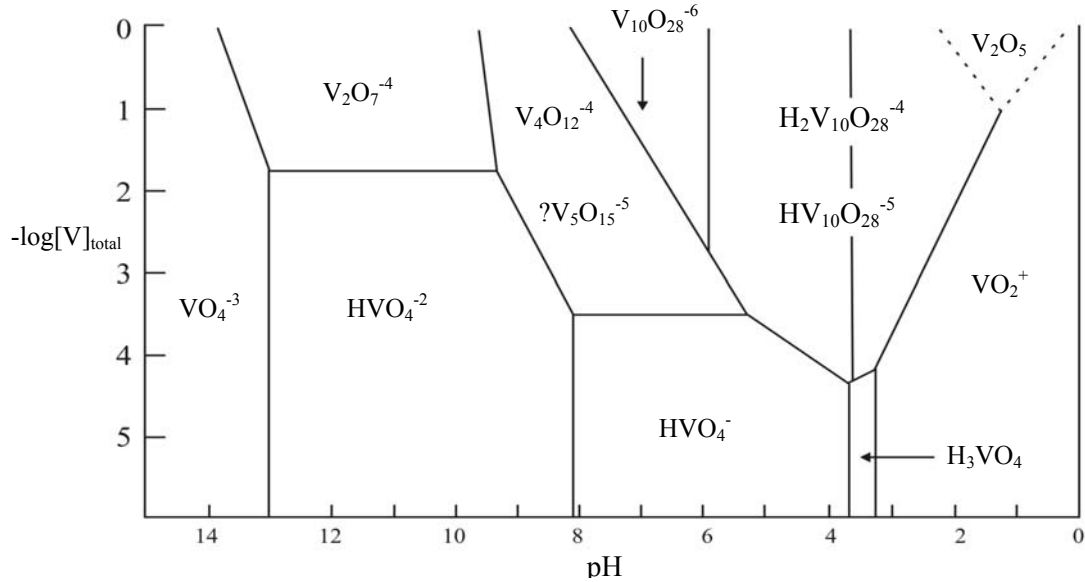
Vanadyum gibi diğer metaller daha karmaşık kimyasal yapıya sahiptir. Vanadat iyonu VO_4^{-3} , oldukça bazik çözeltilerde oluşur (Şekil 2.1). pH düşürülürken protonlanma ve dehidratasyon kendiliğinden gerçekleşir, böylece divanadat ve trivanadat iyonları oluşur (Huhey et al. 1997):



Ayrıca düşük pH noktasında hidratlaşmış V_2O_5 çökelinceye kadar polimerleşme devam eder. Vanadyum(V)oksit çökeleğinin sulu çözeltilerden oluşumu gibi diğer metal

oksitler de (MoO_3 ve WO_3 gibi) benzer davranış gösterir, fakat benzerleri olan ametal oksitler (P_2O_5 ve SO_3 gibi) gösterdikleri higroskopik davranışlarda kesinlikle farklılıklar içindedirler (Huhey et al. 1997).

Vanadatlar çoğunlukla asidiktir. NaOH içinde çok iyi çözünür ve renksiz VO_4^{3-} (ortovanadat) iyonları içeren çözeltiler oluştururlar. Ortovanadatların geometrisi tetrahedraldir. Asit eklendiğinde pH yavaş yavaş düşerken, bu iyonlar birbirine eklenir ve protonlanarak polimerize olurlar. Böylelikle çözelti içerisinde çok sayıda farklı izopoliasit anyonları oluşur. Bunların sayıları oldukça fazladır. Oksoanyonların polimerize şekli dimerler, trimerler, pentamerler vb. şeklinde olabilir. Asitlik çok arttığında asidik hidrat oksit $\text{V}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ çöker. Asidik hidrat oksit bu tür yüksek asidik ortamda çözünürken çeşitli kompleks iyonlar oluşturur ve sonunda dioksovanadyum (VO_2^+) iyonuna dönüşür. Farklı pH'larda çeşitli vanadat bileşikleri kristallendirilebilmiş olmakla beraber bunların çözelti içerisindeki yapılarıyla kristal haldeki yapılarının aynı olması beklenmemelidir (Lee 1997). Vanadatların hangi miktarda hidrate olduğu bilinmemesine rağmen, gözlemler aşağıdaki şemada açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 2.1 Sulu ortamda kararlı poliooksovanadatların konsantrasyonlarının pH ile değişimi (Huhey et al. 1997).

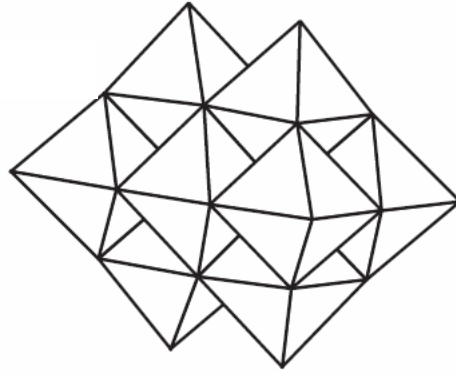
Nb_2O_5 ve Ta_2O_5 beyazdırlar ve kimyasal olarak inerttirler. Bunlar asitler tarafından güçlükle etkileşirler, fakat HF ile floro kompleksleri oluştururlar. Eğer pentaoksitler NaOH ile etkileştirilirse neobatlar ve tantalatlar oluşur. Bunlar sırasıyla pH 7 ve 10 da çökeliirler. Çözelti ortamında sadece $[M_6O_{19}]^{-2}$ (Shivaiah 2006), isopolianyonları bilinmektedir (Lee 1997).

Ana grup elementlerinin oksitleri olan fosfatlar, silikatlar ve boratların tümü polimerleşerek çok sayıda izopolianyonik türler oluşturma eğilimindedir. Benzer biçimde d-bloğunun diğer elementlerinden olan molibdatlar ve tungstatlar polimerleşerek çok sayıda izopolianyonik türler oluştururlar. Bu eğilim $(TiO^{2+})_n$ ve $CrO_4^{-2} \longrightarrow Cr_2O_7^{-2}$ için daha düşüktür (Lee 1997).

Vanadat, molibdat ve tungstat iyonlarının izopolianyonik türleri, çok ileri derecede ilgi çeken kimyasal türlerdir. Büyük miktarlarda şekillendiği kabul edilir. Polimerleşmenin ilk basamağında metalin koordinasyon sayısı 4 ten 6 ya yükselerek, tetrahedral yapıdan oktahedral yapıya geçişi söz konusudur. Kısaca basit yapı birimi tetrahedral değil oktahedral olmuştur. Ayrıca bu polihedral yapıların bağlanma biçimleri de basit zincir oluşumu şeklinde değil, köşe-paylaşımı (tepe-paylaşımı), kenar-paylaşımı ve çok nadir olarak yüzey-paylaşımı şeklinde gerçekleşir. Sonuç olarak, küçük küme olarak adlandırılabilir oktahedral ve/veya kare piramit ve/veya tetrahedral kümelerden oluşan benzersiz polianyonlar, metal oksit bileşikler içerisinde farklı bir sınıf olarak yerini alır. Polioksoanyon kümesinde oktahedrallerin kenar paylaşımı gerçekleştiğinde, metal atomlarının birbirini elektrostatik itmeleriyle oktahedral yapı düşük derecede mükemmellikten saparak kararlı hale gelebilir. Polimerleşmenin daha ileriki safhalarında bu itmeleri göz önünde tutabilmek oldukça zordur. Sonuçta büyük metal iyonlarına sahip oktahedral birimlerin kenar paylaşımı itmeyi arttıracığından, merkez metal atomunun/iyonunun çapı azaldıkça, polioksoanyondaki oktahedral birim sayısı artar. Örneğin; metalik yarıçaplar şöyledir: $V^{+5}(54pm) < W^{+6}(58pm) \approx Mo^{+6}(60pm) < Nb^{+5}(64pm) = Ta^{+5}(64pm)$ ve polianyonların kenar paylaşımı ile uyumludur; $V_{10}O_{28}^{-6}$ (Khan et al. 2001), $Mo_8O_{26}^{-4}$ (Tian et al. 2006), $Mo_7O_{24}^{-6}$ (Tian et al. 2007), $Mo_6O_{19}^{-2}$ (Shivaiah 2006), $W_6O_{19}^{-2}$ (Khan et al. 1998), $HW_6O_{21}^{-5}$ (Ostromecki et al. 1998) ve $Nb_6O_{19}^{-8}$ (Hegetschweiler 2002). Mo ve W'in +6 yükseltgenme basamağındaki olası

İstisna bu iyonların yarıçaplarındaki belirsizlikten kaynaklanmaktadır. Örneğin $W_{12}O_{42}^{-12}$ (Wang et al. 2007) ve $H_2W_{12}O_{40}^{-6}$ (Son and Kwon 2004) gibi daha büyük polioksanyonların oluşumunda kenar paylaşımının yerini köşe/tepe paylaşımı almıştır (Huhey et al. 1997).

İzopolianyonlar, oksit iyonlarının oluşturduğu oktahedral boşlukların, metal iyonlarıyla doldurularak oluşturulan metal oksitler olarak düşünülebilir. On tane oktahedraden oluşan $V_{10}O_{28}^{-6}$ (Swallow et al. 1966) dekavanadat anyonu, en fazla sayıda kenar paylaşımı içeren polioksometalat birimi olarak örneklenebilir (Şekil 2.2). Bu yapı en yüksek metal-metal itmesini içeren yapı olarak gözükmektedir. Ayrıca diğer yapılar bu yapıdan belli sayıda oktahedralin ayrılması ile elde edilebilir (Huhey et al. 1997).



Şekil 2.2 $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ anyonunun yapısı (Huhey et al. 1997).

Her ne kadar farklı molibdat türlerinin açıklamaları üstünde durulsa da, dört tanesi en önemlileridir;

- Basit molibdat, MoO_4^{-2} , yüksek pH'larda kararlıdır,
- Heptamolibdat (paramolibdat olarak da bilinir), $Mo_6O_{24}^{-6}$ (Wang et al. 2006) pH 4-5'in altında molibdat ile denge halindedir,
- Oktamolibdat, $Mo_8O_{26}^{-4}$ (Tian et al. 2006) daha asidik çözeltilerde bulunmaktadır,
- Bilinen en büyük izopolianyon olan $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{-8}$ (Masatoshi et al. 2005), pH'ı 1,8 civarında olan çözeltilerde bulunmaktadır.

(CrO₃)_n'te benzer olarak, (MoO₃)_n türündeki yüksek polimerlerin oluşumu mümkün fakat oluşumlarının, yavaş reaksiyon hızları sebebiyle, incelemesi yapılamamıştır. Mo^{VI} nin amfoterik karakteri, (MoO₃)_n'ten çok düşük pH'ta basit oksomolibdenum elde edilmesiyle gösterilmiştir (Huhey et al. 1997).

2.2. Heteropolianyonlar

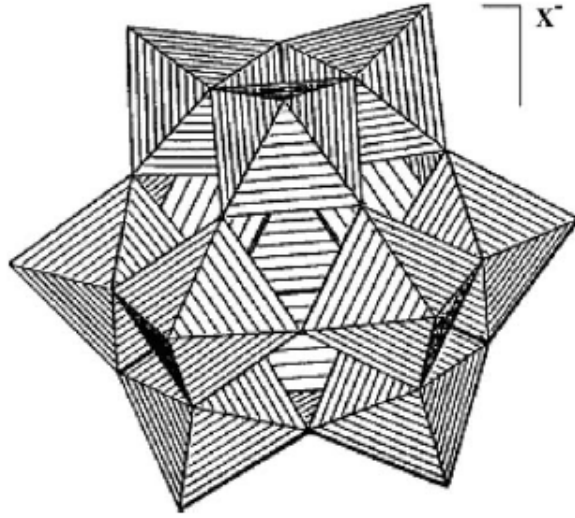
Heteropoliokso metalat olarak adlandırılan türler, iki ya da daha farklı türde oksometal / anorganik poliokso metal türler oluşturur. Bu türler daima bir ya da daha fazla türde vanadat, molibdat veya tungstat gibi asit iyonlarıyla birlikte fosfat, arsenat ya da silikat gibi iyonlar içerirler. 40 civarında elementin oluşturduğu heteropoliasitlerde genellikle farklı birimler arasındaki oran 12:1 ya da 6:1 dir. Bunlar 12- ya da 6-poliasit olarak adlandırılır. Bununla beraber farklı oranlarda bulunabilir (Lee 1997). Heteropoliasitlerle çalışmak çok zordur. Zor olmasının nedenlerini şöyle sıralayabiliriz:

- Moleküler ağırlıkları yüksektir. Genellikle 3000 civarında ya da daha fazladır.
- Hidrat içeriği değişkendir.
- İyonların yapısı pH ile değişir.
- Çözelti içindeki türler, muhtemelen farklı yapılarda kristallenir (Lee 1997).

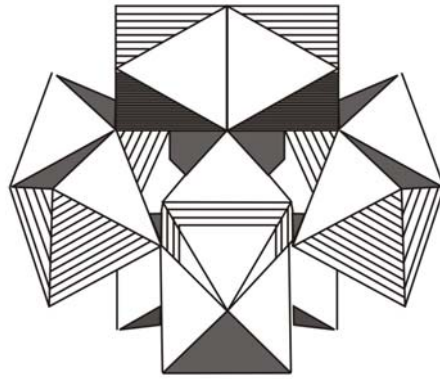
Oldukça iyi bilinen ve sıkça karşımıza çıkan [W₁₂O₄₀]⁸⁻ (Wang et al. 2007) yapısında; metatungsten iyonunun merkezinde, 4 oksijen atomu tarafından tetrahedral şekilde çevrelenmiş bir oyuk olduğu bilinmektedir (Şekil 2.3). Bu oyuk, küçük bir atoma nispeten oldukça büyük bir çevrelemedir, örneğin; P⁺⁵ (Himeno et al. 2003), As⁺⁵ (Fidalgo et al. 2002), Si⁺⁴ (Reddy et al. 2003), Ge⁺⁴ (Wang et al. 2006), Ti⁺⁴ (Kominami et al. 2003), V⁺⁴ (Khan et al. 1999) ve Zr⁺⁴ (Reddy et al. 2003) gibi iyonlar bu oyuğu doldurabilir ve sonuç olarak 12-tungsten heteropoli anyonlarının genel formülü [X⁺ⁿW₁₂O₄₂]⁻⁽⁸⁺ⁿ⁾ şeklindedir.

35-40 kadar heteroatomlarının, heteropoli asit yapılarında olduğu bilinmektedir. (NH₄)₂H₆CeMo₁₂O₄₂'nin şekli şekil 2.4'te gösterilmektedir. MoO₆ molekülünün oktahedral dağılımı; yüzeylerde bulunan Mo₂O₉ gruplarının seryum atomlarıyla

koordinasyon yapıları nedeniyle hemen hemen benzersiz bir durumdadır (Huhey et al. 1997).



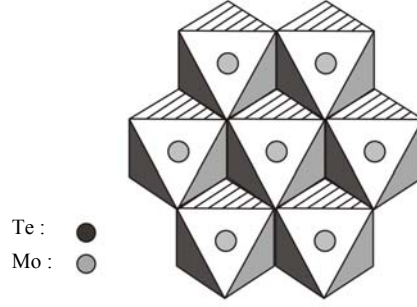
Şekil 2.3 Bir Keggin yapısı, $[XM_{12}O_{40}]^{x-}$, burada X merkez atom olup Si(VI), P(V), Ge(IV) vb. gibi metaller olabilir. M ise Mo(VI), W(VI) gibi metaller olabilmektedir (Huhey et al. 1997).



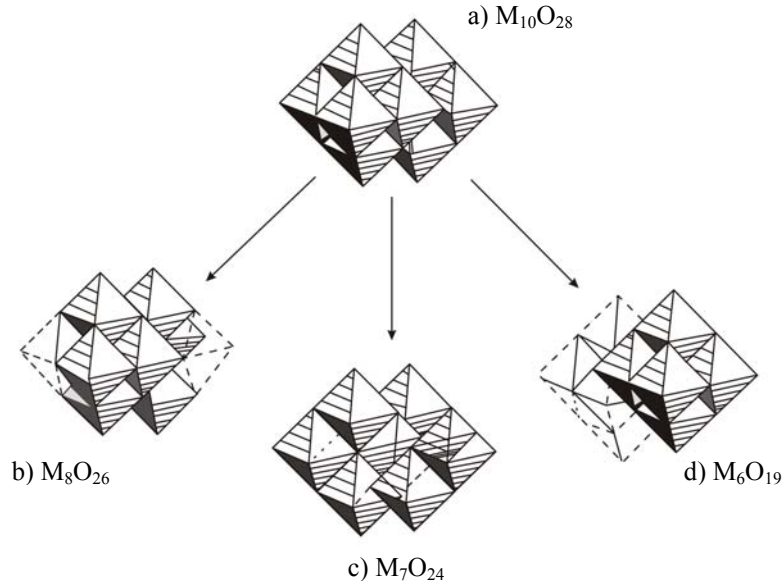
Şekil 2.4 $[CeMo_{12}O_{42}]^{-8}$ HPOM anyonunun MoO_6 oktahedrallerinin bağlantıları ile gösterimi (Huhey et al. 1997)

Diğer heteropoli asitlerinin birçoğu, 6-Molibden türlerinden biraz farklıdır. Bu formlar heteroatomlar ile Te^{IV} ve I^{VII} ve +3 yüklü Rh gibi metal iyonlarıdır. Bu atomların hepsi küresel oktahedral düzenini tercih ederler, şekil 2.4'te de görüldüğü gibi, $6MoO_6$

oktahedral yapı birleşerek bir halka meydana getirmiştir. 6-heteropoli formül modeli, eğer 7. molibdenin sahte olduğu düşünülseydi, önceden tartışılan formül modeline de uygulanabilirdi. 6-heteropoli asitlerin 7 molibdenliler ile eş şekilde olduğu daha önce düşünülmüş olsa da, bu da şekil 2.5 ve 2.6c deki şekillerle kıyaslandığında pek benzer bir durum değildi.



Şekil 2.5 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ iyonunda MoO_6 oktahedraalarının bağlanması
(Huhey et al. 1997)

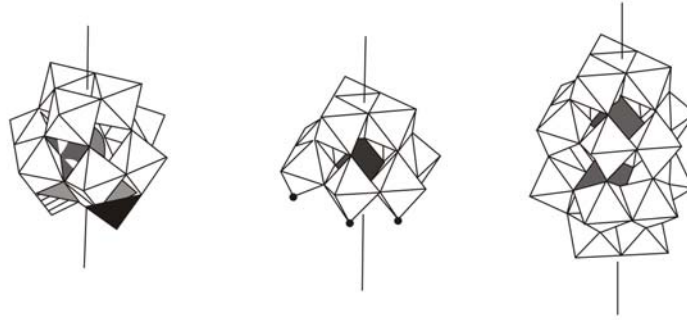


Şekil 2.6 $\text{M}_{10}\text{O}_{28}$ yapısına dayalı izopoli anyonların gösterimi
(Huhey et al. 1997)

Yapılarının farklı olmadığı kabul edilse de bununla beraber farklılık genellikle heteroatomların, molibden atomlarının oluşturduğu düzlemsel (şekil 2.7a) veya düzlemsel olmayan halka (şekil 2.7b) tarafından çevrilip çevrilmediğidir. $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ gibi diheteropoli asitlerin dahil olduğu birçok kompleks asitin, zaman zaman Dawson yapıları olarak da adlandırılan 12-heteropoli asitlere benzer bir yapıları olduğu bulunmuştur (Şekil 2.8 ve şekil 2.9) (Huhey et al. 1997).

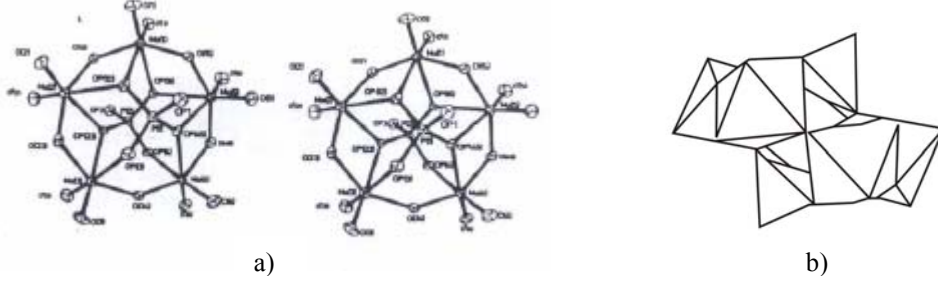


Şekil 2.7 (a) Molibden heteroatomunun, 6-Heteropoli asitin oluşturduğu düzlemsel halka tarafından çevrilmesi gösterilmektedir; **(b)** $Mo_7O_{24}^{-6}$ yapısındaki 7.Molibden atomunun düzlemsel olmayan halkayı oluşturan molibden atomları tarafından çevrilmesi (Huhey et al. 1997)



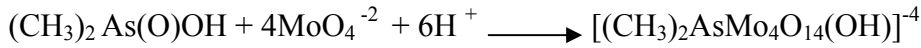
Şekil 2.8 12-Heteropoli ve dimerik 9-heteropoli asit yapıları arasındaki benzerlikler: **(a)** $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ anyonunun yapısı; **(b)** $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ anyonundaki oktahedraillerin kaldırılması ile oluşan $[PW_9O_{31}]^{-3}$ iyonunun yarım birimlik şekli; **(c)** $[P_2W_{18}O_{62}]^{-6}$ iyonunun iki yarım birimden oluşan şekli (Huhey et al. 1997)

Bazı heteropoli anyonlarda bulunan heteroatomlar, MoO_6^{-n} ve WO_6^{-n} moleküllerinin oktahedreleri tarafından tamamen çevrelenmiştir. Şekil 2.9'de görülen $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{-6}$ anyonu bu duruma örnek verilebilir.



Şekil 2.9 $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{-6}$ iyonunun (a) stereo ve (b) üç boyutlu görünüşü

PO_4^{-3} tetrahedronundaki 4. oksijen koordine değildir. Eğer bir heteropoli kompleksinin eldesinde, fosforik asit yerine alkil fosforik asit ($\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$) kullanılırsa, fosfor atomlarının 4. konumunda alkil grubu bulunan çok benzer bir kompleks elde edilir. Bu sentez, büyük bir oksijen anyonunun üzerine organik bir kulp koymak için kullanılacak bir metot olmuştur (Huhey et al. 1997). Örneğin;



Bu anyon, bir heteropolianyonunun yüzeylere dağılmış oktahedrelerini kapsayan bilinen ikinci örneğidir (Huhey et al. 1997).

İzopoli ve heteropoli anyonlar, çalışmalar için birçok ilginç yüzey sunmaktadır. Bu anyonlar küçük metal oksit kafesleri olarak kabul edilebilirler. Çok düşük yüzey enerji yoğunluğu ve baziklik gösterirler. Örneğin biz genel olarak, perklorat iyonunun (ClO_4^-) çok düşük bir bazikliğe sahip olduğunu düşünürüz. Bir çalışma; heksamolibdat(-2) iyonu ve 12-tungstenfosfat(-3) iyonunun, perklorat iyonundan daha düşük bir bazikliğe sahip olduğunu ve 12-molibdenfosfat(-3) iyonunun sadece biraz daha fazla bazikliğe sahip olduğunu göstermiştir (Huhey et al. 1997).

Ayrıca bu sistemler, oldukça renkli karışık yükseltgenme basamaklı türleri de içerir. Örnek olarak burada kısaca; tungsten-bronzları ve heteropoli mavilerini verebiliriz (Huhey et al. 1997).

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
- Elemental Analiz (CHNS analizi)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- X-Işımlar Kırınım Deseni Çekimi (XRD toz)
- Tek Kristal X-Işımları Yapı Analizi (X ışınları tek kristal)

Bu çalışma esnasında sentez sonuçlarının ilk aşamada irdelendiği analitik teknik FTIR spektroskopisidir. Bu teknik yardımıyla bileşiğin içeriği ve yapısı ön bilgiler elde edilir. Eğer bileşiğin yeni bir bileşik olduğu kanısına varılırsa, diğer analitik yöntemlerle karakterizasyona devam edilir. Manganometrik titrasyon yardımıyla bileşiğin içerdiği indirgenmiş formül başına düşen metal sayısı belirlenmeye çalışılır. Tek kristal x-ışınları yapı analizine kristalleri gönderilmeden önce bileşiğin elemental içeriği ve termogravimetrik özellikleri belirlenir. En son olarak tek kristal yapı tayini yapıldıktan sonra toz XRD ile karakterizasyon tamamlanır.

Bilindiği üzere karakterizasyonun en temel unsuru x ışınları tek kristal yapı tayinidir. Sentezci anorganik kimyacıların en çok karşılaştığı problemlerin başında yeni bileşiklerini tek kristal halinde elde edememeleri gelir. Bu çalışmada bu problemle oldukça fazla karşılaşmıştır. Bu sebeple burada rapor edilen dört yeni bileşiğin sadece birisinin diğer analitik yöntemlerle beraber tek kristal yapı tayini yapılabilmektedir. Diğer üç yeni bileşiğin karakterizasyonu ise tam olarak yapılamamıştır. Ancak bu yeni üç bileşik, tek kristal yapı tayini hariç diğer analitik metotların tümü kullanılarak karakterize edilmeye çalışılmıştır.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Materyaller ve Cihazlar

Bu çalışmanın yürütülmesi boyunca kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, alındığı gibi kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, ticari kaynaklardan (Sigma, Aldrich, Fluka, Alfaeaser, Merck) temin edilmiştir. Hidrotermal reaksiyonlar 23 ml'lik teflonlar içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme otoklavı içerisinde (Resim 3.1) ve isolab programlı bir elektrik fırını yardımıyla 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. Elemental 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, XRD toz analizi için Shimadzu marka XRD-6000 model cihaz kullanılmıştır.



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. (N(C₂H₅)₄)₄[VMo₁₂V₂O₄₄] Bileşiğinin Sentezi

Na₂MoO₄·2H₂O (1,5 mmol), V₂O₅ (0,75 mmol), 1,2,4,5-benzenetetrakarboksilik asit (pyromellitic acid) (3 mmol), (C₂H₅)₄NCl (3 mmol) ve 0,1 M H₂SO₄ (5 ml) karışımı, 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Ağız sıkıca kapatılmış olan bu kap, daha sonra 180°C de 88 saat süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan koyu mavi prizmatik kristaller, mavi iğne şeklinde kristaller [V₂O₂(H₂O)₂(C₆H₂(COO)₄] (Çevik et al. 2007) ve tanımlanamayan siyah toz madde, sarı renkli reaksiyon çözeltisinden süzülerek ayrıldı. Kristaller ve toz madde soğuk su ile dikkatlice yıkandıktan sonra oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Daha sonra kuruyan kristaller, toz karışımı içerisinden, mekanik olarak mikroskop altında seçilerek birbirinden ayrıldı. Reaksiyon sonucunda, 37,5 mg koyu mavi prizmatik kristaller (Molibden içeriğine göre % 12 verimle), 63 mg mavi iğne şeklinde kristaller [V₂O₂(H₂O)₂(C₆H₂(COO)₄] ve 20 mg siyah toz elde edildi.

3.2.2.2. Basit Formülü [V₂O₂(OH)₂SO₄] Olan Bileşiğin Sentezi

NaVO₃ (1 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (1 mmol) ve 0,5 M H₂SO₄ (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Ağız sıkıca kapatılmış olan bu kap daha sonra, 160°C de 67 saat süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan kahverengi prizmatik kristaller, renksiz iğne şeklinde kristaller ve berrak mavi süzüntü elde edildi. Kahverengi kristaller, beraberinde bulunan renksiz kristallerden, sıcak asetonitril ile yıkanarak ayrıldı. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra da kalan az miktarda tanımlanamayan çözünmemiş safsızlıklardan, mekanik olarak mikroskop altında seçilerek birbirinden ayrıldı. Reaksiyondan 11 mg basit

formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan (vanadyum içeriğine göre % 8 verimle) kahverengi prizmatik kristaller elde edildi.

3.2.2.3. Basit Formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ Olan Bileşiğin Sentezi

1. Metot :

V_2O_5 (0,5 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (1 mmol), $N(Met)_4Cl$ (1 mmol) ve H_2O (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Ağız sıkıca kapatılmış olan bu kap daha sonra, $160^\circ C$ de 67 saat süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı, fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan, sarı renkli küçük iğne şeklinde kristaller, renksiz ince uzun kristaller, koyu mavi tanımlanamayan toz madde ve acık kahverengi süzüntü elde edildi. Sarı renkli kristaller, önce 0,5 M H_2SO_4 ile yaklaşık $40^\circ C$ 'de 30 dakika süreyle ısıtılarak koyu mavi toz maddeden, daha sonra ılık asetonitril ile 10-15 dakika $35-40^\circ C$ 'de ısıtılarak renksiz ligant kristallerinden ayrıldı. Reaksiyondan 45 mg basit formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olan (vanadyum içeriğine göre %18 verimle) sarı renkli iğne şeklinde kristaller elde edildi.

2. Metot :

$NaVO_3$ (1 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (1 mmol), Na_2SO_4 (3 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. Ağız sıkıca kapatılmış olan bu kap daha sonra, $160^\circ C$ de 18 saat süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı, fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat bekletildi. Reaksiyondan, sarı renkli küçük iğne şeklinde kristaller, renksiz ince uzun kristaller, koyu mavi tanımlanamayan toz madde ve acık kahverengi süzüntü elde edildi. Sarı renkli kristaller, önce 0,5 M H_2SO_4 ile yaklaşık 30 dakika $40^\circ C$ 'de ısıtılarak koyu mavi toz maddeden, daha sonra ılık asetonitril ile 10-15 dakika $35-40^\circ C$ 'de ısıtılarak renksiz

ligant kristallerinden ayrıldı. Reaksiyondan 169,7 mg basit formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)_2]$ olan (vanadyum içeriğine göre %71,6 verimle) sarı renkli kristaller elde edildi.

3.2.2.4. Basit Formülü $[\text{V}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COO})_2]$ Olan Bileşiğin Sentezi

$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1,5 mmol), 2,6-naftalindikarboksilik asit (0,25 mmol) ve H_2O (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Ağız sıkıca kapatılmış olan bu kap daha sonra, 160°C de 164 saat süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı, fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan açık renkte küçük yeşil kristaller, açık yeşil ve renksiz toz madde elde edildi. Açık yeşil kristaller, açık yeşil ve renksiz toz maddeden, önce 25-30 dakika ılık metilamin ve etil alkol (1/10) karışımında, daha sonra asetonytril içerisinde bekletilerek ayrıldı. Ancak açık yeşil kristaller bu yolla renksiz kristallerin bir kısmından ayrılabilirdi. Daha sonra soğuk su ile dikkatlice yıkanarak oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Kuruyan kristaller tanımlanamayan safsızlık içerisinden mekanik olarak mikroskop altında seçilerek ayrılarak saflaştırıldı. Reaksiyondan 19,6 mg basit formülü $[\text{V}_2\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COO})_2]$ olan açık yeşil küçük kristaller şeklinde (vanadyum içeriğine göre %7,5 verimle) elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (N(C₂H₅)₄)₄[VMo₁₂V₂O₄₄] Bileşiğinin Karakterizasyonu

4.1.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

(N(C₂H₅)₄)₄[VMo₁₂V₂O₄₄] bileşiğinin kristallerinin rengi koyu lacivert, şekli ise prizmatiktir. Su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sıklıkla kullanılan çözücülerde çözünmemektedir.

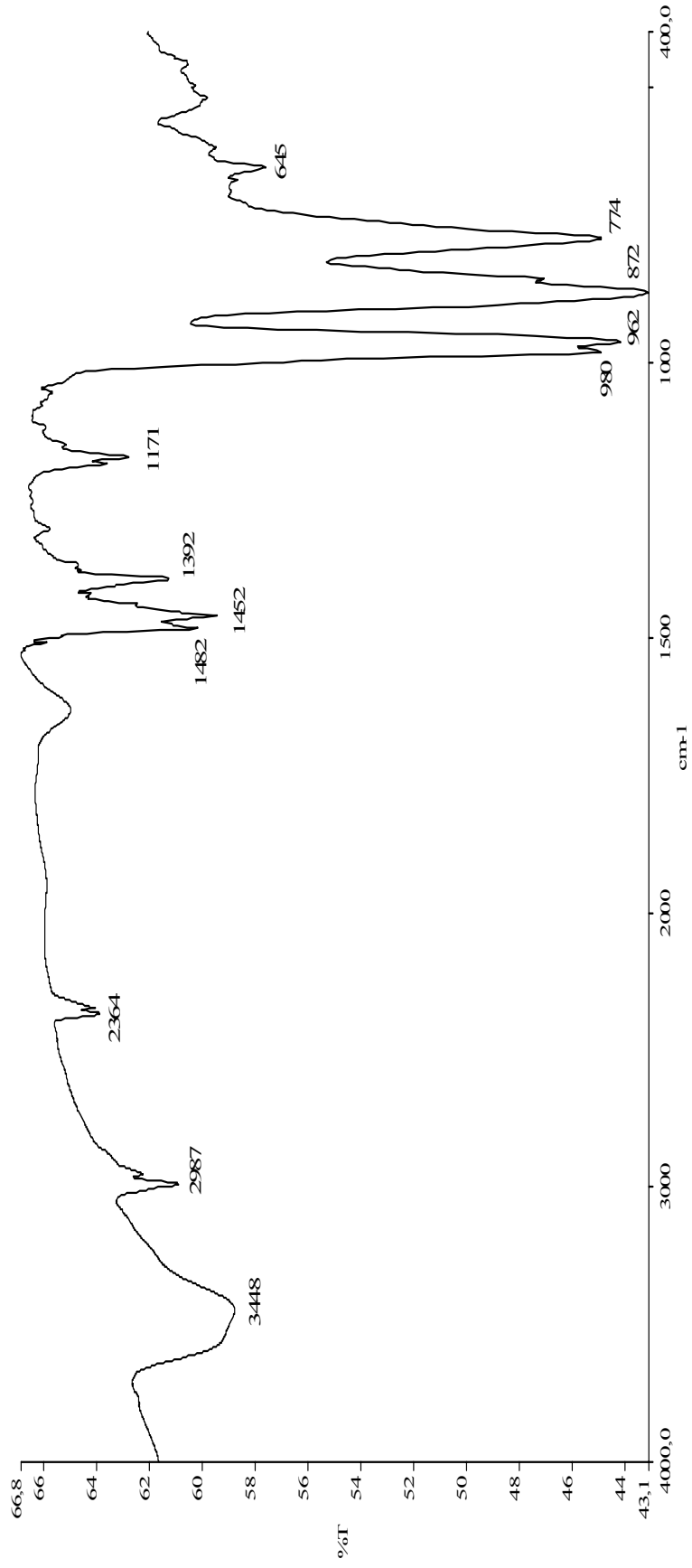
4.1.2. Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

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

Çizelge 4.1 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Tahmin Edilen Gruplar
2987	C-H gerilmesi
1482 ve 1459	C-H düzlem içi eğilmesi
980	V=O gerilmesi
962	Mo=O gerilmesi
872 ve 774	Mo-O-Mo ve/veya Mo-O-V gerilmesi

Bileşiğin IR spektrumundan seçilen önemli piklerin dalga sayıları şöyle sıralanabilir; 2987, 1482, 1459, 1171, 980, 959, 867, 776, 646 cm⁻¹. 2980–2900 cm⁻¹ aralığı C-H gerilme piklerinin, 1450–1470 cm⁻¹ aralığı C-H düzlem içi eğilme piklerinin gözlemlendiği aralıktır (Erdik 1998). Spektrumda C-H gerilme piki 2987, C-H eğilme pikleri 1482–1459 cm⁻¹ olarak gözlenmektedir. 1170–1145 cm⁻¹ aralığında ise C-H düzlem dışı eğilme pikleri gözlenmektedir (Erdik 1998). Spektrumda C-H düzlem dışı eğilme piki



Şekil 4.1 (N(C₂H₅)₄)₄[VMo₁₂V₂O₄₄] bileşiğinin spektrumu

de 1171 cm^{-1} olarak ortaya çıkmaktadır. $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığı V=O ve Mo=O gerilme piklerinin gözleendiği aralıktır (Nakamoto 1986). Spektrumda V=O veya Mo=O olabileceği tahmin edilen gerilme pikleri de $980\text{--}959\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Alifatik ve aromatik bileşiklerdeki C-H düzlem dışı eğilme piklerinin de görüldüğü 800 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} aralığı aynı zamanda M–O–M (M= Mo veya V) gerilme bandlarının da görüldüğü aralıktır (Nakamoto 1986). Mo–O–Mo olduğu tahmin edilen gerilme bandları spektrumda 872 ve 774 cm^{-1} olarak kendini göstermektedir.

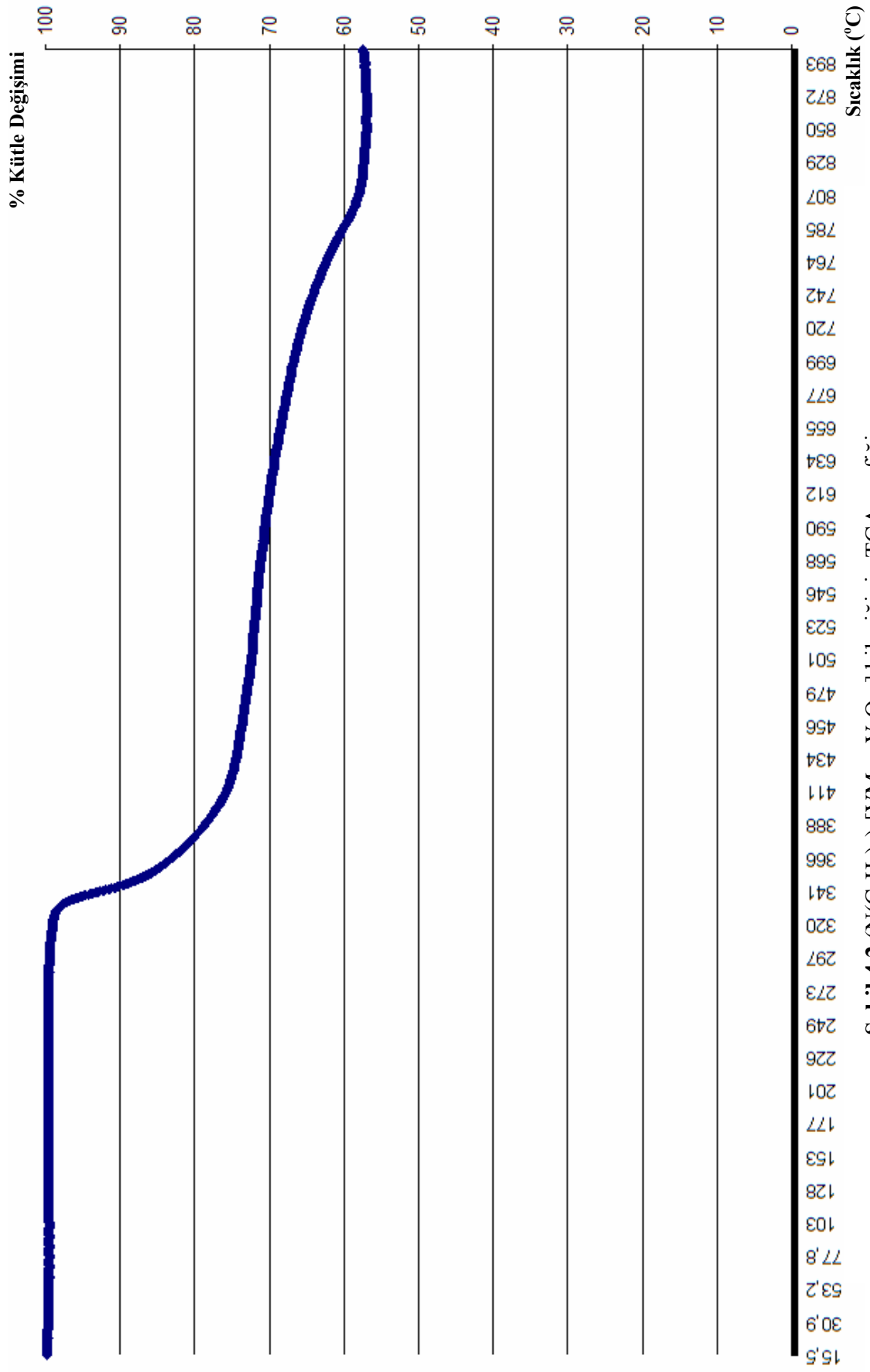
4.1.3. Bileşiğin TGA Sonuçları

Bileşiğin termogravimetrik analizinde; 330°C 'ye kadar ağırlık kaybı gözlenmemiştir. Buda bileşiğin herhangi örgü suyu içermediğinin bir göstergesidir. $330\text{--}400^{\circ}\text{C}$ aralığında tetraetilamonyum katyonlarının bozunduğu ($\approx 20\%$), 800°C 'ye kadar ise kütlenin yavaş yavaş azaldığı belirlenmiştir (toplam ağırlık kaybı $\approx 43\%$). Bileşiğin TGA grafiği şekil 4.2'de verilmektedir.

4.1.4. Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları ve BVS Hesaplamaları

Koyu renk, indirgenmiş vanadyum ve/veya molibden varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş metal atomu sayısı belirlenmeye çalışılmıştır.

$5,8 \cdot 10^{-5}$ M standart KMnO_4 (Sodyum okzalat ile ayarlanmış) çözeltisi titrant olarak kullanılmış, $16,81\text{ mg}$ $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_4[\text{VMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}]$ asit ($2\text{M H}_2\text{SO}_4$) içerisinde çözünmüş 250 mL 'lik çözelti hazırlanmış ve 25 'er mL 'lik çözeltiler ve $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$ 'de titre edilmiştir. 25 mL boş çözelti (blank solution) (numune içermeksizin, $2\text{M H}_2\text{SO}_4$) aynı şartlarda titre edilmiş ve burada elde edilen dönüm noktası değeri daha sonra numune içeren çözeltinin dönüm noktası değerinden çıkartıldığında ortalama olarak $6,7\text{ mL}$ 'de dönüm noktasına ulaşılmıştır. Hesaplamalar sonucunda molekül başına $2,92$ tane indirgenmiş metal atomunun (tek elektron alarak) varlığından söz edilebilir.



Şekil 4.2 $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)[\text{VMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}]$ bileşiğinin TGA grafiği

İlave olarak bu üç elektronun hangi metallere üzerinde olduğunu tespit etmek amacıyla valans bağ değeri (BVS) hesaplamaları yapılmıştır. BVS hesaplamaları sonucunda, V1 (4.93)'in tamamen yükseltgenmiş olduğu görülür. Mo-O_{terminal} (O6, O8, O10, O14, O15 ve O16) için yapılan BVS hesaplamalarında oksijenin 2,25-1,75 valans birimi değerleri aldığı ve ortalama değerin ise 1,985 valans birimi tespit edilmiştir. Her ne kadar BVS hesaplamaları net olarak hangi molibden atomlarının indirgenmiş olduğunu göstermese de, üç elektrondan ikisinin uçlarda bulunan iki molibden üzerinde, diğer elektronun da merkezde bulunan vanadyum üzerinde bulunabileceği yorumu yapılabilir.

4.1.5. Bileşiğin Elemental Analiz Sonuçları

Bileşiğin yapılan elemental analizi sonucunda bulunan ve teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri çizelge 4.2'de verilmiştir. çizelgede, elemental analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2 (N(C₂H₅)₄)₄[VMo₁₂V₂O₄₄] bileşiğinin elemental analiz sonuçları

Bileşik	Elemental Analiz							
	%Deneyisel				%Teorik			
	C		H		N		S	
Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	
(N(C ₂ H ₅) ₄) ₄ [VMo ₁₂ V ₂ O ₄₄]	15,23	15,20	3,14	3,19	2,17	2,22	-	-

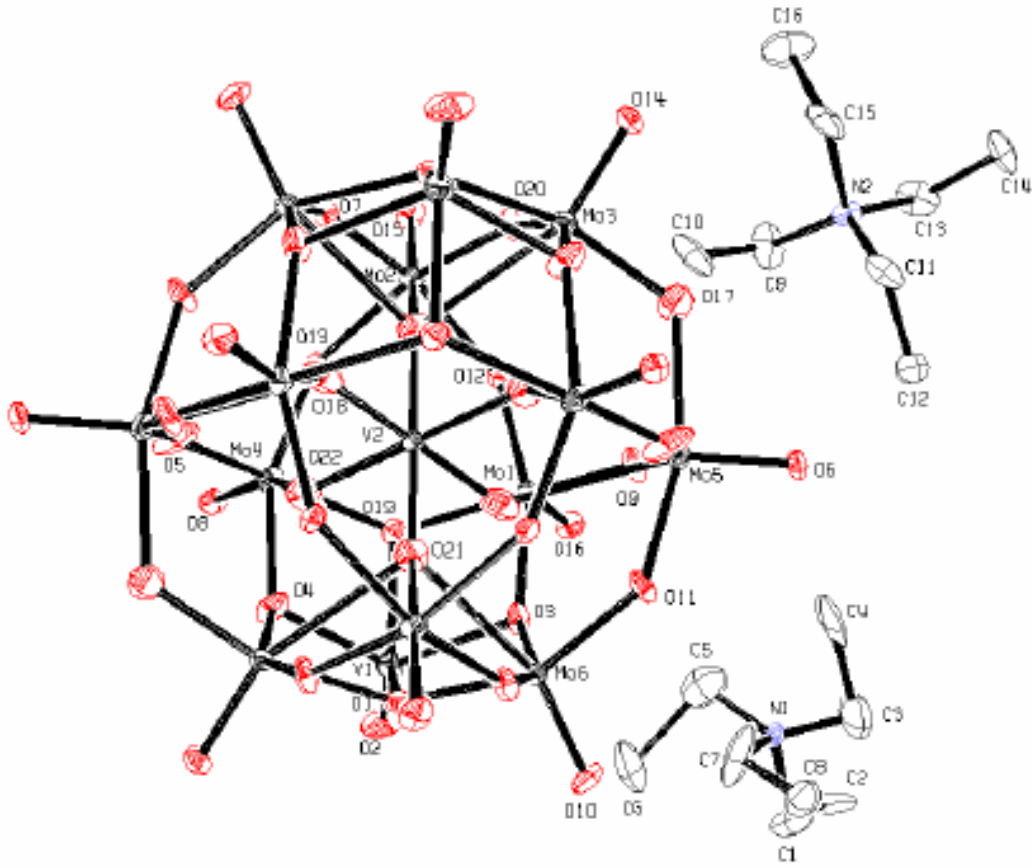
Tek kristal x-ışınları yapı analizi, TGA, Manganometrik titrasyon, BVS hesaplamaları ve elemental analiz sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda bileşik; ((C₂H₅)₄N)₄[V^{IV}Mo^{VI}₁₀Mo^V₂V^V₂O₄₄] şeklinde formüllendirilmiştir.

4.1.6. Bileşiğin Tek Kristal X-Işınları Yapı Analizi Sonuçları

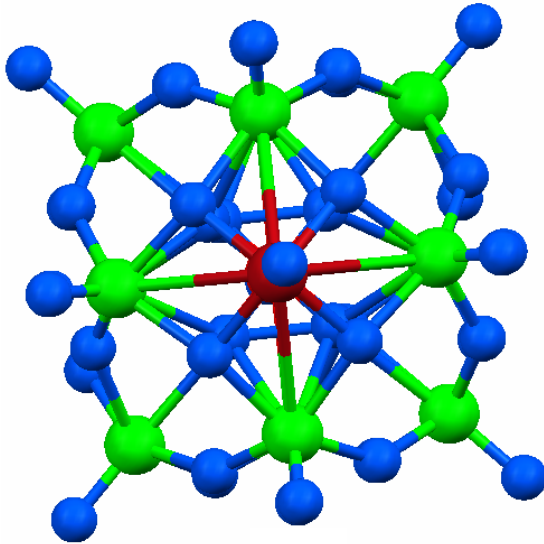
(N(C₂H₅)₄)₄[VMo₁₂V₂O₄₄] tek kristalinin absorpsiyon verileri Stoe IPDS II Difraktometresi, $\omega/2\theta$ tarama modu kullanılarak toplanmıştır. X-ışını olarak MoK α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) ve monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır.

Hücre parametreleri X-AREA programı (Stoe and Cie 2002) kullanılırken [$1.88 < \theta < 26.00$] açılı ve 6832 adet yansıma kullanılmıştır. Absorpsiyon düzeltmeleri, X-RED programında (Stoe and Cie 2002) entegrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toplam 6825 bağımsız yansıma elde edilmiş ve $I > 2\sigma(I)$ açılarında 2572 yansıma gözlenmiştir. 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 $R_1=0.0642$ ve $wR_2=0.141$ 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, metil atomları söz konusu ise $1.5U_{eq}(C)$ olarak yerleştirilmiştir. Bileşik için %20 olası yer değiştirme termal elipsoitleri ve atomların isimlendirilmesini içeren ORTEP çizimi şekil 4.3’de verilmiştir. Kristalografik data, deneysel veriler ve arıtma sonuçları çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

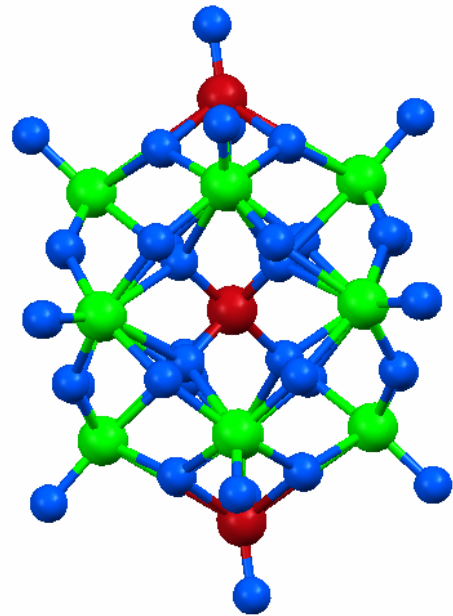
Tek kristal x-ışınları yapı analizi sonuçları, kristalin farklı bir HPOM anyonu ([VMo₁₂V₂O₄₄]⁻⁴) ve dört karşıt katyonu olduğunu ([C₂H₅)₄N]⁺) ortaya çıkarmıştır (Şekil 4.3). Kristalin HPOM anyonu; biri tepede birisi de en altta bulunan {VO} taçları ve merkezde bir tane {VO₆} oktahedral birimi bulunduran {V₃Mo₁₂O₄₄} bir küme olarak tarif edilebilir. Literatürde, iki taçlı [VV₁₄O₄₂]⁻⁹, [PV₁₄O₄₂]⁻⁹, [PMo₁₂V₂O₄₂]⁻⁵, [GeMo₁₂V₂O₄₂]⁻⁴ ve [SiMo₁₂V₂O₄₂]⁻⁴ yapılarının her biri; merkezinde oksijenleri paylaşılan {VO₄, PO₄, SiO₄ veya GeO₄} tetrahedronların oktahedral merkezler içeren {Mo₃O₁₃} birimlerine bağlanmasından oluşmuştur (Shi et al. 2006, Hou et al. 1993). Bileşik, literatürde belirtilen küme yapılarının koordinasyon düzenleri ile benzerlikler göstermesine rağmen yukarıdaki anyonların tersine, HPOM anyonunun merkezindeki V



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.3 (a) $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiğinin %20 olasılıkla yer değiştirme termal elipsoitleri ve atomların isimlendirilmesini içeren ORTEP çizimi (b) Vanadyum atomlarını içeren doğrultuda HPOM anyonuna karşıdan bakış (c) Kağıt düzleminde vanadyum atomları içeren HPOM anyonuna karşıdan bakış

atomunun koordinasyon geometrisi oktahedrondur. Kümede bulunan 12 molibden atomlarının tümünün koordinasyon geometrisi bozulmuş oktahedron, iki vanadyum atomunun geometrisi ise bozulmuş kare piramit düzenindedir. Asimetrik birim, HPOM gurubunun yarısı ile iki tetraetilamonyum katyonundan oluşmaktadır. Asimetrik birim şu şekilde açıklanabilir; $\{VO_5\}$ kare piramidin kare düzlemi O(1), O(2), O(3) ve O(19) atomlarından oluşmakta ve bu oksijen atomlarının her biri iki farklı Mo atomuna bağlanmakta böylece $\{VO_5\}$ birimi (V1); Mo1, Mo3, Mo4 ve Mo6 oktahedronları ile dört ekvatorial kenarı paylaşmaktadır. $\{Mo_3O_{13}\}$ ve $\{Mo_2O_{11}\}$ birimleri, sırasıyla $\{Mo_3, Mo_4$ ve $Mo_5\}$ ve $\{Mo_2$ ve $Mo_6\}$ atomlarından oluşmaktadır. Kalan Mo atomu (Mo1), $\{Mo_3O_{13}\}$ birimi ile $\{Mo_2O_{11}\}$ birimini bağlayarak merkez vanadyum atomunu köşeleri paylaşarak çevreler. Bileşiğin HPOM'si literatürde bulunan benzer HPOM kümeleri $[XM_{14}O_{42}]^{n-}$ (X=V, P, Si, Ge ve M=V veya Mo) ile karşılaştırıldığında; burada karakterize edilen HPOM anyonunun beş ayrı koordinasyon biriminden oluştuğu ($\{Mo_3O_{13}\}$, $\{Mo_2O_{11}\}$, $\{MoO_6\}$, $\{VO_6\}$ ve $\{VO_5\}$), bunun yanında diğer HPOM'ların ise üç koordinasyon gurubundan ($\{Mo_3O_{13}\}$, $\{VO_5\}$ ve $\{XO_4\}$) oluştuğu görülmektedir. Bu farklılık, merkez vanadyum atomunun koordinasyon geometrisinden kaynaklanmaktadır. Merkez oktahedron $\{VO_6\}$ ise; her biri $\{Mo_3O_{13}\}$, $\{Mo_2O_{11}\}$ ve $\{MoO_6\}$ birimlerinden ikisi ile köşeleri paylaşan O atomlarından oluşmaktadır.

$(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiği için x-ışınları kristalografik verileri ve seçilen bağ uzunlukları (Å) çizelge 4.4'de, bağ açıları ($^\circ$) çizelge 4.5'de verilmiştir. $\{VO_5\}$ kare piramidlerindeki terminal V=O bağ uzunlukları ve ortalama V–O_{ekvatorial} bağ uzunlukları sırasıyla 1.473(16) ve 1.981(17) Å'dur. $\{VO_6\}$ oktahedronundaki V–O ortalama bağ uzunluğu ise 1.753(3) Å'dur. Kare piramidlerde O_{terminal}–V–O_{ekvatorial} bağ açıları 111.3(14) $^\circ$ ve 125.0 (14) $^\circ$, ortalama bağ açısı ise O_{terminal}–V–O_{ekvatorial} bağ 118.0(14) $^\circ$ dir. $\{VO_5\}$ kare piramidlerin bağ açıları ve uzunlukları belirtilmiş olan yapısal değerlere oldukça yakındır (Shi et al. 2006, Hou et al. 1993).

$\{MoO_6\}$ oktahedronlarındaki terminal Mo=O bağ uzunlukları ve ortalama Mo–O_{ekvatorial} bağ uzunlukları sırasıyla 1.615(16) ve 1.929(18) Å'dur. $\{MoO_6\}$ oktahedronundaki Mo–O ortalama bağ uzunluğu ise 1.974(3) Å'dur. Oktahedronlarda O_{terminal}–Mo–O_{ekvatorial} bağ açıları 99.6(3) $^\circ$ and 111.8(13) $^\circ$ değerleri arasında, O_{terminal}–Mo–O_{ekvatorial}

ortalama bağ açısı ise $102.6(14)^\circ$ dir. Oktahedronlarda $O_{\text{ekvatorial}}\text{--Mo--}O_{\text{ekvatorial}}$ bağ açıları $74.6(7)^\circ$ and $97.4(8)^\circ$ değerleri arasında, $O_{\text{ekvatorial}}\text{--Mo--}O_{\text{ekvatorial}}$ ortalama bağ açısı ise $87.1(7)^\circ$ dir. $\{\text{MoO}_6\}$ oktahedronlarının bağ açıları ve uzunlukları, belirlenmiş olan yapı değerlerine oldukça yakındır. Bu bileşiğinin kristal yapısını ve tam karakterizasyonunu içeren makale, 2007 yılında Crystal Research and Technology dergisinin 42. cildinin 955 ile 960 sayfaları arasında “Hydrothermal Synthesis and Characterization of $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_4[\text{VMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}]$ ” başlığı altında yayınlanmıştır.

Çizelge 4.3 $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ Bileşiğinin yapı ve kristal verileri

Kimyasal Formül	$C_{32}H_{80}Mo_{12}N_4O_{44}V_3$
Formül ağırlığı	2529.10
Sıcaklık (°K)	293(2)
Dalga boyu (Å)	0.71073
Kristal sistem, uzay grubu	Monoclinic, $P2_1/c$
Birim hücre boyutları (Å, °)	
a (Å)	13.7815(12)
b (Å)	13.0271(9)
c (Å)	21.189(2)
β (°)	113.909(7)
V (Birim hücrenin hacmi Å ³)	3477.7(5)
Z (Birim hücredeki molekül sayısı)	2
Hesaplanan yoğunluk (g/cm ³)	2.415
Çizgisel soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	2.561
F(000)	2450
Kristal boyutları (mm)	0.32x0.20x0.11
Veri toplama için θ aralığı (°)	1.88 – 26.00
İndis limitleri	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-26 \leq l \leq 26$
Toplam yansıma/Kullanılan yansıma	6825/2572
Soğurma Düzeltmesi	entegrasyon
Maks. and Min. geçme miktarı	0.546 ve 0.754
Arıtma Metodu	F ² üzerinde full-matrix en küçük kareler metodu
Parametre sayısı	431
Yapının uygunluk sabiti (S)	0.951
Güvenirlilik sabiti [$I \geq 2\delta(I)$]	$R_1 = 0.0642$ $wR_2 = 0.141$
$\Delta\delta_{\min}, \Delta\delta_{\max}$ (e Å ⁻³)	-0.693 ve 0.842

Çizelge 4.4 $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiği için bağ uzunlukları (Å)

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk (Å)
O1–V1	1.973(17)	O14 –Mo3	1.646(15)
O1–Mo6	2.042(19)	O15–Mo2	1.579(13)
O1–Mo3	2.040(20) ⁱ	O16–Mo1	1.588(14)
O2–V1	1.470(20)	O17–Mo3	1.840(20)
O3–V1	1.989(14)	O17–Mo5	1.920(30)
O3–Mo6	2.019(13)	O18–Mo1	2.500(20)
O3–Mo1	2.023(14)	O18–V2	1.610(20)
O4–V1	2.001(18)	O19–V1	1.961(16)
O4 –Mo3	2.025(16) ⁱ	O19–Mo1	2.050(17)
O4–Mo4	2.048(17)	O19–Mo4	2.036(17)
O5–Mo4	1.790(20)	O20–Mo3	1.560(50)
O5–Mo5	1.970(20) ⁱ	O20–Mo2	2.150(50)
O6–Mo5	1.612(11)	O21–V2	1.750(20)
O7–Mo6	1.810(30) ⁱ	O21–Mo3	2.540(20)
O7–Mo2	1.910(30)	O21–Mo4	2.430(20)
O8–Mo4	1.639(12)	O21–Mo5	2.430(20)
O9–Mo5	1.880(20)	O22–V2	1.590(20)
O9–Mo1	1.893(19)	O22–Mo2	2.490(20)
O10–Mo6	1.628(13)	O22–Mo6	2.470(20)
O11–Mo5	1.904(18)	V1–Mo1	3.151(5)
O11–Mo6	1.860(15)	V1–Mo6	3.156(4)
O12–Mo1	1.778(19)	V1–Mo3	3.162(5) ⁱ
O12–Mo2	1.995(18)	V2–O22	1.590(20) ⁱ
O13–Mo4	1.812(18)	V2–O21	1.750(20) ⁱ
O13–Mo4	1.812(16)	Mo3–V1	3.162(5) ⁱ
O13–Mo2	1.935(15)		

Simetri kodu:(i) -x, -y, -z

Çizelge 4.5 $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiği için bağ açıları (°)

Bağ Açıları	Derece (°)	Bağ Açıları	Derece (°)
V1–O1–Mo6	103.6(9)	O13–Mo2–O12	87.1(6)
V1–O3–Mo6	103.8(6)	O20–Mo3–O14	109.9(14)
Mo6–O3–Mo1	135.1(9)	O14 –Mo3–O17	101.9(13)
V1–O4–Mo4	102.8(8)	O13–Mo4–O5	94.9(9)
Mo5–O11–Mo6	141.9(10)	O8–Mo4–O19	101.0(7)
Mo1–O12–Mo2	140.8(12)	O5–Mo4–O19	154.1(9)
Mo4–O13–Mo2	142.9(8)	O8–Mo4–O4	100.9(8)
Mo3–O17–Mo5	140.3(19)	O13–Mo4 –O4	154.0(7)
V1–O19–Mo1	103.5(7)	O5–Mo4–O4	90.0(7)
V1–O19–Mo4	104.7(8)	O19–Mo4 –O4	74.6(7)
Mo1–O19–Mo4	133.3(9)	O8–Mo4 –O21	154.4(8)
O2–V1–O19	111.3(14)	O6–Mo5–O11	101.3(8)
O19–V1–O3	77.4(7)	O6–Mo5–O9	101.2(8)
O19–V1–O4	77.3(7)	O11–Mo5 –O9	88.3(8)
O3–V1–O4	123.9(8)	O6–Mo5–O17	102.5(12)
O22–V2–O18	113.5(9)	O11–Mo5–O17	155.9(11)
O22–V2–O21	71.5(10)	O10 –Mo6–O11	103.7(10)
O18–V2–O21	73.1(10)	O10–Mo6–O1	101.3(8)
O16–Mo1–O12	104.3(9)	O10 –Mo6–O3	101.6(8)
O12–Mo1–O3	154.3(8)	O11–Mo6–O3	90.2(6)
O3–Mo1–O19	74.7(5)		

4.2. Basit Formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

4.2.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

Basit Formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşiğin kristallerinin rengi açık kahverengi, şekli ise oktahedraldir. Bileşik su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sıkça kullanılan çözücülerde çözünmemektedir.

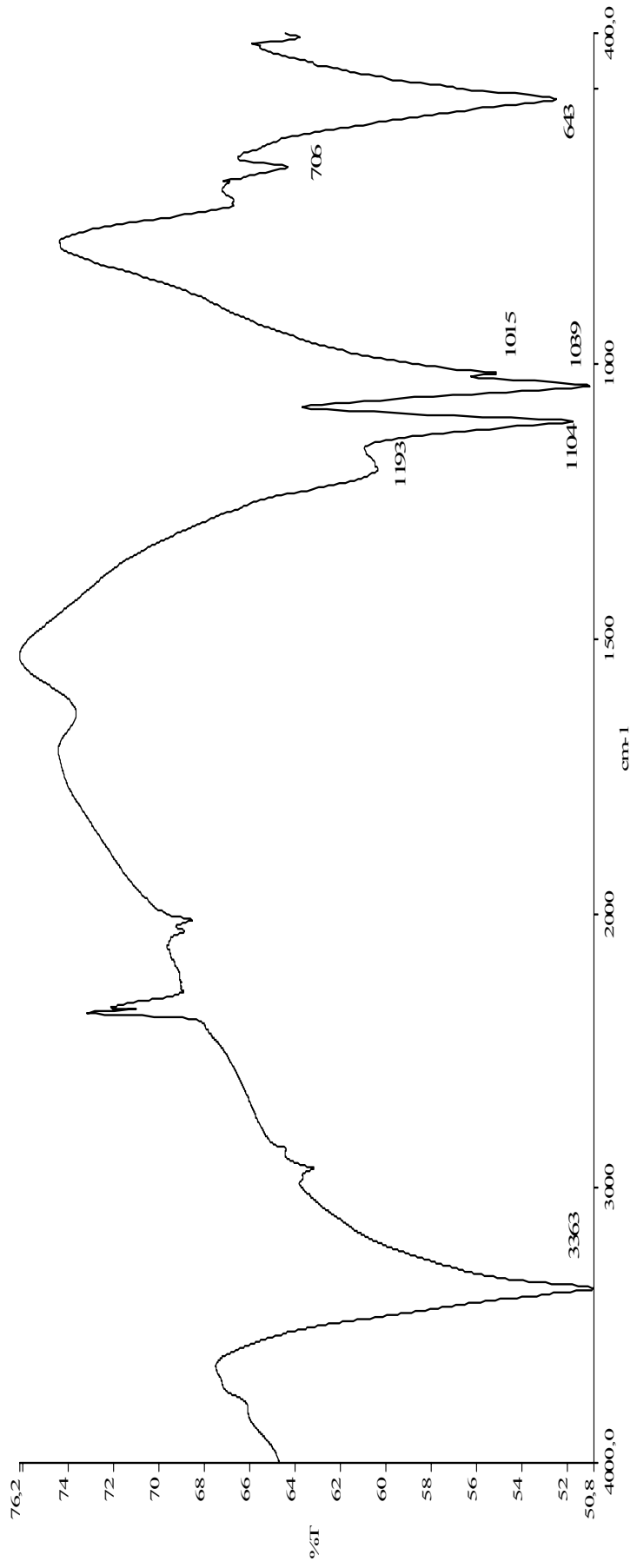
4.2.2. Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

Şekil 4.4'de bileşiğin infrared spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr paleti; $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) ve seçilen IR bantları ile tahmin edilen gruplar çizelge 4.6'de verilmektedir.

Çizelge 4.6 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Tahmin Edilen Gruplar
3363	OH grubu gerilmesi
1193-1104-1039	SO_4^{2-} grubu S-O gerilmeleri
1015	V=O gerilmesi
706 ve 643	V-O-S ve V-O-V gerilmeleri

Bileşiğin IR spektrumundan seçilen önemli piklerin dalga sayıları şöyle sıralanabilir; 3363, 1193, 1104, 1039, 1015, 706 ve 643 cm^{-1} . 3200 cm^{-1} bölgesin OH grubu pikinin gözlemlendiği bölgedir (Erdik 1998). OH grubunun piki olduğu tahmin edilen pik 3363 cm^{-1} 'de kendini göstermektedir. $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde, sülfat grubu çoklu pikleri güçlü bir şekilde görülmektedir (Nakamoto, 1986). Bileşiğin spektrumunda 1193, 1104 ve 1039 cm^{-1} deki piklerin sülfat grubundaki S-O gerilme pikleri olduğu tahmin edilmektedir. $950-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığı V=O gerilme piklerinin gözlemlendiği aralıktır (Nakamoto 1986). Spektrumda V=O olabileceği tahmin edilen gerilme pikleri de



Şekil 4.4 Basit formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşiğin spektrumu

1015 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. 700 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} aralığı V–O–V ve V–O–S gerilme piklerinin de görüldüğü aralıktır (Nakamoto 1986). 706 cm^{-1} 'de görülen pikin V–O–S piki ve 643 cm^{-1} 'de V–O–V gerilme piki olduğu tahmin edilmektedir (Nakamoto, 1986).

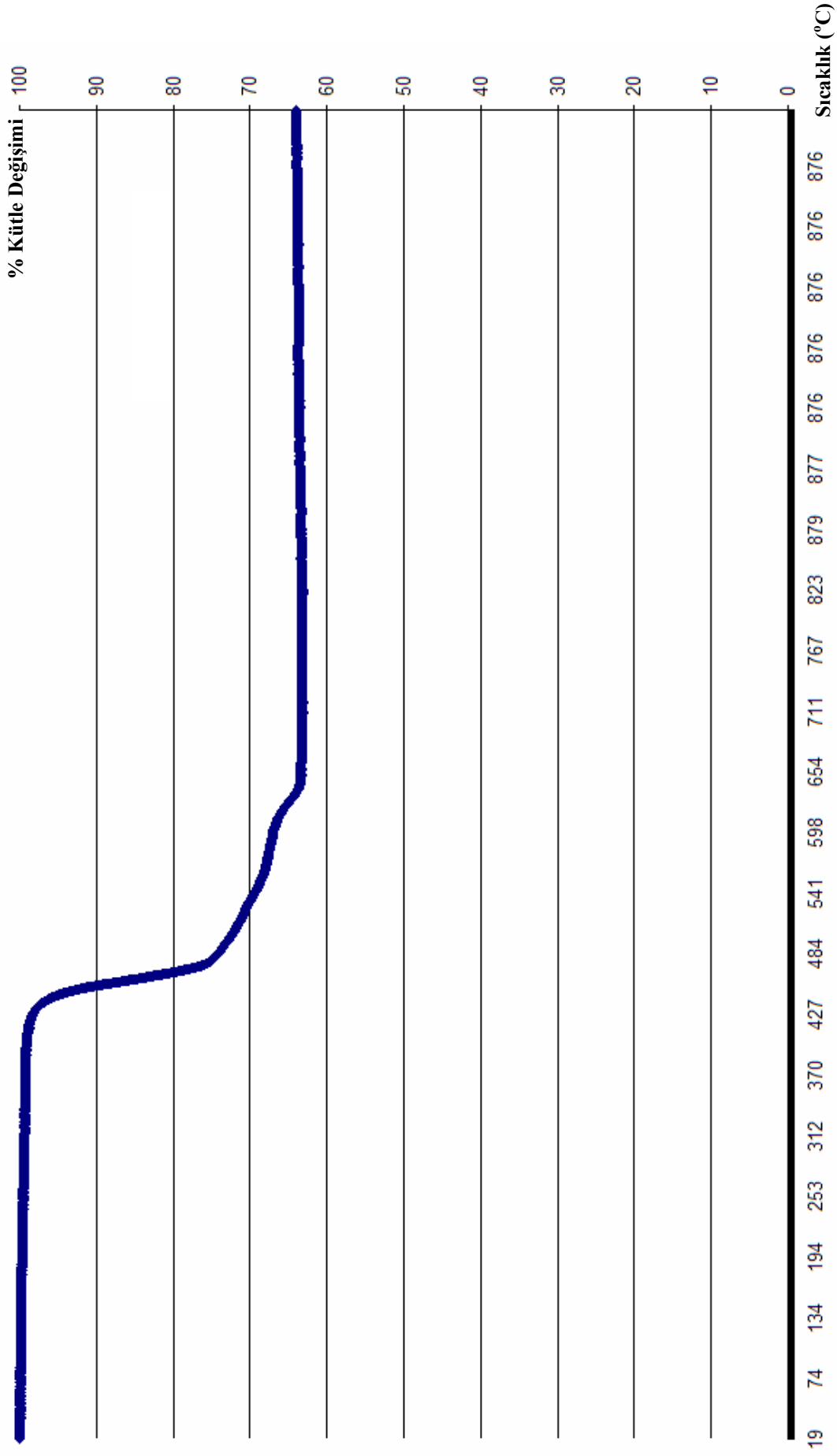
4.2.3. Bileşiğin TGA Sonuçları

Bileşiğin termogravimetrik analizinde; 390°C'ye kadar kütle kaybı gözlenmemiştir. Buda bileşiğin herhangi örgü suyu içermediğinin bir göstergesidir. 390-643°C aralığında ise kütlenin yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir (toplam kütle kaybı $\approx 36\%$). Bu kütle kaybının, sülfat grubunun SO_3 'e ve hidroksil gruplarının H_2O 'ya dönüşümüne karşılık geleceği yorumu yapılabilir. Bileşiğin TGA grafiği şekil 4.5'de verilmektedir.

4.2.4. Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları

Koyu renk, indirgenmiş vanadyum varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş metal sayısı belirlenmeye çalışılmıştır.

$3,09 \cdot 10^{-4}$ M standart KMnO_4 (Sodyum oksalat ile ayarlanmış) çözeltisi titrant olarak kullanılmış, 12,5 mg basit formülü $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4]$ olan bileşik asit (2M H_2SO_4) içerisinde çözülmüş 250 mL'lik çözelti hazırlanmış ve 25'er mL'lik çözeltiler ve 65-70° C'de titre edilmiştir. 25 mL boş çözelti (blank solution) (numune içermeksizin, 2M H_2SO_4) aynı şartlarda titre edilmiş ve burada elde edilen dönüm noktası değeri daha sonra numune içeren çözeltinin dönüm noktası değerinden çıkartıldığında ortalama olarak 5,5 ml'de dönüm noktasına ulaşılmıştır. Hesaplamalar sonucunda molekül başına 1,89 tane indirgenmiş metal atomunun (tek elektron alarak) varlığından söz edilebilir.



Şekil 4.5 Basit formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşiğin TGA grafiği

4.2.5. Bileşğin Elemental Analiz Sonuçları

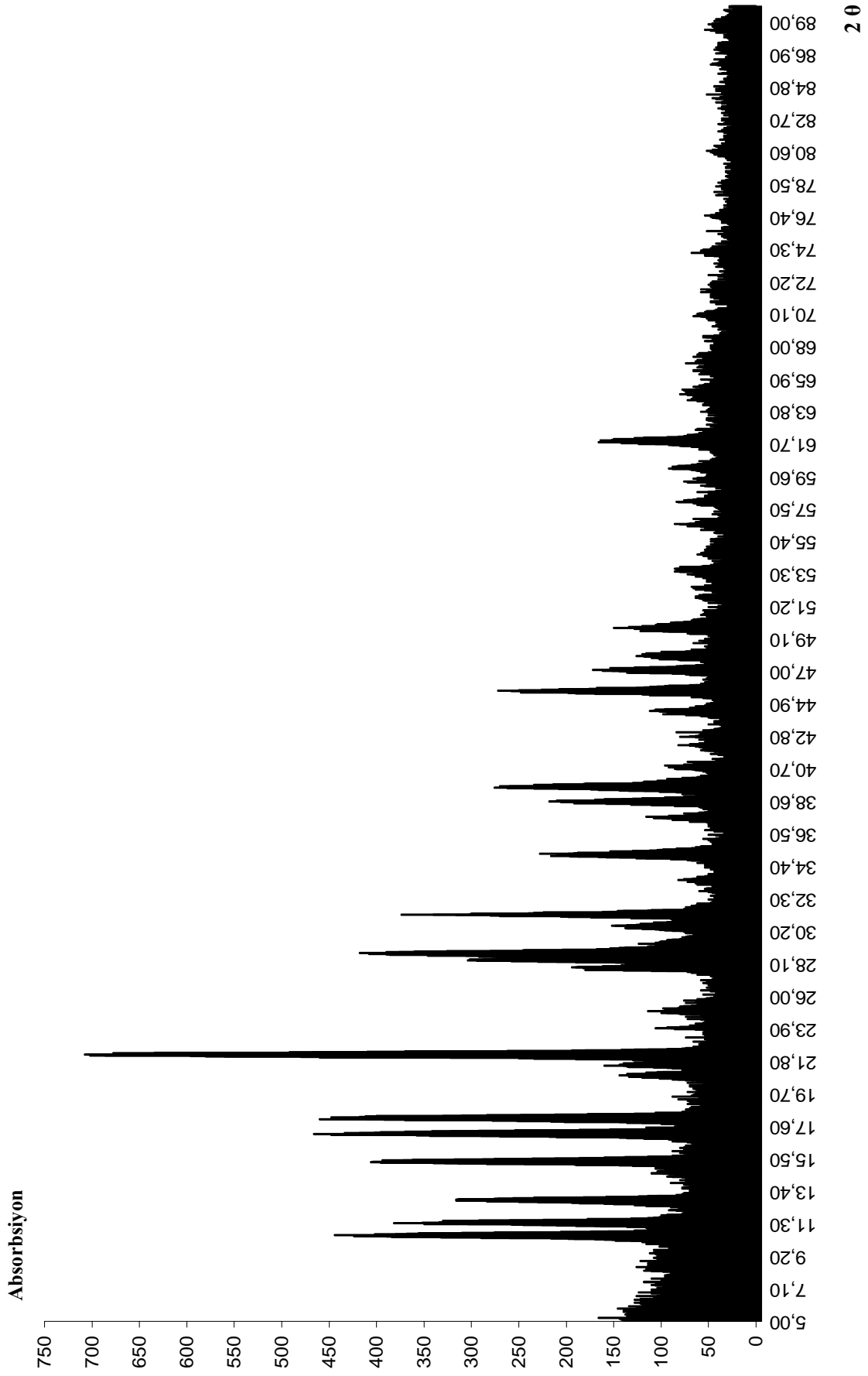
Bileşğin 4,816 mg'ı ile yapılan elemental analizi sonucunda bulunan ve teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelgede, elemental analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7 Basit formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşğin elemental analiz sonuçları

Bileşik	Elemental Analiz							
	%Deneysel (%Teorik)							
	C		H		N		S	
Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	
$[V_2O_2(OH)_2SO_4]$	-	-	1,311	0,757	-	-	13,16	12,148

4.2.6. Bileşğin X-Işımları Kırınım Deseni

Bileşğin x-ışınları kırınım deseni grafiği şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.6 Basit formülü $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$ olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni

4.3. Basit Formülü [VO(C₆H₁₀(COO)₂)] Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

4.3.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

Basit formülü [VO(C₆H₁₀(COO)₂)] olan bileşiğin kristallerinin rengi açık sarı, şekli ise iğne şeklindedir. Bileşik, su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sıkça kullanılan çözücülerde çözünmemektedir.

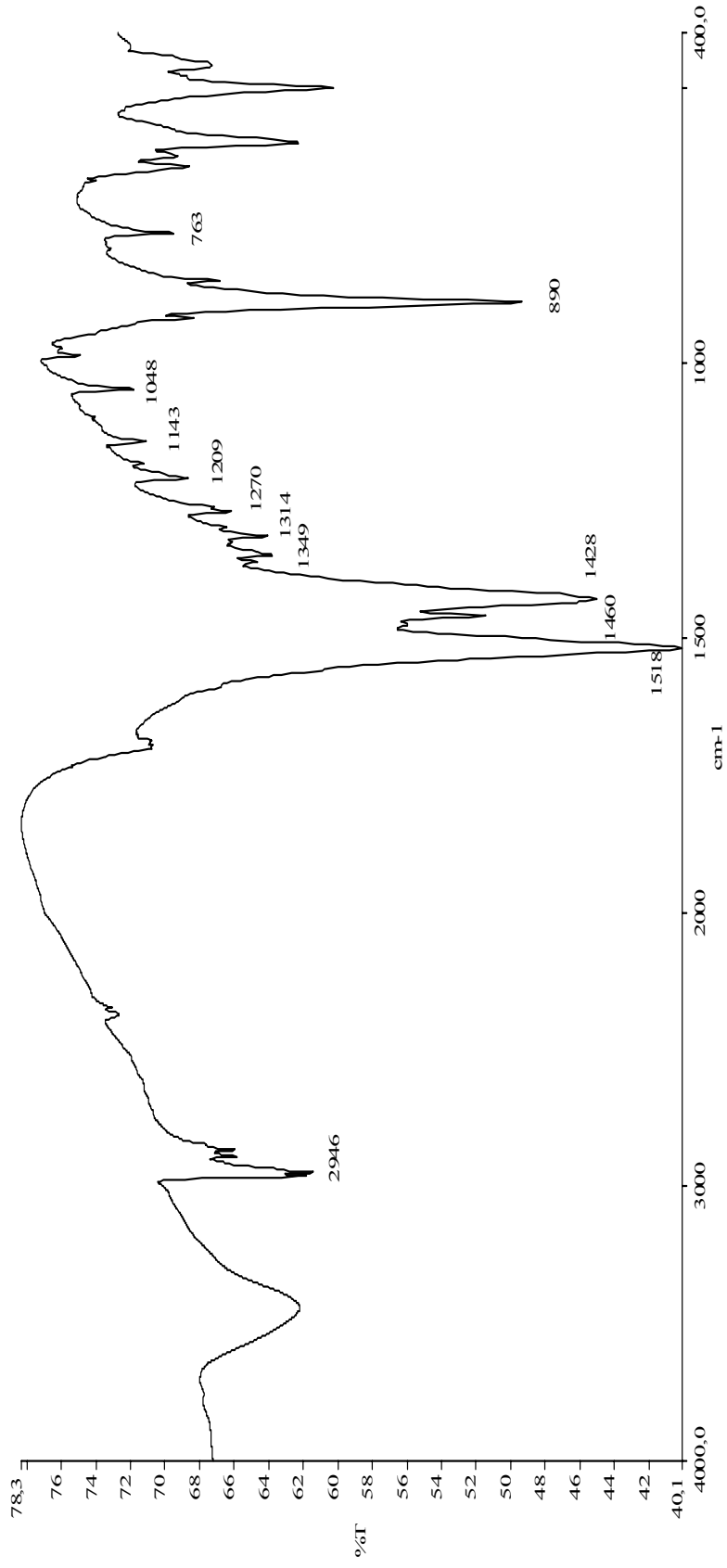
4.3.2. Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

Şekil 4.7’de bileşiğin infrared spektroskopisi sonucu elde edilen spektrumu (KBr paleti; 4000-400 cm⁻¹ bölgesinde) ve seçilen IR bantları ile tahmin edilen gruplar çizelge 4.8’de verilmektedir.

Çizelge 4.8 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Tahmin Edilen Gruplar
2946	C-H gerilmesi
1518	C=O gerilmesi
1428	C-O gerilmesi

Bileşiğin IR spektrumundan seçilen önemli piklerin dalga sayıları şöyle sıralanabilir; 2946, 1518, 1428, 890 ve 763 cm⁻¹. 2890-2900 cm⁻¹ bölgesinde alifatik C-H gerilmesi gözlenmektedir (Erdik 1998). 2946 cm⁻¹’de gözlenen pikin alifatik C-H gerilmesi olduğu düşünülmektedir. 1600 cm⁻¹ bölgesinde C=O gerilme pikleri görülmektedir (Erdik 1998). Spektrumda bu pik 1518 cm⁻¹ piki olarak görülmektedir. 1300 bölgesinde C-O piki gözlenmektedir. 1428 cm⁻¹’de görülen pikin C-O piki olduğu düşünülmektedir. 950-1000 cm⁻¹ aralığı V=O gerilme piklerinin gözlendiği aralıktır fakat bu aralıkta bu bağa ait güçlü bir pik gözlenmemektedir. Bu durumda vanadyuma bağlı olan tüm oksijenlerin ligant oksijenleri olduğu yorumu yapılabilir. 1000 cm⁻¹ nin



Şekil 4.7 Basit formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)_2]$ olan bileşiğin spektrumu

altında ligandın parmak izi pikleri ve V–O–V pikleri gözükmemektedir. Karmaşık olan bu bölgedeki piklerin hangi gruplara ait olduğu belirlenememiştir.

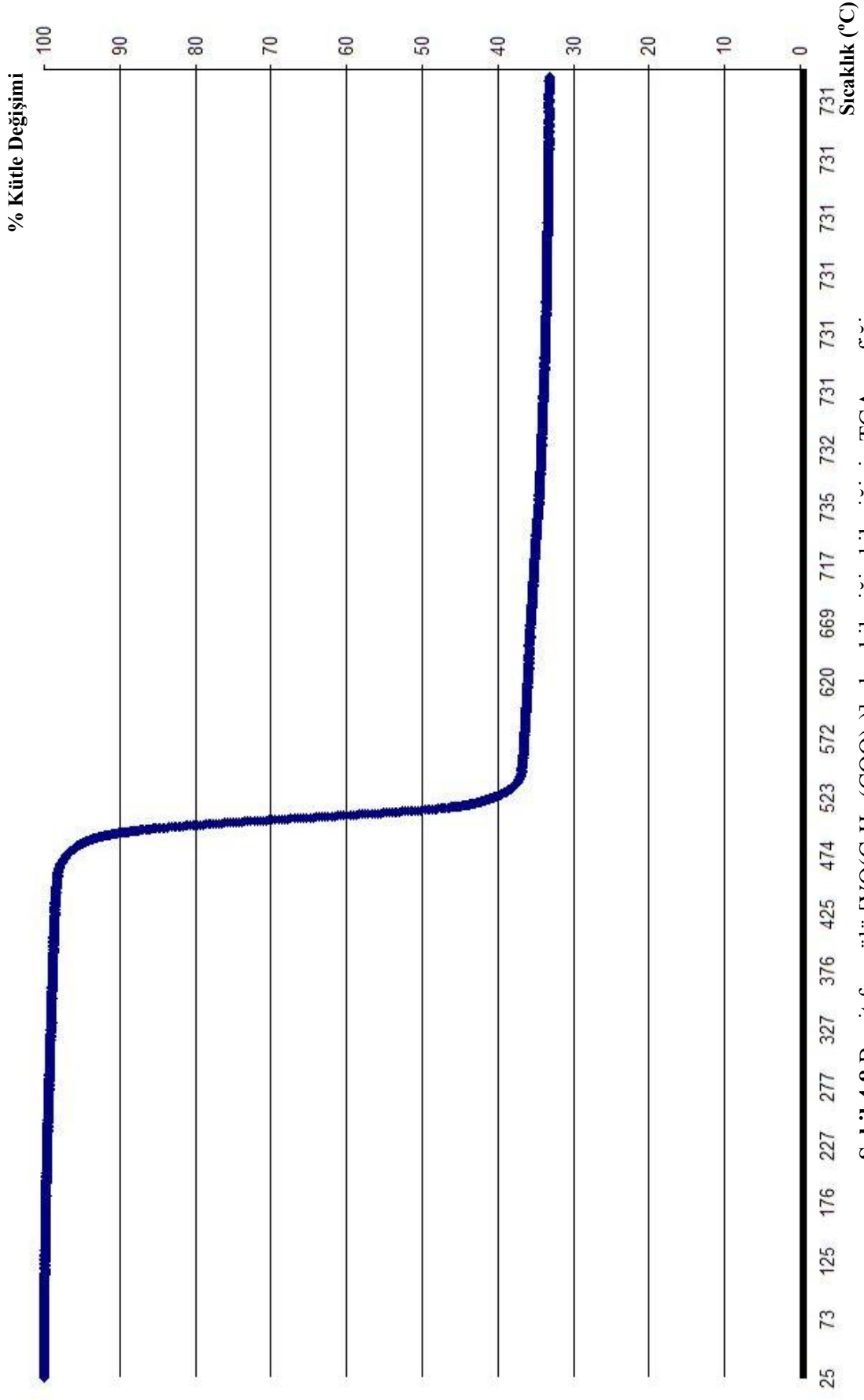
4.3.3. Bileşiğin TGA Sonuçları

Bileşiğin termogravimetrik analizinde; 450°C'ye kadar kütle kaybı gözlenmemiştir. Buda bileşiğin herhangi örgü suyu içermediğinin bir göstergesidir. 450-540°C aralığında ise kütlenin yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir (toplam kütle kaybı ≈64%). Bu kütle kaybının, organik ligandın tamamen bozunarak CO₂ ve H₂O buharı olarak uzaklaştığı ve geriye VO₂ gibi bir metal oksidin kaldığı yorumu yapılabilir. Bileşiğin TGA grafiği şekil 4.8'de verilmektedir.

4.3.4. Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları

Koyu renk, indirgenmiş vanadyum varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş metal sayısı belirlenmeye çalışılmıştır.

1,7.10⁻⁴ M standart KMnO₄ (Sodyum okzalat ile ayarlanmış) çözeltisi titrant olarak kullanılmış, 14,2 mg basit formülü [VO₆H₁₀(COO)₂] olan bileşik asit (2M H₂SO₄) içerisinde çözülmüş 250 mL'lik çözelti hazırlanmış ve 25'er mL'lik çözeltiler ve 65-70° C'de titre edilmiştir. 25 mL boş çözelti (blank solution) (numune içermeksizin, 2M H₂SO₄) aynı şartlarda titre edilmiş ve burada elde edilen dönüm noktası değeri daha sonra numune içeren çözeltinin dönüm noktası değerinden çıkartıldığında ortalama olarak 6,3 ml'de dönüm noktasına ulaşılmıştır. Hesaplamalar sonucunda molekül başına 0,91 tane indirgenmiş metal atomunun (tek elektron alarak) varlığından söz edilebilir.



Şekil 4.8 B asit formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olan bileşimin bileşiminin TGA grafiği

4.3.5. Bileşğin Elemental Analiz Sonuçları

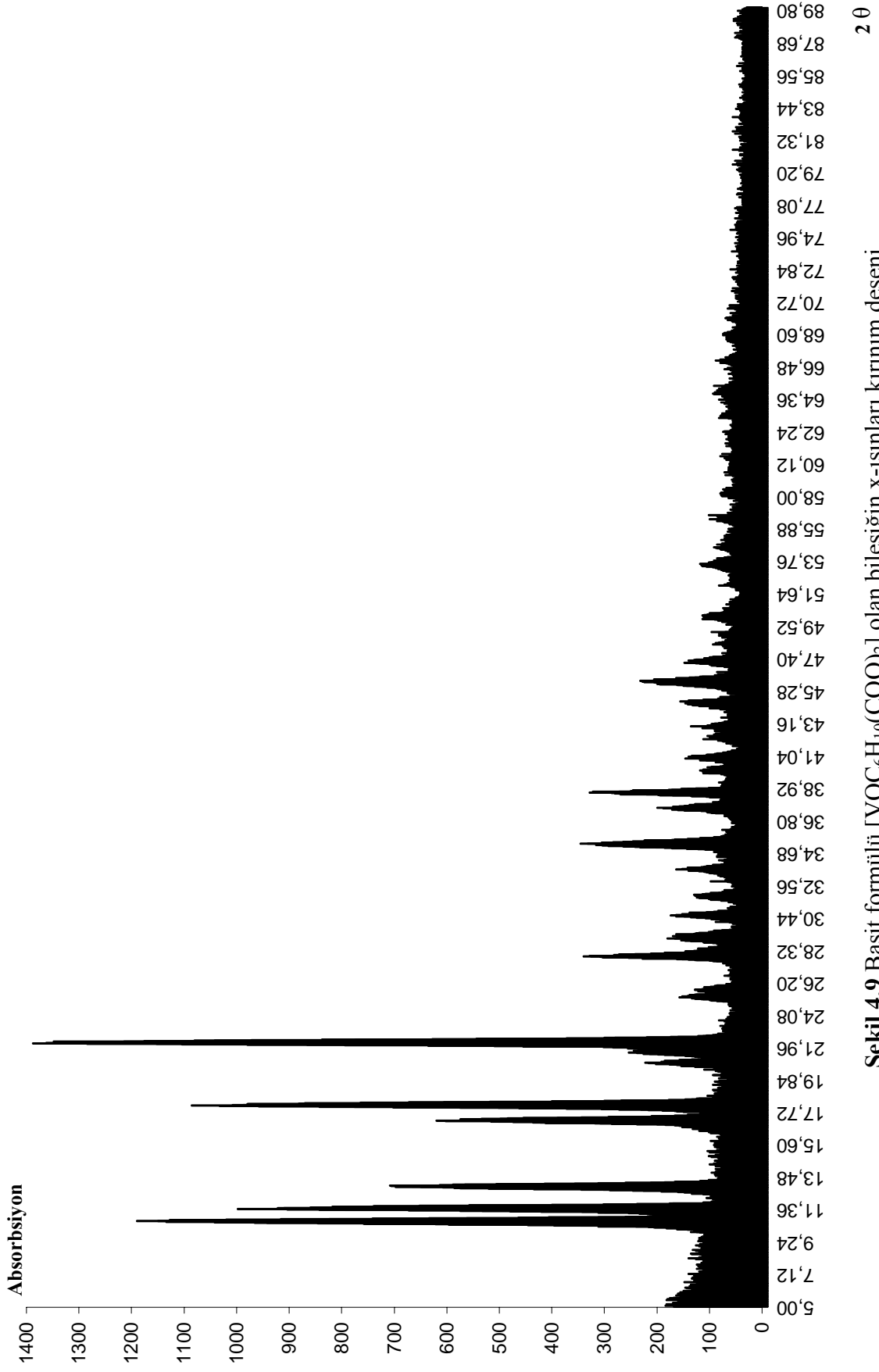
Bileşğin 6,489 mg'ı ile yapılan elemental analizi sonucunda bulunan ve teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelgede, elemental analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9 Basit formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ olan bileşğin elemental analiz sonuçları

Bileşik	Elemental Analiz							
	%DeneySEL				%Teorik			
	C		H		N		S	
Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	
$[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$	40,59	40,52	3,194	4,252	-	-	-	-

4.3.6. Bileşğin X-Işınları Kırınım Deseni Çekim Sonuçları

Bileşğin x-ışınları kırınım deseni sonuçları şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 Basit formülü $[VOC_6H_{10}(COO)_2]$ olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni

4.4. Basit Formülü $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ Olan Bileşiğin Karakterizasyonu

4.4.1. Bileşiğin Fiziksel Özellikleri Tespiti

Basit Formülü $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ olan bileşiğin kristallerinin rengi açık yeşil, hegzagonal şekildedir. Bileşik, su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sıkça kullanılan çözücülerde çözünmemektedir.

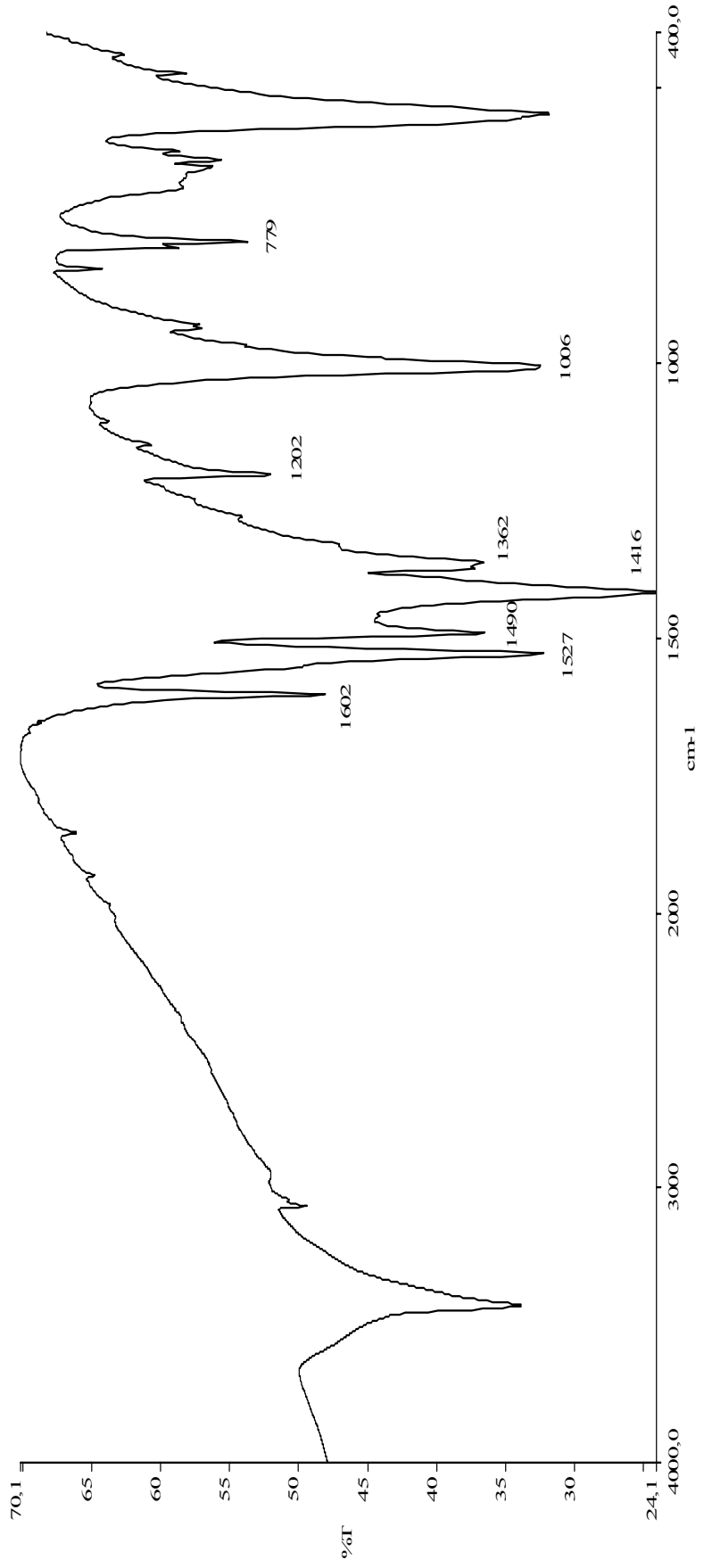
4.4.2. Bileşiğin Infrared Spektroskopi Sonuçları

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

Çizelge 4.10 Seçilen IR bantları ve tahmin edilen gruplar

Dalga Sayısı cm^{-1}	Band tipi ve Tahmin Edilen Gruplar
1602	C=O gerilmesi
1527, 1490, 1416, 1362	Aromatik halka
1202	C–O gerilmesi
1006	V=O gerilmesi

Bileşiğin IR spektrumundan seçilen önemli piklerin dalga sayıları şöyle sıralanabilir; 1602, 1527, 1490, 1416, 1362, 1006, ve 780 cm^{-1} . Çok şiddetli olmasa da 1602 cm^{-1} ’de C=O gerilme piki gözlenmektedir. 1600–1400 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler aromatik halkalarda gözlenen C=C gerilme pikleridir (Erdik 1998). Spektrumda C=C pikleri 1527, 1490, 1416 ve 1362 cm^{-1} pikleri olarak gözlenmektedir. 1100–1200 cm^{-1} aralığında gözlenen C–O gerilme bandı (Erdik 1998), spektrumda 1202 cm^{-1} piki olarak gözlenmektedir. 950–1000 cm^{-1} aralığı V=O gerilme piklerinin gözlendiği aralıktır



Şekil 4.10 Basit formülü $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ olan bileşiğin spektrumu

(Nakamoto 1986). Spektrumda V=O gerilme pikleri de 1006 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. 1000 cm^{-1} nin altında ligandın parmak izi pikleri ve V–O–V pikleri gözükmemektedir. Karmaşık olan bu bölgedeki piklerin hangi gruplara ait olduğu belirlenmemiştir.

4.4.3. Bileşiğin TGA Sonuçları

Bileşiğin termogravimetrik analizinde; 285°C 'ye kadar ağırlık kaybı gözlenmemiştir. Buda bileşiğin herhangi örgü suyu içermediğinin bir göstergesidir. $285\text{-}570^{\circ}\text{C}$ aralığında ise kütlenin yavaş yavaş kaybolduğu belirlenmiştir (toplam ağırlık kaybı $\approx 42\%$). Bileşiğin TGA grafiği şekil 4.11'de verilmektedir.

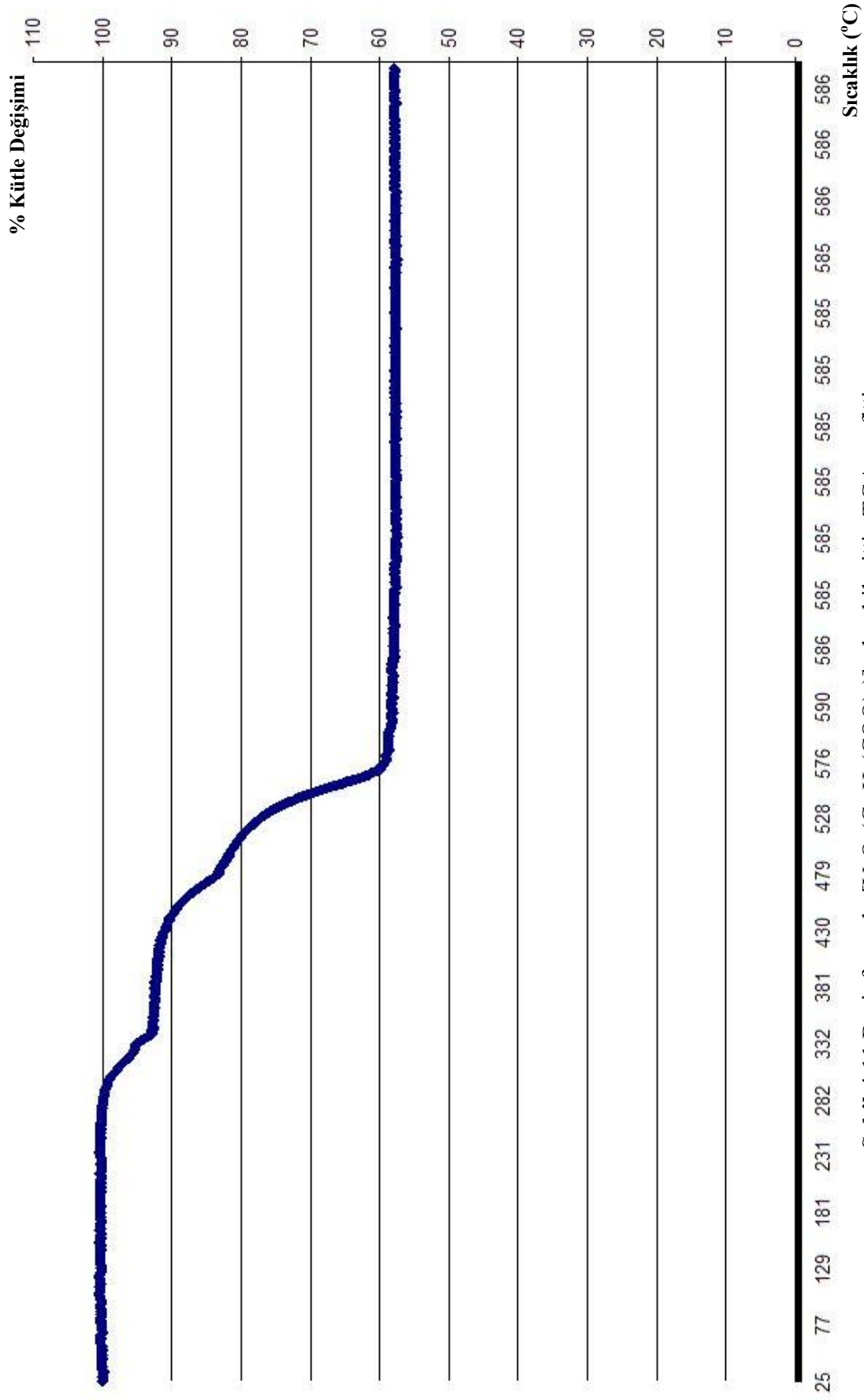
4.4.4. Bileşiğin Manganometrik Titrasyon Sonuçları

Koyu renk, indirgenmiş vanadyum varlığını gösterir. Manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş metal sayısı belirlenmeye çalışılmıştır.

$2,7 \cdot 10^{-7}$ M standart KMnO_4 (Sodyum okzalat ile ayarlanmış) çözeltisi titrant olarak kullanılmış, $15,6\text{ mg}$ basit formülü $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COO})_2)]$ olan bileşik asit ($2\text{M H}_2\text{SO}_4$) içerisinde çözünmüş 250 mL 'lik çözelti hazırlanmış ve 25 'er mL 'lik çözeltiler ve $65\text{-}70^{\circ}\text{C}$ 'de titre edilmiştir. 25 mL boş çözelti (blank solution) (numune içermeksizin, $2\text{M H}_2\text{SO}_4$) aynı şartlarda titre edilmiş ve burada elde edilen dönüm noktası değeri daha sonra numune içeren çözeltinin dönüm noktası değerinden çıkartıldığında ortalama olarak $5,8\text{ ml}$ 'de dönüm noktasına ulaşılmıştır. Hesaplamalar sonucunda molekül başına $1,81$ tane indirgenmiş metal atomunun (tek elektron alarak) varlığından söz edilebilir.

4.4.5. Bileşiğin Elemental Analiz Sonuçları

Bileşiğin $5,77\text{ mg}$ 'ı ile yapılan elemental analizi sonucunda bulunan ve teorik olarak hesaplanan C, H, N ve S yüzdeleri çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelgede, elemental



Şekil 4.11 Basit formülü $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ olan bileşiğin TGA grafiği

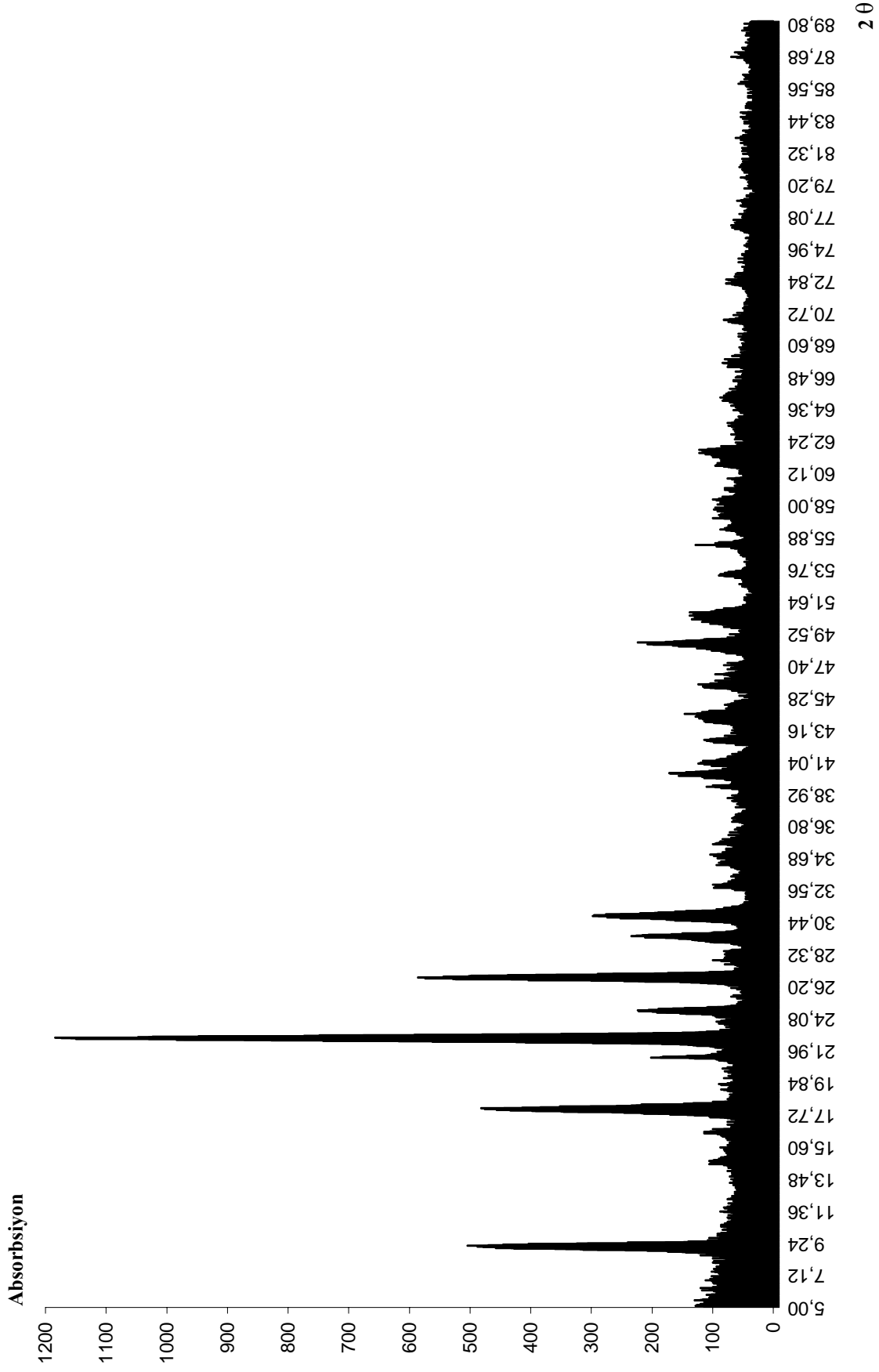
analiz sonucunda bulunan C, H, O ve S oranlarının, hesaplanan teorik oranlarına uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11 Basit formülü $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ olan bileşiğin elemental analiz sonuçları

Bileşik	Elemental Analiz							
	%DeneySEL				(%Teorik)			
	C		H		N		S	
Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	
$[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$	38,3	41,41	2,154	1,737	-	-	-	-

4.4.6. Bileşiğin X-Işımları Kırınım Deseni Çekim Sonuçları

Bileşiğin x-ışınları kırınım deseni sonuçları şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Basit formülü [$V_2O_2(C_{10}H_9(COO)_2)_2$] olan bileşiğin x-ışınları kırınım deseni

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, organik ya da anorganik poliookso ligandların vanadyum / molibden türleri ile etkileştirilerek yeni polioksometalat, heteropolioksometalat ve/veya anorganik-organik hibrit bileşiklerin sentezlenmesi tasarlanmış ve kristal formda elde edilen ve ayrıca yeni olduğu düşünülen bileşikler karakterize edilmiştir. Öncelikli olarak oksometal bileşikleri çok dişli esnek olmayan sert yapılı karboksilat içeren ligantlarla BTCA, CHDC ve NDC ile etkileştirilerek çeşitli ve sıra dışı topolojik yapıya sahip bileşiklerin sentezlenmesi için deneyler tasarlanmıştır. Ayrıca zaman zaman anorganik poliookso ligant olarak sülfat yapı zenginliğini arttırmak amacıyla organik poliookso ligantlarla beraber sisteme eklenmiştir, fakat organik ve anorganik poliookso ligant içeren yeni bileşikler elde edilememiştir. Bununla beraber V/O/SO₄ unsurlarını içeren ve [V₂O₂(OH)₂SO₄] olarak formüllendirilen bir katı hal bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşik tek kristal formunda sentezlenmiş fakat bu kristallerin küçük olması ve X-ışınlarına karşı zayıf difraktör olması sebebiyle yapı tayini yapılamamıştır. Buna karşın bileşiğin karakterizasyonu FTIR, manganometrik titrasyon, CHNS analizi, TGA ve XRD- toz metotlarıyla gerçekleştirilmiştir.

Oksovanadil ile 1,4-sikloheksandikarboksilat ve 2,6-naftalindikarboksilat ligantlarını içeren sırasıyla [VOC₆H₁₀(COO)₂] ve [V₂O₂(C₁₀H₆(COO)₂)] anorganik-organik hibrit bileşikler kristal formda sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yine [V₂O₂(OH)₂SO₄] bileşiğinde karşılaşılan tek kristallerin küçük olması ve X-ışınlarına karşı zayıf difraktör olması sebebiyle bu bileşiklerin karakterizasyonu FTIR, manganometrik titrasyon, CHNS analizi, TGA ve XRD toz metotlarıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada her bir ligand için deney tasarımları üç ana koldan oluşur. Birinci kolda ligant ile sadece tek tür oksometal (oksovanadil) etkileştirilir, ikinci kolda diğer oksometal (okso molibden) kendi başına aynı ligant ile etkileştirilir ve üçüncü kolda ise aynı ligant her iki oksometalle aynı sistemde etkileştirilmeye çalışılır. Bu son kolda diğer kollardan daha çok POM ve HPOM oluşma olasılığının arttığı tespit edilmiştir. Buradaki amaç oluşabilecek olan POM veya HPOM'ların birbirlerine ligant aracılığı ile bağlanarak POM veya HPOM içeren anorganik-organik hibrit bileşiklerinin

sentezlenmesidir. Ancak bu hedefe ulaşılamamıştır. Üçüncü koldaki sistemden $(N(C_2H_5)_4)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$ bileşiği sentezlenmiş ve bu bileşik tek kristal X-ışınları yapı tayinine ilaveten yukarıda belirtilen analitik yöntemler kullanılarak tamamen karakterize edilmiştir. İkinci koldan (sadece oksomolibden içeren sistemden) herhangi bir tek kristal formunda bir bileşik sentezlenememiştir. Birinci koldan ise yukarıda belirtilen $[V_2O_2(OH)_2SO_4]$, $[VOC_6H_{10}(COO)_2]$ ve $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ üç yeni bileşik hidrotermal reaksiyonlar yoluyla sentezlenmiştir. Bu dört bileşiğin ortak özellikleri her birinin indirgenmiş metal türleri içermesi ve de hepsinin paramanyetik özellik taşımalarıdır.

Geleneksel geri soğutucu altında kaynatma ve modern hidrotermal/solvotermal sentez yöntemleri uygulanarak bu çalışma tamamlanmıştır. İndirgenmiş oksovanadium / oksomolibden içeren türler HPOM ve anorganik-organik hibrit bileşiklerinin sadece sentezinde hidrotermal reaksiyonlar başarılı olmuştur. Sonuç olarak; vanadyum ve molibden birlikte aynı sistemde bulunduğu POM ve/veya HPOM oluşturma isteği mikrogözenekli anorganik-organik hibrit bileşikler oluşturma isteğinden fazladır.

Literatürde olduğu gibi burada da hidrotermal reaksiyonların POM, HPOM ve anorganik-organik hibrit katı hal bileşiklerinin sentezlenmesinde en başarılı metot olduğu görülmüştür. Hidrotermal sentez yöntemlerini kullanan her anorganik sentezci gibi reaksiyonlara etki eden faktörlerin sayısının çok olması ve bu reaksiyonların mekanizmaları üzerinde kontrolün çok sınırlı olması bu çalışmayı sınırlamıştır. Bu bağlamda öneri olarak, bu çalışmada kullanılan özellikle organik poliokso ligantların (BTCA, CHDC ve NDC) diğer geçiş metalleriyle hem düşük sıcaklık hem de yüksek sıcaklıklarda geleneksel ve modern sentez yöntemleriyle etkileştirilerek çeşitli ve farklı topolojik özelliklere sahip birçok yeni bileşikler sentezlenebileceği söylenebilir. Literatürde özellikle vanadyum ve/veya molibden içeren anorganik-organik hibrit moleküllerin eksikliği devam etmektedir. Bu sebeple benzer tarzda ligantların molibden ve/veya vanadyumla reaksiyonları da çalışılmaya devam etmelidir.

$[V_2O_2(OH)_2SO_4]$, $[VOC_6H_{10}(COO)_2]$ ve $[V_2O_2(C_{10}H_6(COO)_2)]$ bileşiklerinin kristallerinin tek kristal x-ışınları yapı analizine uygun büyüklükte olması amacıyla bu

sistem üzerinde çalışılmaya mutlaka devam edilmeli ve elde edilecek yapılara bakılarak yeni reaksiyonlar tasarlanarak topolojik özellikleri daha farklı olan yeni bileşikler sentezlenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Anderson, T.M., Rodriguez, M.A., Bonhomme, F., Bixler, J.N., Alama, T.M., Nyman, M., 2007, “An Aqueous Route to $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ and Solid-State Studies of Isostructural Niobium and Tantalum Oxide Complexes”, Dalton Transactions, 4517-4522.
- Bi, W., Cao, R., Sun, D., Yuan, D., Li, X., Hor, M., 2003 “A Novel 3D Structure of Ag-1,4-cyclohexanedicarboxylate coordination Framework”, Inorg. Chem. Communications, 6, 1426-1428.
- Beşergil, B., 2003, “Polimer Kimyası”, Gazi Yayınevi, Ankara.
- Cevik, S., Alkan, Z., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O., 2007 “Hydrothermal Synthesis and Characterization of $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_4\text{VMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}]$ ”, Cryst. Res. Technol., 42, 10, 955-960.
- Cevik, S., 2001, “Synthesis and Characterization of New Vanadium Oxide Phases Incorporating Polyoxo Ligands”, Ph.D.Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago.
- Cevik, S., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O., 2007, “A Novel Three Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Based Porous Phase Synthesis and Characterization of Reduced Oxovanadium Pyromellitate, $[\text{V}^{\text{IV}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)]$ ”, J Chem Crystallogr.,
- 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.
- Cotton, F.A., Donahue, J.P., Lin, C., Murillo, C.A., 2001, “The Simplest Supramolecular Complexes Containing Pairs of $\text{Mo}_2(\text{formamidinate})_3$ Units Linked with Various Dicarboxylates: Preparative Methods, Structures and Electrochemistry”, Inorg. Chem., 40, 1234-1244.
- Cotton, F.A., Lin, C., Murillo, C.A., 2001, “A Neutral Triangular Supramolecule Formed by Mo_2^{+4} Units”, Inorg. Chem., 40, 575-577.
- Dai, L., Ma Y., Wang, E., Wang X., Lu, Y., Wang, X., 2007, “A Novel Two-Dimensional Mixed Molybdenum–Vanadium Polyoxometalate: Synthesis,

- Magnetic Property and Characterization of $[\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\{\text{Co}(\text{phen})_2\}_2](\text{H}_3\text{O})_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_4\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2\{\text{Co}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2]$ ”, *Journal of Molecular Structure*, 829, 74-79.
- Dai, Z., Shi, Z., Li, G., Zhang, D., Fu, W., Jin, H., Xu, W., Feng, S., 2003, “Hydrothermal Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of inorganic – Organic Hybrid Vanadium Selenites with Zero – to Three Dimensional Structures: $(1,10\text{-Phenanthroline})_2\text{V}_2\text{SeO}_7$, $(2,2'\text{-Bipyridine})\text{VSeO}_4$, $(4,4'\text{-Bipyridine})\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_8$, and $(4,4'\text{-Bipyridine})_2\text{V}_4\text{Se}_3\text{O}_{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ”, *Inorganic Chemistry*, 42, 7396-7402.
- Du, M., Cai, H., Zhao, X., 2005, “Two-Dimensional Cu^{II} and First Pb^{II} Coordination Polymers Based on a Flexible 1,4-chdc Ligand Displaying Different Conformations And Coordination Modes”, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 4034-4038.
- Du, M., Zhang, Z., Zhao, X., 2006, “A Search for Predictable Hydrogen-Bonding Synthons in Cocrystallization of Unusual Organic Acids with a Bent Dipyrindine”, *Crystal Growth & Design*, Vol.6, No:2, 390-396.
- Du, M., Zhao, X., 2004, “Synthesis, characterization and crystal structures of new Mn^{II} , Fe^{II} and Ag^{I} complexes with an angular dipyrindyl ligand 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole”, *Journal of Molecular Structure*, 694, 235-240.
- Erdik, E., 1993, “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Fidalgo, E.G., Neels, A., Evans, H.S., Fink, G.S., 2002, “New iso and heteropolyoxomolybdates: synthesis and molecular structure of the anions $[\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{26}(\text{OH})]^{-5}$ $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}]^{-6}$ and $[\text{HAS}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{34}\{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}]^{-4}$ ”, *Polyhedron*, 21, 1921-1928.
- Haitao, X., Nengwu, Z., Hanhui, X., Yonggang, W., Ruyi, Y., Enyi, Y., Xianglin, J., 2001, “The Study on Single Crystal Structure of $[\text{Zn}(\text{Hpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hpdc}^- = 2,5\text{-pyridinedicarboxylic acid group}$)”, *Journal of Molecular Structure*, 597, 1-5.
- Hegetschweiler, K., Finn, R.C., Rarig, R.S., Sander, J., Steinhauser, S., Wörle N., Zubieta, J., 2002, “Surface complexation of $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{-8}$ with Ni^{II} : solvothermal

- synthesis and X-ray structural characterization of two novel heterometallic Ni-Nb polyoxometalates”, *Inorganica Chimica Acta*, 337, 39-47.
- Hill, L.C., 1998, “Multicomponent Molecular Vehicles to Probe Fundamental Issues and Practical Problems”, *Chemical Reviews*, Vol.98, p1.
- Himeno, S., Kitazumi, I., Takamoto, M., Nakashima, N., 2003, “Simultaneous Capillary Electrophoretic Determination of Sb(III) and Bi(III) Based on The Complex-Formation with a W(VI)-P(V) Reagent”, *Talanta*, 61, 591-596.
- Hou, D., Hagen, K.S., Hill, C.L., 1993, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 426.
- Huang, Z., Song, H., Du, M., Chen, S., Bu, X., 2003, “Coordination Polymers Assembled from Angular Dipyriddy Ligands and Cu^{II}, Cd^{II}, Co^{II} Salts: Crystal Structures and Properties”, *Inorg. Chem.*, 43, 931-944.
- Huheyy, J.E., Ellen, A.K., Keiter, R.L., 1993, “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper Collins College Publisher”, 4. Edition, New York.
- Kazuo, E., Iriki, Y., Kawamura, K., Ikuki, T., Hayashi, M., 2007, “Fabrications of Some Kinds of 2-D Frameworks Consisting of Nanosized Polyoxomolybdate Anion [Mo₃₆O₁₁₂(H₂O)₁₆]⁸⁻ Via Condensation Processes”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.180, Is.12, 3588-3593.
- Khan, M.I., Cevik, S., 1999, “Hydrothermal synthesis of a mixed-valence hexamolybdate cluster: crystal structure of [HN(CH₂CH₂)₃N]₂ [HMo^VMo^{VI}O₅O₁₉] · [N(CH₂CH₂)₃N]”, *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 [V(IV)OSO₄(H₂O)₄].SO₄.[H₂N(C₂H₄)₂NH₂]”, *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 [V^{IV}O(μ₃SO₄)(2,2'-bpy)]_∞”, *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 [(C₂H₅)₄N]₃[W^VW^{VI}₅O₁₉] · 0,5H₂O 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 $[\text{Me}_4\text{N}]_7[\text{VW}_{12}\text{O}_{40}].15\text{H}_2\text{O}$ ", *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 $\{(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}-\mu\text{-}(\text{H}_2\text{O})_3\text{-M}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ (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 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{EO}_4)] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, Ca) and $\text{Li}_6[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{EO}_4)].24\text{H}_2\text{O}$ (E=V, S)", *Crystal Engineering*, Vol.2, Nos.2/3.
- Kominami, H., Ishii, Y., Kohno, M., Konishi, S., Kera, Y., Ohtani, B., 2003, "Nanocrystalline Brookite-Type Titanium(IV) Oxide Photocatalysts Prepared by a Solvothermal Method: Correlation Between Their Physical Properties and Photocatalytic Activities", *Catalysis Letters*, Vol. 91, Nos. 1-2.
- Lee, J.D., 1997, "Concise Inorganic Chemistry", Chapman and Holl, London.
- Liu, Q., Wang, Y., Xu, L., 2006, "Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of Three Novel Cadmium(II) Compounds Constructed from 5-Sulfoisophthalic Acid (H₃SIP)", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4843-4851.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A., 2002, "İnorganik Kimya", Palme Yayıncılık, Ankara.

- Nakamoto, K., 1986, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience Publication, New York.
- Ostromecki, M.M., Burcham, L.J., Wachs, I.E., Ramani, N., Ekerdt, J.G., 1998, "The Influence of Metal Oxide Additives on the Molecular Structures of Surface Tungsten Oxide Species on Alumina: I. Ambient Conditions", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 132, 43-57.
- Qi, Y., Li, H., Cao, M., Qi, Zhang., Hu, C., Wang, E., 2006, "A Single-Helix Coordination Polymer with Mixed Ligands $[Zn_2(\text{phen})_2(\text{e,a-cis-1,4-chdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (phen=1,10-phenanthroline;chdc=cyclohexanedicarboxylate)", *Journal of Molecular Structure*, 782, 32-35.
- Reddy, B.M., Khan, A., Yamada, Y., Kobayashi, T., Loridant, S., Volta, J., 2003, "Structural Characterization of $\text{CeO}_2\text{-MO}_2$ (M= Si^{4+} , Ti^{4+} , and Zr^{4+}) Mixed Oxides by Raman Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Other Techniques", *J. Phys. Chem.*, 107 (41), 11475 -11484.
- Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2003, "Hydrogen Storage in Microporous Metal - Organic Frameworks", *Materials and Methods*, Vol. 300. no. 5622, pp. 1127 – 1129.
- Rowsel, 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.
- Shi, Z., Peng, J., Gomez-Garcia, C., Benmansour, S., Gu, X., 2006, *J. Solid State Chem.*, 179, 253.
- Shivaiah, V., 2006, "A New Type of Supramolecular Assembly Consisting of Crown Ether Complex Cation and a Polyoxometalate Anion: Synthesis and Crystal of $[\text{Na}(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ ", *Inorganic Chemistry Communications*, 9, 1191-1194.
- Shriver, F., Atkins, P.W., 2003, "Anorganik Kimya", Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Son, J., Kwon, Y., 2005, "Polymorphism in Intercluster Salt System: Two Crystal Structures of $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}](\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorganica Chimica Acta*, 358, 310-314.

- Sun, D., Collins, D.J., Ke, Y., Zuo, J., Zhou, H., 2006, "Construction of Open Metal-Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers: From Achiral to Chiral Nets", *Chem.Eur.J.*, 12, 3768-3776.
- Sutradhar, M., Mukherjee, G., Drew, M.G.B., Ghosh, S., 2006, "Synthesis, Reactivity and Crystal Structure of Some Mixed-Ligand Oxovanadium (V) Complexes: First Report of Binuclear Oxovanadium (V) Complexes Containing 4,4'-Bipyridine Type Bridge", *Inorg. Chem.*, 45, 5150-5161.
- Tian, C., Sun, Z., Li, J., Zheng, X., Liang, H., Zhang, L., You, W., Zhu, Z., 2007, "Synthesis and Crystal Structures of Two New Inorganic-Organic Hybrid Polyoxomolybdate Complexes: $[\text{Himi}]_4[\{\text{Co}(\text{imi})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Zn}(\text{imi})_4]_2[(\text{imi})_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 757-761.
- Tian, C., Sun, Z., Zhang, L., Liang, H., Zhu, Z., You, W., Gu, Y., 2007, "Synthesis and Characterization of Two New β -octamolybdate complexes $[\text{NH}_4][\text{Y}(\text{DMF})_5(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ and $[\text{NH}_4][\text{Ce}(\text{DMF})_7\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ ", *Journal of Coordination Chemistry*, 9, 985-993.
- Wang, J.P., Du, X.D., Niu, J.Y., 2006, "A Novel 1D Organic-Inorganic Hybrid Based on Alternating Heteropolyanions $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ and Isopolyanions $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]^{8-}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3260-3264.
- Wang, J.P., Ma, P.T., Li, J., Niu, J.Y., 2007, "Hybrid Tungstocuprate $[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})_3]_2\text{H}_4[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Based on Keggin Polyoxoanion $[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ with Cu^{II} as Heteroatom", *Chem. Res. Chinese U.*, 23, 263-267.
- Warren, S., 1978, "Designing Organic Syntheses: A Programmed Introduction to the Synthon Approach. John Wiley and Sons", New York.
- 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.
- Xiao, D., Hou, Y., Wang, E., Li, Y., Lü, J., Xu, L., Hu, C., 2004, "Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a Novel Layered Vanadate Complex Containing Double Helical Chains: $[\{\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})\}_2\text{V}_8\text{O}_{21}] (2,2'\text{-bpy}=2,2'\text{bipyridine})$ ", *Journal of Molecular Structure*, 691, 123-131.

- Yang, W., Lu, C., 2002, "Novel Oxovanadium Phosphate Tubule Incorporating 2,2-Bipyridine Ligands: Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of $[(V^{IV}O)_3(\mu_5-PO_4)_2(2,2'-bpy)(\mu-OH_2)] \cdot 1/3H_2O$ ", *Inorg. Chem.*, 41, 5638-5640.
- Ye, B., Tong, M., Chen, X., 2005, "Metal-organic Molecular Architectures with 2,2 - bipyridyl-like and Carboxylate ligands", 249, 545-565.
- 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.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Zeynep ALKAN
Doğum Yeri	Erzincan
Doğum Tarihi	23.04.1980
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	U.S.A.K. Anadolu Öğretmen Lisesi (1994-1998)
Tezsiz Yüksek Lisans	Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği (1998-2003)
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi (2005-2008)

İş Tecrübesi

Banaz Ş.N.S. Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmenliği (2003-2004)
Uşak Üniversitesi Banaz M.Y.O.	Öğretim Görevlisi (2004-)

Uluslar arası Yayınlar

Çevik, S., Alkan, Z., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O., 2007 “*Hydrothermal Synthesis and Characterization of $N(C_2H_5)_4[VMo_{12}V_2O_{44}]$* ”, Cryst.Res.Technol., 42, 10, 955-960.

Ulusal Poster ve Bildiriler

Çevik, S., Poyraz M., Sarı, M., Alkan, Z., Kasnak, K. “*İndirgenmiş Vanadyum Merkezleri İçeren Polioksomolibden-Vanadyum Küme Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu*” 21. Ulusal Kimya Kongresi, Erciyes Üniversitesi Kayseri (sözlü bildiri) (2006)

Çevik, S.; Alkan, Z. “*Hibrit Anorganik-organik bileşikler: Sentez ve Tasarım*” 1. Ulusal Anorganik Kimya Günleri, Çukurova Üniversitesi Adana (poster) (2007)