

**Polioksometallerin (Metal= Mo, V, Ti, Nb) Katı Hal  
Koordinasyon Kimyası:  
Organodiamin Gruplarıyla Şekillendirilen Açık Kristal Yapılı  
Polioksometal fosfatların Hidrotermal Sentezi ve Tek Kristal  
Yapılarının Aydınlatılması**

**Proje No: 109T903**

Doç.Dr. Mehtap EANES

HAZİRAN 2012  
İZMİR

## ÖNSÖZ

Katı hal oksit malzemelerinin önemi ve uygulama alanlarının genişliği artık iyi bilinmektedir. Metal oksitler çoğunluğu basit yapılar olmak üzere çok çeşitli şekillerde kristallenmektedir. Son zamanlarda, basit yapıların sahip olduğu piezoelektrik, ferromanyetik ve katalitik özelliklerin komplike oksit yapılarda daha da artacağı düşünüldüğünden, araştırmalar daha komplike ve çok daha detaylı kristal yapılarına sahip metal oksitlerin sentezi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu tip yapıların komplikasyonunu artırmak için kullanılan yöntemlerden biri, anorganik oksitlerin organik ligantlarla modifikasyonu ile komplike melez malzemelerin sentezidir. Organik-anorganik melez yapıların sentezinde polioksometaller (POM) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun sebebi, bu malzemelerin kataliz, tıp, nonlinear optik ve malzeme bilimi alanlarında çok sayıda uygulamaya sahip olmasıdır.

Oksianyon içeren metal oksitlerden oluşan anorganik-organik melez yapılar uygulama alanlarının yanı sıra kristalografi kısmıyla araştırma grubumuz için yapısal önem taşımaktadır. Bu konudaki literatür, reaksiyon koşulları veya başlangıç maddelerinin değiştirilmesiyle çok farklı ve komplike kristal yapıların oluştuğunu göstermektedir. Bu bağlamda, yeni malzemelerin tek kristal olarak sentezi, kristal büyütme işlemleri için gerekli koşullar sağlanarak melez malzemelerin sentezi ve sonrasında tek kristal verileriyle maddenin yapısının çözülmesi proje kapsamında yaptığımız çalışmalardır. Bu bağlamda, çalışmalarımızda büyük önem taşıyan toz X-ışını, SEM-EDX ve termal analizler İYTE Malzeme Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Projenin en önemli kısmı olan yapı analizi için gerekli tek kristal X-ışını analizleri Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM) ve Clemson Üniversitesi (ABD) Kimya Bölümünde yapılmıştır. Adı geçen birimlere ve bu projede çalışan öğrencilerim Özlem Ece, Banu Önen, Taylan Meşin ve Mithat Boz'a ve en önemlisi proje için gerekli parasal desteği veren TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

## ÖZET

Katı hal yapısına sahip metal oksitler kataliz, absorpsiyon, moleküler elektronik, optik materyaller ve seramik alanlarındaki uygulamalarından dolayı anorganik materyaller içinde önemli yer tutmaktadır. Yeni oksit malzeme tasarımı için kullanılan yaklaşımlardan birisi anorganik mikro yapıların organik moleküllerle modifiye edilerek komplike melez malzemelerin oluşturulmasıdır.

Bu projede metal oksit yapılarını organik moleküllerle bir araya getirerek malzeme bilimi, koordinasyon kimyası ve katı hal kimyasının uygulamalarından yola çıkarak hazırlanan sentetik bir yaklaşımla, özellikle yapısal çeşitlilik gösteren fosfat grubuyla birlikte vanadyum ve tungsten geçiş metalleri ile etilendiamin, piridin, 2,2'-bipridin ve 4,4'-bipridin grupları içeren organik-inorganik melez yapılar sentezlenmiştir. Hidrotermal metotla sentezlenen maddelerin tek kristal verileri toplanarak yapıları aydınlatılmıştır. Farklı türde kristal yapı gösterdikleri için sentezlenen maddeler vanadyum içeren ve tungsten içeren olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Vanadyum ile sentezlenen yapıların bir kısmı sadece vanadyumoksit, fosfat grubu ve organik bileşenden oluşurken diğer kısmı ise ikinci bir geçiş metali daha içermektedir. Yapısı çözülen ilk madde vanadyum oksit ve fosfatların bir araya gelmesiyle oluşan  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiğidir. Sentezlenen yeni maddelerden diğeri olan  $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{VO})_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$  formülüne sahip yeşil, sekiz yüzlü kristallerdir.

Bu projede elde edilen en ilginç sonuç literatürde çok az sayıda bulunan Yüzeyinde manyetik merkezi olan polimerize Keggin zincirleri içeren tungsten bileşikleridir.  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (mavi kristaller) ve  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (kırmızı kristaller) maddeleri aynı kristal yapıya sahiptir. İki madde arasındaki renk farkı içerdikleri farklı geçiş metalinden kaynaklanmaktadır. Mavi kristallerde Cu atomu W atomu ile kristalografik konum paylaşırken kırmızı kristallerde Co atomu paylaşmaktadır. Bu yapılar da M-O-W (M= Cu, Co) köprüleri aracılığıyla Keggin kümeleri birbirine bağlanarak tek boyutta uzayan zincir yapıları oluşturmaktadır.

## ABSTRACT

Among the inorganic materials, the metal oxide based solid phases occupy an important position due to their application to catalysis, sorption, molecular electronics, energy storage, optical materials, and ceramics. The diversity of properties associated with these materials reflects the chemical composition and the crystalline architecture. One of the new approaches is to design micro inorganic structures modified with organic molecules to form complex hybrid materials.

In this project, we worked on designing new metal oxide materials exploiting the introduction of organic components or secondary metal-organic subunits. This synthetic approach occupies the interface between materials science and coordination chemistry and has been particularly effective for the metal organophosphonate system where an unusual structural diversity has evolved.

Vanadium and Tungsten transition metals with ethylenediamine, pyridine, 2,2'-bipyridine and 4,4'-bipyridine groups were used to synthesize organic-inorganic hybrid materials. Hydrothermal methods were used to synthesize single crystals of title compounds and their structure is solved using single crystal X-ray data. Due to different structure types we can separate the synthesized materials into two groups as vanadium and tungsten compounds. Vanadium compounds include vanadium oxide phosphate groups and organic unit, some of the vanadium compounds have secondary transition metals as well. First vanadium compound is  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and the second green octahedra crystals have the formula of  $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{VO})_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ .

Most interesting result obtained in this project is that polymerized Keggin structures with magnetic centers on the surface.  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (blue crystals) and  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (red crystals) have the same crystal structures. The different color of the compound is the result of having different transition metals. Blue crystals have Cu atoms disordered with W atoms, red crystals have Co atoms

disordered with W atom. These structures have 1D-chains of Keggin formed by M-O-W bridges.

# İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ .....	xiii
BÖLÜM 1 . Giriş.....	1
1.1.Hidrotermal Sentez Yöntemi.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
BÖLÜM 2 Organik-İnorganik Melez Malzemeler.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.1. Vanadyum Oksitler.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.1.1. Oksovanadyum İçeren Organik-İnorganik Melez Malzemeler .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2. Polioksometaller .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2.1. Polioksometallerin Yapıları .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2.2. Polioksometal İçeren Organik-İnorganik Melez Malzemeler .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
BÖLÜM 3 Gereç Ve Yöntemler .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1. Gereçler.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.1. Reaksiyon Otoklavları.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.2. X-ışını Toz Kırınımı.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.3. Tek Kristal X-ışını Kırınımı .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.4. Optik Mikroskop.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Analizi.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.6. Kızılötesi Spektroskopisi.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1.7. İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
(ICP-MS) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

3.1.8. Termogravimetrik Analiz .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2. Yöntem .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.1. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.1.1. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali Sentezi ve Ön.....	
Analizleri .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.1.2 $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali için X-Işını Kristal.....	
Analizi .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.2. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristali.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.2.1. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristali Sentezi ve Ön Analizler .....	<b>Error!</b>
<b>Bookmark not defined.</b>	
3.2.2.2. Termogravimetrik Analiz .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.2.3. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristalinin Uv ve Floresans	
Spektrumları.....	27
3.2.2.4. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristalinin X-Işını Kristalografik Analizi.	28
3.2.3. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ <b>Error!</b>	<b>Bookmark not</b>
<b>defined.</b>	
3.2.3.1. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ Kristali Sentezi	
ve Ön Analizler .....	29
3.2.3.2. Termogravimetrik Analiz .....	30
3.2.3.3. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ 'nin X-Işını	
Kristalografik Analizi.....	31
3.2.4. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(4,4'\text{-}$	
$\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....	32
3.2.4.1. Sentez ve Ön Analizler .....	32
3.2.4.2. Termogravimetrik Analiz .....	35
3.2.4.3. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Uv ve Floresans	
Spektrumları .....	37
3.2.4.4. Manyetik Ölçümler .....	39
3.2.4.5. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'nin X-Işını Kristalografik Analizi ..	41
3.2.5. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	42
3.2.5.1. Kırmızı renkli $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Kristali Sentezi ve Ön Analizler .....	42
3.2.5.2. Termogravimetrik Analiz .....	46
3.2.5.3. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristalinin Uv ve Floresans	
Spektrumları.....	47
3.2.5.4. Manyetik Ölçümler.....	49

3.2.5.5.(4,4'-bipyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'bipyH)[PCoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O Kristali X-ışını Kristalografik Analizi.....	51
3.2.6.(4,4'bipy)(py) <sub>3</sub> [HPCuW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O ve (C <sub>5</sub> NH <sub>6</sub> ) <sub>4.5</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>1.5</sub> [P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] .....	52
3.2.6.1. Kristallerin Sentezi ve Ön Analizler .....	52
3.2.6.2. Termogravimetrik Analiz .....	52
3.2.6.3. (4,4'bipy)(py) <sub>3</sub> [HPCuW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O Kristalinin Uv ve Floresans Spektrumları .....	54
3.2.6.4. (4,4'bipy)(py) <sub>3</sub> [HPCuW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O Kristalinin X-ışını Kristalografik Analizi.....	55
3.2.7. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ].....	56
3.2.7.1. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ] Kristali Sentezi ve Ön Analizler.....	57
3.2.7.2. Termogravimetrik Analiz.....	58
3.2.7.3. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ] Kristalinin Uv ve Floresans Spektrumları.....	59
3.2.7.4. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ] Kristalinin X-ışını Kristalografik Analizi.....	60
<b>BÖLÜM 4 Sonuçlar ve Tartışma.....</b>	<b>62</b>
4.1. Sentez Çalışmalarında İzlenen Yol .....	62
4.2. Hidrotermal Sentez Sırasında İzlenen Yol (Parametre Değişimleri).....	64
4.2.1. Titanyum Denemelerinden Örnekler .....	64
4.2.1.1. İki Günlük Reaksiyonlar .....	64
4.2.1.2. Üç Günlük Reaksiyonlar .....	66
4.2.1.3. Dört Günlük Reaksiyonlar .....	66
4.2.1.4. Molibden ve Niobyum Denemeleri .....	67
4.2.2. Tungsten Denemelerinden Örnekler .....	68
4.2.3. Vanadyum Denemelerinden Örnekler .....	72
4.3. Karakterizasyon Aşamasında İzlenen Yol .....	74
4.3.1. V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
4.3.2. NaVO <sub>3</sub> .....	78
4.3.2.1. Etilendiamin ile Yapılan Denemeler .....	78
4.3.2.2. Piridin ile Yapılan Denemeler .....	79
4.3.2.3. 2,2' Bipiridin ile Yapılan Denemeler .....	82
4.3.2.4. 4,4' Bipiridin ile Yapılan Denemeler .....	84
4.4. Sonuçlar ve Değerlendirme.....	86



BÖLÜM 5 .....	90
5.1. Vanadyum Bileşikleri.....	90
5.2. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	91
5.2.1. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma .....	91
5.3. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristali.....	98
5.3.1. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma.....	98
5.4. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ .....	104
5.4.1. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma.....	104
BÖLÜM 6 .....	109
6.1. POLİOKSOTUNGSTEN BİLEŞİKLERİ.....	109
6.2. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(4,4'\text{-}$ $\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .....	114
6.2.1. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma.....	114
6.2.2. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma .....	120
6.3. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	124
6.3.1. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma.....	124
6.3.2. Renksiz Kristal (4).....	129
6.4. $(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_3[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ..... <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
6.4.1. $(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_3[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma .....	129
6.5. $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$ .....	134
6.5.1. $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma.....	134
 SONUÇ .....	 141
 REFERANSLAR.....	 144



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Suyun faz diyagramı .....	3
Şekil 1.2. Suyun farklı doluluk oranları için basınç/sıcaklık bağımlılığı .....	4
Şekil 2.1. Molibden oksitlerde bulunan organoazot bileşenlerinin farklı biçimlerinin şematik gösterimi .....	7
Şekil 2.2. $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3] [(\text{VO})_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2]$ bileşiğinin V-P-O iskeletinin polyhedral görüntüsünün a ekseninden görünüşü .....	8
Şekil 2.3. Tabakaları arasında $\text{Cu}(\text{en})_2$ bulunan $\text{Cu}(\text{en})_2[\text{V}_6\text{O}_{14}]$ bileşiğinin görüntüsü.....	9
Şekil 2.4. Vanadyum fosfatlarda görülen vanadyumun farklı koordinasyonları.....	11
Şekil 2.5. İki metalli $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{MnV}_6\text{O}_{18}]$ bileşiğinin şekli.....	13
Şekil 2.6. Keggin polianyonunun farklı gösterimleri.....	15
Şekil 2.7. Wells-Dawson Polianyonu .....	15
Şekil 2.8. $[\text{Cu}^I(2,2'\text{-bipy})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}]_2[\text{Cu}^I(4,4'\text{-bipy})]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ .bileşiğindeki 1D zigzag şeklinde organik-inorganik melez zincirlerin görünüşü .....	16
Şekil 3.1. Otoklav ve parçaları .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 3.2. Selecta Zoom Stereo Mikroskop .....	20
Şekil 3.3. Mavi kristallerin a) XRD diagramı, b) EDX sonuçları, c) IR spektrumu .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 3.4. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ maddesinin TGA-DTA diagramı .....	26
Şekil 3.5. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ kristali Uv-görünür bölge spektrumu.....	27
Şekil 3.6. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ kristali floresans emisyon spektrumu .....	28
Şekil 3.7. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ maddesinin TGA diyagramı .....	30
Şekil 3.8. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM görüntüleri .....	32
Şekil 3.9. (a) $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b) $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristalinin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 3.10. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ maddesinin TGA diagramı.....	36
Şekil 3.11. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ maddesinin TGA diagramı.....	<b>Error! Bookmark not defined.6</b>
Şekil 3.12. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ maddesinin Uv-görünür bölge spektrumu.....	38
Şekil 3.13. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristali floresans emisyon spektrumu.....	38
Şekil 3.14. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ maddesinin sıcaklığa bağlı manyetik suseptibilite grafikleri.....	40
Şekil 3.15. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristaline ait X-ışınları toz kırınım	

deseni.....	44
Şekil 3.16. (4,4'-bipyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-bipyH)[PCoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O kristalinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 3.17. (4,4'-bipyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-bipyH)[PCoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O kristalinin TGA-DTA grafiği.....	47
Şekil 3.18. (4,4'-bipyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-bipyH)[PCoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O kristali Uv-görünür bölge spektrumu.....	48
Şekil 3.19. (4,4'-bipyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-bipyH)[PCoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O kristali floresans emisyon spektrumu.....	48
Şekil 3.20. (4,4'-bipyH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-bipyH)[PCoW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O maddesinin sıcaklığa bağlı manyetik suseptibilite grafikleri.....	50
Şekil 3.21. (4,4'bipy)(py) <sub>3</sub> [PCuW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O kristalinin TGA-DTA grafiği.....	53
Şekil 3.22. (4,4'bipy)(py) <sub>3</sub> [PCuW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O kristali Uv-görünür bölge spektrumu.....	54
Şekil 3.23. (4,4'bipy)(py) <sub>3</sub> [PCuW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].H <sub>2</sub> O kristali floresans emisyon spektrumu.....	55
Şekil 3.24. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ] kristaline ait X-ışınları toz kırınım deseni.....	57
Şekil 3.25. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ] kristali TGA-DTA grafiği.....	58
Şekil 3.26. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ] kristali kristali Uv-görünür bölge spektrumu.....	59
Şekil 3.27. (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> [Co <sub>3</sub> W <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>28</sub> ] kristali floresans emisyon spektrumu.....	60
Şekil 4.1. Piridin ile farklı miktarlarda asit denemelerinden elde edilen mavi kristallerin X-ışınları toz kırınım desenleri.....	81
Şekil 4.2. 2,2' bipiridin ile farklı miktarlarda asit denemelerinden elde edilen mavi kristallerin X-ışınları toz kırınım desenleri.....	83
Şekil 4.3. 4,4' bipiridin ile farklı miktarlarda asit denemelerinden elde edilen mavi kristallerin X-ışınları toz kırınım desenleri.....	85
Şekil 4.4. 3.5 ml asit varlığında elde edilen ürünlerin X-ışınları toz kırınım desenleri.....	88
Şekil 4.5. 5 ml asit varlığında elde edilen ürünlerin X-ışınları toz kırınım desenleri.....	88
Şekil 4.6. 1 ml asit varlığında elde edilen ürünlerin X-ışınları toz kırınım desenleri.....	89
Şekil 5.1. (NH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> )(VO) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O kristalinin birim hücre görüntüsü.....	93
Şekil 5.2. Fosfor ve vanadyumun oksijenlerle oluşturduğu bağlar ve aynı şeklin VO <sub>6</sub> ve PO <sub>4</sub> çok yüzlü olarak gösterimi.....	94
Şekil 5.3. (VO) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> katmanının c-ekseninden çok yüzlü görüntüsü.....	94
Şekil 5.4. Co(4,4'-bpy) <sub>2</sub> (VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> kristali için birim hücre görüntüsü.....	98
Şekil 5.5 HPO <sub>4</sub> dörtyüzlü ve VO <sub>4</sub> N üçgen çift piramitlerinden oluşmuş sarmal yapı görüntüsü.....	99

Şekil 5.6. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ yapısı çokyüzlü görüntüsü. ....	100
Şekil 5.7. Co/V/P/O katmanları ve 4,4'-bpy ligantlarından oluşan $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ yapısı. ....	100
Şekil 5.8. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ yapısındaki Co atomunun koordinasyonu.....	101
Şekil 5.9. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ kristal yapısını oluşturan katmanların görüntüsü .....	104
Şekil 5.10. Birim hücreyi oluşturan özgün atomların koordinasyonları ve çok yüzlü görüntüleri .....	105
Şekil 5.11. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ yapısının birim hücre görüntüsü .....	106
Şekil 6.1. a) $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mavi kristaller, b) $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_4][\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mor kristaller, c) $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kırmızı kristaller, d) beyaz transparan kristaller, e) $(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{pyH})_3[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mavi baklava şeklinde kristaller f) $[(\text{C}_5\text{NH}_6)_{4.5}(\text{H}_3\text{O})_{1.5}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]]$ çubuk kristaller.....	112
Şekil 6.2. $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ anyonunun görüntüsü.. .....	114
Şekil 6.3. $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ polianyonlarından oluşmuş bir zincirin görüntüsü	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.4. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]$ kristalinin birim hücre görüntüsü.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.5. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristalinin görüntüsü	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.6. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristalinin birim hücre görüntüsü.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.7. $[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ Keggin polianyon kümesinin görünüşü	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.8. $[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ Keggin polianyonlarından oluşmuş zincir yapı	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.9. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinin birim hücre görüntüsü .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.10. $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ polianyonlarından oluşmuş bir zincir görüntüsü	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.11. $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ polianyonlarından oluşan zincirin çokyüzlü görüntüsü .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Şekil 6.12. $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ anyonunun görüntüsü.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

- Şekil 6.13.  $(4,4'\text{-bipy})(\text{pyH})_3[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalinin birim hücre görüntüsü ..... **Error!**  
**Bookmark not defined.**
- Şekil 6.14.  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$  kristalinin birim yapı görüntüsü **Error!** **Bookmark not defined.**
- Şekil 6.15.  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$  kristalinindeki Co, P ve W çokyüzlülerinin koordinasyonları ..... **Error! Bookmark not defined.**
- Şekil 6.16.  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$  kristalinin çok yüzlü ve çoklu yapılardan oluşmuş görüntüsü ..... **Error! Bookmark not defined.**
- Şekil 6.17  $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$  kristalinin çok yüzlü görüntüsü **Error!** **Bookmark not defined.**

## TABLOR LİSTESİ

Tablo 2.1. İnorganik oksitlerden seçilmiş örnekler ve bunların uygulama alanları .....	10
Tablo 3.1. $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin kristalografik verileri .....	<b>Error!</b>
<b>Bookmark not defined.</b>	
Tablo 3.2. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ kristalinin SEM / EDX sonuçları.....	25
Tablo 3.3. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ kristalinin kristalografik verileri.....	29
Tablo 3.4. $\text{V}_9\text{O}_{46}\text{PC}_4\text{N}_4\text{H}_{20}$ bileşiğinin kristal bilgi tablosu .....	31
Tablo 3.5. (a) $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bpyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b) $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpyH})_4][\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristalinin SEM/EDX sonuçları.....	33
Tablo 3.6. $\text{PCuW}_{11}\text{O}_{40}\text{C}_{30}\text{N}_6\text{H}_{26}$ ve $\text{PW}_{24}\text{O}_{92}\text{CuC}_{40}\text{N}_8\text{H}_{32}$ bileşiğinin kristal bilgi tablosu.....	42
Tablo 3.7. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bpyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinin SEM/EDX sonuçları .....	43
Tablo 3.8. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bpyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinin kristalografik verileri .....	51
Tablo 3.9. $(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_3[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinin SEM/EDX sonuçları.....	52
Tablo 3.10. $(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_3[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalinin kristalografik bilgi tablosu.....	56
Tablo 3.11. $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$ kristalinin SEM/EDX Sonuçları.....	58
Tablo 3.12. $(\text{en})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$ Kristalinin Kristalografik Verileri.....	61
Tablo 4.1. Yeşil kristal içinde bulunan elementlerin EDX sonuçları.....	80
Tablo 4.2. Yeşil kristal içinde bulunan elementlerin EDX sonuçlar.....	82
Tablo 4.3. Yeşil kristal içinde bulunan elementlerin EDX sonuçları.....	85
Tablo 5.1. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristali için bağ uzunlukları.....	92

Tablo 5.2. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristali için açılar .....	92
Tablo 5.3. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ kristali için bağ uzunlukları .....	102
Tablo 5.4. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ kristali için açılar .....	102
Tablo 5.5. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ için bağ valens toplamı.....	103
Tablo 5.6. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ için bağ uzunlukları .....	106
Tablo 5.7. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ için seçilen açılar .....	107
Tablo 5.8. $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{V}(\text{OH}))_2(\text{VO})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$ için bağ valens toplamı. ....	108
Tablo 6.1. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ için seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	115
Tablo 6.2. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ için seçilmiş bağ açıları (derece) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tablo 6.3. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali için bağ valens hesaplamaları.....	119
Tablo 6.4. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ için seçilmiş bağ uzunlukları (Å) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tablo 6.5. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ için seçilmiş bağ açıları (derece) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tablo 6.6. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları(Å).....	127
Tablo 6.7. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Seçilmiş Bağ Açılıarı (derece) .....	<b>1Error! Bookmark not defined.</b>
Tablo 6.8. $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ için bağ valens toplamı .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tablo 6.9. $(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_3[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali için seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	131
Tablo 6.10. $(4,4'\text{-bipy})(\text{py})_3[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali için seçilmiş Bağ Açılıarı (derece).....	131
Tablo 6.11. $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$ Kristali İçin Bağ Uzunlukları.....	139
Tablo 6.12. $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$ Kristali İçin Açılar.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Tablo 6.13. $(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})_3[\text{Co}_3\text{W}_4\text{P}_4\text{O}_{28}]$ İçin Bağ Valens Toplamı	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Atomların, iyonların veya moleküllerin düzenli bir biçimde tekrarlanarak oluşturduğu yapılara kristal yapılar denir. Kristal katılar farklı formlarda bulunabilirler. Bunlar:

- Saf ve kusursuz tek kristaller
- Kusurlar yaratılarak modifiye edilmiş tek kristaller
- Toz ( Küçük kristaller)
- Polikristal katılar

Kristal katıları sentezlemek için çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır: Birlikte çöktürme, elektrokimyasal yöntemler, seramik yöntemi, buhar fazında taşıma yöntemi, yanma yöntemi ve solvo/hidrotermal yöntem (RAO, 1998).

Solvotermal sentez, bir sıvı ortamında, sıvının kaynama noktasının üzerinde ve 1 bardan fazla basınçta gerçekleşir. Bu metodu kullanarak, arzu edilen sıcaklık ve basınçta, sentezlenmek istenen maddeye bağlı olarak farklı çözümler kullanılabilir. (BYRAPPA, 2001). Ayrıca çözümlerin reaktantları iyi çözmemesi veya ürünün çözümlerle reaksiyona girmesi durumunda başka çözümler tercih edilmelidir (SCHUBERT, 2000).

Solvotermal sentezde reaksiyon ortamını sulu çözümler oluşturuyorsa bu senteze hidrotermal sentez denir. Su en önemli solvotermal reaksiyon ortamı olmakla beraber, amonyak, etanol, metanol gibi pek çok susuz çözümler de kullanılabilir (BYRAPPA, 2001).



## 1.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal teknik özellikle son yıllarda farklı disiplinlerden bilim adamları ve mühendislerin ilgi odağı olmuştur. Hidrotermal ifadesi basınç altındaki su ve ısıнын birlikte oluşturduğu doğal olaylarla ilgili jeolojik kökene dayanmaktadır. Bu terim ilk defa İngiliz yer bilimci Sir Roderick Murchison tarafından yüksek sıcaklık ve basıncın etkisinin yeryüzünde kayaların ve minerallerin oluşumuna sebep olan değişimleri açıklamak amacıyla kullanılmıştır (BYRAPPA, 2001).

Doğada oluşan en büyük tek kristaller, yapay olarak elde edilen tek kristallerin büyük çoğunluğu (1000 kg quartz kristali) ve minerallerin çoğu hidrotermal kökene dayanmaktadır.

Günümüzde hidrotermal teknik, yer bilimciler, biyologlar, fizikçiler, kimyacılar, mühendisler, seramikçiler, hidrometalurjistler ve malzeme bilimciler gibi farklı branşlardan bilim adamlarının ilgisini çeken interdisipliner bir teknik olmuştur.

Hidrotermal terimi genellikle normal koşullarda nispeten çözünmeyen maddeleri yüksek sıcaklık ve basınçta sulu çözümler veya mineralleştiriciler (mineralizer) varlığında çözmek ve yeniden kristallendirmek amacıyla gerçekleştirilen heterojen reaksiyonları ifade etmek için kullanılır (BYRAPPA, 2001). Bazı bilim adamları hidrotermal reaksiyonların suyun kritik sıcaklığı olan 374 °C yakınlarında veya üzerinde kapalı bombalarda gerçekleştiğini öne sürerken bazı bilim adamlarına göre hidrotermal reaksiyon, oda sıcaklığının ve 1 atm basıncın üzerindeki koşullarda gerçekleşmektedir. Her ne kadar bilim adamlarının çoğu hidrotermal sentezin 100°C sıcaklığın ve 1 atm basıncın üzerinde gerçekleştiğini düşünse de sıcaklık ve basınç koşulları için en düşük limitler kesin olarak söylenememektedir.

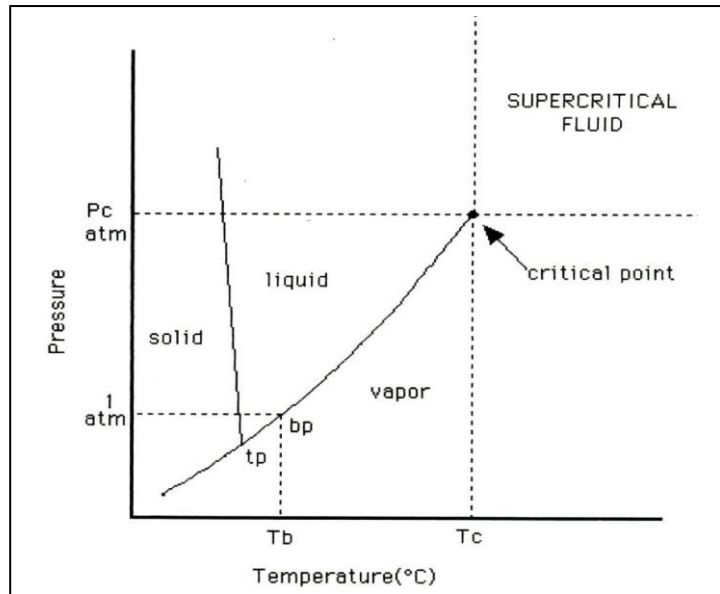
Normal koşullarda kolayca çözünemeyen reaktantlar hidrotermal koşullar altında çözümlerin veya mineralleştiricilerin etkisiyle çözünürler. Hidrotermal koşullar altında bulunan çözümlerin yüksek çözme gücü ve sıkıştırılabilirlikleri ile kütle transferi gibi belirli özellikleri yeni fazların sentezi, yeni komplekslerin kararlı hale getirilmesi ya da çeşitli

inorganik bileşiklerin kristallerinin büyütülmesi gibi farklı reaksiyonlara olanak sağlar (BYRAPPA, 2001).

Su da dahil olmak üzere tüm sıvılar solvotermal koşullarda özellikle de kritik sıcaklıkta farklı özellikler sergiler. Kritik noktada görülen sıcaklığa kritik sıcaklık ' $T_c$ ', basınca ise kritik basınç ' $P_c$ ' denir. Kritik nokta olarak adlandırılan nokta ise sıvı ve gazın birbirinden ayırdedilemez hale geldiği nokta olup bu noktada aşağıdaki olaylar gözlemlenir:

- Sıvının yoğunluğu azalır buharınki artar ve sonunda iki yoğunluk birbirine eşitlenir.
- Sıvının yüzey gerilimi sıfıra yaklaşır. Sıvı ve gaz arasındaki yüzey ayrımı azalır ve sonunda kaybolur.

Aşağıdaki şekil kritik sıcaklık ve kritik basıncın kesiştiği yer olan kritik noktayı göstermektedir.



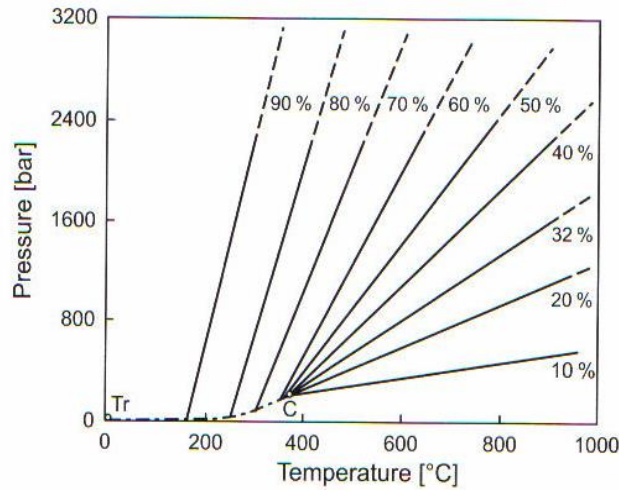
Şekil 1.1.Suyun faz diyagramı

(Kaynak: SCHUBERT, 2000)

Bütün sıvılar gibi su da hidrotermal koşullarda, özellikle kritik sıcaklıkta, farklı özellikler sergiler. Kritik sıcaklık ve kritik basıncın üzerinde bulunan maddelere 'süperkritik akışkanlar' denir. 100°C ile 150°C arasındaki koşullar aşırı ısınmış, 150 °C ile 375°C

arasındaki koşullar ise hidrotermal olarak adlandırılır. Hidrotermal koşullardaki su da süperkritik suyun özelliklerine yakın özellikler gösterir ve bu önemli bir ayrıcalıktır. Bu koşullarda bulunan su çözünmeyen oksitler gibi iyonik olmayan kovalent bileşikler çözebilir. Ayrıca yüksek sıcaklık ve basınçta viskozite azalarak iyonların hareketliliği artar ve difüzyon kolaylaşır. Süperkritik suyun düşük viskozite ve yüksek mobilitesi yarı kararlı fazlar ve iyi kalitede tek kristaller elde etmek için elverişli bir ortam hazırlar (BYRAPPA, 2001).

Hidrotermal reaksiyonlar kapalı kaplarda yürütülmektedir, bu nedenle sabit hacimde suyun sıcaklık-basınç ilişkisi önemlidir. Hidrotermal deneylerin çoğunda basınç, doluluk oranı ve sıcaklıkla belirlenir. Farklı doluluklardaki suyun sıcaklık-basınç ilişkisi ile ilgili bir çalışma Laudise tarafından bildirilmiştir. Eğer otoklav 32 % sinden daha az dolu ise sıcaklık yükseldikçe sıvı seviyesi düşer ve kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda otoklav gaz ile dolar. Su doluluk oranı arttıkça otoklav düşük sıcaklıklarda dolacaktır. Bu yüzden hidrotermal kristallendirme 32 % doluluk oranıyla 100 bar gibi basınçlarda gerçekleştirilir. (LAUDISE, 1987). Şekil 1.2, farklı doluluk miktarlarına göre suyun basınç-sıcaklık ilişkisini göstermektedir.



Şekil 1.2. Suyun farklı doluluk oranları için basınç/sıcaklık bağımlılığı

(Kaynak: SCHUBERT, 2000)

Hidrotermal sentezde suyun önemi büyüktür. Su çözügen olarak görev yaptığı gibi basıncı da ileten ortamdır. Bazen de reaktant olarak görev yapar. Fakat bazı maddeler suyun süperkritik akışkan olduğu durumlarda dahi suda az çözünürler. Böyle durumlarda reaksiyon ortamına mineralleştirici (mineralizer) adı verilen bazı küçük, iyonik ve çözünür bileşikler eklenip kristallendirme işlemi hızlandırılabilir. Mineralleştirici olarak alkali metallerin hidroksitleri, silikatlar, elementel metaller ve zayıf asitlerin alkali tuzları ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ) ya da alkali metallerin klorürleri kullanılabilir.

Tipik bir hidrotermal sentez prosedürü şu şekildedir: Başlangıç maddeleri Teflon reaksiyon kabına koyulur ve gerekli miktarda çözügen eklenir. Karışım istenen sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta ortamda bulunan maddeler çözünme ve çökme sayesinde reaksiyona girer ve kararlı ürünlere dönüşür. Reaksiyon bittikten sonra otoklav yavaş bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve oluşan madde ya da maddeler süzülüp yıkanarak ürün elde edilir (SCHUBERT, 2000).

Yürütülen bu çalışmada amaç bir çeşit solvotermal teknik olan hidrotermal sentez metodunu kullanarak geçiş metal (V, W) oksitlerinin oluşturduğu inorganik iskeletle bu inorganik kısımla etkileşen organik grupları içeren organik-inorganik melez malzemeler sentezlemektir. Bu amaçla kullanılan hidrotermal sentez yönteminin alışlagelmiş katı hal sentez yöntemlerine göre birçok üstünlüğü bulunmaktadır. Örneğin geleneksel katı hal sentezleri 1000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklarda katı halde bulunan maddelerin reaksiyona girmeleriyle gerçekleştirilmektedir ve bu koşullarda çoğunlukla termodinamik açıdan kararlı ürünler elde edilmektedir. Ayrıca bu sıcaklıklarda organik moleküllerin yapıları da bozulmaktadır. Bu nedenlerle düşük sıcaklık sentez yöntemleri kullanılmalıdır. Sonuç olarak hidrotermal sentez, reaksiyona giren maddelerin yapısal elementlerini ürünlerde de koruyarak kinetik kararlılık gösteren organik-inorganik melez malzemeler sentezlemek için kullanılabilecek bir yöntemdir (ZUBIETA, 1999).

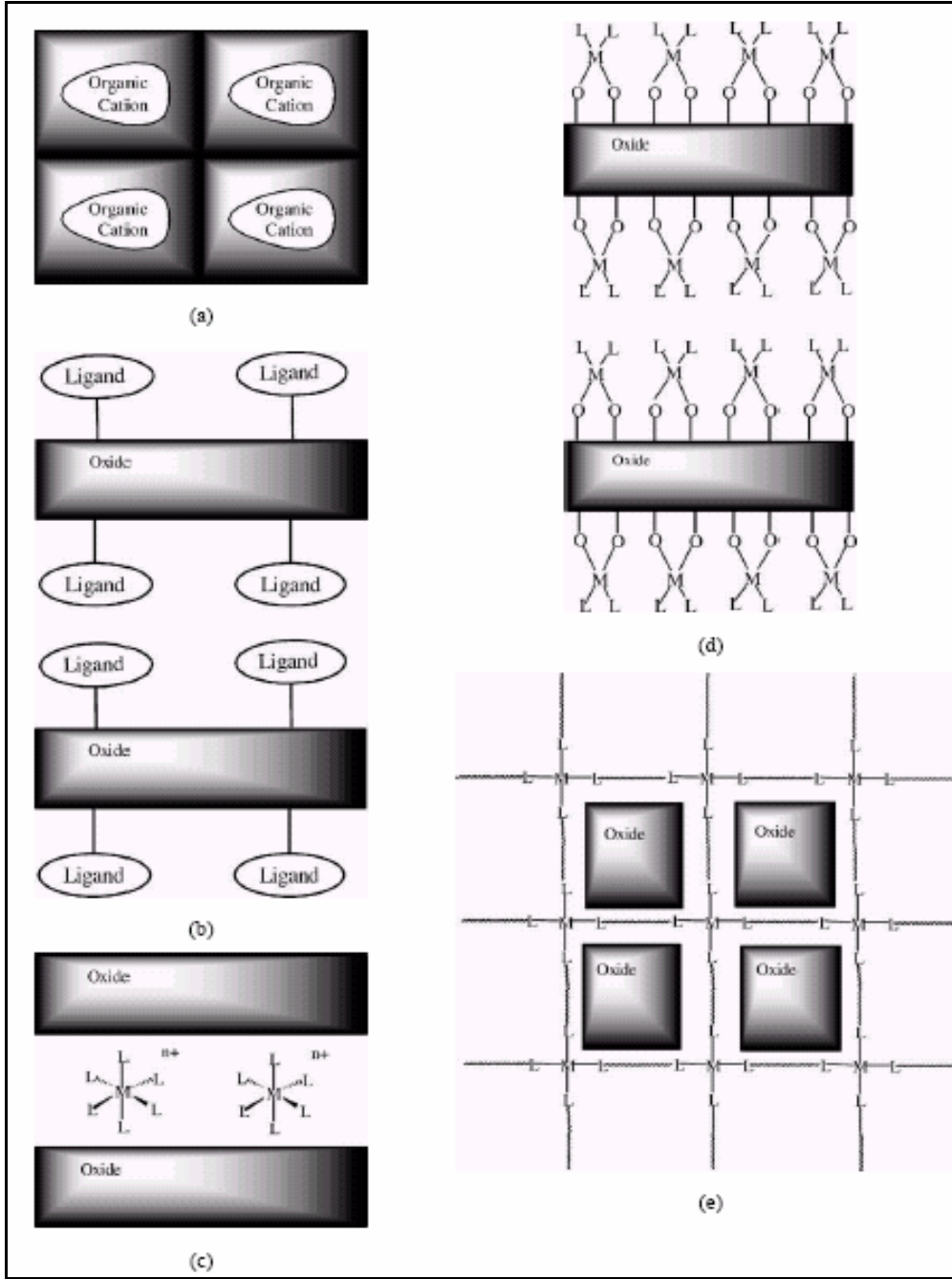
## BÖLÜM 2

### ORGANİK-İNORGANİK MELEZ MALZEMELER

Organik ve inorganik maddelerin birleşmesiyle oluşan organik-inorganik melez malzemeler, inorganik bileşen olarak genellikle geçiş metal oksitlerini ve p blok elementlerini, organik bileşen olarak da çoğunlukla organoamin ligandlarını içerir (MUTİN, 2003). Her ne kadar metal oksitler önemli özelliklere ve çeşitli uygulama alanlarına sahip bileşikler olsalar da bu maddelere organik bileşenlerin ilave edilmesiyle yapının komplekliği ve işlevselliği artırılarak farklı ve daha gelişmiş özelliklere sahip malzemeler elde edilebilir (ZUBIETA, 1999).

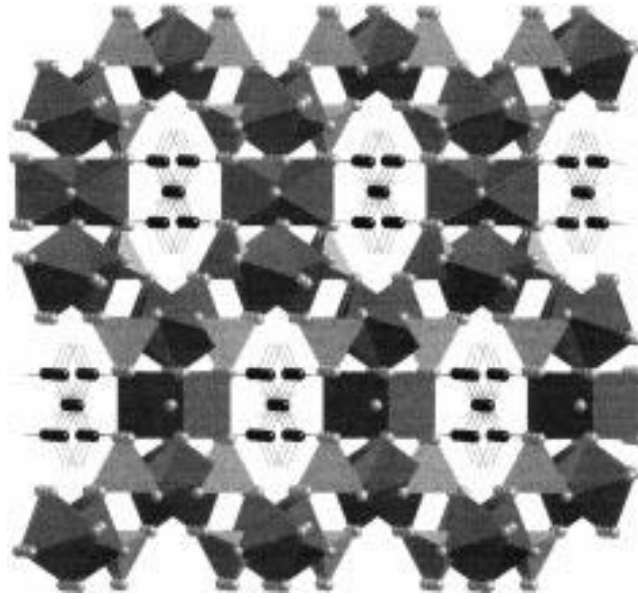
Doğada bulunan oksitlerin çoğu organik moleküllerle birarada bulunan inorganik oksitleri içerir ve organik gruplar inorganik oksitlerin oluşumunu ve kristal büyümelerini önemli ölçüde etkileyebilir. İnorganik bileşenler ile organik bileşenler arasında sinerjik bir etkileşim vardır. Bu etkileşim organik molekülden inorganik iskelete yapısal bilginin aktarımını sağlar. Ayrıca kinetik kararlılığı olan daha kompleks bileşikler elde edilebilir (ZUBIETA, 1999).

Organik-inorganik melez bileşiklerde bulunan organik bileşenler farklı roller üstlenebilirler. Şekil 2.1'te de görüldüğü gibi organik maddeler yük dengeleyici grup, yapıdaki boşlukları doldurma, yapıyı yönlendirme, fonksiyonel gruplar arasında bağ kurma veya sadece ligand olarak bulunma gibi görevler üstlenebilirler (ZUBIETA, 1999).



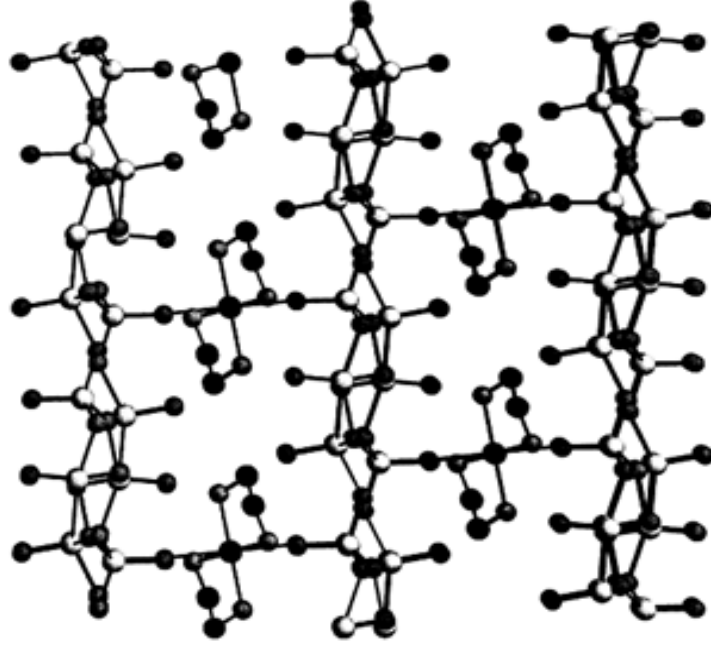
Şekil 2.1. Molibden oksitlerde bulunan organoazot bileşenlerinin farklı biçimlerinin şematik gösterimi (Kaynak: HAGRMAN, 2001)

Organik ligandlar yük dengeleyici olarak görev yapabilirler. Zeolitler, mezo gözenekli oksitler ve geçiş metali içeren fosfatlar gibi gözenekli bileşiklerin yapılarında bulunan boşluklarda yer alabilirler.



Şekil 2.2.  $[H_3N(CH_2)_3NH_3] [(VO)_3(OH)_2(H_2O)_2(PO_4)_2]$  bileşiğinin V-P-O iskeletinin polyhedral görüntüsünün a ekseninden görünüşü (Kaynak: ZUBIETA, 1999)

Şekil 2.2'de de görüldüğü gibi amonyum katyonları V-P-O iskeletinin kanal şeklindeki boşluklarında yer almaktadır ve katyonun -NH grupları ile oksijen atomları arasında hidrojen bağları bulunmaktadır.



Şekil 2.3. Tabakaları arasında  $\text{Cu(en)}_2$  bulunan  $\text{Cu(en)}_2[\text{V}_6\text{O}_{14}]$  bileşiğinin görüntüsü

(Kaynak: OLLIVIER, 1998)

Şekil 2.3, organik ligandın farklı görevde kullanıldığı bir örneği göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi  $\text{Cu(en)}_2[\text{V}_6\text{O}_{14}]$  bileşiğinde bulunan etilendiamin ligandları ikincil metal iyonu olan  $\text{Cu(II)}$ 'ye bağlıdır ve  $[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$  kompleksleri vanadyum oksit tabakaları arasında yer almaktadır.

Yürütülen bu çalışmada amaç hidrotermal sentez metodunu kullanarak yapısal farklılıkları, ender rastlanan özellikleri ve çeşitli uygulama alanları ile ilgi odağı olan organik-inorganik melez malzemeler sentezlemektir.



## 2.1. Vanadyum Oksitler

İnorganik oksitler yapıları ve bileşimleri ile çok geniş bir yelpazeye sahip olup aynı zamanda ağır inşaat yapımından mikroelektrik devrelerine kadar uzanan çok sayıda alanda kullanılabilir.

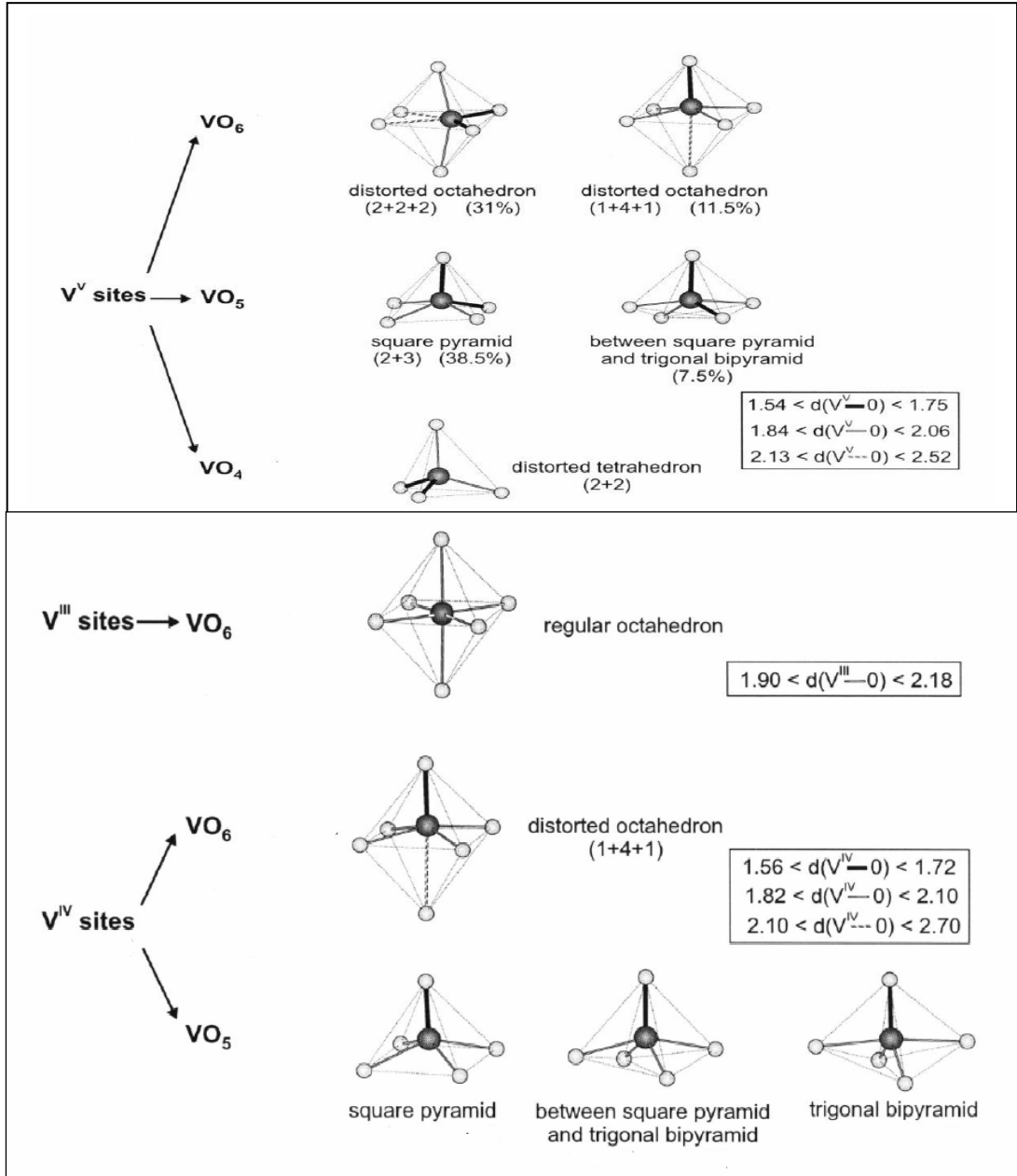
Aşağıdaki tabloda inorganik oksitlerden bazı örnekler ve bunların uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 2.1. İnorganik oksitlerden seçilmiş örnekler ve bunların uygulama alanları  
(Kaynak: HAGRMAN, 2001)

<b>Metal class</b>	<b>Examples</b>	<b>Applications</b>
Oxide sensors	BaTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub>	Temperature sensors, piezo speakers
Electronic materials	ZnO, BaTiO <sub>3</sub>	Surge protectors, high T semiconductors
Catalysts	Bi <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub>	Selective oxidations, polymerization, Oxidative dehydrogenation,
Ion Exchange	NASICON zeolites	Fast ion conductors, detergents
Optical materials	KTiOPO <sub>4</sub> , LiNbO <sub>3</sub>	Harmonic generators, frequency mixers, lasers
Construction oxides	CaO	Concrete, trap for desulfurization
High temperature materials	Vitreous silica	1000–1300 °C containers

İnorganik oksitler arasında vanadyum oksit bileşikleri kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Vanadyum oksitler olağanüstü redoks, elektrokimyasal, katalitik ve manyetik özelliklere sahip olması nedeniyle ilgi odağı olmuştur. Vanadyum oksitler gibi vanadyum

fosfatlar da katalitik ve manyetik öneme sahiptir. Vanadyum bileşikleri üç farklı oksidasyon basamağında bulunabilirler (V(III), V(IV) ve V(V)) ve 4-6 koordinasyon sayısına sahip olarak oktahedral, üçgen bipiramit ve tetrahedral gibi farklı geometrik yapılar oluşturabilirler. Aşağıdaki Şekil 2.4 vanadyum fosfat bileşiklerinde görülen vanadyumun farklı çevrelerini göstermektedir.



Şekil 2.4. Vanadyum fosfatlarda görülen vanadyumun farklı koordinasyonları

(Kaynak: BOUDIN, 2000)

V(III) her zaman düzgün oktahedral geometrisinde bulunur ve V-O bağ uzunluğu 1.90 Å.dan 2.18 Å'a değişir.

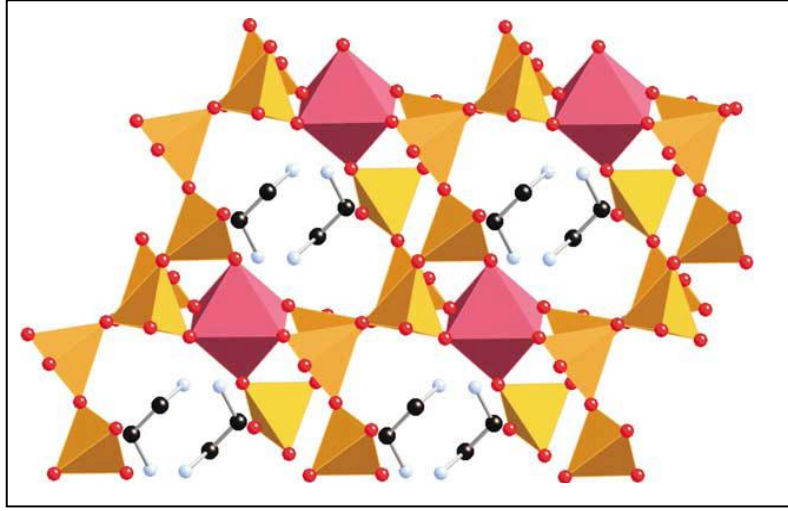
V(IV),  $3s^2 3p^6 3d^1$  konfigürasyonunda olup yalnızca 5 veya 6 koordinasyonlu olabilir. Hepsi de bağ uzunluğu 1.56 ile 1.72 Å arasında değişen kısa V-O bağı içerir. Bütün V(IV)'lerin %73.5'i bozulmuş oktahedral geometrisinde bulunur. '1+4 +1' şeklinde gösterilen bu geometride bir tane kısa V-O bağı ile dört tane orta uzunlukta bağ (uzunlukları 1.82 ile 2.10 Å arasındadır) ve bir tane uzun bağ (uzunluğu 2.10 ile 2.70 Å arasında değişen) bulunmaktadır. Diğer V(IV)'ler beş katlı farklı üç koordinasyon geometrisi gösterir. Bunlar da kare piramit, üçgen bipiramit ve bu ikisinin arasında görülen geometridir.

Beş değerlikli vanadyum atomları (V) ise oktahedral, piramit ve tetrahedral gibi çeşitli geometrilerde bulunabilirler.  $V^V O_x$  polihedralarının çoğu, uzunlukları 1.84 ile 2.06 Å arasında değişen iki tane kısa V-O bağına sahiptir. 2.13 ile 2.52 Å arasında görülen en uzun bağ uzunlukları  $V^V O_6$  polihedrasında görülebilir. Bu yapı da iki konfigürasyonda bulunabilir. Bunlardan biri (2+2+2) olarak gösterilir ve iki kısa, iki orta uzunlukta, iki uzun V-O bağına sahiptir. Diğeri ise (1+4+1) olarak gösterilip bir kısa, dört orta uzunlukta ve bir tane uzun V-O bağına sahiptir.  $VO_5$  polihedrası da iki kısa bağ ile üç orta uzunlukta bağa sahip olabilir.  $V^V O_4$  tetrahedrası da iki kısa V-O bağı ile iki orta uzunlukta bağ içerebilir (BOUDIN, 2000).

### 2.1.1. Oksovanadyum İçeren Organik-İnorganik Melez Malzemeler

İnorganik kısmını oksovanadyum bileşiklerinin organik kısmının ise organoazot bileşiklerinin oluşturduğu organik-inorganik melez malzemeleri literatürde sıklıkla görülmektedir. Bu bileşiklerde bulunan vanadyum oksit yapıları tek başına  $\{VxOy\}^{n-}$  anyonundan oluşabileceği gibi vanadat bileşiği,  $SiO_4$ ,  $PO_4$ ,  $SO_4$  ve  $AsO_4$  gibi diğer oksianyonlarla da bir arada bulunabilir.

Daha önce de bahsedildiği gibi organik bileşenler bu melez malzemeler içinde yük dengeleyici, yapıdaki boşlukları doldurucu, yapıyı yönlendirici bileşenler olabildikleri gibi vanadyum oksit yapısına doğrudan bağlı ya da ikincil metale bağlı ligant şeklinde de rol alabilirler. Bu nedenle organik bileşenler oksovanadyum içeren yapılarla dikkat çekici ve kompleks bileşikler oluşturabilir.



Şekil 2.5. İki metalli  $(H_2en)_2[MnV_6O_{18}]$  bileşiğinin şekli. Boşluklar katyonlar tarafından doldurulmuştur. (Kaynak: HAGRMAN, 2001)

Şekil 2.5 iki metalli (Mn ve V içeren) metal oksit iskeleti ile protonlanmış etilendiamin katyonlarından oluşan bir organik-inorganik melez bileşiği göstermektedir. Bu bileşikte yer alan organik bileşen hem yük dengeleyici hem de boşluk doldurucu rol oynamaktadır.

## 2.2. Polioksometaller

Polioksometaller en yüksek oksidasyon basamağında bulunan 5. ve 6. grup geçiş metallerinin (V, Nb, Ta, Mo ve W) oksijenle oluşturdukları metal-oksijen topluluklarıdır.

Polioksometal kimyası 1826 yılında Berzelius'un dodekamolibdofosfat  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  iyonunu keşfetmesiyle başlamıştır. Polioksometaller, yapılarının çeşitliliği sayesinde, kataliz, fotokimya, manyetizma ve ilaç gibi bir çok uygulama alanına sahip olmaları nedeniyle günümüzde de ilgi görmektedir (KOZHEVNIKOV, 2002).

Polioksometaller, heteroatom bulundurma yeteneklerine bağlı olarak çok farklı yapılarda bulunup genel olarak iki gruba ayrılabilirler:

- a. İzopoli anyonlar  $[\text{M}_m\text{O}_y]^p$ ; en yüksek oksidasyon basamağında Mo, W ya da V elementlerini içerirler.
- b. Heteropoli anyonlar  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^q$  ( $x \leq m$ ); heteroatom olarak en az bir tane d- ya da p-blok elementi (B, Si, Ge, P, As, Sb, Te, I. gibi) bulundururlar.

Polioksometallerin genel formülünde bulunan 'M' *addenda* atom olarak adlandırılıp yapının birincil bileşenidir; 'X' harfi de heteroatomu ifade etmektedir.  $\text{MO}_x$  polihedronunda bulunan addenda atomlar yapının esas kısmını oluştururlar. En çok kullanılan addenda atomlar tungsten ve molibden olup bunları daha nadir kullanılan vanadyum ve niobyum takip etmektedir. Mo(VI) ve W(VI) elementlerinin iyon yarıçapları ve yüklerinin uygun olması ile boş d orbitallerinin metal-oksijen pi bağı için uygunluğu sayesinde bu elementler polioksometal sentezinde en iyi sonuç veren elementlerdir. Heteropoli anyonlarda, heteroatom olarak periyodik tablonun hemen hemen bütün elementleri kullanılabilir. En çok kullanılan elementler P(5+), As(5+), Si(4+), Ge(4+), B(3+)'tür.

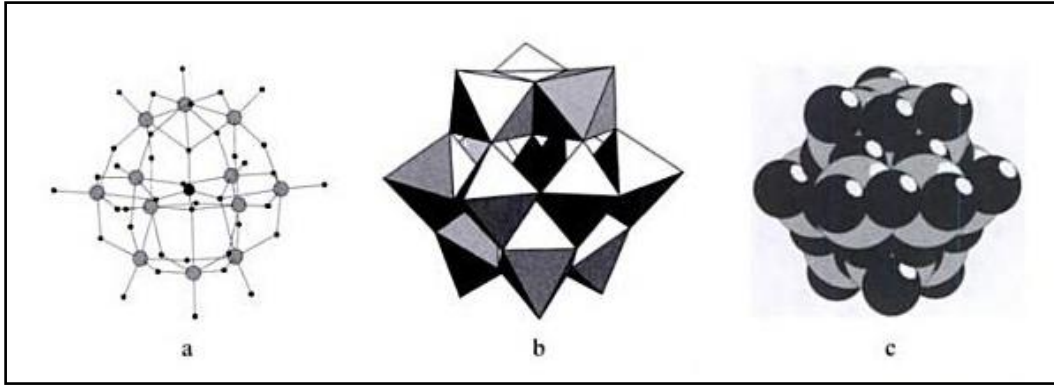
### 2.2.1. Polioksometallerin Yapıları

Günümüzde polioksometallerin pek çok yapısal türleri ve stokiyometrilere bilinmektedir. Bu yapılarda biraraya gelen addenda atom sayısının en az 2-6, en çok birkaç yüz olduğu bilinmektedir. Pope ve Müller'e göre polioksometallerin yapıları birkaç tane yüksek simetrik polianiyondan türemiştir. Bu polianyonlar dörtyüzlü (tetrahedron), sekizyüzlü

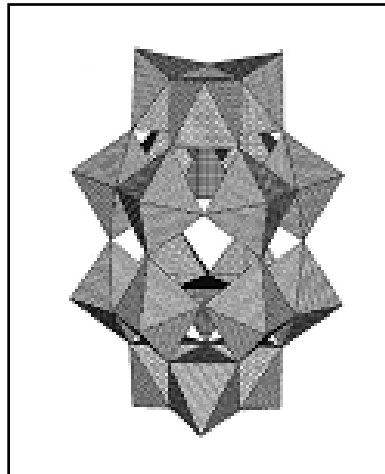
(oktahedron) ve yirmiyüzlü (ikozahedron) olarak üç ana gruba ayrılırlar ve merkez polihedron (çokyüzlü)  $XO_n$  ( $n=2,4$  veya  $6$ ) ile gösterilip tüm polianyonun simetrisini gösterir.

İlk olarak tanımlanan ve en çok bilinen polioksometal Keggin yapısıdır ve  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ile gösterilir. X; heteroatomu, M; addenda atomu ifade eder ve M genellikle  $W^{6+}$  ya da  $Mo^{6+}$ 'dır. Keggin yapısı merkezde bulunan bir  $XO_4$  dörtyüzlüsü ile onun etrafını saran 12 adet yüzey ve kenar paylaşan metal-oksijen sekizyüzlüsünden ( $XO_6$ ) oluşmaktadır.

Keggin yapısının bazı türevleri olup bunlardan en sık rastlanani bir dimerik heteropolianyon olan Wells-Dawson yapısıdır ve  $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$  ile formüle edilir. Burada yine M =  $Mo^{6+}$  ya da  $W^{6+}$ ; X= $P^{5+}$  ya da  $As^{5+}$  tir (KOZHEVNIKOV, 2002).



Şekil 2.6. Keggin polianyonunun farklı gösterimleri

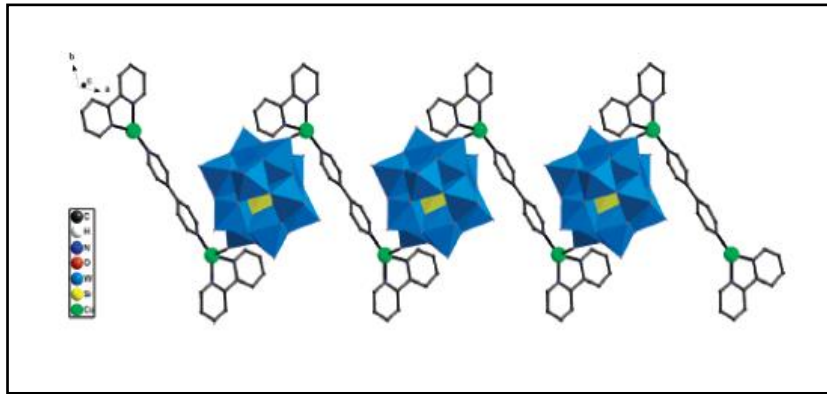


Şekil 2.7. Wells-Dawson Polianyonu

## 2.2.2. Polioksometal İçeren Organik-İnorganik Melez Malzemeler

Polioksometaller (POM'lar) organik-inorganik melez malzemelerin inorganik yapı taşı olarak görev yapabilirler. Bu metal-oksijen kümeleri, hidrojen bağları, van-der Waals etkileşimleri veya zayıf elektrostatik etkileşimler gibi bazı etkileşimler yoluyla büyük moleküllerin oluşumuna sebep olabilirler. Bu etkileşimler arasında en önemli olanı hidrojen bağlarıdır.

POM'ların küresel yüzeyleri uç ve köprü oksijen atomları sayesinde hidrojen bağı etkileşimlerine olanak sağlar. Özellikle Keggin polianyonları, bu uç ve köprü oksijenler üzerinden farklı bağlanma şekilleri ve uygun boyutları sayesinde organik-inorganik melez malzemelerin yapımında ideal yapı taşlarıdır.



Şekil 2.8.  $[\text{Cu}^I(2,2'\text{-bipy})(4,4'\text{-bipy})_{0.5}]_2[\text{Cu}^I(4,4'\text{bipy})]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ . bileşiğindeki 1D zigzag

şeklinde organik-inorganik melez zincirlerin görünüşü (Kaynak: JIN, 2006)

Polioksometaller kendiliğinden biraraya gelip (self-assembly) çok boyutlu yapılar oluşturabilirler. POM içeren supramoleküler maddeler pek çok alanda çalışılmış olup bunlardan bazıları kataliz, ilaç, kristal sentezi ve doğrusal olmayan optik malzemelerdir.

Bu çalışmanın amacı, dikkat çekici yapıları ve çok sayıda uygulama alanına sahip olmaları nedeniyle POM içeren organik-inorganik melez malzemeler elde etmektir. Bu amaçla çok sayıda deneme yapılmıştır. Burada yapısı aydınlatılan üç maddeden bahsedilecektir.



## BÖLÜM 3

### GEREÇ VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Gereçler

##### 3.1.1. Reaksiyon Otoklavları

Hidrotermal sentez, otoklav adı verilen, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı kapalı kaplar ile gerçekleştirilir. İdeal otoklav aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Asit/baz ve indirgen/yükseltgen maddeler ile reaksiyona girmemelidir.
- Yüksek sıcaklık ve basınca dayanabilmeli ve sıvı sızdırmamalıdır.
- Uzun süre kullanılabilmesi, deneyden sonra başka işlem gerektirmemelidir.

Bu çalışmada, Şekil 3.1'de görülen PTFE (politetrafloroetilen, teflon) kaplı otoklavlar kullanılmıştır. Özellikle, hafif hidrotermal sentez koşulları (maksimum çalışma sıcaklığı 250 °C ve maksimum basınç 1800 psi) için teflon yaygın olarak kullanılır. Isıl genişleme katsayısı çok yüksek olan teflon, ısıtma ve soğutma işlemleri sırasında yeterince genişleyebilir ve bu özellik otoklav içinde sabit basınç oluşmasını sağlar.

Hidrotermal sentez sırasında otoklav içindeki basınç, kullanılan karışımın cinsine, sıvı dolum derecesine ve sıcaklığa bağlıdır. Otoklavın sıcaklık limitinden yüksek sıcaklıklarda karışımın buhar basıncı artar ve bu artış kullanılan malzemenin dayanıklılığını azaltır. Kap içinde buhar basıncı için yeterince boşluk olmalıdır. Aksi halde, sıcaklık artışı, çözeltinin standart değerinden daha fazla genişleyerek boşluğu %25 daha fazla doldurmasına ve otoklavın tamamen sıvı ile dolup zarar görmesine neden olabilir.

Hidrotermal sentez sırasında 23 mL hacme sahip reaksiyon otoklavları kullanılmıştır. Karışım maddeleri teflon kap içine konular ve teflon kap otoklav içine yerleştirilir. Sırasıyla korozyon diskisi, alçak ve yüksek basınç levhalarının yerleştirilmesini takiben kapak sıkıca kapatılır ve tüm düzenek sıcaklığı ayarlanmış fırına yerleştirilir.



Şekil 3.1. Otoklav ve parçaları (İç resim teflon reaksiyon kabını göstermektedir.)

### 3.1.2. X-ışını Toz Kırınımı

Elde edilen toz X-ışını kırınım verileri  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) radyasyonu ve seramik kapalı tüp kaynağı kullanılan Philips X-Pert Pro Toz Diffraktometresi ile toplanmıştır. Ölçümler  $10^\circ$  ile  $70^\circ 2\theta$  aralığında yapılmıştır.

### 3.1.3. Tek Kristal X-ışını Kırınımı

Elde edilen kristallerin tek kristal X-ışını verileri,  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) radyasyonu ve mercury CCD alan detektörü içeren Rigaku AFC8S diffraktometresi ile toplanmıştır. Absorpsiyon, Lorentz ve polarizasyon etkilerinin düzeltilmesinin dahil olduğu veri toplanması ve işlenmesi CrystalClear yazılımı (Molecular Structure Corporation & Rigaku (2000). CrystalClear, Version 1.3. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan, and MSC, The Woodlands, Texas, USA) ile yapılmıştır. Uygun uzay grubu verinin sistematik yoklukları kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapı SHELXTL yazılım paketinde (SHELDRICK, 2008) bulunan direk metot yöntemiyle çözülmüştür ve tam-matriks en küçük kareler yöntemiyle arıtılmıştır. Bütün atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır.

### 3.1.4. Optik Mikroskop

Optik mikroskoplar birkaç mikrometre büyüklüğünde olan malzemeleri incelemek için kullanılırlar. Bu yöntem ucuz ve örnek hazırlaması kolay bir yöntemdir ancak klasik optik mikroskopunda görünür bölge ışınları (400-800 nm) kullanıldığından optik mikroskop ile ancak 400-800 nm arasında bir görüntü alınabilir. Bu nedenle mikrometre-altı boyutlarda parçacıklar için elektron mikroskobu kullanmak daha iyi bir yöntemdir.



Şekil 3.2. Selecta Zoom Stereo Mikroskop

### 3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-ışını

#### Analizi

Elektron mikroskobu optik mikroskoba göre çok avantajlı olup geniş bir büyütme aralığında yapısal bilgi veren çok yararlı bir analiz tekniğidir. Elde edilen kristaller Philips XL 30S FEG taramalı elektron mikroskobu ile analiz edildi. Şartler örnekten örneğe küçük değişiklikler gösterse de kullanılan yaklaşık acceleration voltajı 5 kv, spot 3 kv, büyütme 1200 olarak kullanıldı. Kullanılan dedektörler ikincil elektron (Secondary Electron, SE) veya Lens aracılığıyla (Through the Lens, TLD) olmak üzere iki tiptir. Çalışma mesafesi 4,5-6 mm arasındadır.

### **3.1.6. Kızılötesi Spektroskopisi**

Sentezlenen kristallerin spektrumları, Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresi ile 4000 ile 400  $\text{cm}^{-1}$  arasında alınmıştır. Analiz için KBr metodu kullanılmıştır. Bu metotta, 1,5 mg örnek 250 mg KBr ile karıştırılıp havanda dövülerek pelet kalıbına konulmuştur ve 5 dakika süreyle 10000 psi basınç altında hidrolik presleme ile pelet haline getirilmiştir. Hazırlana pelet cihaza yerleştirilip geçirgenlik modunda analiz edilmiştir.

### **3.1.7. İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi**

#### **(ICP-MS)**

Sentezlenen kristallerin analiz edildiği ICP-MS cihazı, Agilent 7500ce Octopole Reaksiyon Sistemi, koruyucu hamlaç, konsantrik sisleştirci ve Yüksek Frekanslı (3MHz) Hiberbolik Kuadropol Kütle Spektrometresi'nden oluşmaktadır.

### **3.1.8. Termogravimetrik Analiz**

Sentezlenen kristallerin termogravimetrik analizi Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı (İYTE) ve "2962 SDT simultaneous DSC-TGA" cihazı (Malzeme Bölümü, Clemson Üniversitesi, ABD) kullanılarak analiz edilmiştir.

## **3.2. Yöntem**

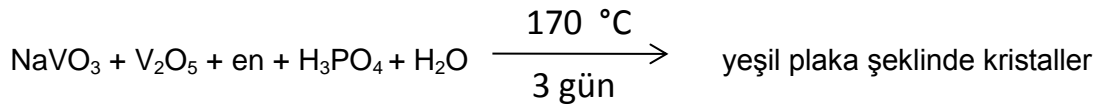
Hidrotermal reaksiyonlar, 100 ile 250 °C arasında, içerisinde 23 ml'lik Teflon kapların bulunduğu çelik otoklavlarda gerçekleştirilmektedir. Teflon kapların kullanılma nedeni, teflonun hiçbir madde ile reaksiyona girmemesidir.

Hidrotermal sentez yöntemi için, teflon kaplara başlangıç maddeleri olan geçiş metal oksiti, ikincil metal tuzu, organik bileşen ve fosforik asit, çözücü olarak saf su konulur. Yeterli basıncın sağlanabilmesi için reaksiyon kaplarının en az % 50'si çözücü ile doldurulur. 100 °C'nin üzerinde su buharlaşmakta ve normal koşullarda çözünmeyen başlangıç maddelerini çözmektedir. Teflon kaplar çelik otoklavlara yerleştirilip etüve konulur. Gerekli sıcaklığa ulaşıldıktan sonra, reaksiyonlar 2, 3 veya 4 gün boyunca sürdürülür. Reaksiyon süresi dolduktan sonra, otoklavlar yavaşça oda sıcaklığına soğutulur. Soğuma sırasında, en iyi kalitede ve büyüklükte kristaller oluşmaktadır. Ürünler daha sonra vakum filtrasyonu ile süzülür ve birkaç kez saf su ile yıkanır.

## Vanadyum Bileşikleri

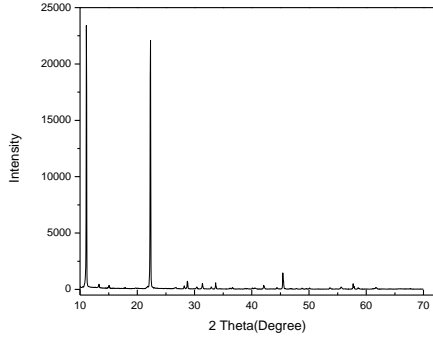
### 3.2.1. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### 3.2.1.1. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali Sentezi ve Ön Analizleri



Bu reaksiyonda sodyum metavanadat ve vanadyum(V)oksit, 2:1 oranında kullanılmıştır. Reaksiyon, 0,1 mL etilendiamin ve 2,5 mL fosforik asit eklendikten sonra, 170 °C sıcaklıkta 3 günde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda koyu yeşil renkte plaka şeklinde kristaller elde edilmiştir. Kristalin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Toz X-ışını sonuçları, cihazın veritabanında bulunan hiç bir malzeme ile çakışmadığı için, kristalin yeni olduğu düşünülmüştür. SEM-EDX analiz

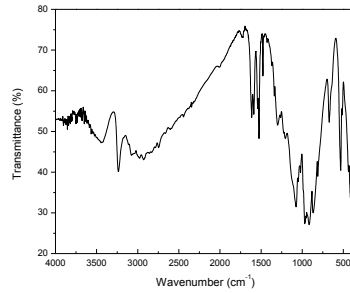
sonuçları, yapının içinde vanadyum, fosfor ve oksijenin yanı sıra karbon ve azotun da bulunduğunu, yani organik grubun yapıya girdiğini göstermektedir (Şekil 3.3 a, b). Ayrıca, iki tekrarlı yapılan elementel analiz sonuçları da yapıda karbon ve oksijen bulunduğunu kanıtlamıştır. Buna göre, yapıda kütlece % 5,03 karbon, % 2,03 hidrojen ve % 5,59 azot bulunmaktadır.



a)

Element	Wt %
C	19,89
N	4,50
O	24,14
Na	0,00
P	16,34
V	35,13

b)



c)

Şekil 3.3. Mavi kristallerin a) XRD diyagramı, b) EDX sonuçları, c) IR spektrumu

Maddenin IR spektrumu 4000 ile 400  $\text{cm}^{-1}$  arasında alınmıştır (Şekil 3.3 c.). Spektrumda görülen bantlar literatürde bulunan benzer yapıların IR spektrumlarından elde edilen bilgiler göz önünde bulundurularak yorumlanmıştır. 3241 ve 3443  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler N-H gerilmesine bağlanabilirken, 1300 ve 1480  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin, organik grubun C-C ve C-N titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. P-O gerilmesi için 1082  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik, V-O-V ve V=O gerilme titreşimleri olarak da 850-980  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler

düşünülmektedir. Son olarak, 669, 539 ve 409  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen keskin pikler uçta bulunan V-O ya da V-O-P gerilme titreşimleri olarak gösterilebilir. Elde edilen IR spektrumu, yapıya organik bileşenin girdiği şekilde yorumlanmıştır.

### 3.2.1.2 $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali için X-ışını Kristal Analizi

$(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristalinin tek kristal X-ışını analizi yapılmıştır.

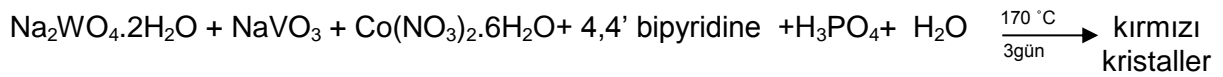
Elde edilen kristalografik değerler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1.  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristalinin kristalografik verileri

Kapalı Formül	$\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_2\text{V}_2$
Formül ağırlığı	451,96
Uzay grubu	P-1
a, Å	6,2889(13)
b, Å	6,2958(13)
c, Å	13,184(3)
$\alpha$ , °	92,34(3)
$\beta$ , °	99,88(3)
$\gamma$ , °	90,12(3)
V, Å <sup>3</sup>	513,83(18)
Z	4
$D_{\text{calc}}$ , Mg/m <sup>3</sup>	1,461
Parametre sayısı	197
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1,118
$\theta$ aralığı, °	-26,37
Yansıma toplanan	4168
bağımsız	2014
gözlenen [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	1352
R (int)	0,0277
Final R (gözlenen veri) <sup>a</sup>	
R <sub>1</sub>	0,0776
wR <sub>2</sub>	0,2620
Final R (tüm veri)	
R <sub>1</sub>	0,0976
wR <sub>2</sub>	0,2798
Uyum iyiliği F <sup>2</sup>	1,759
Pik ve derinlik farkı, e/Å <sup>3</sup>	0,802 ve -2.762

### 3.2.2. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristali

#### 3.2.2.1. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristali Sentezi ve Ön Analizler



$\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kırmızı kristalleri  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.3233g),  $\text{NaVO}_3$  (0.1200g),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,2942g), 4,4'-bpy (0,1026g), 5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,3ml) ve  $\text{H}_2\text{O}$  (7ml) maddelerinin 170 °C' de 3 gün süren otoklavda hidrotermal reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Teflona bütün maddeler konulduktan sonra karışım 20 dakika manyetik bar yardımıyla laboratuvar koşullarında karıştırılmıştır ve 20 dakika sonra çelik otoklava konulmuştur. Etüvde, 170 °C' de 3 gün süren reaksiyondan sonra oluşan madde vakum pompası yardımıyla süzölmüştür. Filtre kağıdının üzerinde mor bir tozla beraber kırmızı kristallerin oluştuğu optik mikroskop aracılığıyla görölmüştür.

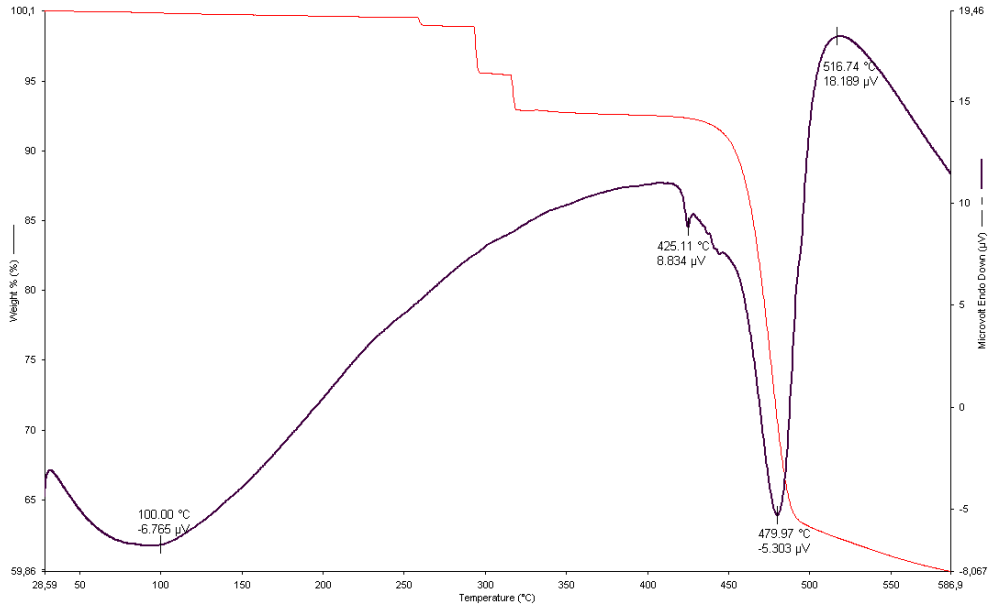
$\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kristalinin SEM / EDX analizi de yapılmıştır. EDX analizi sonucunda yapıyı oluşturan atomların kütlece yüzdeleri belirlenmiştir. Yapıda, kütlece % 18,05 C, % 4,35 N, % 68,19 O, % 3,06 P ve % 1,92 Co elementleri bulunmaktadır.

Tablo 3.2.  $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kristalinin SEM / EDX sonuçları

Element	Wt%
C	18,05
N	4,35
P	3,06
O	68,19
Co	1,92

### 3.2.2.2. Termogravimetrik Analiz



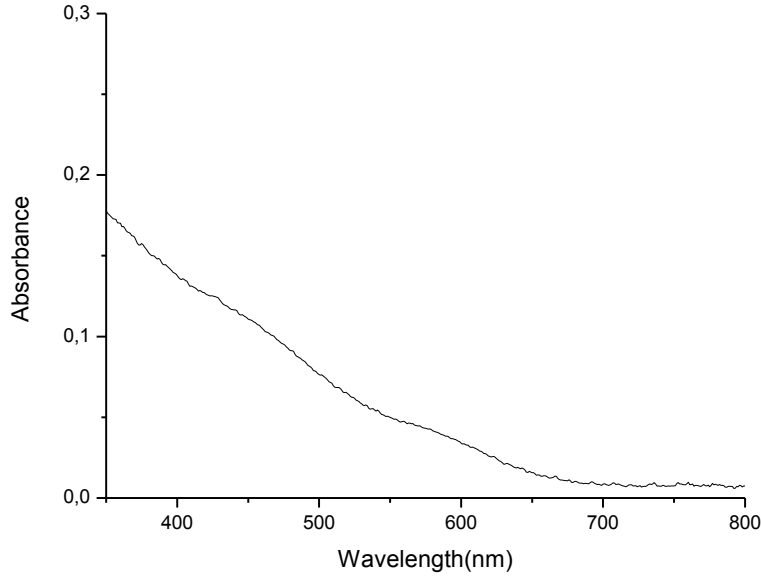


Şekil 3.4.  $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  maddesinin TGA-DTA diagramı

$\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kristalinin sıcaklıkla kütle kaybı incelenerek yapısında organik grupların bulunduğu görülmüştür (Şekil 3.4). Yapının termogravimetrik analizi Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı ile İYTE Malzeme Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Numune (10 mg) seramik kap içerisinde, azot atmosferinde  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  ısıtma hızı ile  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.4'de de görüldüğü gibi  $260$  ile  $290\text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki ilk basamakta yaklaşık % 4,5'luk bir ağırlık kaybı olmuştur. Ağırlık kaybının, organik safsızlıklara ait olduğu düşünülmektedir. Yapıda bulunan ik adet 4,4'-bipiridin molekülü toplam kütleinin % 40'ını oluşturmaktadır. Dolayısıyla, ilk basamaktan sonra  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar görülen yaklaşık % 36'luk ağırlık kaybının önemli bir bölümü, 4,4'-bipiridinlerin (% 40) varlığını göstermektedir.

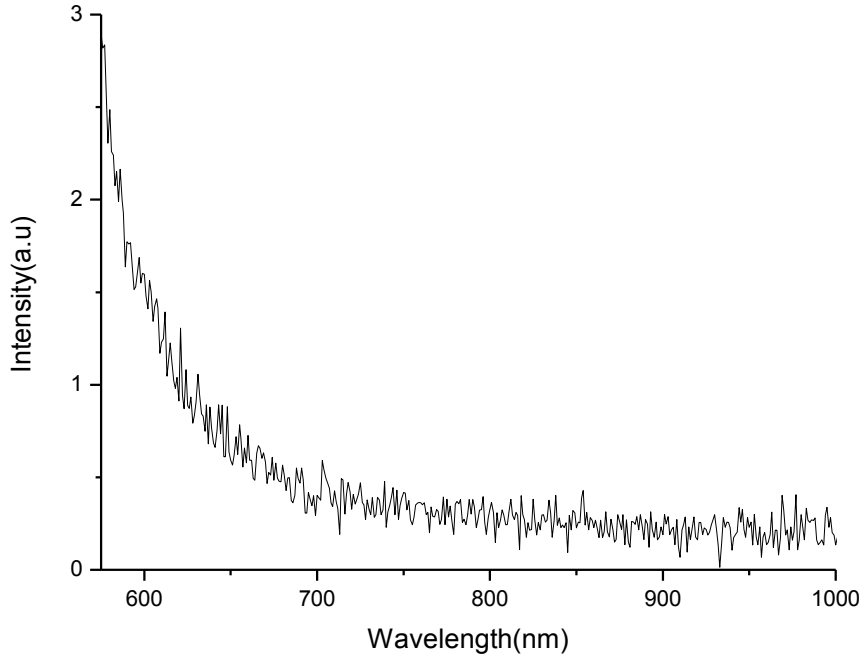
### 3.2.2.3. $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$ Kristalinin UV ve Floresans Spektrumları

$\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kristalinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu Shimadzu UV 2550 UV- görünür bölge spektrofotometresi ile cam lamel üzerine konularak 350-800 nm arasında alınmıştır. Şekil 3.5  $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kristali uv-görünür bölge absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. 650 nm'ye kadar uzanan geniş pikin, Co(II) ( $d^7$ ) bağlarının d-d geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.5  $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kristali Uv-görünür bölge spektrumu

Maddelerin katı hal floresans spektrumları, Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre ile katı madde aparatı kullanılarak alınmıştır. Numuneler, kristallerden bir miktar alınıp, cam lameller üzerinde ezilmesiyle hazırlanmıştır. Şekil 3.6.  $(\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  kristalinin floresans spektrumlarını göstermektedir. Maddeler 525 nm dalga boyunda uyarılmış olup spektrumlarında da görüldüğü üzere emisyon pikine rastlanmamıştır. Dolayısıyla maddelerin floresans özelliği bulunmadığı söylenebilir. 550 nm civarı görülen yükselme floresans emisyonu değil, uyarma ışığının ( $\lambda=525$  nm) katı yüzeyden yansıma/saçılmasıdır.



Şekil 3.6 Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristali floresans emisyon spektrumu

### 3.2.2.4. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Kristalinin X-ışını Kristalografik Analizi

Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristalinin tek kristal X-ışını analizi yapılmıştır. Elde edilen kristalografik değerler Tablo 3.3'de verilmiştir.

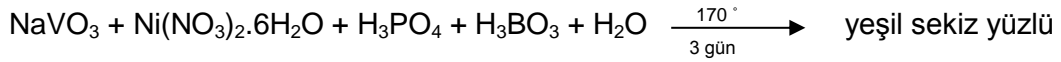
Tablo 3.3. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristalinin kristalografik verileri

Kapalı Formül	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> CoP <sub>2</sub> V <sub>2</sub>
Formül ağırlığı	715,53
Parametre sayısı	C2/c
a, Å	25,1790(5)
b, Å	8,1257(16)

c, Å	15,6403(3)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	127,32(3)
$\gamma$ , °	90
V, Å <sup>3</sup>	2544,9(9)
Z	4
D <sub>calc</sub> , Mg/m <sup>3</sup>	1,903
Parameters	187
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1,562
$\theta$ aralığı, °	2,71-26,35
Yansıma toplanan	11498
bağımsız	2578
gözlenen [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	2331
R (int)	0,0192
Final R (gözlenen veri) <sup>a</sup>	
R <sub>1</sub>	0,0348
wR <sub>2</sub>	0,0898
Final R (tüm veri)	
R <sub>1</sub>	0,0392
wR <sub>2</sub>	0,0955
Uyum iyiliği F <sup>2</sup>	0,946
Pik ve derinlik farkı, e/Å <sup>3</sup>	0,667 ve -0,649

### 3.2.3. (V(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)(V(OH))<sub>2</sub>(VO)<sub>6</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>

#### 3.2.3.1. (V(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)(V(OH))<sub>2</sub>(VO)<sub>6</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> Kristali Sentezi ve Ön Analizler

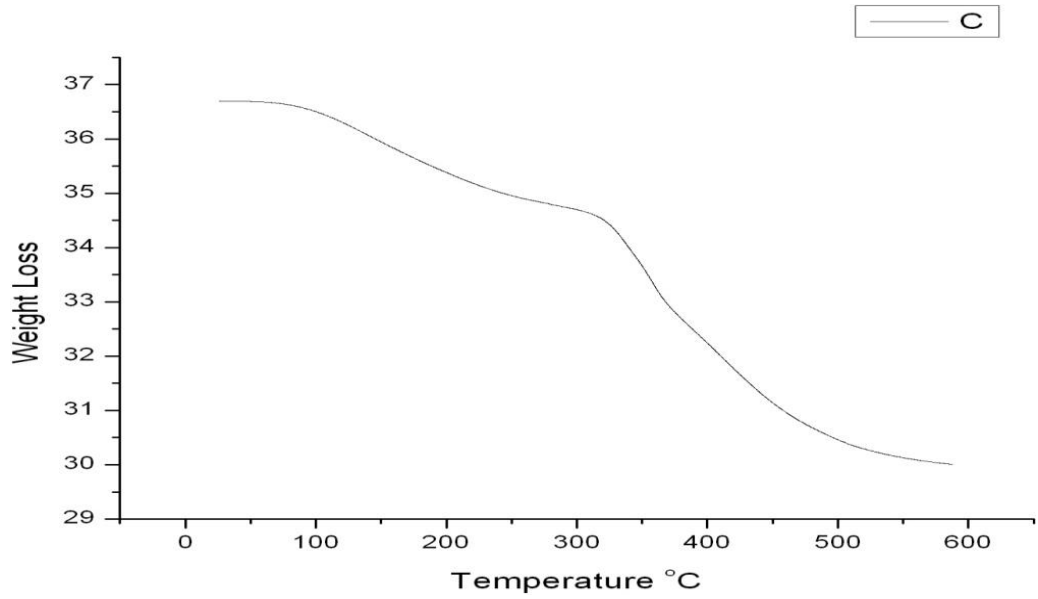


NaVO<sub>3</sub> (0,0609 g), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,1456 g), 5M etilendiamin (0,2 mL), 5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,2 mL), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0,0311 g) ve H<sub>2</sub>O (8,6 mL) maddelerinin 3 gün boyunca 170 °C'de otoklavda hidrotermal reaksiyonu sonucunda yeşil sekiz yüzlü (V(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)(VO)<sub>6</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> kristalleri elde edilmiştir.

#### 3.2.3.2. Termogravimetrik Analiz

Yapının termogravimetrik analizi "2962 SDT simultaneous DSC-TGA" cihazı ile (Malzeme Bölümü, Clemson Üniversitesi, ABD) yapılmıştır. Numune (36,7 mg) alüminyum

kap içerisinde, azot atmosferinde 10 °C/min ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.7'de verilen termogramdaki ağırlık kayıpları, yapıda su ve organik madde varlığını göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, madde 100 °C ile 500 °C arasında ağırlık kaybına uğramıştır. 300 °C'ye kadar olan ilk basamakta yaklaşık % 2,1 ağırlık kaybı olmuştur. Bu, yapıda bulunan iki su molekülünün (% 2,3) varlığını, 300-600 °C arasında görülen yaklaşık % 4'lük kütle kaybı ise etilendiamin ligandlarının varlığını göstermektedir. Literatürde de bu tip organik moleküllerin yapıdan 300-500°C arasında ayrıldıkları belirtilmektedir. Bir etilendiamin, yapının formül ağırlığının (formula unit) % 3,9'unu oluşturmaktadır.



Şekil 3.7.  $(V(H_2O)_2)(V(OH)_2)(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$  maddesinin TGA diagramı

### 3.2.3.3. $(V(H_2O)_2)(V(OH)_2)(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$ 'nin X-Işını

#### Kristalografik Analizi

$(V(H_2O)_2)(V(OH)_2)(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$  maddesinin tek kristal X-ışını analizi yapılmıştır. Elde edilen kristalografik değerler Tablo 3.4'de verimiştir.

Tablo 3.4.  $V_9O_{46}PC_4N_4H_{20}$  bileşiğinin kristal bilgi tablosu

Kapalı Formül	$V_9O_{46}PC_4N_4H_{20}$
Formül ağırlığı	1562,43
Uzay grubu	P2(1)/n
a, Å	14,315(3)
b, Å	10,133(2)
c, Å	18,329(4)
$\alpha$ , °	90
$\beta$ , °	90,22(3)
$\gamma$ , °	90
V, Å <sup>3</sup>	2658,8(9)
Z	2
$D_{calc}$ , Mg/m <sup>3</sup>	1,952
Parametre sayısı	331
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1,859
$\theta$ aralığı, °	3,0-26
Yansımalar	
toplanan	41708
bağımsız	5237
gözlenen [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	4340
R (int)	0,0589
Final R (gözlenen veri) <sup>a</sup>	
R <sub>1</sub>	0,0421
wR <sub>2</sub>	0,1053
Final R (tüm veri)	
R <sub>1</sub>	0,0533
wR <sub>2</sub>	0,1097
Uyum iyiliği F <sup>2</sup>	1,050
Pik ve derinlik farkı, e/Å <sup>3</sup>	0,851 ve -0,583

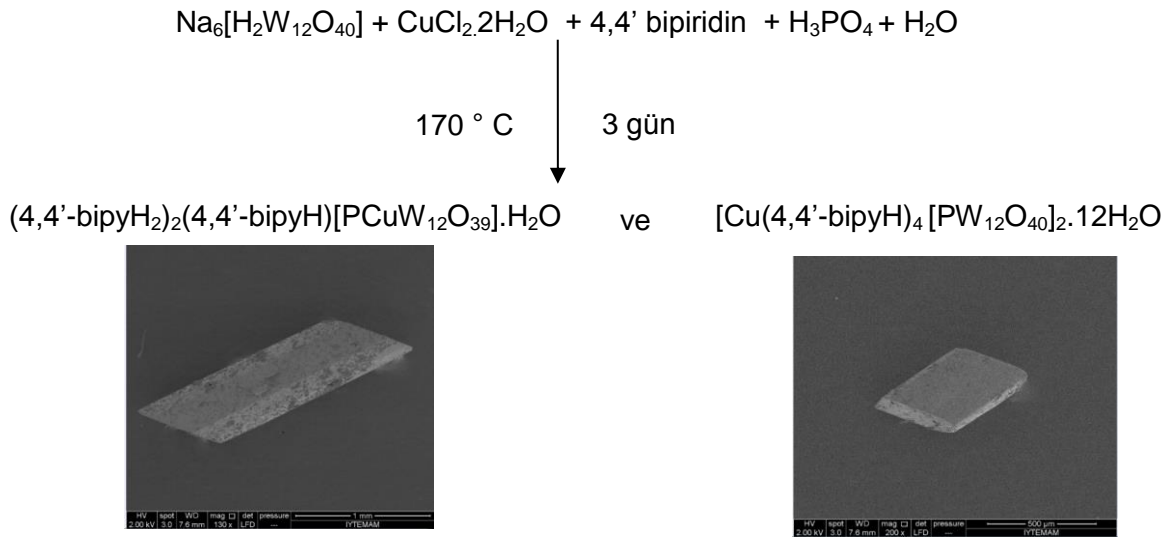
<sup>a</sup>  $R_1 = [\sum ||F_o| - |F_c||] / \sum |F_o|$ ;  $wR_2 = \{[\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2]\}^{1/2}$

## Polioksotungsten Bileşikleri

### 3.2.4. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O ve [Cu(4,4'-bipyH)<sub>4</sub>][PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O

#### 3.2.4.1.Sentez ve Ön Analizler

$\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$  (0,1 mmol, 0,2984 g),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol, 0,0855 g), 4,4'-bipiridin (0,5 mmol, 0,0782 g),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,30 mmol, 0,02 mL ) ve  $\text{H}_2\text{O}$  (390 mmol, 7 mL ) maddeleri 3 gün süresince 170 °C'de otoklavda ısıtılmış, hidrotermal reaksiyon sonucunda mavimsi şeffaf çubuk şeklinde  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve mor plaka şeklinde  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalleri elde edilmiştir fakat bu kristaller mavi toz halindeki başka bir madde ile karışık halde elde edilmişlerdir. Reaktifler hidrotermal reaksiyondan önce laboratuvar koşullarında karıştırılmış ve karışım pH'sı 2,8 olarak ölçülmüştür. Reaksiyon denklemi ve kristallerin SEM görüntüleri Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

kristallerinin SEM görüntüleri

SEM/EDX sonuçlarına göre  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalini oluşturan elementlerin ağırlıkça yüzdeleri Tablo 3.5 a'da verilmektedir.

Tablo 3.5. **(a)** $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  **(b)** $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalinin SEM/EDX sonuçları

Element	Wt%
---------	-----

C	12,70
N	4,14
O	17,62
P	2,05
Cu	2,62
W	58,89

(a)

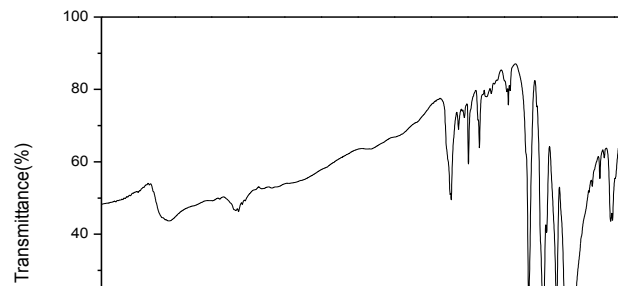
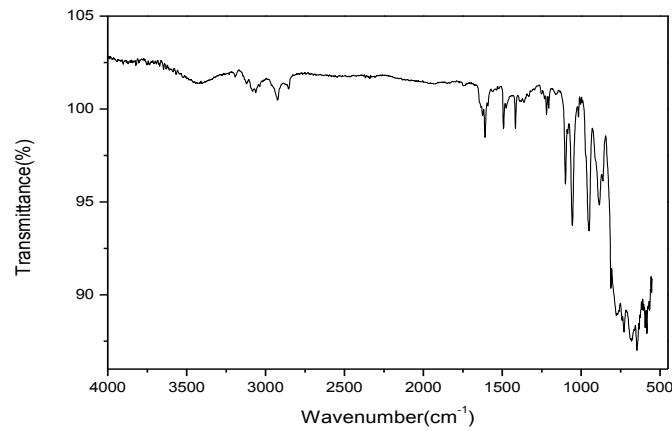
Element	Wt%
C	26,43
N	7,38
O	31,66
P	1,72
Cu	7,48
W	24,38

(b)

SEM/EDX sonuçlarına göre  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_4][\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalini oluşturan ağırlıkça yüzdeleri Tablo 3.5b'de verilmektedir.

elementlerin

$(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristallerinin kızılötesi spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrometre ile  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  aralığında, KBr peletleri kullanılarak alınmıştır. Adı geçen iki kristalin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 3.9a ve Şekil 3.9b'de gösterilmiştir.





Şekil 3.9. **(a)**  $(4,4'-\text{bipyH}_2)_2(4,4'-\text{bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  **(b)**  $[\text{Cu}(4,4'-\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalinin FT-IR spektrumu

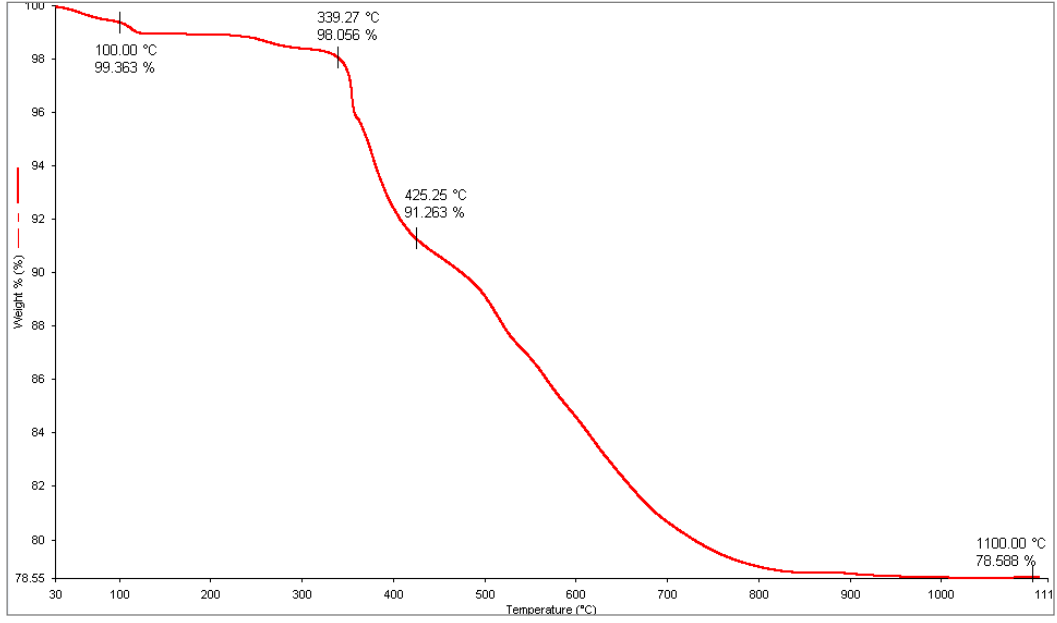
$(4,4'-\text{bipyH}_2)_2(4,4'-\text{bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6a)  $1200-3100\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin  $4,4'$ -bipiridin karakteristik pikleri olduğu düşünülmektedir.  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen piklerin C-H gerilmesine ait olduğu düşünülürken,  $1200-1700\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin C=C ve C=N gerilmelerinden kaynaklanmış olabileceği yorumu yapılabilir.  $1101$  ve  $1059\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin P-O titreşimleri olduğu düşünülmektedir.  $900$  ve  $956\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin W=O titreşimlerinden,  $550-800\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin ise W-O-W titreşimlerinden kaynaklandığı ileri sürülebilir.

$[\text{Cu}(4,4'-\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalinin IR spektrumu da (Şekil 3.9b)  $(4,4'-\text{bipy})_3[\text{HPW}_{12}\text{O}_{39}]$  ile benzerlik göstermektedir.  $1200$  ve  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin  $\text{Cu}^{2+}$ 'ye bağlı  $4,4'$ -bipiridin ligandının pikleri olduğu düşünülmektedir. C-H titreşimlerinin  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlemlendiği,  $1081\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin P-O titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.  $500$  ve  $900\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler W=O ve O-W-O titreşimlerine atfedilebilir.

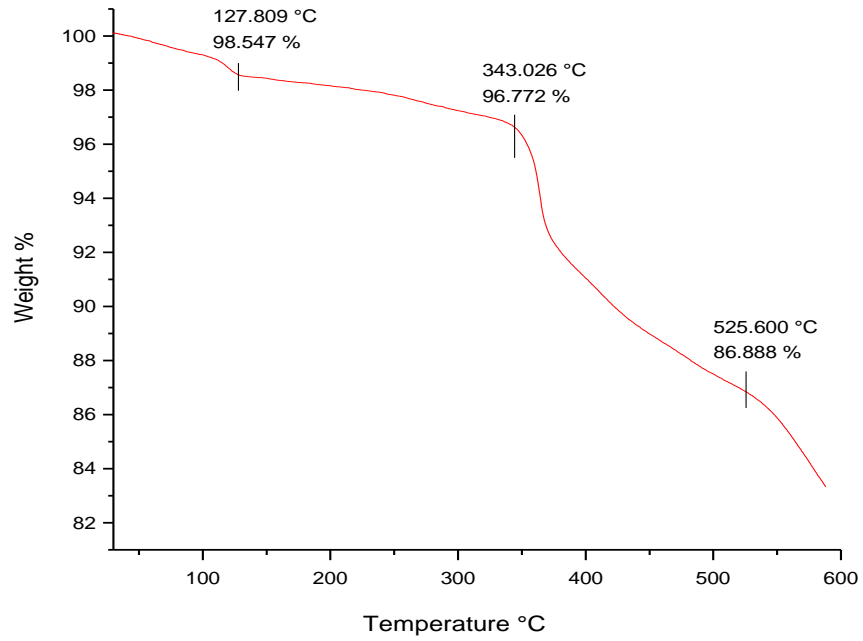
### 3.2.4.2. Termogravimetrik Analiz



$(4,4'-bipyH_2)_2(4,4'-bipyH)[PCuW_{11}O_{39}].H_2O$  (1) kristalinin sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenmiş, yapısında organik grupların bulunduğu görülmüştür. Yapının termogravimetrik analizi "Perkin Elmer Diamond TG/DTA" cihazı ile (İYTE Malzeme Araştırma Merkezi) yapılmıştır. Numune (17.8 mg) seramik kap içerisinde, azot atmosferinde 10 °C/min ısıtma hızı ile 1100 °C ye kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.10'da görüldüğü üzere, ağırlık kaybı 350 °C'den sonra başlamaktadır. 200-300 °C'ye kadar olan ilk basamakta yaklaşık % 1'lik bir ağırlık kaybı olmuştur. Bunun, yapıda bulunan su molekülüne (% 0,5) ait olduğu düşünülmektedir. Literatürde, kristal yapı içinde bulunan organik grupların 300-500 °C arasında yapıdan ayrıldıkları belirtilmektedir. Dolayısıyla, bu sıcaklık aralığında görülen ağırlık kaybı, 4,4'-bipiridin ligandlarının varlığına yorulabilir. Yapıda bulunan üç adet 4,4'-bipiridin molekülü toplam kütleinin % 14'ünü oluşturmaktadır. 330 °C ile 425 °C arasında görülen ilk % 5'lik ağırlık kaybının, yapıdan bir adet 4,4'-bipiridin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklık arttıkça ağırlık kaybının artması, diğer 4,4'-bipiridin moleküllerinin de yapıdan ayrılmasına işarettir. Grafikten görülen yaklaşık %19'luk ağırlık kaybının önemli bir bölümünün 3 adet 4,4'-bipiridine (% 14) ait olduğu düşünülmektedir. Gözlenen yaklaşık % 5'lik ekstra ağırlık kaybı, TGA analizi yapılan üründe safsızlıklar olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.10.  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  maddesinin TGA diyagramı



Şekil 3.11.  $[\text{Cu}(4,4'\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  maddesinin TGA diyagramı

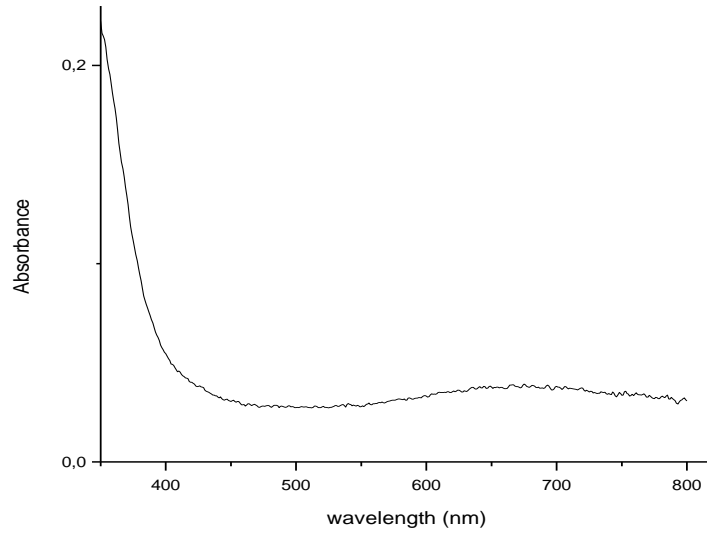


$[\text{Cu}(4,4'\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalinin sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenmiş, yapısında organik grupların bulunduğu görülmüştür. Numune (3.520 mg) seramik kap içerisinde, azot atmosferinde 20 °C/min ısıtma hızı ile 605°C ye kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.11'de görüldüğü üzere, ağırlık kaybı 343 °C'den sonra başlamaktadır. 30-343 °C'ye kadar olan basamaklarda yaklaşık % 3.2'lik bir ağırlık kaybı olmuştur. Bunun, yapıda bulunan su molekülüne (% 3.2) ait olduğu düşünülmektedir. Literatürde, kristal yapı içinde bulunan organik grupların 300-500 °C arasında yapıdan ayrıldıkları belirtilmektedir. Dolayısıyla, bu sıcaklık aralığında görülen ağırlık kaybı, 4,4'-bipiridin ligandlarının varlığına yorulabilir. Yapıda bulunan dört adet 4,4'-bipiridin molekülü toplam kütleinin % 9.4'ünü oluşturmaktadır. 343 °C ile 525 °C arasında görülen % 9.8'lik ağırlık kaybı bu dört 4,4'-bipiridin ligandının yapıdan ayrılmasına işaretir.

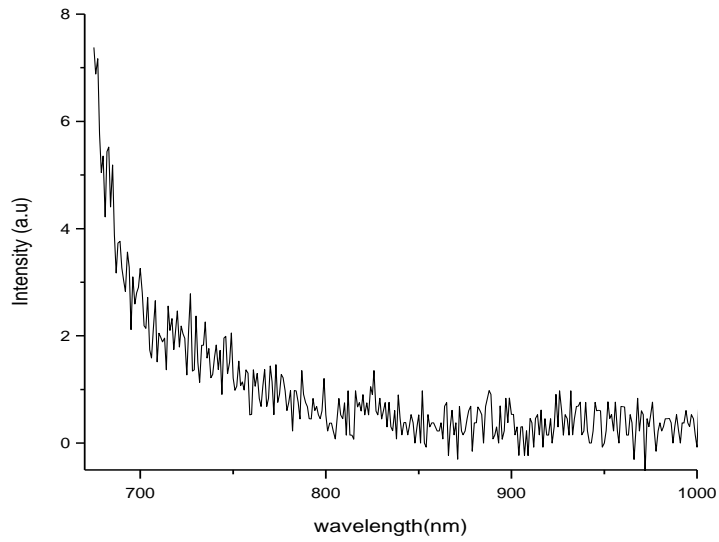
### 3.2.4.3. $[\text{Cu}(4,4'\text{-pipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Kristalinin UV ve Floresans Spektrumları

Maddelerin katı hal UV-Görünür bölge spektrumları, Shimadzu UV 2550 UV-VIS spektrofotometre ile  $\text{BaSO}_4$  katı maddesi referans alınarak 350-800 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır.  $[\text{Cu}(4,4'\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalinin UV-Görünür bölge spektrumu Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

Maddelerin katı hal floresans spektrumları, Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre ile katı madde aparatı kullanılarak alınmıştır. Numuneler, kristallerden bir miktar alınıp, cam lameller üzerinde ezilmesiyle hazırlanmıştır. Şekil 3.13  $[\text{Cu}(4,4'\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalinin floresans spektrumlarını göstermektedir. Maddeler 650 nm dalga boyunda uyarılmış olup spektrumlarda da görüldüğü üzere emisyon pikine rastlanmamıştır. Dolayısıyla maddelerin floresans özelliğinin bulunmadığı söylenebilir. 650 nm civarı görülen yükselme floresans emisyonu değil, uyarma ışığının ( $\lambda=600$  nm) katı yüzeyden yansıma/saçılmasıdır.



Sekil 3.12.  $[\text{Cu}(4,4'\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  maddesinin UV-görünür bölge spektrumu



Sekil 3.13  $[\text{Cu}(4,4'\text{bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristali floresans emisyon spektrumu

### 3.2.4.4. Manyetik Ölçümler

Manyetik ölçümler Quantum Design firmasının Fiziksel Özellikler Ölçüm Düzenekinin, VSM (Vibrating Sample Magnetometre) modülü ile Hacettepe Üniversitesi Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji grubu tarafından, 2-300 K aralığında 500 oe manyetik alan uygulanarak yapıldı. Manyetik suseptibilitenin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde (Şekil 3.14), (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin 2-300 K sıcaklık aralığında Curie-Weiss davranışı gösterdiği ve paramanyetik olduğu bulundu. Maddenin manyetik momenti  $\mu = g[J(J+1)]^{1/2}$  formülüne göre hesaplandı. Bu formülde g, Lande yarıлма faktörü,  $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$  formülüne göre bulundu. Teorik  $\mu$  hesabı için Cu<sup>2+</sup>'nin temel hal terim sembolü <sup>2</sup>D<sub>5/2</sub> kullanıldı ve buna göre değeri 1.2 olarak bulundu.

$$\text{Eğim} = 0.0037$$

$$\mu = 2.83 \cdot (0.0037)^{1/2} = 0.17$$

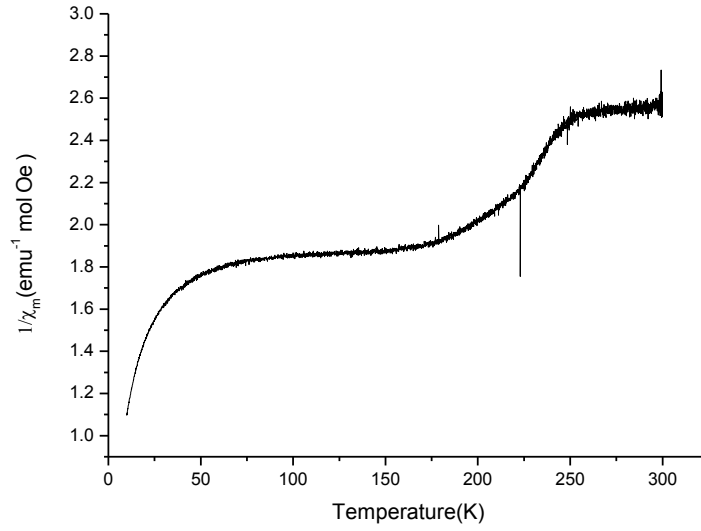
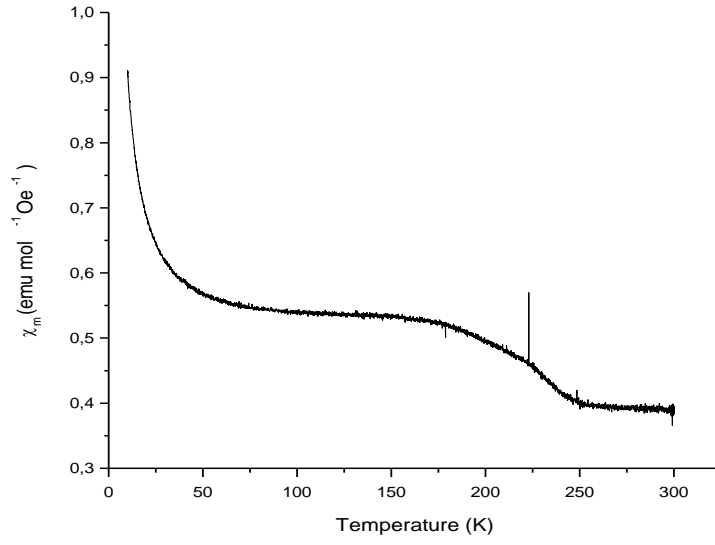
$$C = 1/\text{eğim} = 1/0.0037 = 270$$

$$\text{Oda Sıcaklığında; (298 K), } \chi = C / (T + \phi),$$

$$0.388 = 270 / (298 + \phi)$$

$$0.388\phi = 154,4$$

$$\phi = - 397,9$$



Sekil 3.14 (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O maddesinin sıcaklığa bağlı manyetik suseptibilite grafikleri

### 3.2.4.5. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O ve [Cu(4,4'-bipyH)<sub>4</sub>][PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O X-ışını Kristalografik Analizi

(4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O (**1**) ve [Cu(4,4'-bipyH)<sub>4</sub>][PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O (**2**) maddelerinin tek kristal X-ışını analizi yapılmıştır. Elde edilen kristallerin tek kristal x-ışını verileri, Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) radyasyonu ve Mercury CCD alan detektörü içeren Rigaku AFC8S difraktometresi ile toplanmıştır. Absorpsiyon, Lorentz ve polarizasyon etkilerinin düzeltilmesinin dahil olduğu veri toplanması ve işlenmesi CrystalClear yazılımı [47 Molecular Structure Corporation & Rigaku (2000). CrystalClear, Version 1.3. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan, and MSC, The Woodlands, Texas, USA] ile yapılmıştır. Uygun uzay grubu verinin sistematik yoklukları kullanılarak belirlenmiştir. Kristal yapı SHELXTL yazılım paketinde [[48] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A64 (2008) 112–122.] bulunan direk metot yöntemiyle çözülmüştür ve tam-matriks en küçük kareler yöntemiyle arıtılmıştır. (**1**) nolu madde için bütün atomlar. Fakat (2) nolu madde de sadece W, P, ve Cu atomları anizotropik olarak arıtılmıştır.

Bu tip Keggin kümesi içeren maddelerin tek kristal analizinde kristal seçimi çok önemlidir. Toplanan tek kristal verisi çok iyi olmadığı zaman yapının çözümde problem yaşanmaktadır. Keggin grupları içeren tüm kristallere en az 4-5 veri seti toplanmıştır. Bazı kristallerin yapısı, bir çok deney yapılmasına rağmen iyi veri elde edilemediği için çözülememiştir. Çoğu zaman mikroskop altında çok güzel görünen kristaller iyi veri vermeyebilir. Bu bölümde anlatılan her iki madde için beş ayrı tek kristal verisi toplanmıştır ve en iyi termal parametre ve arıtma faktörünün elde edildiği veri kullanılarak yapı çözülmüştür. Keggin yapılarında, kristal analizi sırasında atomların termal parametrelerinin düzgün olması nadir rastlanan bir durumdur ve genellikle arıtma faktörleri genelden biraz yüksektir. Çoğu zaman kümeleri oluşturan oksijenler anizotropik olarak arıtılamazlar (EVANS, 1984).

Her iki madde için kristalografik sonuçlar Tablo 3.6'da görülmektedir.

Tablo 3.6. PCuW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>C<sub>30</sub>N<sub>6</sub>H<sub>26</sub> ve PW<sub>24</sub>O<sub>92</sub>Cu<sub>40</sub>N<sub>8</sub>H<sub>32</sub> bileşiğinin kristal bilgi tablosu



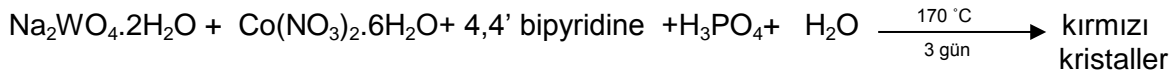
	(1)	(2)
Kapalı Formül	PCuW <sub>11</sub> O <sub>40</sub> C <sub>30</sub> N <sub>6</sub> H <sub>30</sub>	PW <sub>24</sub> O <sub>92</sub> Cu <sub>40</sub> N <sub>8</sub> H <sub>32</sub>
Formül ağırlığı	3231,46	6634,62
Uzay grubu	P2(1)/n	Pna2(1)
a, Å	13,503(3)	20,185(5)
b, Å	26,726(5)	25,633(5)
c, Å	15,169(6)	20,199(5)
α, °	90	90
β, °	99,61(3)	90
γ, °	90	90
V, Å <sup>3</sup>	5397,3(19)	10451(4)
Z	4	4
D <sub>calc</sub> , Mg/m <sup>3</sup>	3.977	4.217
Parametre sayısı	803	805
μ, mm <sup>-1</sup>	23,862	26,64
θ aralığı, °	3,23-25,95	2,39-29,2
Yansıma		
toplanan	35215	93382
bağımsız	10343	26437
gözlenen [I≥2σ(I)]	8716	22796
R (int)	0,0728	0,045
Final R (gözlenen veri) <sup>a</sup>		
R <sub>1</sub>	0,0738	0,0323
wR <sub>2</sub>	0,1724	0,0722
Final R (tüm veri)		
R <sub>1</sub>	0,0888	0,0437
wR <sub>2</sub>	0,1815	0,0764
Uyum iyiliği F <sup>2</sup>	0,820	1,026
Pik ve derinlik farkı, e/Å <sup>3</sup>	3,289 ve -3,286	3,074 ve -2,846

$$^a R_1 = [\sum ||F_o| - |F_c||] / \sum |F_o|; wR_2 = \{[\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2]\}^{1/2}$$

### 3.2.5. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O

#### 3.2.5.1. Kırmızı renkli (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O

##### Kristali Sentezi ve Ön Analizler



(4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O **(3)** kırmızı kristalleri, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,3265g), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,2982g), 4,4'bipiridin (0,1054g), 5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2,0 mL) ve H<sub>2</sub>O (7

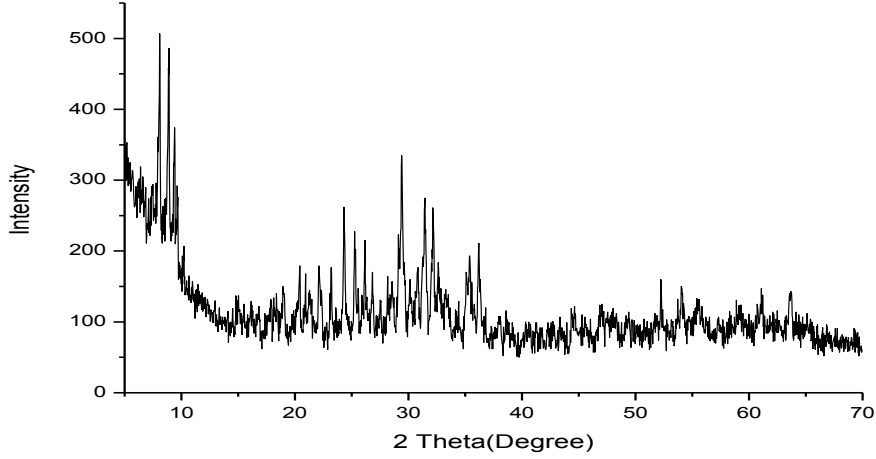
mL) maddelerinin 170 °C'de otoklavda 3 gün süren hidrotermal reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Teflon reaksiyon kabına bütün maddeler konulduktan sonra karışım manyetik bar yardımıyla laboratuvar koşullarında 20 dakika süreyle karıştırılmış ve sonrasında çelik otoklava konulmuştur. Etüvde, 170 °C'de 3 gün süren reaksiyondan sonra oluşan madde vakum pompası yardımıyla süzölmüştür. Filtre kağıdının üzerinde kırmızı renkli kristallerin oluştuğu optik mikroskop aracılığıyla görölmüştür. Kristaller, toz X-ışını, FT-IR, SEM-EDX, tek kristal X-ışını, ICP-MS ve termal analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. (4,4'-bipy)<sub>3</sub>[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] kristalinin SEM-EDX analizi de yapılmış, yapıyı oluşturan atomların kütlece yüzdeleri belirlenmiştir (Tablo 3.7).

Tablo 3.7. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin SEM-EDX sonuçları

Element	Wt%
C	21,40
N	4,30
W	56,02
P	1,12
O	14,81
Co	2,14

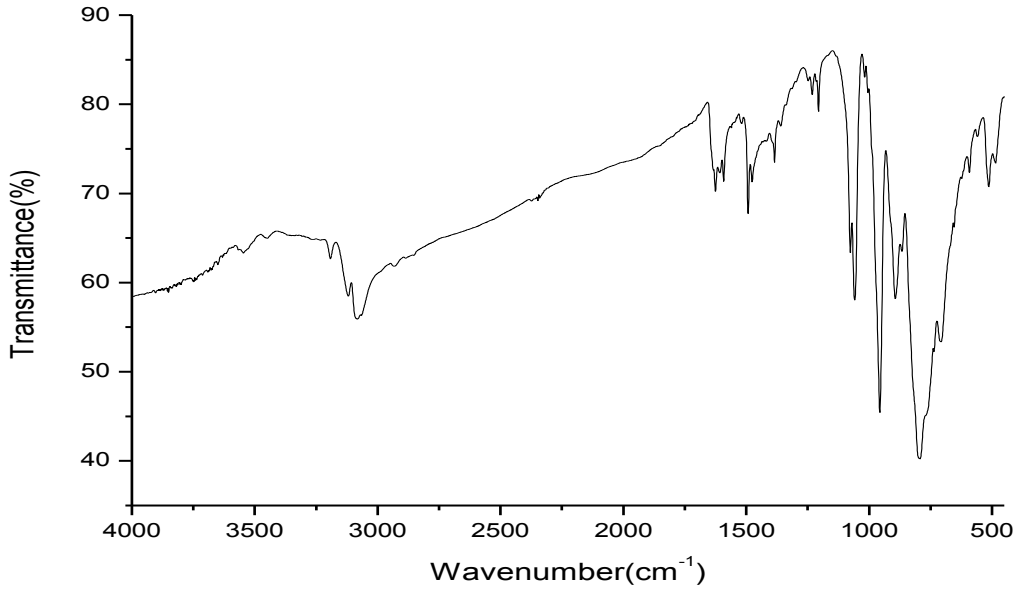
(4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin XRD analizi de yapılmış, elde edilen spektrumu Şekil 3.15'de verilmiştir. Spektrum, XRD veri tabanındaki bileşiklerin

spektrumlarıyla birebir örtüşmediği için maddenin yeni olduğu düşünülmüş ve tek kristal verisi toplanmıştır.



Şekil 3.15.  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristaline ait X-ışınları toz kırınım deseni.

$(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalinin FT-IR spektrumu Şekil 3.16'da verilmektedir. Spektrum, Perkin-Elmer Spectrum100 spektrometre ile KBr peleti kullanılarak  $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır. IR spektrumu incelendiğinde  $1200\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki piklerin 4,4'-bipiridin karakterist pikleri olduğu düşünülmektedir.  $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler C-H gerilmesine,  $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki pikler ise C=C ve C=N gerilmelerine ait olmalıdır.  $1058$  ve  $1075\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin P-O titreşimleri olduğu düşünülmektedir.  $956\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik W=O bağı ile ilişkilendirilirken,  $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  arasındaki piklerin W-O-W bağlarına,  $556$  ve  $589\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin ise Co-O bağına ait olduğu düşünülmektedir.



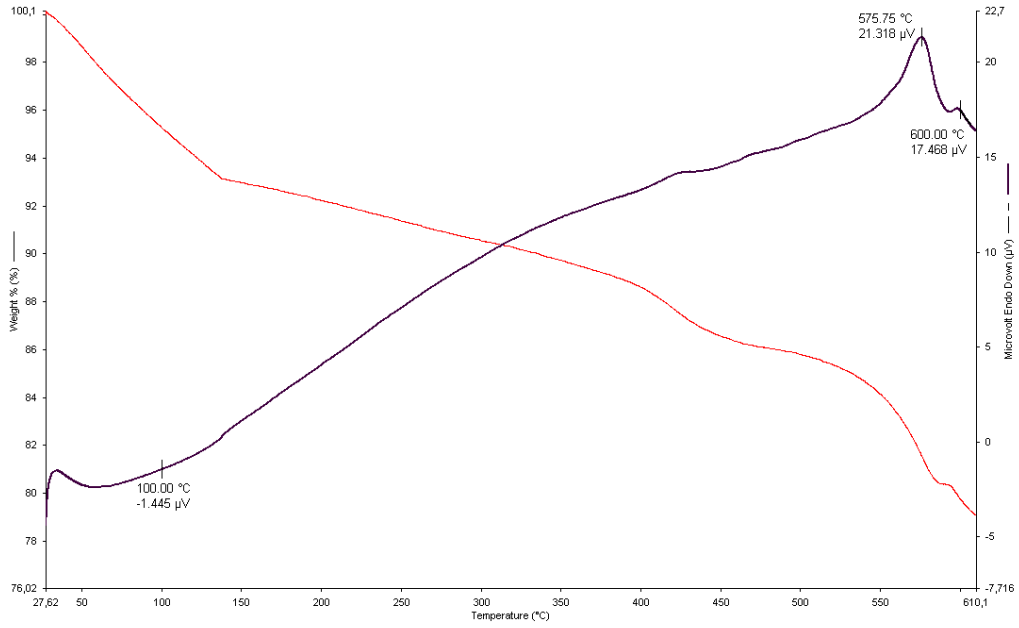
Şekil 3.16. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin FT-IR spektrumu

Daha önceki bölümde (Bölüm 3.2.4.5) anlatılan **(1)** nolu maddenin X-ışını yapısı ilk olarak Cu atomu olmadan çözülmüştür. Yapının Cu atomu olmadan çözülmüş hali üçüncü dönem raporunda da verilmiştir. Yapı bu şekilde de çözülmeye rağmen W11 ve W12'nin termal parametreleri beklenilenden yüksek çıkmıştır; ancak, bu duruma Keggin yapılarında sıkça rastlanıldığı için üzerinde durulmamıştır. Daha sonra (3) nolu madde elde edilip X-ışını verisi incelendiğinde (1) nolu madde ile aynı birim hücreye sahip olduğu görülmüştür. Kristal yapı çözüldüğünde (1) ve (3) nolu maddelerin tamamen aynı olduğu belirlenmiştir. İki madde arasındaki bariz renk farkı bu maddelerde farklı geçiş metali olabileceğini göstermiştir. (1) nolu madde mavi renkli kristaller verirken (3) nolu madde koyu kırmızı kristaller vermiştir. SEM-EDX sonuçları yapıda yaklaşık kütlece % 2 Co olduğunu gösterse de farklı bir metotla Co varlığı kanıtlanmak istenmiştir. Bu bağlamda, (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O

kristalindeki Co yüzdesi ICP-MS (indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometre) ile de belirlenmiştir. Kristaller 11 M'lık HNO<sub>3</sub> kullanılarak çözülmüş ve bu çözültiden değişik miktarlarda seyreltik çözeltiler hazırlanıp ölçüm yapılmıştır. Analiz sonucunda 1 mg'lık bileşikte 373,95 µg Co olduğu saptanmıştır. Yapıdaki Co varlığı kanıtlandıktan sonra Keggin kümesi Co kullanılarak çözülmüş ve daha düşük arıtma faktörü ve iki tungsten atomu için daha düzgün termal parametreler elde edilmiştir. Daha sonra (1) nolu madde de Cu kullanılarak yeniden çözülmüş ve daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

### 3.2.5.2. Termogravimetrik Analiz

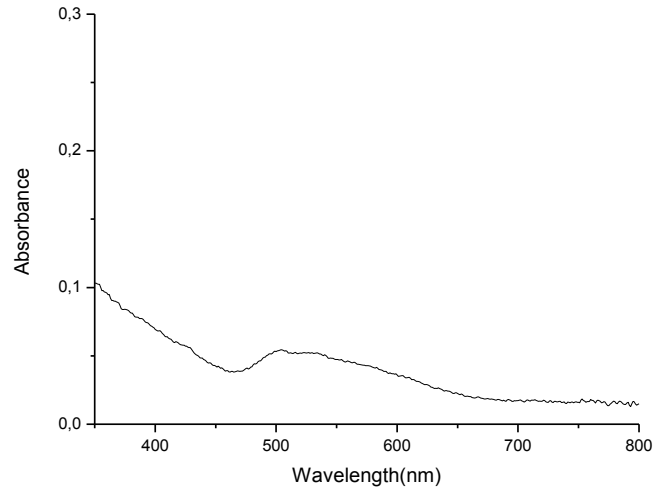
(4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin sıcaklıkla kütle kaybı incelenerek yapısında organik grupların bulunduğu görülmüştür (Şekil 3.17). Yapının termogravimetrik analizi Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı ile İYTE Malzeme Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Numune (10 mg) seramik kap içerisinde, azot atmosferinde 20 °C/min ısıtma hızı ile 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Şekil 6'da da görüldüğü gibi 100 ile 150 °C arasındaki ilk basamakta yaklaşık % 2'lik bir ağırlık kaybı olmuştur. Ağırlık kaybının, kristal suyuna ve organik safsızlıklara ait olduğu düşünülmektedir. Yapıda bulunan üç adet 4,4'-bipiridin molekülü toplam kütleinin % 14'ünü oluşturmaktadır. Dolayısıyla, ilk basamaktan sonra 650 °C'ye kadar görülen yaklaşık % 16'lık ağırlık kaybının önemli bir bölümü, 4,4'-bipiridinlerin (% 14) varlığını göstermektedir. Geriye kalan % 2'lik kısım ise yine üründe safsızlıklar olabileceğini göstermektedir



Şekil 3.17. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin TGA-DTA grafiği

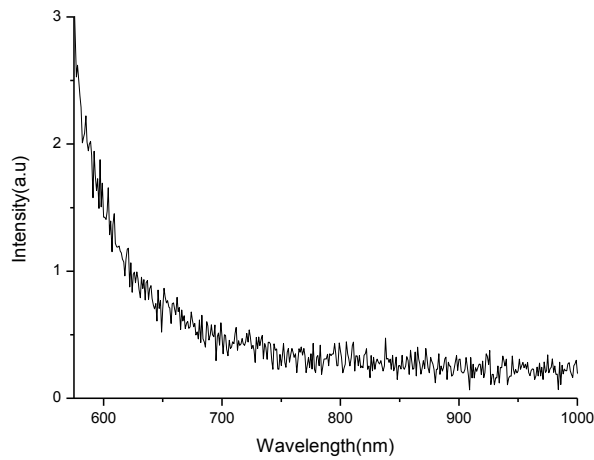
### 3.2.5.3. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristalinin UV ve Floresans Spektrumları

(4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin uv-görünür bölge absorpsiyon spektrumu Shimadzu UV 2550 uv- görünür bölge spektrofotometresi ile cam lamel üzerine konularak 350-800 nm arasında alınmıştır. Şekil 3.18 (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristali UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu göstermektedir. 525 nm civarındaki geniş pikin, Co(II) (d<sup>7</sup>) bağlarının d-d geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.18.  $(4,4'\text{-bpyH}_2)_2(4,4'\text{-bpyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristali Uv-görünür bölge spektrumu

Maddelerin katı hal floresans spektrumları, Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre ile katı madde aparatı kullanılarak alınmıştır. Numuneler, kristallerden bir miktar alınıp, cam lameller üzerinde ezilmesiyle hazırlanmıştır. Şekil 3.19.  $(4,4'\text{-bpyH}_2)_2(4,4'\text{-bpyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalinin floresans spektrumlarını göstermektedir. Maddeler 525 nm dalga boyunda uyarılmış olup spektrumlarında da görüldüğü üzere emisyon pikine rastlanmamıştır. Dolayısıyla maddelerin floresans özelliği bulunmadığı söylenebilir.



Şekil 3.19.  $(4,4'\text{-bpyH}_2)_2(4,4'\text{-bpyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristali floresans emisyon spektrumu

### 3.2.5.4. Manyetik Ölçümler

Manyetik ölçümler Quantum Design firmasının Fiziksel Özellikler Ölçüm Düzeneginin, VSM (Vibrating Sample Magnetometre) modülü ile Hacettepe Üniversitesi Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji grubu tarafından, 2-300 K aralığında 500 oe manyetik alan uygulanarak yapıldı. Manyetik suseptibilitenin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde (Şekil 3.20). (4,4'-bpyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bpyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin 2-300°K sıcaklık aralığında Curie-Weiss davranışı gösterdiği ve paramanyetik olduğu bulunmuştur. Deneysel Curie-Weiss sabiti ve manyetik moment Sıcaklığın 1/χ'e karşı çizilen grafiğinin eğiminden bulunmaktadır. [ $\mu=2.83 \times (\text{eğim})^{1/2}$ ,  $C=1/\text{eğim}$ ] Maddenin manyetik moment  $\mu=g[J(J+1)]^{1/2}$  formülüne göre hesaplandı. Bu formülde g, Lande yarılma faktörü,  $g= 1+ \{[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]/[2J(J+1)]\}$  formülüne göre bulundu. Teorik  $\mu$  hesabı Co<sup>2+</sup>'nin temel hal terim sembolü <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> kullanıldı ve buna göre değeri 1.33 olarak bulundu. Deneysel manyetik moment 1.2, ve Curie-Weiss sabiti 5.53 olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Eğim} = 0.1808 \quad \text{Hesaplanan değer } \mu = 2.83 \times (0.1808)^{-1/2} = 1.203$$

$$C = 1/\text{eğim} = 1/0.1808 = 5.53$$

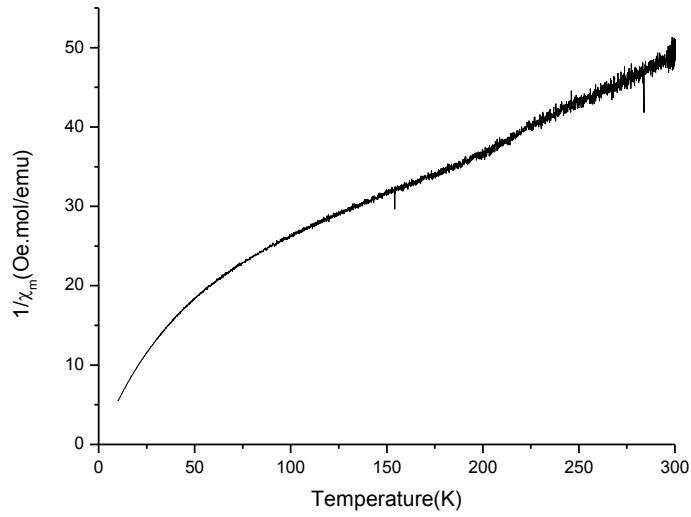
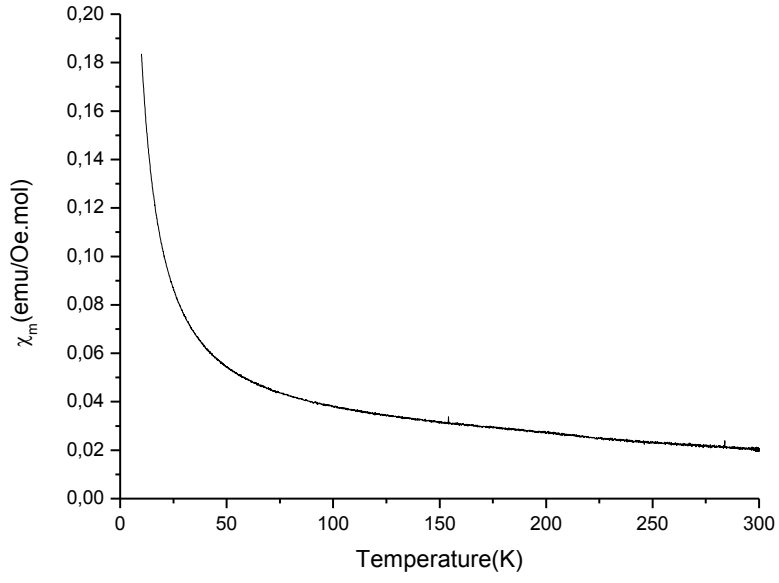
$$\text{Oda Sıcaklığında; (298 K), } \chi = C / (T + \phi),$$

$$0.0203 = 5.53 / (298 + \phi)$$

$$0.0203\phi = -0.5194$$

$$\phi = -25.586$$





Sekil 3.20 (4,4'-bpyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bpyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O maddesinin sıcaklığa bağlı manyetik suseptibilite grafikleri

### 3.2.5.5. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristalinin X-ışını Kristalografik Analizi

(4,4'-bipy)<sub>3</sub>[HPW<sub>12</sub>O<sub>39</sub>] kristalinin tek kristal X-ışını analizi yapılmıştır. Elde edilen kristalografik değerler Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin kristalografik verileri

<b>(1)</b>	
Kapalı Formül	PCoW <sub>11</sub> O <sub>40</sub> C <sub>30</sub> N <sub>6</sub> H <sub>24</sub>
Formül ağırlığı	3329,59
Uzay grubu	P2(1)/n
a, Å	13,568(3)
b, Å	26,780(5)
c, Å	15,158(3)
α, °	90,00
β, °	100,27(3)
γ, °	90,00
V, Å <sup>3</sup>	5419,2(19)
Z	4
D <sub>calc</sub> , Mg/m <sup>3</sup>	3,948
Parametre sayısı	803
μ, mm <sup>-1</sup>	23,679
θ aralığı, °	2,6593- 25,05
Yansıma	
toplanan	36768
bağımsız	9579
gözlenen [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	7993
R (int)	0,0782
Final R (gözlenen veri) <sup>a</sup>	
R <sub>1</sub>	0,0704
wR <sub>2</sub>	0,2022
Final R (tüm veri)	
R <sub>1</sub>	0,0863
wR <sub>2</sub>	0,2151
Uyum iyiliği F <sup>2</sup>	1,379
Pik ve derinlik farkı, e/Å <sup>3</sup>	2,905 ve -3,503
<sup>a</sup> $R_1 = \frac{[\sum   F_o  -  F_c  ]}{\sum  F_o }$ ; $wR_2 = \left\{ \frac{[\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2]}{2} \right\}^{1/2}$	

### 3.2.6.(4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O

#### 3.2.6.1. Kristal Sentezi ve Ön Analizler

Na<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (0,2987 g), CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ( 0,1706 g), 4,4'- bipiridin (0,0787 g), piridin (0,03 mL), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,07 mL) ve H<sub>2</sub>O (7 mL) maddelerinin 170 °C sıcaklıkta 3 gün süreyle otoklavlarda reaksiyona girmesi sonucunda şeffaf baklava dilimi şeklinde (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalleri ve (C<sub>5</sub>NH<sub>6</sub>)<sub>4.5</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>1.5</sub>[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>] (CHEN, 2008) çubuk şeklinde iki farklı ürün elde edilmiştir.

Reaksiyon karışımı önce teflon reaksiyon kapları içerisinde laboratuvar sıcaklığında yaklaşık iki saat süreyle karıştırılmıştır; karışımın pH'sı 2'dir. Reaksiyon kabı daha sonra 23 mL'lik çelik otoklavlara yerleştirilmiş ve reaksiyon etüv içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda yukarıda adı geçen her iki kristal % 50 oranında elde edilmiştir.

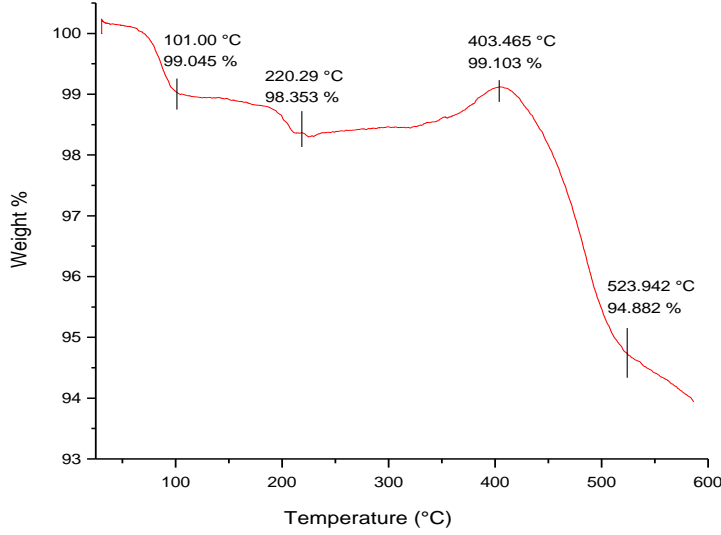
Aynı reaksiyon teflon reaksiyon kabı içerisinde iki saat karıştırılmaksızın tekrarlandığında oluşan kristallerin çoğunluğu çubuk, azınlığı ise baklava şeklindedir. Bu, hidrotermal ısıtma öncesi yapılan karıştırma sırasında (4,4'bipy)(py)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O maddesinin nükleasyonunun başladığını düşündürmektedir.

Bu kristaller karışım halinde elde edildikleri için toz X-ışını analizi yapılamamıştır. Ancak SEM-EDX analizi (Tablo 3.9) yapılarak kristal içindeki atomlar belirlenmiş ve formül tek kristal X-ışını analizi sonucunda elde edilen formülle uyumlu çıkmıştır.

Tablo 3.9. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O SEM/EDX sonuçları

Element	Wt%
C	7,50
N	1,38
O	8,66
P	1,13
W	76,35
Cu	-

### 3.2.6.2. Termogravimetrik Analiz

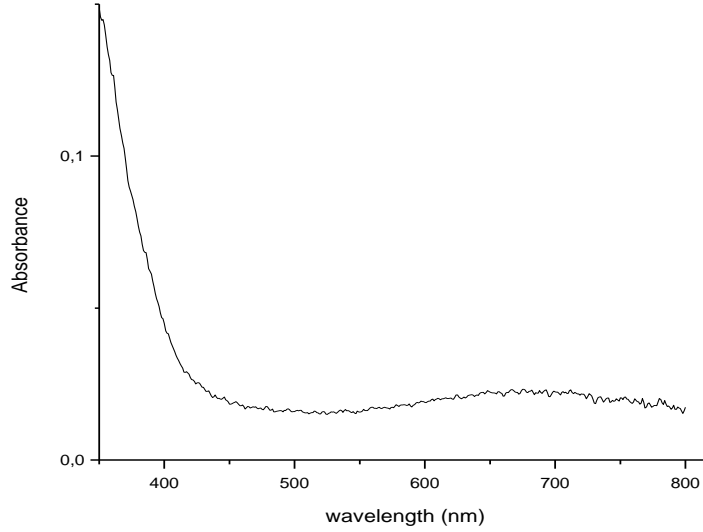


Şekil 3.21. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin TGA-DTA grafiği

(4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenmiş olup, yapısında organik grupların bulunduğu görülmüştür. Yapının termogravimetrik analizi "Perkin Elmer Diamond TG/DTA" cihazı ile (İYTE Malzeme Araştırma Merkezi) yapılmıştır. Numune (2.108 mg) seramik kap içerisinde, azot atmosferinde 20 °C/min ısıtma hızı ile 605°C ye kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.21'de görüldüğü üzere, 101 °C'ye kadar olan basmakta yaklaşık % 1'lik ağırlık kaybı görülmüştür. Bunun yapıdaki su molekülüne (% 0.5) ait olduğu düşünülmektedir. 400-600 °C arasında görülen % 4.2'lik ağırlık kaybı yapıda bulunan 4,4'-bipy (%5) ligandının varlığına yorulabilir. Bu örnekler seramik kaplarda yapılmıştır. Bu kaplar tamamen kapatılmamaktadır. 400 °C'deki kütle artışı politungsten kümelerinin parçalanması sırasında havadaki oksijenle farklı tipte oksitlenme olmuş olabilir.

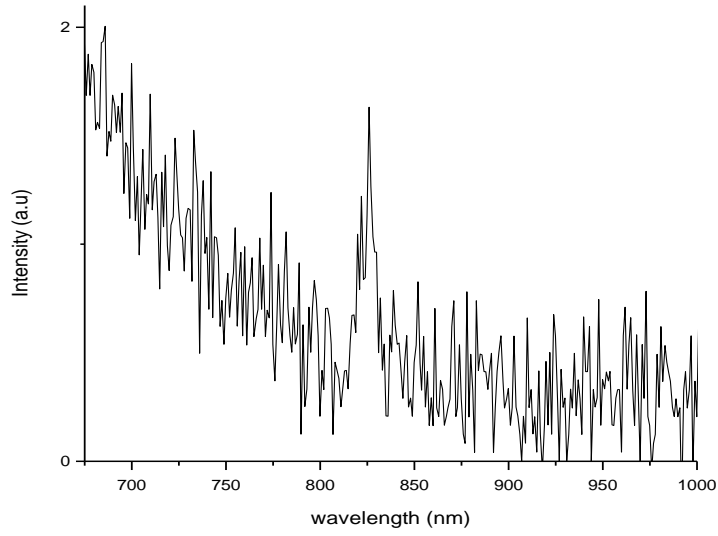
### 3.2.6.3. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristalinin UV ve Floresans Spektrumları

Maddelerin katı hal UV-Görünür bölge spektrumları Shimadzu UV 2550 UV-VIS spektrofotometre cihazı ile BaSO<sub>4</sub> katı maddesi referans alınarak 350-800 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Şekil 3.22 (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Spektrumda 650 nm civarında geniş bir pik görülmektedir. Bu pikin Cu<sup>2+</sup>'nin d-d geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.22 (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristali Uv-görünür bölge spektrumu

Maddelerin katı hal floresans spektrumları, Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre ile katı madde aparatı kullanılarak alınmıştır. Numuneler, kristallerden bir miktar alınıp, cam lameller üzerinde ezilmesiyle hazırlanmıştır. Şekil 3.23 (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin floresans spektrumunu göstermektedir. Maddeler 650 nm dalga boyunda uyarılmış olup spektrumlarda da görüldüğü üzere emisyon pikine rastlanmamıştır. Dolayısıyla maddelerin floresans özelliği bulunmadığı söylenebilir.



Şekil 3.23 (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristali floresans emisyon spektrumu

### 3.2.6.4. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristalinin X-ışını

#### Kristalografik Analizi

(4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin tek kristal X-ışını analizi yapılmıştır. Elde edilen kristalografik değerler Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristalinin kristalografik bilgi tablosu

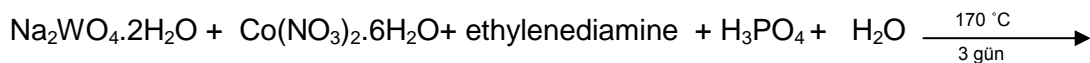
<b>(1)</b>
------------

Kapalı Formül	PW <sub>18</sub> O <sub>62</sub> C <sub>25</sub> N <sub>5</sub> H <sub>25</sub>
Formül ağırlığı	4752,26
Uzay grubu	C2/m
a, Å	26,835(5)
b, Å	13,960(3)
c, Å	20,618(4)
α, °	90
β, °	102,83(3)
γ, °	90
V, Å <sup>3</sup>	7531(4)
Z	4
D <sub>calc</sub> , Mg/m <sup>3</sup>	4,191
Parametre sayısı	558
μ, mm <sup>-1</sup>	27,515
θ aralığı, °	2,75-26,31
Yansıma	
toplanan	28384
bağımsız	7909
gözlenen [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	5661
R (int)	0,0890
Final R (gözlenen veri) <sup>a</sup>	
R <sub>1</sub>	0,0742
wR <sub>2</sub>	0,1836
Final R (tüm veri)	
R <sub>1</sub>	0,01024
wR <sub>2</sub>	0,2107
Uyum iyiliği F <sup>2</sup>	1,233
Pik ve derinlik farkı, e/Å <sup>3</sup>	8,236 ve -3,863
<sup>a</sup> R <sub>1</sub> = $[\sum   F_o  -  F_c  ] / \sum  F_o $ ; wR <sub>2</sub> = $\{[\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2]\}^{1/2}$	

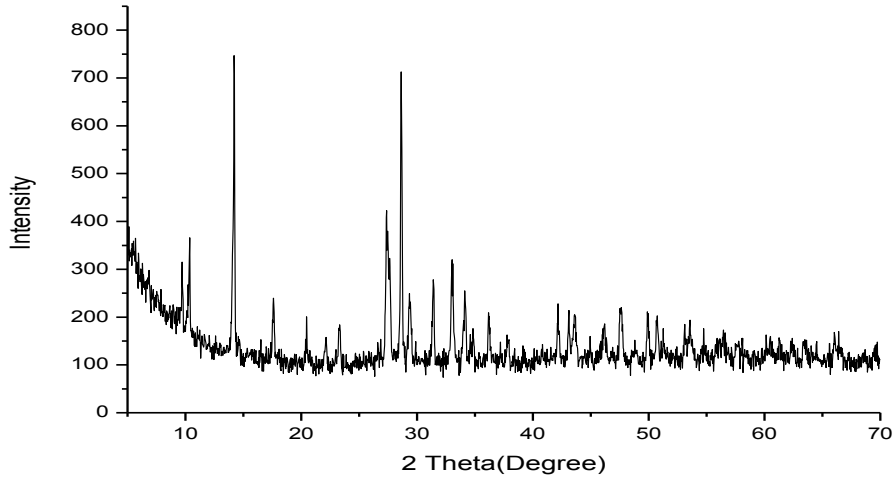
### 3.2.7. (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>[Co<sub>3</sub>W<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>28</sub>]

Bu bileşik yukarıda bahsedilen tungsten bileşikleri gibi Keggin ve Well-Dawson kümesi içermemektedir. Moleküler halde bulunan ayrı kümelerden ziyade üç boyutta uzanan örgü yapıya sahiptir.

#### 3.2.7.1. (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>[Co<sub>3</sub>W<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>28</sub>] Kristali Sentezi ve Ön Analizler



$(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  mavi kristalleri  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (0,3266 g),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,2995 g), 5M etilendiamin (0,5 mL), 5M  $H_3PO_4$  (0,2 mL) ve  $H_2O$  (7mL) maddelerinin 170 °C'de 3 gün süren otoklavda hidrotermal reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Teflon reaksiyon kabına bütün maddeler konulduktan sonra karışım laboratuvar koşullarında manyetik bar yardımıyla 20 dakika karıştırılmıştır ve sonra çelik otoklava konulmuştur. Etüvde, 170 °C'de 3 gün süren reaksiyondan sonra oluşan madde vakum pompası yardımıyla süzölmüştür. Filtre kağıdının üzerinde sekizyüzlü koyu mavi renkteki kristallerin olduğu optik mikroskop aracılığıyla görülmüştür. Kristaller toz X-ışını, SEM-EDX ve tek kristal X-ışını analizi ile karakterize edilmişlerdir. Toz X-ışını analizi (Şekil 3.24) sonucunda sentezlenen madde veri tabanında bulunan herhangi bir madde ile eşleştirilemediği için, tek kristal analizine gerek duyulmuştur.



Şekil 3.24.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristaline ait X-ışını toz kırınım deseni.

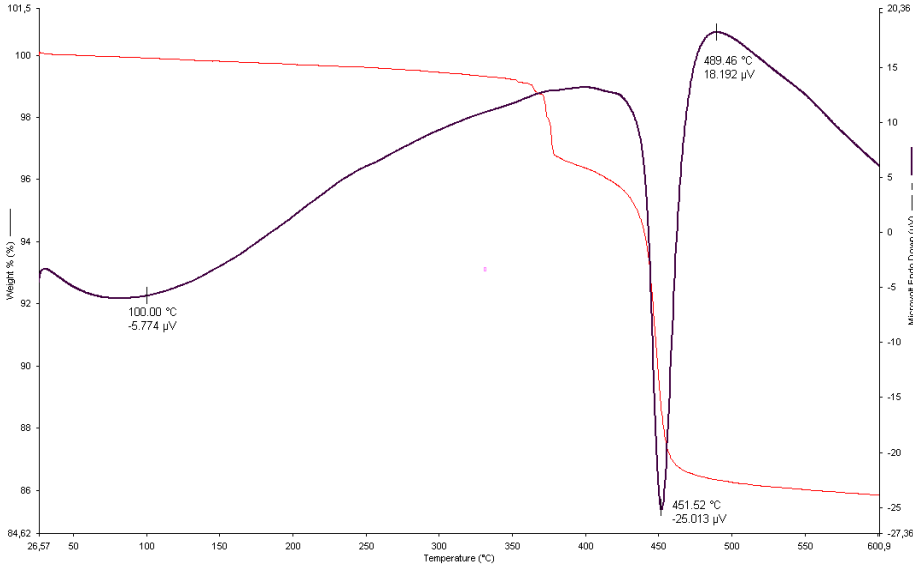
$(en)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin SEM-EDX analizi sonucunda yapıyı oluşturan atomlar belirlenmiştir. Yapıda bulunan atomlar ve kütlece yüzdeleri Tablo 3.11'de verilmiştir.



Tablo 3.11.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin SEM-EDX sonuçları

Element	Wt%
C	25,17
N	8,57
W	30,89
P	4,28
O	29,45
Co	1,03

### 3.2.7.2. Termogravimetrik Analiz



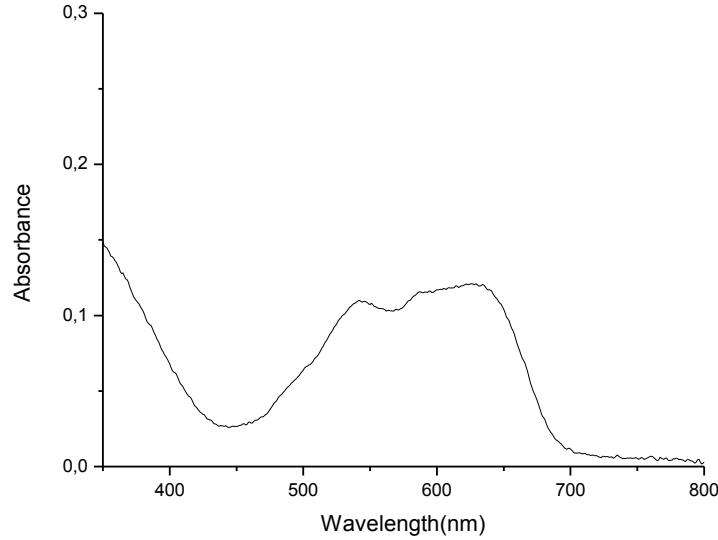
Şekil 3.25.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin TGA-DTA grafiği

$(enH_2)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin sıcaklıkla kütle kaybı incelenerek yapısında organik grupların bulunduğu görülmüştür (Şekil 3.25). Yapının termogravimetrik analizi Perkin Elmer Diamond TG/DTA cihazı ile İYTE Malzeme Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Numune (10 mg) seramik kap içerisinde, azot atmosferinde 20 °C/min ısıtma hızı ile 600 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.17'de da görüldüğü gibi 360 ile 380 °C arasındaki ilk basamakta yaklaşık % 3,5'lük bir ağırlık kaybı olmuştur. Ağırlık kaybının, organik safsızlıklara ait olduğu

düşünülmektedir. Yapıda bulunan üç adet enH<sub>2</sub> molekülü toplam kütleinin % 11'ini oluşturmaktadır. Dolayısıyla, ilk basamaktan sonra 600 °C'ye kadar görülen yaklaşık % 11'lik ağırlık kaybının önemli bir bölümü, enH<sub>2</sub> 'lerin (% 11) varlığını göstermektedir.

### 3.2.7.3. (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>[Co<sub>3</sub>W<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>28</sub>] Kristalinin UV ve Floresans Spektrumları

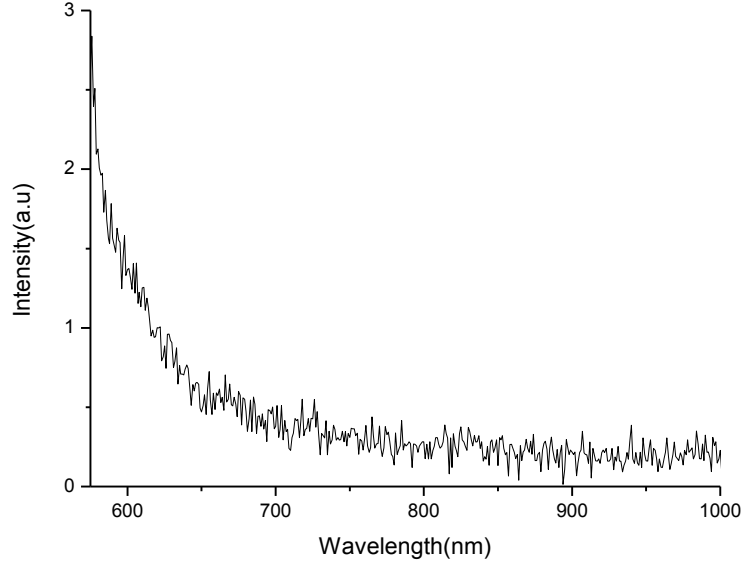
(enH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Co<sub>3</sub>W<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>28</sub>] kristalinin uv-görünür bölge absorpsiyon spektrumu Shimadzu UV 2550 UV-görünür bölge spektrofotometresi ile cam lamel üzerine konularak 350-800 nm arasında alınmıştır. Şekil 3.26 (enH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Co<sub>3</sub>W<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>28</sub>] kristali UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. 525 ve 625 civarındaki geniş piklerin, Co(II) (d<sup>7</sup>) bağlarının d-d geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.26. (enH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Co<sub>3</sub>W<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>28</sub>] kristali UV-görünür bölge spektrumu

Maddelerin katı hal floresans spektrumları, Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre ile katı madde aparatı kullanılarak alınmıştır. Numuneler, kristallerden bir miktar alınıp, cam lameller üzerinde ezilmesiyle hazırlanmıştır. Şekil 3.27 (enH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Co<sub>3</sub>W<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>28</sub>] kristalinin floresans spektrumlarını göstermektedir. Maddeler 525 nm dalga boyunda uyarılmış olup

spektrumlarda da görüldüğü üzere emisyon pikine rastlanmamıştır. Dolayısıyla maddelerin floresans özelliği bulunmadığı söylenebilir.



Şekil 3.27.  $(enH_2)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristali floresans emisyon spektrumu

#### 3.2.7.4. $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$ Kristalinin X-ışını Kristalografik Analizi

$(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin tek kristal X-ışını analizi yapılmıştır. Elde edilen kristalografik Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12.  $(en)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin kristalografik verileri

(1)	
Kapalı Formül	$Co_3W_4P_4O_{28}C_6N_6H_{30}$
Formül ağırlığı	1666,11
Uzay grubu	I4(1)/a
a, Å	17,138(2)
b, Å	17,138(2)
c, Å	10,775(2)
$\alpha$ , °	90,00

$\beta, ^\circ$	90,00
$\gamma, ^\circ$	90,00
$V, \text{\AA}^3$	3164,6(9)
Z	4
$D_{\text{calc}}, \text{Mg/m}^3$	3,224
Parametre sayısı	104
$\mu, \text{mm}^{-1}$	16,311
$\theta$ aralığı, $^\circ$	2,2327-26,59
Yansıma toplanan	14693
bağımsız	1662
gözlenen [ $ I  \geq 2\sigma(I)$ ]	1476
R (int)	0,0569
Final R (gözlenen veri) <sup>a</sup>	
$R_1$	0,0519
$wR_2$	0,1330
Final R (tüm veri)	
$R_1$	0,0583
$wR_2$	0,1380
Uyum iyiliği $F^2$	1,119
Pik ve derinlik farkı, $e/\text{\AA}^3$	4,375 ve -1,633

---

<sup>a</sup>  $R_1 = [\sum ||F_o| - |F_c||] / \sum |F_o|$ ;  $wR_2 = \{[\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2]\}^{1/2}$

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 4.1. Sentez Çalışmalarında İzlenen Yol

Manyetik özellikler ve yapısal çeşitlilik gösteren metal fosfatlar genellikle hidrotermal metotla, yapı yönlendirici aminlerin varlığında sentezlenmektedir. Hidrotermal prosesin bir avantajı başlangıç malzemelerinin (organik ya da inorganik) çözünürlük problemlerini minimize etmesidir. Ayrıca suyun viskozitesinin düşmesiyle katının çözeltilmeye geçmesi ve kristallenme oranı artmaktadır. Poroz veya katmanlı yapılar oluşturan metal fosfatlar ve oksometalfosfatlar (özellikle oksovanadyum) katalitik özellikleri ve katmanlar arası değişim özelliklerinden dolayı üzerinde en çok çalışılan bileşiklerdendir. Oksometalfosfat içeren yeni malzemelerin sentezi ve yapısal dizaynı organik bileşen ekleyerek yapılmaya çalışılmaktadır. Organik bileşen burada yapı yönlendirici, boşluk doldurucu ve yük dengeleyici katyon olarak kullanılmaktadır. Hibrit oksometal/organik maddelerin sentezine yönelik yaklaşımlardan biri, ikinci bir metal-ligant biriminin oksometalfosfat içeren ortama eklenmesidir. Bu tip malzemelerin çoğunun sentezinde bu yaklaşım kullanılmıştır. Sentetik dizayn ve strateji oluştururken, çalışma grubumuza özgü sistematik ile ikincil metal, metalin koordinasyon tercihi, organik ligant ve hidrotermal reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi araştırılmıştır. Sistematik değişiklikler yapılsa da oluşacak ürünü tahmin etmek oldukça zordur. Bu alandaki araştırmalar, hidrotermal parametrelerin (sıcaklık, zaman, pH, başlangıç maddesinin miktarı vb.) çeşitliliği yanında, geçiş metalin yüküne bağlı koordinasyon değişiminin ve çok yüzlü çeşidi ile bu çok yüzlülerin oligomerizasyon çeşitliliğinin de oluşan ürünün yapısında önemli farklılıklar yarattığını göstermektedir. Oluşan yapılar her ne kadar ( $V_2P_2O_4$ ) halkası gibi belirli yaygın yapısal motifler oluştursa da bu motiflerin birbirlerine bağlanma farklılığı zengin yapısal çeşitlilik göstermektedir. Sistematik deneylerin yapılması şu an için oluşan ürünün

yapısının tahmininde çok etkili olmamıştır. Ancak, elde edilen birikimin bu alanda çalışan araştırmacılar için yararlı olması beklenebilir.

Hidrotermal otoklavların doğasından gelen “kara kutu” özelliği, reaksiyonların gerçekleştiği anda buldukları ortamda analizlerini zorlaştırmaktadır. Çoğu araştırmacı hidrotermal sentez sırasında gelişen mekanizmanın anlaşılmasının güç ve şimdilik meçhul olduğu konusunda hemfikirdir (USHAK, 2005). Reaksiyon sonuçlarını etkileyen bir çok faktörden sadece bir kısmını oluşturan sıcaklık, reaksiyon süresi, pH, reaktiflerin konsantrasyonu ve başlangıç maddelerinin doğası gibi faktörler denenerek en saf fazı elde etmek için gerekli şartların optimize edilmesine çalışılmaktadır.

Projede, sistematik bir yaklaşımla farklı denemeler yapılarak yeni malzeme sentezine ve mümkün olduğunca reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilmesine çalışılmıştır. İlk olarak farklı metallerle denemeler yapılmıştır. İlk dönemlerde gerekli tüm kimyasallar olmadığı için mevcut vanadyum kaynakları ile çalışmalar yapılmış, ayrıca titanyum denemelerine de ağırlık verilmiştir.

Raporun bu bölümünde ilk olarak çalışmalarda izlenen yol anlatılmaya çalışılacaktır. Özellikle katı hal madde sentezi ve hidrotermal sentez çalışmalarında oluşan ürünler tamamen deneme yanılma yöntemiyle yapılmaktadır. Değişken parametre sayısı çok olduğu için reaksiyon sayısı da çoktur. Bahsedilen reaksiyonların bir kısmında hiç kristalin ürün elde edilemediğinden, parametreler değiştirilerek yeniden denendi. Diğer bir kısmında tek kristal ürün elde edildi ve çeşitli analizler sonucunda bu kristallerin daha önce sentezlenmiş maddeler olduğu gözlemlendi. Bu denemelerin diğer bir kısmında tek kristaller elde edilmesine ve bu kristallerin ön analizlerinden sonra yeni olduklarının belirlenmesine rağmen, elde edilen kristallerin özelliklerinden dolayı kullanılabilir tek kristal verisi elde edilemediği için yapıları aydınlatılamadı. Özellikle plaka şeklinde elde edilen kristallerin çoğunun yapısı çözülemedi. Bu plakalar çok ince ve genellikle beraber büyüdükleri için ikiz (twinning) kristal sorunuyla karşılaşıldı. Birim hücre boyutları yeni olduklarını belirtse de elde edilen verilerle yapıları çözülemedi. En son kısımda ise reaksiyonlardan tek kristal elde edildi ve bunların tek kristal

verileri toplanarak yapıları çözüldü. Aşağıda verilen kısımda genel sentez ve karakterizasyon çalışmalarından bahsedilmiştir.

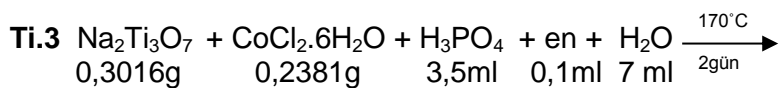
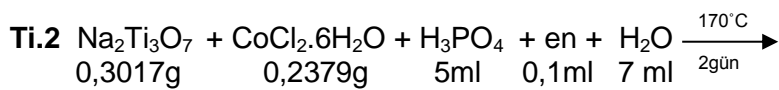
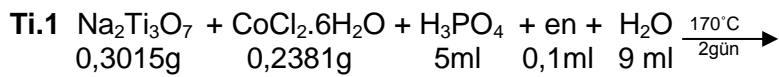
Sentez prosedürü her reaksiyon için farklı olmakla beraber, genel hatlarıyla birbirine benzemektedir. Başlangıç maddeleri, su ile birlikte 23 mL'lik otoklava konulduktan sonra hidrotermal sentez değişik sıcaklık ve zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, otoklav sıcaklığı oda sıcaklığına inene kadar soğutulmuş, elde edilen ürün su ve aseton ile yıkanıp kurutulmuştur.

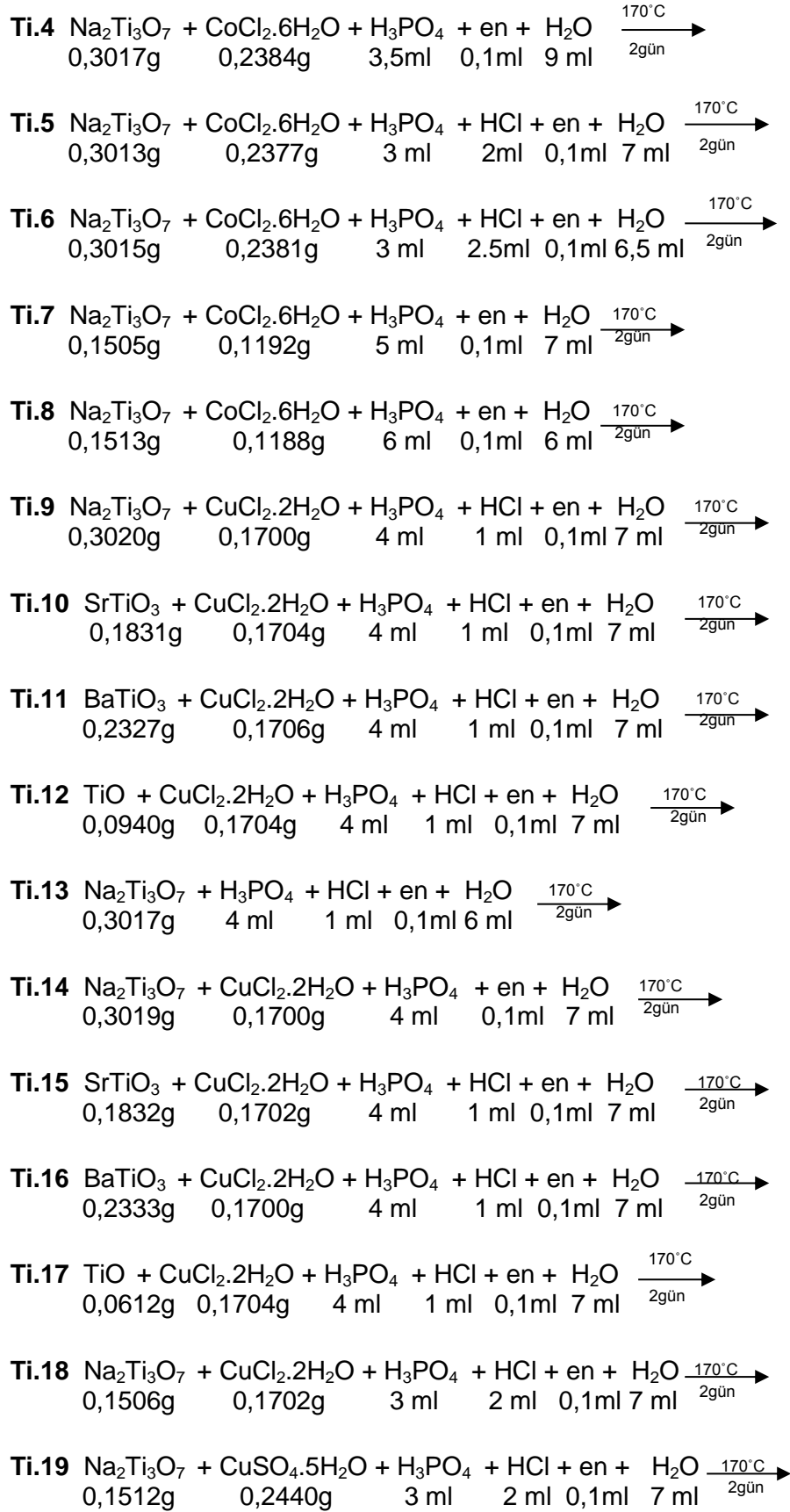
## 4.2. Hidrotermal Sentez Sırasında İzlenen Yol (Parametre Değişimleri)

### 4.2.1. Titanyum Denemelerinden Örnekler

İlk olarak genel bilgi vermesi açısından titanyum ile yapılan reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir. Denemelerin bu şekilde verilmesinin sebebi ne tip değişiklikler yapıldığı veya hangi parametrelerin değiştirildiğinin daha net bir şekilde anlatılmasıdır. Denemelerde titanyum bileşikleri olarak  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  ve  $\text{TiO}$  ve ikincil metal bileşikleri olarak  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılmıştır. Organik bileşen olarak etilendiamin kullanılmış ve reaksiyonlar  $170^\circ\text{C}$ 'de, değişik miktarda  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  kullanımı ile 2, 3, ve 4 günlük sürelerde gerçekleştirilmiştir.

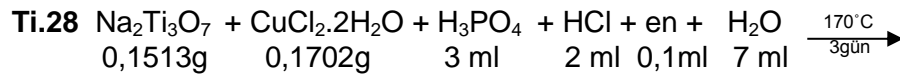
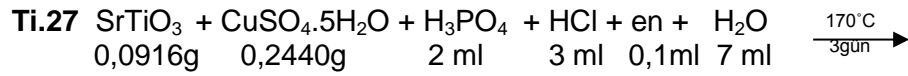
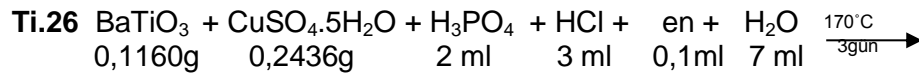
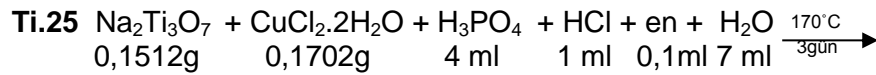
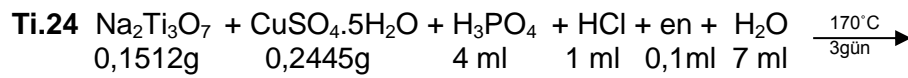
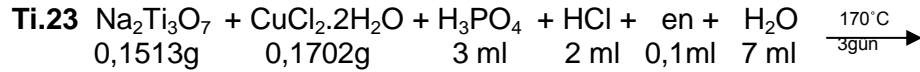
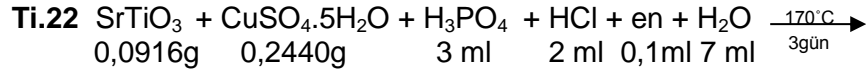
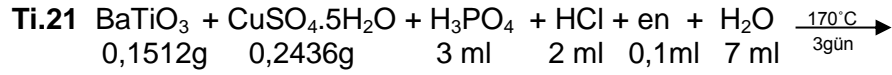
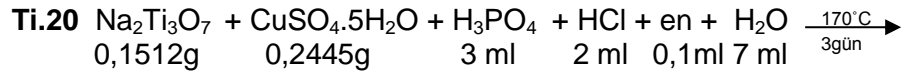
#### 4.2.1.1. İki Günlük Reaksiyonlar



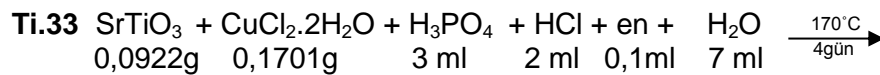
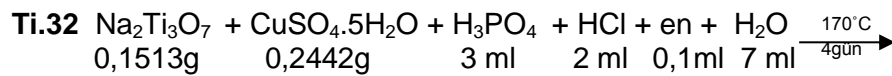
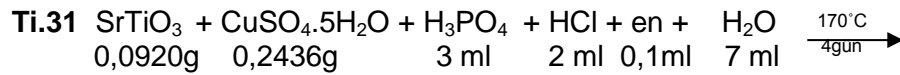
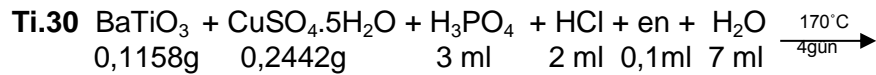
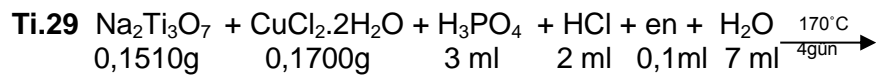


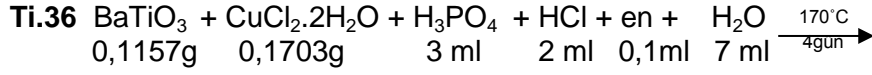
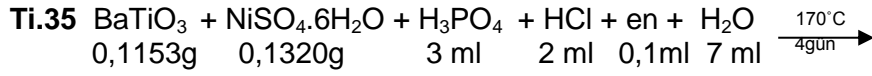
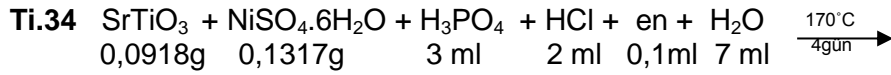
#### 4.2.1.2. Üç Günlük Reaksiyonlar





#### 4.2.1.3. Dört Günlük Reaksiyonlar





Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi, kullanılan başlangıç maddelerinin miktarları, ikincil metalin çeşidi, kullanılan asit miktarları ve reaksiyon süreleri değiştirilerek çok sayıda reaksiyon denenmiştir. Reaksiyonların sonucunda herhangi bir kristal ürün oluşumuna rastlanmamıştır. Tüm denemelerin toz X-ışını ve EDX sonuçları mevcuttur. Reaksiyonların çoğunda kristalden ziyade beyaz toz ürün oluşmuştur; bunlar titanyum oksit ya da başlangıç maddeleri olarak tanımlanmıştır. Yeni malzeme eldesi olmadığı için alınan sonuçlar rapora eklenmemiştir.

Reaksiyonların gerçekleştirildiği çelik otoklavların çok kısa sürede aşırı paslanması nedeniyle, titanyum kaynakları ile yapılan denemeler bir süre sonra durdurulmuştur. Aslında, belirli sayıda kullanımdan sonra bu otoklavlar paslanır ve kullanılmaz hale gelir. Titanyum denemeleri yeni otoklavlarla gerçekleştirildiğinden, paslanmanın çok kısa sürede meydana geldiği anlaşılmıştır.

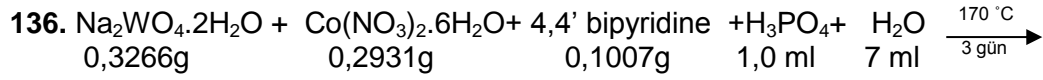
#### 4.2.1.4. Molibden ve Niyobyum Denemeleri

Proje kapsamında Mo ve Nb elementleri ile bir çok deneme yapılmıştır. Deneme süreci ve kullanılan yöntem diğer elementlere uygulananlarla aynıdır. Molibden ile yapılan denemelerde neredeyse her reaksiyon sonucunda kristal madde elde edilmiştir. Bu bakımdan denemelerin oldukça verimli olduğu söylenebilir. Fakat XRD sonuçları, elde edilen kristallerin tamamının literatürde bulunan maddeler olduğunu göstermiştir. Kristallerin bir kısmı ön analizler sonucunda toz XRD analizi ile, bir kısmı ise tek kristal XRD verileri toplandıktan sonra tanımlanabilmiştir. Denemeler sırasında  $\text{NH}_3\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cu}_2(\text{en})_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ ,  $[\text{4,4}'\text{-bipy}][\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ ,  $\text{Mo}_3(2,2'\text{-bipy})$  ve  $\text{Mo}_3\text{O}_9(2,2'\text{-bipy})_2$  gibi maddeler sentezlendi ve bir kısmının tek kristal yapıları çözüldü. Fakat belli bir süreden sonra ekonomik gerekçelerle ve

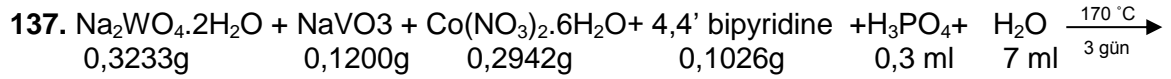
XRD analizleri için gereken zaman kaybını önlemek amacıyla molibden ile yapılan denemelerin durdurulması uygun görüldü.

Niobyum denemeleri ise sürekli renksiz toz halinde bulunan toz ürün eldesi ile sonuçlanmıştır. Madde tek kristal formunda olmasa da kristalin olduğu için toz XRD sonuçları alınmıştır ve bu sonuçlara göre sadece Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elde edildiği belirlenmiştir. Başlangıç maddesi, sıcaklık, süre gibi parametrelerin değiştirilmesi reaksiyon sonucunu değiştirmemiş ve sürekli renksiz, reaktif olmayan, toz halinde niobyum(V)oksit elde edilmiştir. Molibden deneylerinde de olduğu gibi, proje süresinin iki yıl olması nedeniyle zaman kaybını engellemek amacıyla daha iyi sonuç veren tungsten malzemeleri üzerine gidilmiştir.

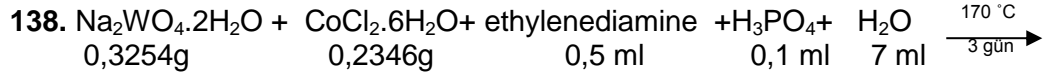
#### 4.2.2. Tungsten Denemelerinden Örnekler



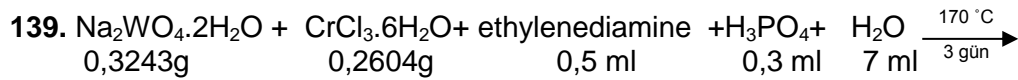
Pembe toz



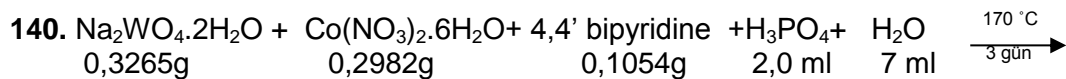
Turuncu, kırmızı kristaller (siyah toz içinde)



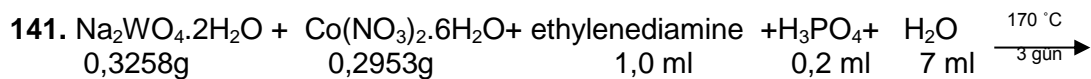
Mavi toz



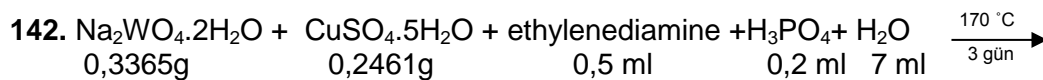
Yeşil toz



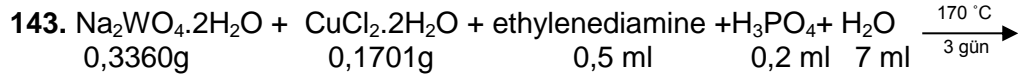
Kırmızı-beyaz kristaller



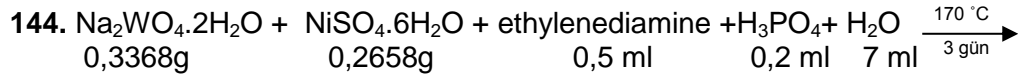
Mavi toz



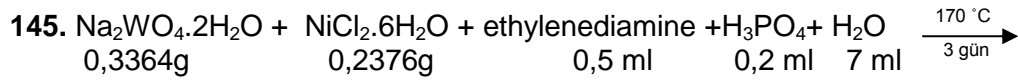
Mor toz



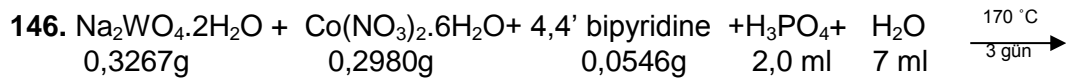
Mor toz



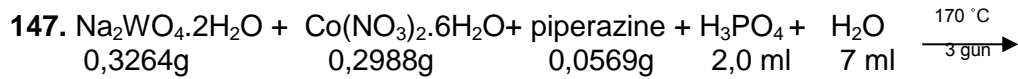
Beyaz-krem rengi toz



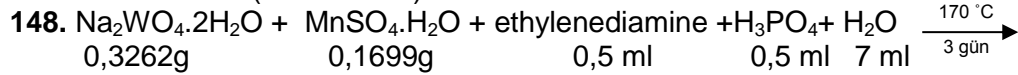
Beyaz-krem rengi toz



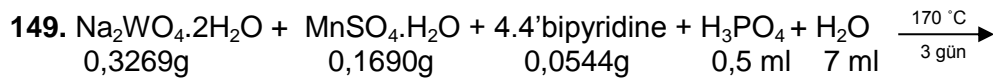
Pembe toz



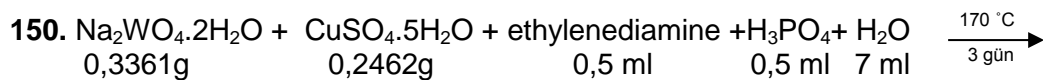
Sarı ince kristaller (az miktarda)



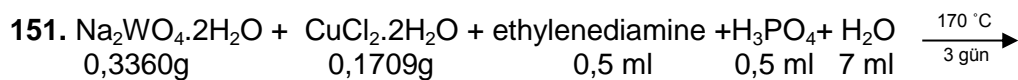
Turuncu toz içinde şeffaf kristaller



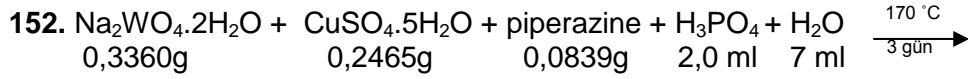
Sarı toz



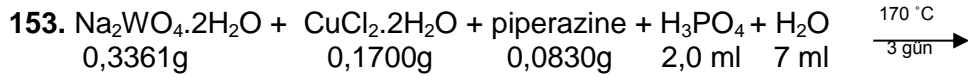
Beyaz toz



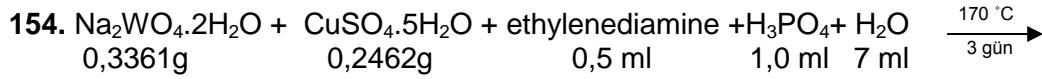
Mor toz



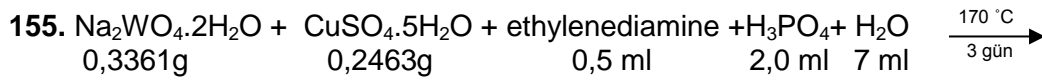
Beyaz toz



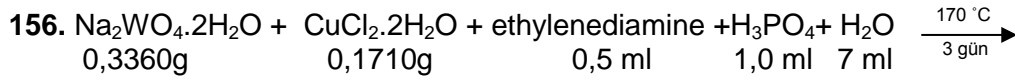
Beyaz-krem toz



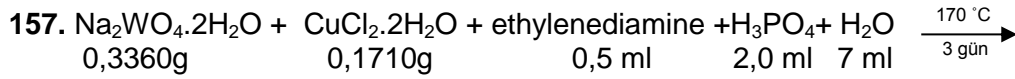
Siyah, bakır rengi kristalimsi yapılar



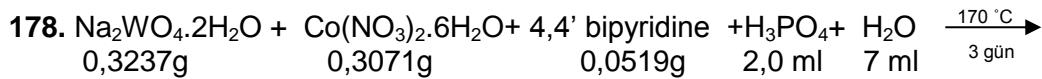
Siyah, bakır rengi kristalimsi yapılar



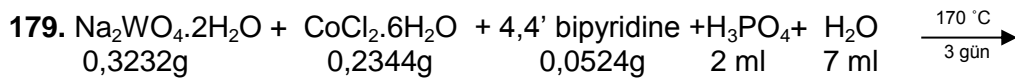
Mavi kristalimsi toz



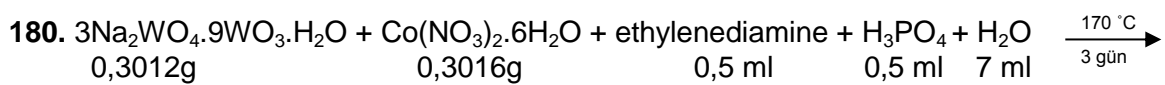
Yanmış



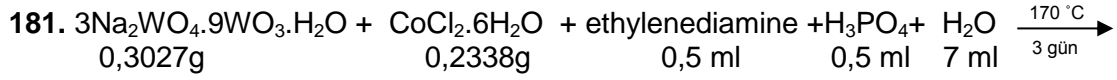
Beyaz toz



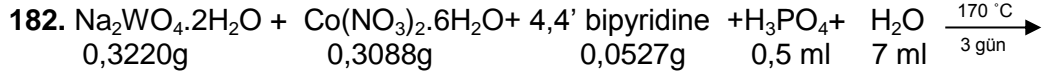
Beyaz toz



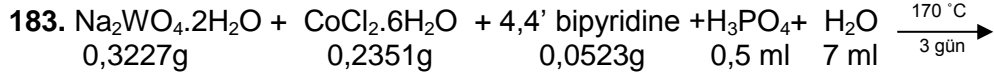
Mor toz



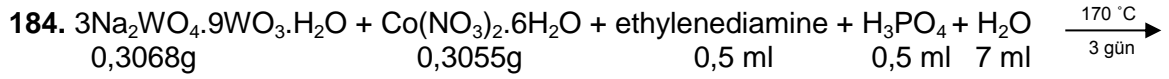
Siyah toz



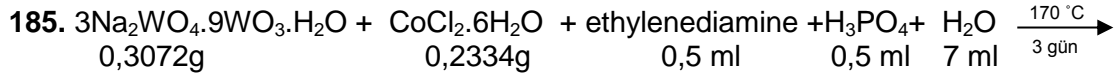
Pembe toz



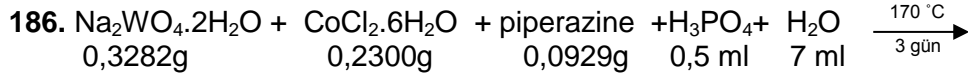
Mor toz



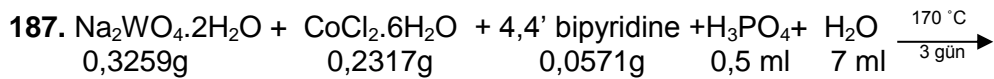
Siyah toz



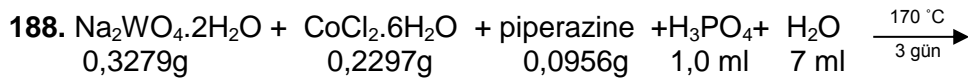
Mavi toz



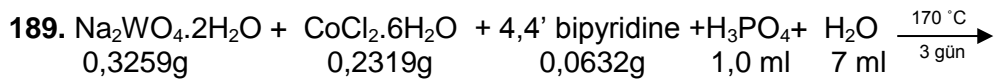
Mor toz içinde küçük parlak pembe kristaller



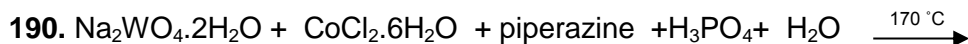
Pembe kristalimsi yapılar



Pembe kristalimsi yapılar



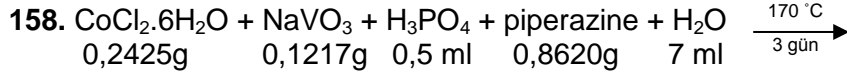
Sarı toz içinde az miktarda mavi kristalimsi yapılar (tam oluşmamış)



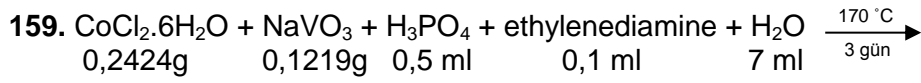
0,3298g      0,2288g      0,0929g      0,5 ml      7 ml      3 gün

Pembe toz içinde küçük pembe kristaller

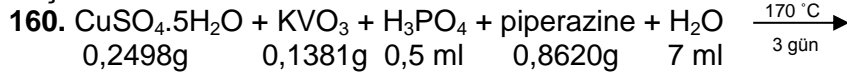
### 4.2.3. Vanadyum Denemelerinden Örnekler



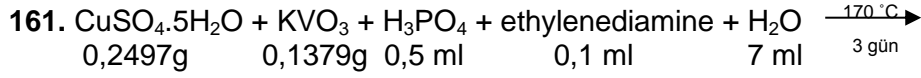
Mor toz



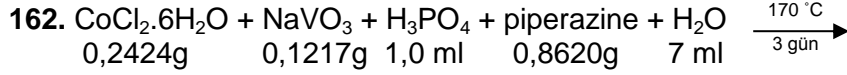
Yeşil toz



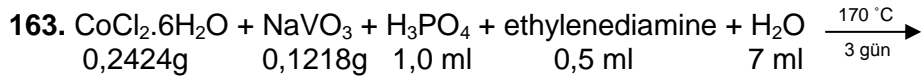
Bakır rengi kristalimsi yapılar



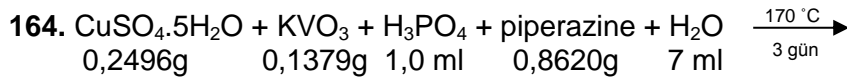
Siyah toz, koyu yeşil kristaller



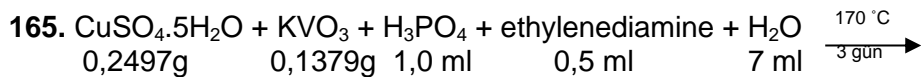
Mavi toz, yeşil toz



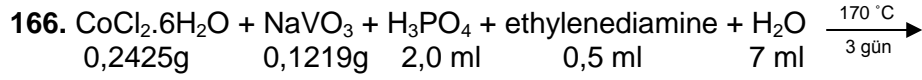
Koyu yeşil kristaller, mor toz



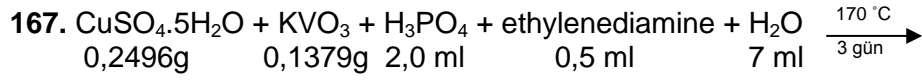
Yeşil toz, bakır rengi yaprak yapılar



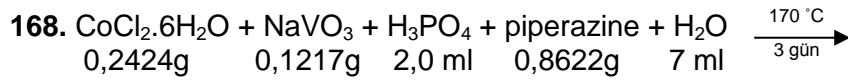
Yeşil toz



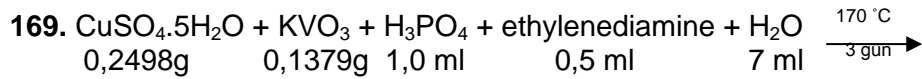
Koyu yeşil kristaller, yeşil toz içinde



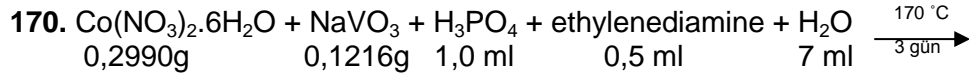
Yeşil toz



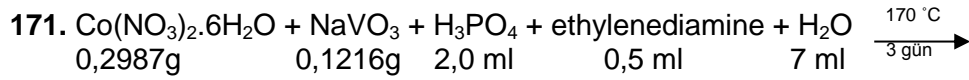
Mavi-yeşil toz ve şeffaf beyaz kristaller



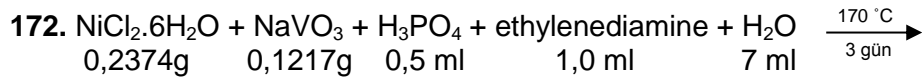
Yeşil toz



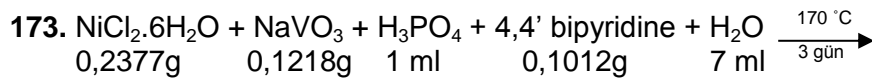
Açık mor, gri toz içinde koyu yeşil küçük kristaller



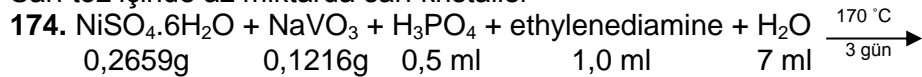
Yeşil toz ve koyu yeşil kristal yapılar



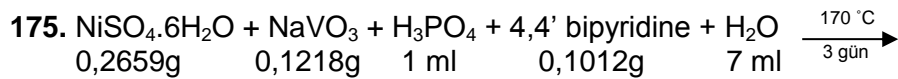
Koyu yeşil kristaller



Sarı toz içinde az miktarda sarı kristaller

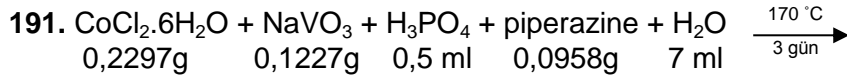


Beyaz toz

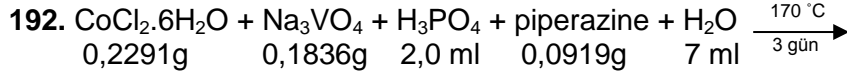


Yeşil toz içinde az miktarda yeşil kristaller





Yeşil kristalimsi yapılar, beyaz şeffaf kristaller



Mor toz içinde açık yeşil ve koyu yeşil kristaller

Tungsten ve vanadyum denemelerinden bir çok kristal madde elde edilmiştir ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bundan sonraki bölümlerde yapısı aydınlatılan bileşikler ayrıca verilecektir.

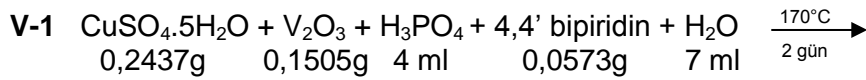
### 4.3. Karakterizasyon Aşamasında İzlenilen Yol

Bu kısımda vanadyum ile yapılan denemelerden örnekler verilerek izlenilen yol anlatılmaya çalışılacaktır. Yapılan her reaksiyonun tek tek anlatılmaya çalışılmasından ziyade bu şekilde genel bir açıklama vererek proje sırasında araştırmanın nasıl planlandığı ve yapıldığı açıklanmaya çalışılacaktır.

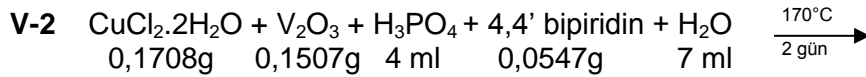
#### 4.3.1. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Titanyum bileşiklerinin yanı sıra vanadyum bileşikleriyle de denemeler yapılmıştır. Denemelerde öncelikle reaksiyon süresi, başlangıç pH'sı (eklenen asit miktarı) ve ikincil metal kaynağı değiştirilmiştir. Değiştirilen faktörlerin reaksiyon sonucunda sentezlenen madde üzerinde çeşitli şekillerde etkili olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonlarda vanadyum(III) oksitin (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yanı sıra ikincil metal bileşiği olarak CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ve CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, organik bileşen olarak 4,4' bipiridin kullanılmıştır. Reaksiyonlar fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) varlığında 170°C'de yapılmıştır. Reaksiyona giren bileşiklerin miktarlarında değişiklik yapılmadan sadece asit miktarı değiştirilerek 2 ve 3 günlük denemeler yapılmıştır.

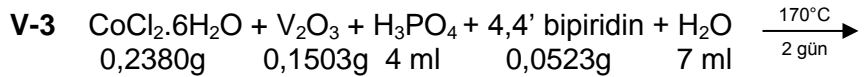
Öncelikle üç farklı ikinci metal,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak 4 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile iki günlük reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. İkincil metal bileşeni olarak  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun eklendiği reaksiyonların sonucunda kristal oluşumu gözlenmemesine rağmen ikincil metal bileşeni olarak  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklendiğinde reaksiyon sonunda mavi dikdörtgen şeklinde az miktarda kristal elde edilmiştir. Bu üç denemenin sonucunda iki günlük sürede  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun en etkili ikincil metal kaynağı olduğu gözlenmiştir.



Kristal oluşumu yok.

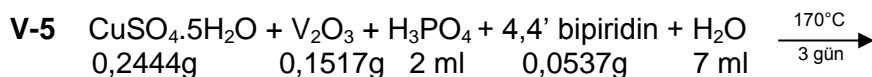
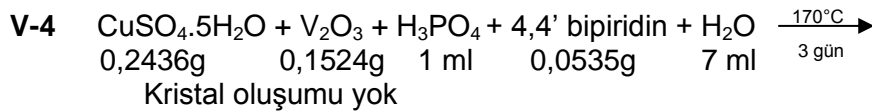


Kristal oluşumu yok.



Az miktarda mavi kristaller.

Aynı denemeler  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile sırayla 1 ml, 2 ml, 3 ml ve 4 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eklenerek yapılmış ve 3 günlük reaksiyon sonucunda mavi kristaller elde edilmiştir. Kristal oluşumunun 2 ml asit eklenmesiyle başladığı ve asit miktarı arttıkça oluşan kristal miktarında azalma olduğu gözlenmiştir. Ortamın asitliği arttıkça mavi bileşiğin kristallenerek oluşmasının daha zor olduğu sonucuna varılmıştır. Reaksiyonlar şunlardır:



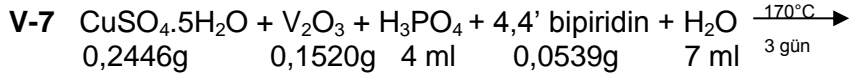
Çok miktarda mavi kristaller oluştu. (~0,56 g)

EDX sonuçları= V %13,74, P %15,80, O %24,67



0,2448g      0,1521g   3 ml      0,0540g      7 ml      3 gün

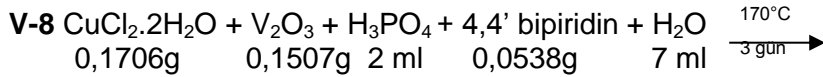
Mavi kristaller oluştu. (~0,35 g)



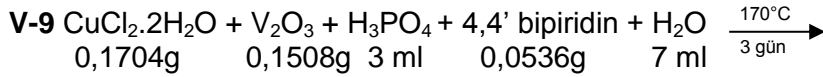
Az miktarda mavi kristaller. (~0,08 g)

İki günlük denemede (V-1) 4 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eklenerek yapılan sentezde kristal elde edilememesine rağmen reaksiyon süresi arttırıldığında az da olsa kristal oluşumu gözlenmiştir. Bu sonuçtan,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile yapılan sentezlerde reaksiyon süresinin kristal eldesine etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

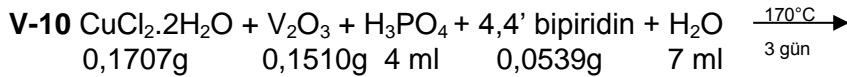
Vanadyum(III) oksit denemelerinde, ikincil metal bileşiği olarak  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kullanılmıştır. 2 ml, 3 ml ve 4 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eklenerek yapılan reaksiyonların sonucunda  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ile elde edilenlere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Asit miktarının artmasıyla birlikte oluşan kristal miktarının azaldığı, 4 ml asit ile iki günde yapılan reaksiyonda kristal oluşmadığı, reaksiyon süresi üç güne çıkarıldığında ise az da olsa kristal oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyonlar şunlardır:



Çok miktarda açık mavi kristaller. (~0,40 g)



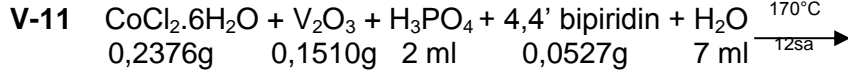
Açık mavi kristaller. (~0,29 g)



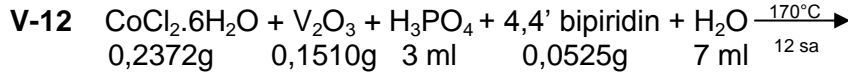
Az miktarda açık mavi kristaller. (<0,01 g)

İki günlük denemelerden  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılan V-3 nolu reaksiyonda az miktarda mavi kristal elde edilince farklı miktarlarda asit kullanılarak denemeler tekrarlanmıştır.

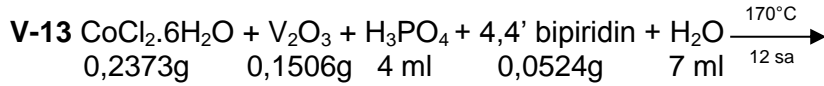
CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ile 2 ml, 3 ml, 4 ml ve 5 ml fosforik asit eklenerek 2 gün süreyle 170°C'de gerçekleşmesi planlanan reaksiyonlar, zaman ayarının hatalı yapılmasından dolayı sadece 12 saat süreyle gerçekleşmiştir. Bu reaksiyonların sonucunda 2 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konularak hazırlanmış denemeden yeşilimsi, açık mavi ince kristaller elde edilmiştir. Reaksiyonlar şunlardır;



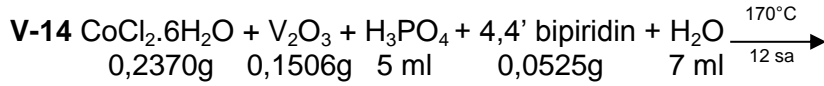
Yeşilimsi açık mavi kristaller oluştu. (~0,50 g)



Kristal oluşumu yok.



Kristal oluşumu yok.



Kristal oluşumu yok.

Bu reaksiyonlarda da asit miktarının artışı ile kristal miktarının azalması söz konusudur. Yapılan denemelerden optimum asit miktarının 2 ml olduğuna karar verilmiştir. Co ile yapılan denemelerde 12 saat gibi kısa bir sürede 2 ml asit ile kristal eldesi sağlanmıştır. Denemeler devam ettiği sırada oluşan kristallerin EDX sonuçları, tümünün yapısında O, P ve V olduğunu göstermiştir. Toz X-ışını kırınımı sonuçlarından, elde edilen tüm kristallerin aynı yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu, birinci raporda tek kristal yapısı çözülen VO(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bileşiğidir. Yukarıda verilen deney sonuçları, ortamın pH'sı ve reaksiyon süresinin oluşan ürün ve reaksiyon mekanizması üzerindeki etkilerini anlamak açısından yararlı bilgiler vermiştir. Projenin temel amaçlarından biri yeni ürün sentezidir; ancak

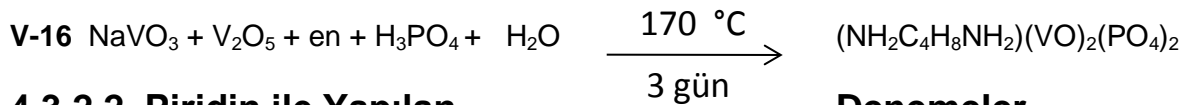
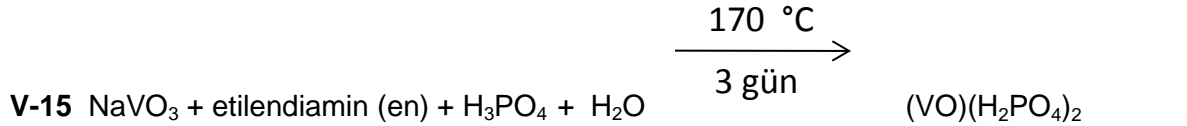
başlangıç maddesi olarak  $V_2O_3$  kullanıldığında sürekli olarak  $VO(H_2PO_4)_2$  kristallerinin elde edildiği bulunmuştur. Bu nedenle, vanadyum kaynağı değiştirilerek yeni denemeler yapılmıştır.

#### 4.3.2. $NaVO_3$

Projenin bundan sonra bahsedilecek kısmının tamamına yakınında vanadyum kaynağı olarak  $NaVO_3$  kullanılmış olup bir kaç denemede  $NaVO_3$  ile birlikte  $V_2O_5$  bileşiği de denenmiştir. Fosfat kaynağı ve mineralizör olarak  $H_3PO_4$  ve organik ligant kaynağı olarak da etilendiamin piridin 2,2'-bipiridin ve 4,4'-bipiridin kullanılmıştır.

##### 4.3.2.1. Etilendiamin ile Yapılan Denemeler

Bu denemelerde ilk raporda ayrıntılı olarak verilen bileşikler sentezlenmiştir. Bu reaksiyonlar sadece mekanizma çalışmalarının anlaşılması için burada tekrar verilmiştir.

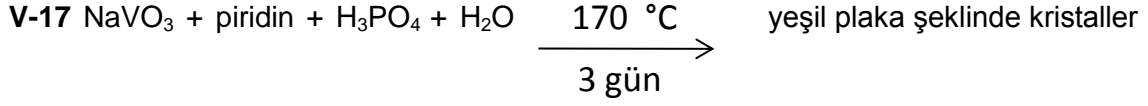


##### 4.3.2.2. Piridin ile Yapılan

##### Denemeler

Organik ligant olarak piridin kullanıldığı üç reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Daha önce alınan sonuçlara dayanarak bu reaksiyonlar üç gün süre ile asit miktarı değiştirilerek yapılmıştır. Başlangıç maddeleri eşit miktarlarda (2 mmol sodyum metavanadat, 1,24 mmol piridin) alınmıştır. . Sadece % 85'lik fosforik asit değişen miktarlarda, 1 ml (V-17-1), 3,5 ml (V-

17-3.5) ve 5 ml (V-17-5), eklenmiş ve reaksiyon 170 °C'de gerçekleştirilmiştir. Her üç reaksiyonda da birbirine benzer tonlarda yeşil, plaka şeklinde kristaller elde edilmiştir.



Bu amaç tutulup, değiştirilmesinin miktarının), oluşacak ürünler ve ürünlerin yapısına etki edip etmeyeceği veya ne şekilde etki edeceğinin belirlenmesidir.

denemelerdeki parametrelerin sabit pH'nın (fosforik asit

Element %Wt	V-17-3.5	V-17-5	V-17-1
-------------	----------	--------	--------

V-17-3.5 olarak adlandırılan denemede asit miktarı 3,5 ml'dir.

V-17-5 olarak adlandırılan denemede asit miktarı 5 ml'dir.

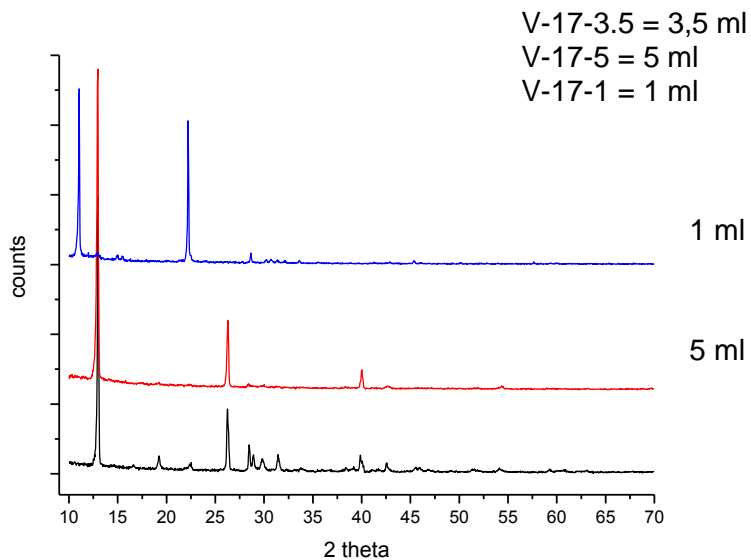
V-17-1 olarak adlandırılan denemede asit miktarı 1ml'dir.

Kristallerin içerik ve yapılarıyla ilgili bilgi edinmek amacıyla EDX, elementel analiz ve toz X-ışını kırınımı analizleri yapılmıştır. Aşağıdaki tabloda verilen EDX sonuçlarına bakıldığı zaman her üç kristalin yapısında V, O ve P bulunduğu görülmektedir. Karbon ve azot miktarları diğer elementlere göre daha az olduğundan yapıya katılıp katılmadıkları hakkında sağlıklı yorum yapılamamaktadır; kesin sonuç bu maddelerin yapıları çözüldükten sonra alınabilecektir. EDX analizi sırasında belirlenen karbon eğer yapının içinde değilse, analizde kullanılan karbon banttın kaynaklanabilir. Aynı şekilde azot da reaksiyona girmeyen organik molekül veya reaksiyon sırasında çözüldüğü azotlu maddelerin, oluşan kristal yüzeyine yapışarak yarattığı kirlilikten kaynaklanabilir. Kristallerin SEM'de alınan EDX sonuçları aşağıdaki Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Yeşil kristal içinde bulunan elementlerin EDX sonuçları

C	3,05	5,46	5,12
N	4,51	6,29	6,95
O	31,09	35,68	34,14
Na	1,63	0,00	1,63
P	21,01	16,34	21,31
V	38,71	35,13	30,85

Sentezlenen bütün maddelerin toz x-ışınları kırınımı sonucunda elde edilen pikleri ile veritabanında bulunan maddelerin pikleri kıyaslanmıştır. Elimizdeki veritabanına göre, sentezlediğimiz maddelerin x-ışını kırınımı pikleri ile veritabanında bulunan maddelerin x-ışını kırınımı pikleri birbiriyle çakışmamıştır. Bu, literatürde olmayan yeni maddeler sentezlenmiş olması ihtimalini arttırmaktadır. Kristaller, tek kristal X-ışını verilerinin toplanması için ilgili laboratuvara gönderilmiştir. Toz X-ışını sonuçları da kendi içlerinde karşılaştırılarak asit değişiminin etkileri incelenmiştir. Şekil 4.1, piridin ile yapılan üç denemenin sonucunda elde edilen maddelerin, toz x-ışınları kırınımı analizinden elde edilen sonuçlara göre çizilen piklerini göstermektedir. Üç spektrum da 10-70 2θ açı aralıklarında alınmış olup, elde edilen bileşiklerin piklerinin kıyaslanabilmesi için grafikler üst üste çizilmiştir.



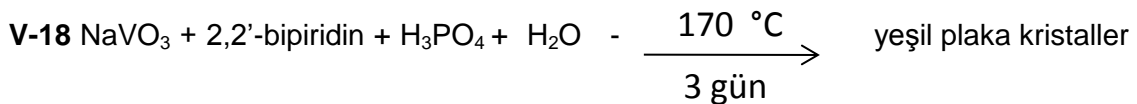
3,5 ml

Şekil 4.1. Piridin ile farklı miktarlarda asit denemelerinden elde edilen mavi kristallerin X-ışınları toz kırınım desenleri

Şekil 4.1'deki spektrumlar, NaVO<sub>3</sub>, piridin ve su miktarlarının sabit tutulup, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> miktarının değiştirildiği bu deneylerde, değişen pH'nın elde edilen ürünün yapısını nasıl etkilediğini göstermektedir. Yapılan her üç reaksiyonda elde edilen ürünün tamamı yeşil kristal olduğu için, X-ışını spektrumunun tek bir maddeye ait olduğu düşünülmektedir. V-17-3.5 ve V-17-5 reaksiyonlarında 12, 27 ve 40 2θ civarlarında üç büyük pik ortak görünmektedir. Bu, iki yapının aynı olma olasılığını düşündürmektedir. V-17-3.5'in V-17-5'den farkı 19 ile 32 2θ arasında fazladan görülen piklerdir. 5 ml asit ile yapılan denemenin spektrumdaki piklerinin şiddeti 3,5 ml ile elde edilenden daha az olduğu için ekstra pikler görünmemiş olabilir. Pik şiddetleri artırılabilirse, eksik olan piklerin ortaya çıkabileceği düşünülmektedir. Asit miktarı 1 ml iken elde edilen kristalin piklerinin ise bu iki maddeden farklı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, artan asit miktarının maddenin kristallenmesini etkilediği düşünülmektedir.

#### 4.3.2.3. 2,2' Bipiridin ile Yapılan Denemeler

2,2'-bipiridin ile yapılan denemelerin reaksiyonu şu şekildedir:





Bu reaksiyonlarda başlangıç maddeleri piridin ile yapılan denemelerin aynısı olup sadece farklı organik grup kullanılmıştır. 3,5 ml ve 5 ml asidin kullanıldığı reaksiyonların sonucunda yeşil plaka şeklinde kristaller elde edilirken, 1 ml asidin kullanıldığı reaksiyonda sarı ve koyu yeşil plaka şeklinde iki çeşit kristal elde edilmiştir. EDX sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

V-18-3.5, 3,5 ml asit kullanılarak yapılan reaksiyon

V-18-5, 5 ml asit kullanılarak yapılan reaksiyon

V-18-1, 1 ml asit kullanılarak yapılan reaksiyon

Tablo 4.2. Yeşil kristal içinde bulunan elementlerin EDX sonuçlar

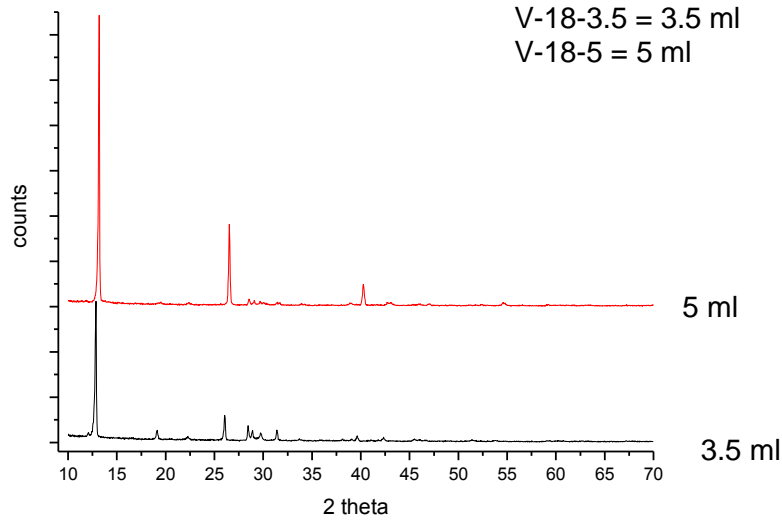
Eleme nt %Wt	V-18- 3.5	V-18-5	V-18-1	
			Sarı kristal	k. yeşil kristal
C	3,45	4,34	56,35	6,99
N	4,90	5,94	16,22	6,16
O	31,65	33,92	24,62	39,81
Na	1,21	3,69	0,44	4,63
P	21,52	19,93	2,36	16,39
V	37,28	32,18	0,00	26,01

18-5 ve V-  
elde edilen  
O ve P

EDX sonuçları  
incelendiğinde V-18-3.5, V-  
18-1 kodlu reaksiyonlardan  
yeşil kristallerin yapısında V,  
elementlerinin olduğu

görülmektedir. Yine karbon ve azot miktarları bu elementlerin miktarlarına göre daha az oldukları için kesin yorum yapılamamaktadır. Ancak maddenin yapısı çözüldüğü zaman organiklerin yapıya girip girmediği anlaşılacaktır.

Bu denemelerden, 1 ml asidin kullanıldığı reaksiyon sonucunda sarı ve koyu yeşil renkli olmak üzere iki çeşit kristal oluştuğu görülmüştür. Sarı renkli kristalin EDX sonuçları, bu kristalin diğerlerinin aksine sadece karbon, azot ve oksijen içerdiğini göstermektedir. Reaksiyona konulan 2-2'bipiridin'in beyaz olmasından dolayı bu ürünün reaksiyon sırasında oluşan farklı bir organik bileşiğin kristali olduğu düşünülmektedir. 1 ml asit ile yapılan denemenin sonucunda 2 çeşit kristal karışımı oluştuğundan, toz X-ışını analizi yapılamamıştır. 3,5 ve 5 ml asit kullanılarak yapılan reaksiyonların X-ışını pikleri üst üste çizilerek, yine asit miktarının kristal yapılarına etkisi görülmeye çalışılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. 2,2' bipiridin ile farklı miktarlarda asit denemelerinden elde edilen mavi kristallerin X-ışınları toz kırınım desenleri

Sentezlenen maddelerin spektrumlarının X-ışını veri tabanı ile yapılan eşleme işlemi sonucunda tam olarak örtüştüğü maddeler bulunamadığı için tek kristal verileri toplanacaktır. Ancak spektrumlar, kendi içlerinde karşılaştırıldığında her iki kristalin de aynı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu pikler piridin denemelerinde 3,5 ml asit kullanılarak

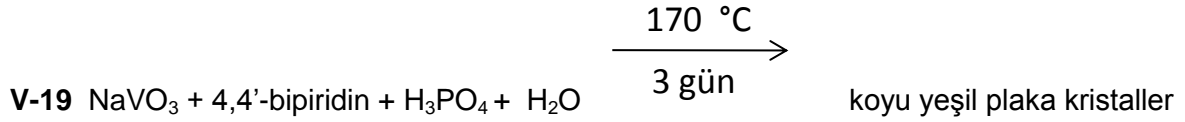
yapılan deneme sonucu elde edilen kristal piklerine de uyum göstermektedir. Elde edilen verilerden, kristalin yapısına organik bileşenin girmediği sonucuna varılabilir. Bunun yanı sıra az miktarda kullanılan asit diğerlerinden tamamen farklı bir sonuç vermiştir. Karışım elde edildiğinden dolayı X-ışını kırınımı spektrumu alınamadığı için sarı ve siyah kristaller tek kristal verisi toplanmak üzere ilgili laboratuvara gönderilmiştir.

Element %Wt	V-19-3.5	V-19-5	V-19-1
-------------	----------	--------	--------

#### 4.3.2.4. 4,4' Bipiridin ile Yapılan Denemeler

4,4'-bipiridin ile yapılan denemelerin

reaksiyonu şu şekildedir:



Bu reaksiyon her üç deneme için de aynıdır ve hepsinde aynı miktarda, 2 mmol  $\text{NaVO}_3$ , 1 mmol 4,4'-bipiridin ve % 85'lik değişen miktarlarda 1 ml, 3.5 ml ve 5 ml fosforik asit kullanılmış ve reaksiyon  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonunda koyu yeşil renkte plaka şeklinde kristaller elde edilmiştir. EDX sonuçları Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

V-19-3.5, 3.5 ml asit kullanılarak yapılan reaksiyon

V-19-5, 5 ml asit kullanılarak yapılan reaksiyon

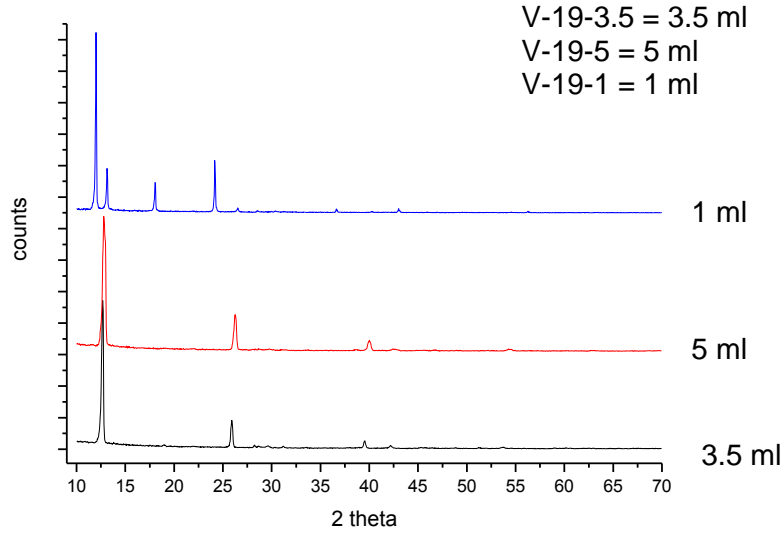
V-19-1, 1 ml asit kullanılarak yapılan reaksiyon

Tablo 4.3. Yeşil kristal içinde bulunan elementlerin EDX sonuçları

C	19,52	23	11,99
N	5,78	5,91	5,67
O	28,56	22	39,94
Na	0,77	0.00	4,65
P	15,14	11	17,28
V	30,23	27	20,48

EDX sonuçlarına bakıldığında, üç kristalin de yapısında V, O, P ve C elementlerinin varlığı görülmektedir. Kristallere ait X-ışını kırınımı pikleri Şekil 4.3'te verilmektedir.

3.5 ml ve 5 ml asitin kullanıldığı denemelerin X-ışını spektrumlarının benzerliği iki maddenin aynı olduğunu göstermektedir. Ancak 1 ml asitin kullanıldığı reaksiyondan elde edilen kristalin spektrumu, pik sayısı ve piklerin görüldüğü 2-theta derecelerinin daha farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. 4,4' bipiridin ile farklı miktarlarda asit denemelerinden elde edilen mavi kristallerin X-ışınları toz kırınım desenleri

#### 4.4. Sonuçlar ve Değerlendirme

Öncelikle, raporda verilen reaksiyonlardan çok daha fazla sayıda deneme yapıldığı belirtilmelidir. Şu ana kadar verilenlerin haricinde başka parametreler de denenmiştir ve denenmektedir. Bu raporda, sadece parametrelerdeki değişimlerin reaksiyon sonucuna etkileri hakkında bilgi verdiği düşünülen sonuçlar verilmiştir.

İlk olarak titanyum içeren bileşikler ve etilen diamin ile bir çok deneme yapılmıştır; ancak reaksiyon ortamının otoklavlara zarar verdiği anlaşıldığından bu denemelere son verilmiştir.

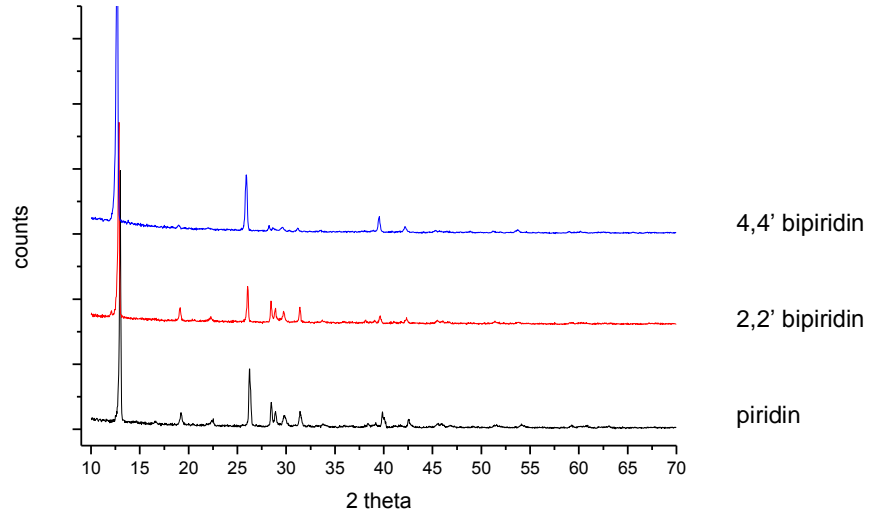
Daha sonra iyi sonuçlar verdiği bilinen vanadyum bileşikleri kullanılarak denemelere devam edilmiştir. Bu çalışmalarda öncelikle  $V_2O_3$  ile etilendiamin birlikte kullanılarak farklı ikincil metal varlığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. İkincil metal varlığında farklı reaksiyon süreleri ve farklı asit miktarlarının sonuçlara etkisi incelenmiştir. İkincil metal olarak  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  kullanıldığında ürünün daha kısa sürede elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca asit miktarı elde edilen kristal miktarını önemli ölçüde etkilemektedir; 2 ml'den daha az asit kullanıldığında reaksiyonların hiç birinde herhangi bir kristal elde edilemezken, 2 ml ve üzerinde kristal ürün elde edilmeye başlanmıştır. Ancak asit miktarı arttıkça oluşan kristal miktarının azaldığı da bulunmuştur. Bu sonuç ortamın asitliği arttıkça kristal oluşumunun zorlaştığını göstermektedir. Elde edilen verilerden,  $V_2O_3$  ile yapılan reaksiyonlarda kullanılması gereken optimum asit miktarının 2 ml olduğu sonucu çıkmaktadır.  $V_2O_3$  ve etilen diaminle yapılan bütün reaksiyonların sonucunda daha önce yapısı çözülen  $(VO)(H_2PO_4)_2$  formülündeki mavi kristaller elde edilmiştir.  $V_2O_3$  ile yapılan reaksiyonlarda yapıya organik bileşeni sokmak mümkün olmadığı için vanadyum kaynağı olarak  $NaVO_3$  kullanılmaya başlanmıştır. Bu maddenin etilendiaminle reaksiyonu sonucunda birinci raporda bahsedilen  $(NH_2C_4H_8NH_2)(VO)_2(PO)_2$  bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin yanı sıra  $NaVO_3$  ve etilendiamin kullanılarak elde edilen ve tek kristal X-ışını kırınımı verilerini toplamak amacıyla ilgili laboratuvara gönderilen başka kristaller de vardır.

$NaVO_3$ 'ün etilendiamin varlığında iyi sonuçlar vermesi üzerine, organik bileşen ve asit miktarı değiştirilerek reaksiyon mekanizma çalışmaları yapılmıştır. Piridin, 2,2'-bipiridin ve 4,4'-bipiridin ile yapılan denemelerde her bir madde farklı miktarlarda asit ile denenmiş,

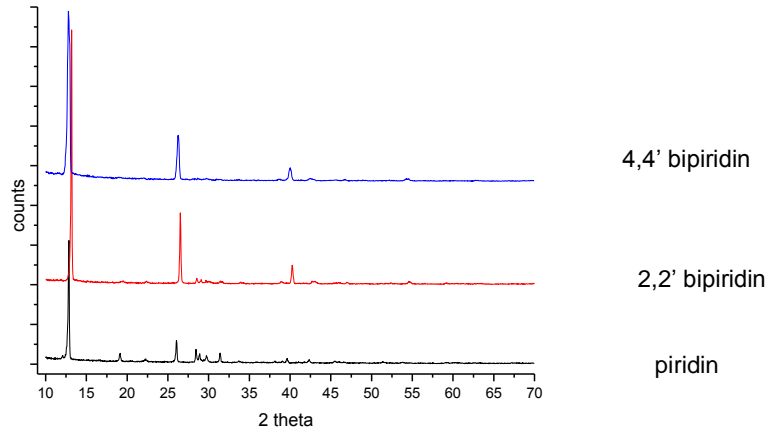
sonuçlar kendi içlerinde ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Elde edilen maddelerden aynı organik ligantla sentezlenenlerin X-ışını kırınımı spektrumları birbirleriyle kıyaslanmış ve asitin kristal yapıları üzerindeki etkisi görülmüştür. Kullanılan c farklı organik madde 1, 3,5 ve 5 ml asit varlığında denenmiş ve alınan X-ışını sonuçları 3,5 ml ve 5 ml asit varlığında yapılan tüm reaksiyonların aynı sonuç verdiğini göstermiştir. Burada farklı organik maddeler kullanılmasına rağmen aynı X-ışını spektrumunun alınması yapıya organik molekülün girmediği ihtimalini gcledirmektedir. Bu reaksiyonlardan elde edilen kristallerin hepsinde V, O ve P kesinlikle vardır. Bunların yanı sıra az miktarda karbon ve azot da bulunmaktadır. Dolayısıyla tüm organik maddeler reaksiyon ortamında yapı değiştirerek birbirine (piridin olabilir) dönüşmüş olabilir. Diğer olasılık, daha önce vurgulandığı gibi yapıya organik bileşenin girmemiş olmasıdır. Her ne kadar elde edilen ürünler aynı olsa da bu ürün veri tabanında bulunan maddelerle eşleşmediği için yeni bir madde olduğu düşünülmektedir. Bu kristaller de tek kristal X-ışını kırınımı verisi toplanmak üzere ilgili laboratuvara gönderilmiştir.

Aşağıdaki spektrumlarda aynı miktar asit içerenler beraber verilmiştir. Şekil 4.4'te 3.5 ml asit içeren reaksiyonlarla elde edilen bileşiklerin pikleri karşılaştırılırken, Şekil 4.5'te 5 ml asit içeren reaksiyonlarla elde edilen bileşiklerin pikleri karşılaştırılmıştır. Spektrumlar, 3,5 ml ve 5 ml asit kullanıldığında, her c organik madde ile aynı ürünün elde edildiğini göstermiştir.

$\text{NaVO}_3$  denemeleri sonucu elde edilen ürünün tamamı kristaldir ve herhangi bir karışım söz konusu olmadığı için X-ışını kırınımı spektrumunun tek bir yapıya ait olduğu tahmin edilmektedir. Aynı reaksiyon ortamında 1 ml asit kullanıldığında durum farklılık göstermektedir (Şekil 4.6). 2,2' bipiridin reaksiyonunda 1 ml asit ile iki farklı kristal elde edildiği için X-ışını spektrumu alınamamıştır. Ancak piridin ve 4,4' bipiridin 2 ml asit ile yapılan reaksiyonlarının sonuçları birbirlerinden ve 3,5 ve 5 ml ile yapılanlardan farklıdır. Ayrıca rnlerin X-ışını spektrumları veri tabanındaki maddelerle eşleşmediği için yeni madde olma ihtimalleri yüksektir ve tek kristal x-ışını verisi için ilgili laboratuvara gönderilmişlerdir.



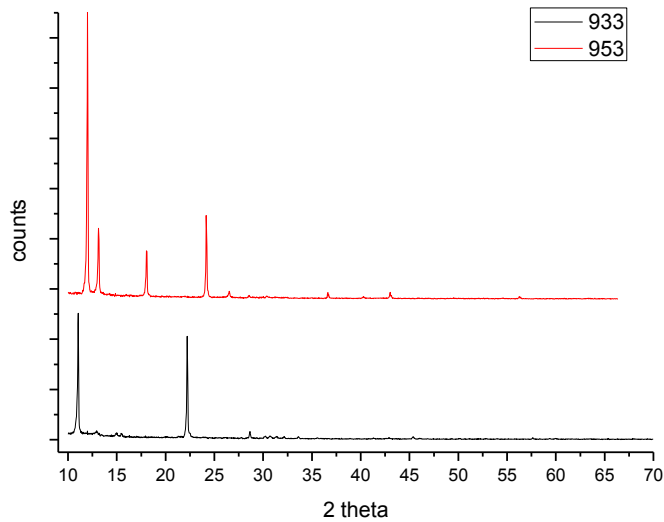
Şekil 4.4. 3,5 ml asit varlığında elde edilen ürünlerin X-ışınları toz kırınım desenleri



Şekil 4.5. 5 ml varlığında, elde edilen ürünlerin ışınları toz kırınım desenleri

asit

X-



4,4' bipiridin

Piridin

Şekil 4.6. 1 ml asit varlığında, elde edilen ürünlerin X-ışınları toz kırınım desenleri

Bu denemelerin sonucunda yeni olduğu düşünölen kristaller tek kristal verilerinin toplanması için Enstitü dışına gönderilmiştir. Bu bölümde anlatılmaya çalışılan prosedür yapılan tümreaksiyonlara uygulanmıştır. Elde edilen ürünün ön karakterizasyon çalışmalarında kullanılan X-ışını toz kırınımı (XRD) ölçümleri, CuK $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda=1,5406$  Å) altında Philips X-pert Pro Powder Diffractometer ile yapılmıştır. X-ışını kaynağı Philips seramik tüp olup, tüm veriler 10°- 70° 2 $\theta$  değerleri arasında alınmıştır. Yüzey morfolojisi ve kristalin kimyasal içeriği Philips XL 30S FEG Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir.



## BÖLÜM 5

### 5.1. Vanadyum Bileşikleri

Hidrotermal metotla, organik katyonlar kullanılmakta, oksivanadyum çok yüzlüler ve fosfor çok yüzlülerinin bir araya gelerek istenilen geometride organizasyonu ile düşük sıcaklıkta organik-inorganik hibrit yapılar sentezlenmektedir. Şu ana kadar gerçekleştirilen denemeler ve ilgili literatür, hidrotermal sentez tekniği ile ilgili parametrelerin (sıcaklık, pH, otoklav dolum hacmi, reaksiyon süresi vb.) oluşan V-O-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sisteminin kimyasal yapısı üzerinde çok etkili olduğunu göstermiştir. Bu bakımdan bir çok faktör denenerek sonuçları irdelenmiştir.

Proje kapsamında sentezlenmesine çalışılan kristaller, birbirinin aynı olan atomik veya moleküler yapı taşlarının, uzayda, periyodik ve düzenli sıralanması ile meydana gelen cisimlerdir. Kristalin katılarda atomların birbirlerine göre konumları tekrarlı bir düzen içerir. Atom merkezlerinin koordinatları uzayda işaretlendiğinde tekrarlayan nokta kümelerinden oluşan bir kafes yapısı elde edilir. Bu yapı kristal kafesi olarak adlandırılır. Nokta kafeslerin (*point lattice*) tekrarlanabilir olması, onları tanımlayabilecek olan birim hücre - ya da birim kafes - olarak adlandırılan basit geometrilere indirgenmelerine olanak sağlar. Yapının tekrarlayan en temel elemanı birim hücredir. Birim hücre kristal yapının en küçük bileşenidir. Genelde olabilen en fazla yüksek simetrideki bu parça, 2 veya 3 boyutta kaydırıldığında bütün kristali oluşturur.

Birim hücreler azami simetriye ve uzun mesafeli diziliş düzenine sahip olmalıdır. Bu kristaller atomların birbirlerine sonsuz şekilde bağlanmasıyla büyürler; aralarında belli gruplar (molekül) oluşturarak ayrı ayrı bulunmazlar. Yani sentezlenen katı kristalleri tanımlayabilmek, her kristal için spesifik olan birim hücrelerinin verilmesiyle mümkün olur; çünkü yapının içerisinde ayrılacak bir molekül yoktur. (Organik veya organometalik **moleküler** bileşiklerin çiziminde kullanılan Chemoffice vb. programların bu tür yapıların çiziminde kullanılması mümkün olmadığından, iki veya üç boyutta büyüyen moleküler olmayan kristal

yapının daha iyi anlaşılabilmesi için, hem kristal yapı çözme programları içinde bulunan çizim programları kullanılacak, hem de resim sayısının artırılarak yapının daha fazla detaylandırılması yoluna gidilecektir.)

## 5.2. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 5.2.1. $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma

Bu malzemenin tek kristal X-ışını verisi toplanarak yapısı aydınlatılmıştır. Anorganik yapı vanadyum oksit ve fosfatların bileşiminden oluşan katmanlı bir yapıya sahiptir. Bu kısma bağlı herhangi bir organik bileşen yoktur. Organik bileşen katmanlar arasına yerleşmiş bir şekilde bulunmaktadır.

Elde edilen malzeme, trigonal kristal sisteminde birim hücre boyutları  $a = 6.2889(13)$ ,  $b = 6,2959(13)$ ,  $c = 13,184(3)$ , açıları  $\alpha = 92,34(3)$ ,  $\beta = 98,88(3)$ ,  $\delta = 90,12(3)$  ve uzay grubu P-1 olan kristal sistemine aittir. Birim hücre görüntüsü Şekil 5.4'de verilen yeni malzeme, görüldüğü üzere katmanlı bir yapıya sahiptir. Yapıdaki atomların birbirleriyle yaptığı bağlar Şekil 5.1 ve 5.2'da gösterilmektedir.

Şekil 5.1'te görüldüğü gibi,  $\text{PO}_4$  ve  $\text{VO}_6$  yapı taşları bir araya gelerek zincir oluşturmaktadır. Pek çok çalışmada verildiği gibi  $\text{PO}_4$  ve  $\text{VO}_6$  birimleri çok yüzlü olarak da gösterilebilmektedir. V(1) atomunun oksijen atomlarıyla yaptığı bağların uzunlukları 1,589(5) (çifte bağ) ile 2,332(5) Å arasındadır. V(2) atomunun ise oksijen atomlarıyla yaptığı bağlar 1,584(5)(çift bağ) ile 2,329(5) Å arasındadır. P(1) atomunun etrafındaki dört oksijenle yaptığı bağlar 1,534(5)-1,546(5) Å ve P(2) atomunun etrafındaki bağlar 1,535(5) ile 1,546(5) Å arası uzunluktadır. Kristalin bağ uzunlukları ve açıları Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmektedir. Atomlar arasındaki bağ uzunlukları literatürde bu tip atomlara ait bağ uzunlukları ile uyum içindedir.

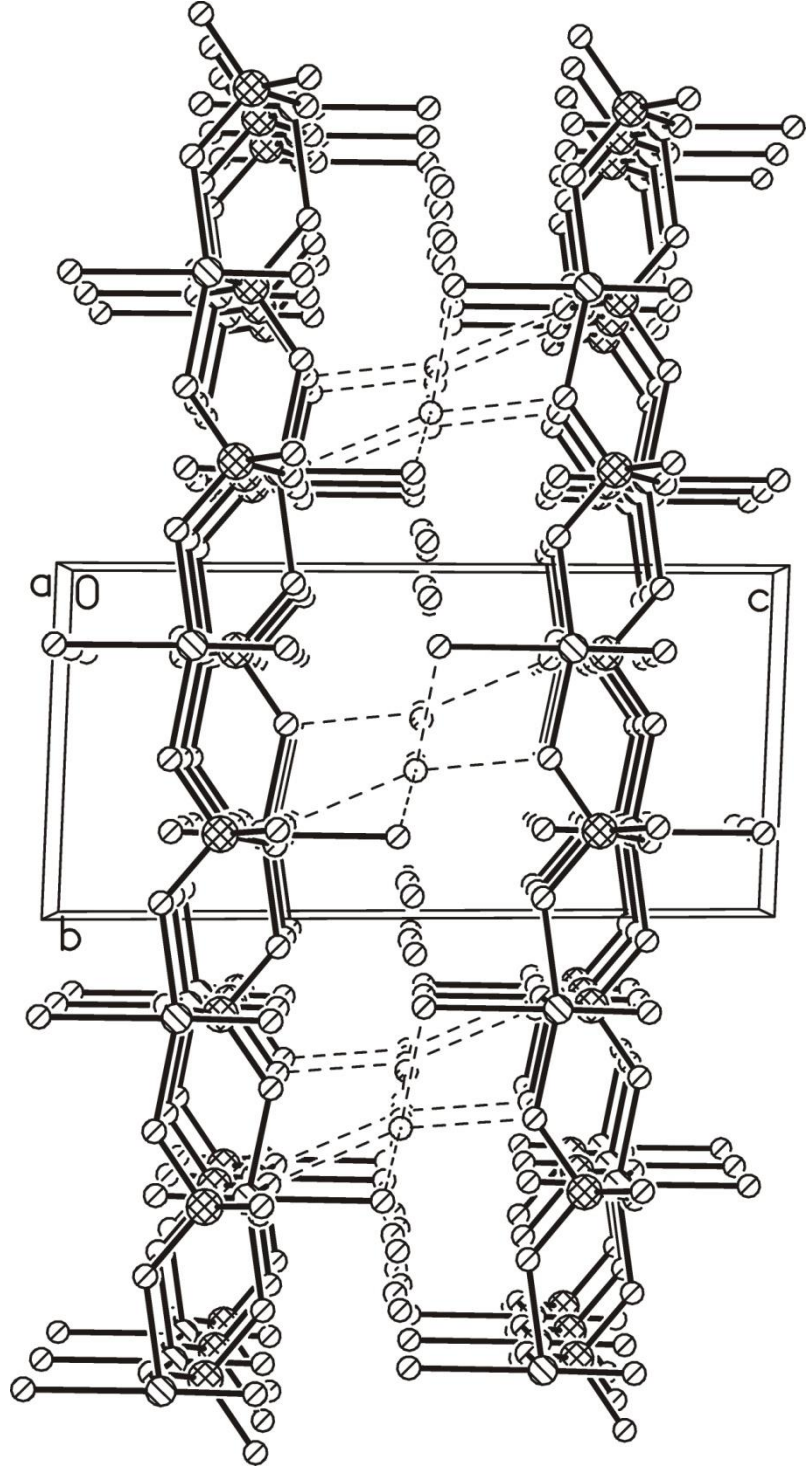
Tablo 5.1.  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için bağ uzunlukları

V(1) – O(11)	1,589(5)	V(2) – O(6)	1,962(5)
V(1) – O(4)	1,951(5)	V(2) – O(9)	2,329(5)
V(1) – O(7)	1,962(5)	P(1) – O(5)	1,546(5)
V(1) – O(1)	1,963(5)	P(1) – O(3)	1,541(5)
V(1) – O(5)	1,959(5)	P(2) – O(6)	1,535(6)
V(1) – O(10)	2,332(7)	P(2) – O(8)	1,535(5)
V(2) – O(12)	1,584(6)	P(2) – O(1)	1,546(5)
V(2) – O(3)	1,958(5)	P(2) – O(4)	1,543(5)
V(2) – O(2)	1,959(5)	P(1) – O(7)	1,534(5)
V(2) – O(8)	1,969(6)	P(1) – O(2)	1,538(5)

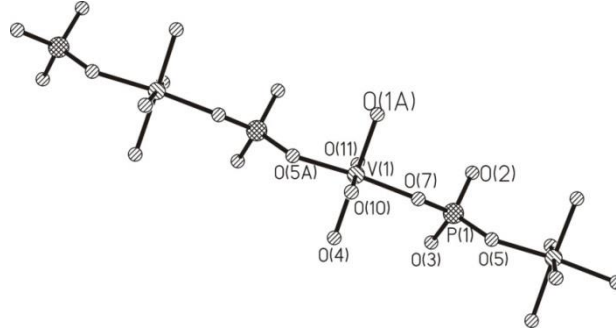
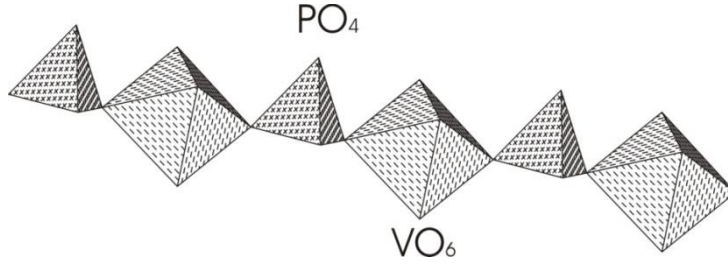
Tablo 5.2.  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristali için açılar

O(11) – V(1) – O(4)	98,8(2)	O(12) – V(2) – O(3)	98,4(3)
O(11) – V(1) – O(7)	99,4(2)	O(12) – V(2) – O(2)	98,0(3)
O(4) – V(1) – O(7)	88,2(2)	O(3) – V(2) – O(2)	163,6(2)
O(11) – V(1) – O(1)	98,3(2)	O(12) – V(2) – O(8)	99,2(3)
O(4) – V(1) – O(1)	162,9(2)	O(3) – V(2) – O(8)	88,7(2)
O(7) – V(1) – O(1)	162,9(2)	O(2) – V(2) – O(8)	88,7(2)
O(11) – V(1) – O(5)	100,2(2)	O(12) – V(2) – O(6)	99,7(3)
O(4) – V(1) – O(5)	88,2(2)	O(3) – V(2) – O(6)	88,0(2)
O(7) – V(1) – O(5)	160,4(2)	O(2) – V(2) – O(6)	89,3(2)
O(1) – V(1) – O(5)	88,7(2)	O(8) – V(2) – O(6)	161,2(2)
O(11) – V(1) – O(10)	178,5(3)	O(12) – V(2) – O(9)	177,9(3)
O(4) – V(1) – O(10)	80,1(2)	O(3) – V(2) – O(9)	79,92(19)
O(7) – V(1) – O(10)	81,7(2)	O(2) – V(2) – O(9)	83,65(19)
O(1) – V(1) – O(10)	82,8(2)	O(8) – V(2) – O(9)	82,1(2)
O(5) – V(1) – O(10)	78,8(2)	O(6) – V(2) – O(9)	79,1(2)

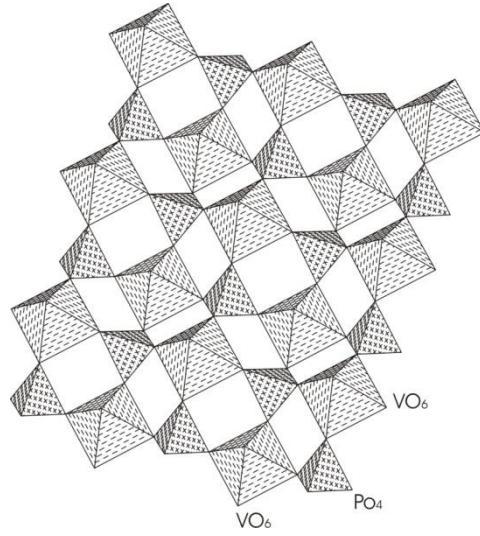
Daha sonra bu zincirler birbirine eklenerek iki boyutta uzayan katmanları oluşturmaktadır. Şekil 5.5'e bakılırsa yatay ve düşey olarak bahsedilen zincirler görülebilir. Ayrıca Şekil 5.6'te oluşan düzlemlerin polihedral gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.1.  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristalinin birim hücre görüntüsü.



Şekil 5.2. Fosfor ve vanadyumun oksijenlerle oluşturduğu bağlar ve aynı şeklin  $VO_6$  ve  $PO_4$  çok yüzlü olarak gösterimi



Şekil 5.3.  $(VO)_2(PO_4)_2$  katmanının c-ekseninden çok yüzlü görüntüsü.

Daha sonra bu katmanlar biraraya gelerek birim hücreyi (Şekil 5.6) oluşturmakta, katmanlar arasına organik molekül yerleşmektedir.

Bu kristale ait dört ayrı tek kristal X-ışını verisi toplanmıştır. İlk iki veri toplanan deneme için seçilen kristalden dolayı iyi sonuç vermemiş ve çözümlerde düşük R değeri elde

edilememiştir. Elde edilen son tek kristal verisi kullanılarak yapı tekrar çözülmüştür ve bu sefer kristal kalitesinin daha iyi olması sebebiyle daha iyi veri seti ile çalışılmıştır. Alınan sonuçlar yapıda beklendiği üzere etilendiamin olduğunu göstermiştir. Bu durumda yapının formülü  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  olarak belirlenmiştir. Yapıda bulunan her iki su molekülünde de düzensizlik (disorder) bulunmaktadır. Bir su molekülü %75 ve %25 doluluk faktörüyle iki ayrı kristalografik konumda bulunmaktadır. Etilendiamin ve su molekülleri vanadyum ve fosfat çok yüzölçülerinin oluşturduğu katmanlar arasında bulunmaktadır.

Elde edilen  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  formülündeki yapı aşağıda verilen iki makalede sentezlenen bileşikler,  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  ve  $\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ , ile aynı formüle sahiptir.

1. [F. Berrah](#), [A. Leclaire](#), [M.-M. Borel](#), [A. Guesdon](#) and [B. Raveau](#) *Acta Cryst.* (1999). C55, 288-291 “A new vanadium(IV) monophosphate,  $\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ , isotypic with  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ ”
2. K.H. Lii, B.R. Chueh, H.Y. Kang and S.L. Wang, *J. Solid State Chem.* 99, 1, 1992, 72-77 “Synthesis and crystal structure of  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ ”

Bu maddelerin varlığı bilindiği ve reaksiyon sırasında sodyum kullanıldığı için öncelikle katyon olarak yapıda sodyum olup olmadığı araştırıldı. Fakat referans maddeler,  $\text{Sr}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  ve  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$ , incelendiğinde yapılarının izotipik olduğu görülmüştür. Yani tamamen aynı şekilde kristallenmiştir ve her iki yapıda birbirine karşılık gelen tüm atomların uzaydaki yerleri aynıdır. Tek fark birinde katyon olarak Ca değerinde Sr atomunun yer almasıdır. Bu bileşiklerde  $[\text{VOPO}_4]$  düzlemleri yer almakta ve katyonlar (Ca, Sr) bu düzlemlerin bir araya geldikten sonra oluşturdukları boşluklarda bulunmaktadır. Bahsedilen yapılar ortorombik sistemde kristallenmiştir ve V/O/P ağı üç boyutta büyümektedir. Kristalde bulunan köşe ortaklı  $\text{VO}_6$ ,  $\text{PO}_4$  zincirleri önce iki boyutta uzamaktadır. Zincirler  $[\text{VOPO}_4]$  düzlemlerini, bu düzlemler ise O-V-O bağlarıyla birbirine bağlanarak üç boyutta büyüyen V/P/O sistemini oluşturmaktadır. Katyonlar, bu yapıda oluşan boşluklara yerleşmektedir.  $\text{VOPO}_4$  düzlemlerinin birbirine O-V-O bağlarıyla bağlı olduğu düşünülürse, katmanlar arası mesafenin ortalama iki V-O bağı kadar ( $\sim 4\text{Å}$ ) olduğu tahmin edilebilir. Bu tip yapılar poroz, yani büyük boşluklu yapılar olarak kabul edilmektedir ve bu boşluklar yük denliğini sağlamak

amacıyla katyonlarla doldurulmaktadır. Yapıdaki boşluklara yerleşen katyonların oluşan boşlukları doldurabilecek boyutta olmaları gerektiğinden, katyon seçimi çok önemlidir. Bu tip yapılarda öncelikle Sr, Ca gibi büyük çaplı atomlar kullanılmakta, Na ve Li gibi atomlar çok küçük kaldıkları için yapıya girememektedir.  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  yapısı katmanlar arası bağ olduğu için üç boyutta uzamaktadır; yani oluşan boşlukların boyutu katmanlı yapılara göre daha küçüktür. Yapının katmanlı olmasının sebebi düzlemler arasında bağ olmamasından kaynaklanmaktadır. Oluşan katmanlar arasındaki boşluk birbirine bağlı katmanlardan daha büyük olduğu için bu boşluklar katyon yerine moleküller (genellikle organik moleküller) ile doldurulmaktadır. İlk raporda verilen yapıda katmanlar arası uzaklık ( $\sim 7\text{Å}$ ),  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  yapısından daha fazladır. Dolayısıyla Ca'dan daha küçük bir atomu, hatta Ca atomunu bile bu boşluklara koymak mümkün değildir. Bu nedenle reaksiyon ortamında bulunabilecek sodyum atomunun da yapıya girmesi pek olası değildir. EDX sonuçları da kristalde sodyum atomunun bulunmadığını göstermektedir. Tüm bu bulgulara rağmen yapı sodyum atomu ile de çözülmeye çalışılmış, ancak olumlu sonuç elde edilememiştir. Bu, yapıda sodyum atomundan ziyade daha büyük bir organik molekülün olabileceğinin göstergesi olarak yorumlanmıştır. Yukarıda bahsedilen çalışmalarda verilen yapıların formülleri her ne kadar bu çalışmada elde edilen yapıya ait formül ile aynı olsa da, bu, söz konusu bileşiklerin aynı kristal yapısına sahip olacakları anlamına gelmez.  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  bileşiği ortorombik kristal sisteminde kristallenmiştir; uzay grubu  $Fdd2$ 'dir. Hücre boyutları  $a = 11,795(4)$ ,  $b = 15,784(6)$ ,  $c = 7,190(4)\text{Å}$ ,  $Z = 8$ 'dir. Bu projede sentezlediğimiz yapı, trigonal kristal sisteminde birim hücre boyutları  $a = 6,3345$ ,  $b = 6,3353$ ,  $c = 15,9403$ , açıları  $\alpha = 90,001$ ,  $\beta = 90,007$ ,  $\delta = 90,748$  ve uzay grubu P-1 olan kristal sistemine aittir. Bu bulgudan da anlaşılacağı üzere, söz konusu iki yapı tamamen farklı kristal yapıya sahiptir.  $\text{Ca}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  ortorombik sistemde  $\text{VOPO}_4$  katmanlarının üç boyutta büyümesiyle oluşurken, projede sentezlediğimiz madde triklinik sistemde  $\text{VOPO}_4$  katmanlarının iki boyutta büyümesiyle oluşmuştur. Bu tip sistemlerde yapı, görüntü ve formül olarak birbirine çok benzese bile, yapıdaki en ufak bir değişiklik (mesela katmanların farklı açıda yönelimleri) maddenin tamamen farklı bir kristal

sisteminde kristallenmesine sebep olur. Bu, kristallografik olarak yeni bir yapı olarak kabul edilmektedir.

Ayrıca literatürde elde ettiğimiz maddeye benzer yayınlara rastlanmaktadır.

1. [B.K. Jonathan](#); [R. Colin](#); [K.J. Christopher](#); [C.F. Albert](#); [H. Graham](#), *J. Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, issue 21, pp. 4999-5006, “n-Butane oxidation using  $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  as catalyst derived from an aldehyde/ketone based preparation method”
2. G. Villeneuve; A. Erragh; D. Beltran; M. Drillon and P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin* Volume 21, Issue 5, May 1986, Pages 621-631, “Preparation, characterization and ligand field parameters of  $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ”
3. V. Caignaerta; M. S. Kishorea; V. Pralonga; B. Raveau; N. Creonb; H. Fjellvag, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2437–2442 “From a 3D protonic conductor  $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  to a 2D cationic conductor  $\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  through lithium exchange”

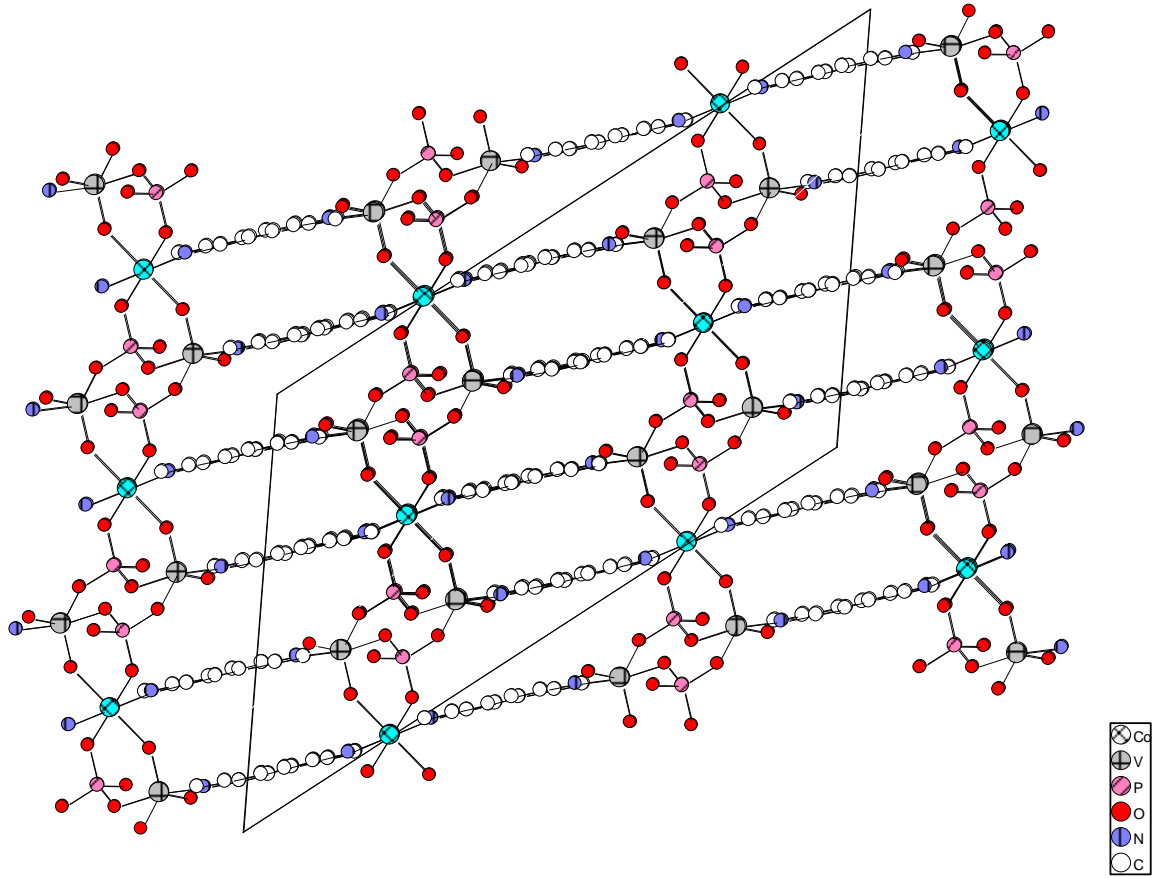
Ancak bunların  $(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2$  yapısına benzer verilmesinin sebebi, yapılarında  $\text{VOPO}_4$  katmanlarının bulunmasıdır. Bu malzemelerde  $\text{VO}_6$  ve  $\text{PO}_4$  ortak olduğundan literatür araştırmalarında da birlikte görünmektedirler. Bu husus araştırmalarımız sırasında da bazı zorluklara sebep olmaktadır. Literatür taramalarında bu ve benzeri ürünlerin tamamının verilememesinden dolayı, sentezlenen malzemenin orijinal olup olmadığını anlamak uzun zaman almaktadır. Hata yapmamak ve önemli makaleleri gözden kaçırmamak için azami dikkat gösterilmelidir.



### 5.3. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Kristali

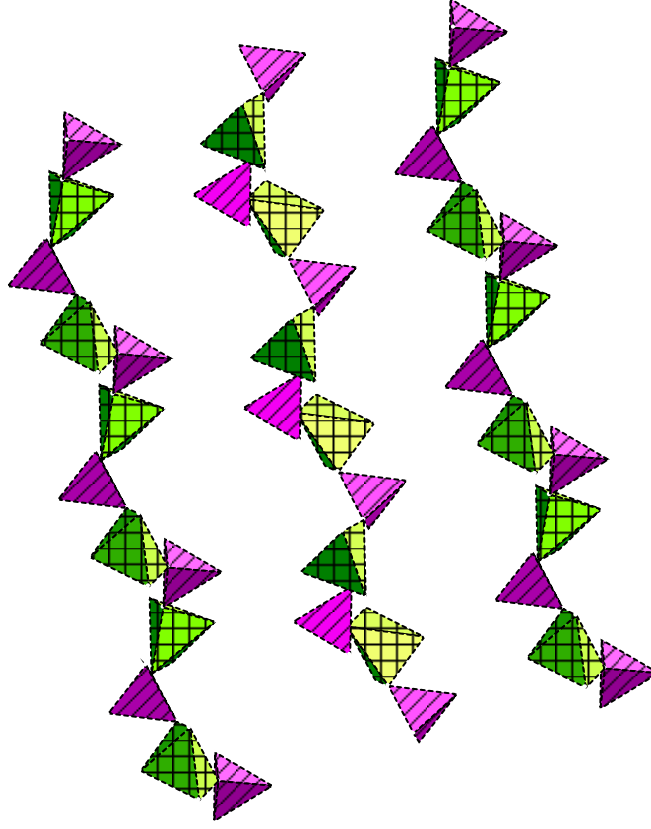
#### 5.3.1. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Kristali için Sonuçlar ve Tartışma

Tek kristal X-ışını analizi sonucunda üç boyutlu kristal yapının, [(VO<sub>2</sub>)(HPO<sub>4</sub>)]<sub>∞</sub> sarmal zincirleri ve [Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> yapılarından oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.4).



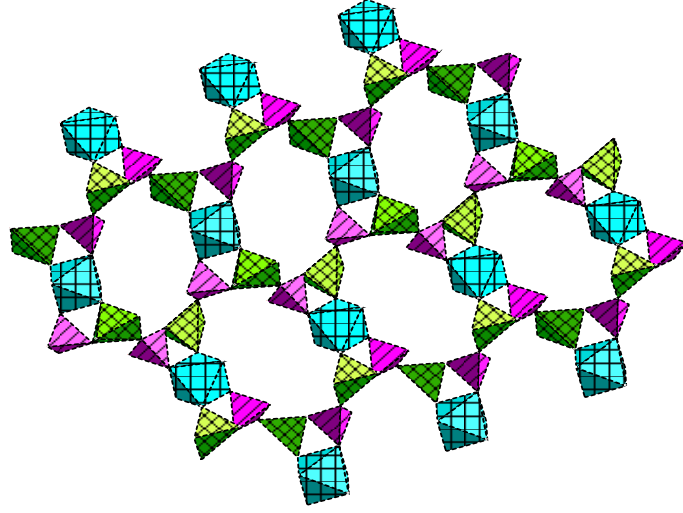
Şekil 5.4. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristali için birim hücre görüntüsü.

Sarmal zincirler, köşe paylaşan HPO<sub>4</sub> dörtyüzlü ve VO<sub>4</sub>N üçgen çift piramitlerinin dönüşümlü olarak bağlanmasıyla oluşmuşlardır (Şekil 5.5).

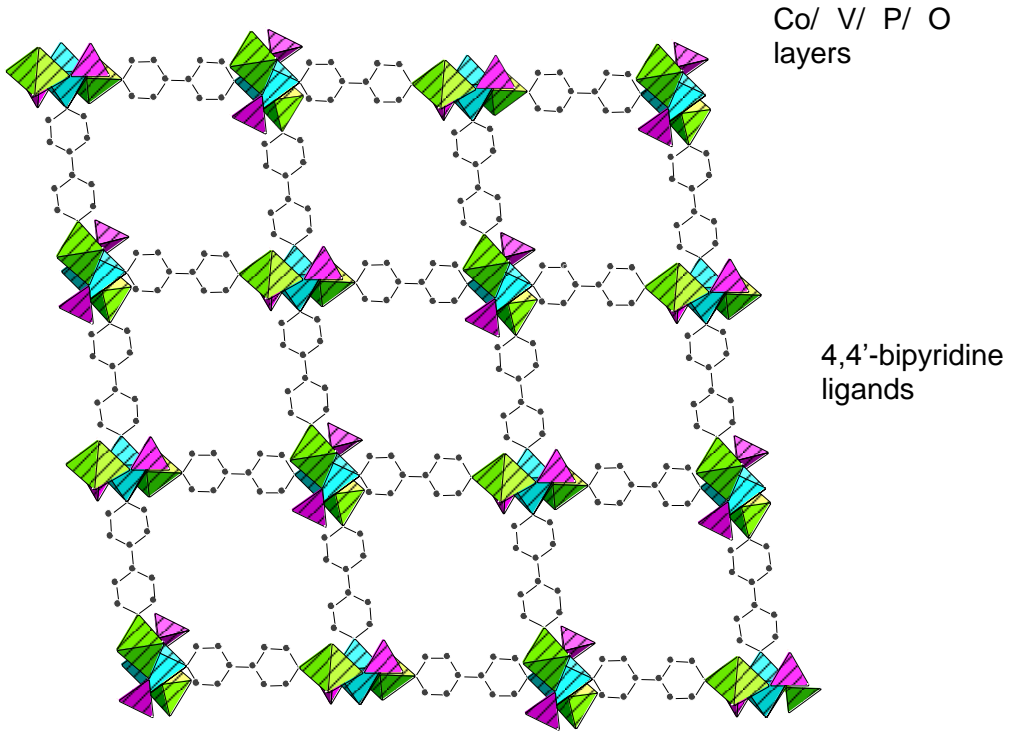


Şekil 5.5.  $\text{HPO}_4$  dörtyüzlü ve  $\text{VO}_4\text{N}$  üçgen çift piramitlerinden oluşmuş sarmal yapı görüntüsü.

Bu sarmal  $[(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)]_\infty$  zincirleri  $(\text{CoO}_4\text{N}_2)$  sekizyüzlüleri ile bağlanarak  $\{\text{CoV}_2\text{P}_2\text{O}_{12}\}$  katman motifini oluşturmaktadır (Şekil 5.5). Bitişik Co/ V/ P/ O katmanlarına 4,4'-bpy ligantları bağlanarak üç boyutlu yapıyı meydana getirmektedir (Şekil 5.7).



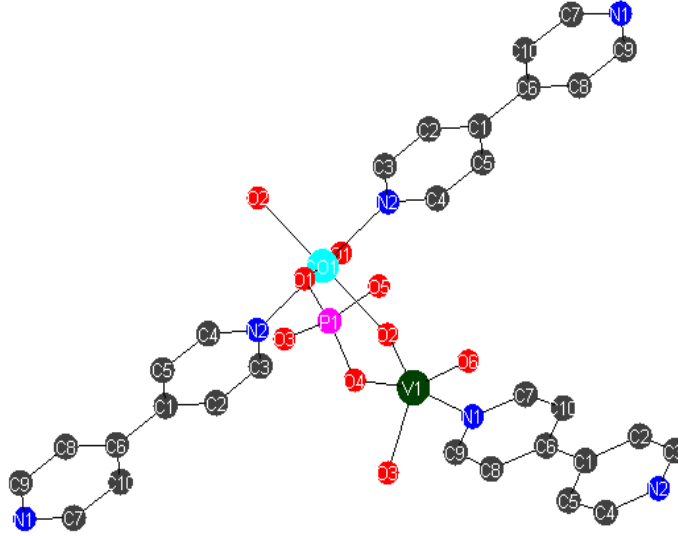
Şekil 5.6.  $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  yapısı çokyüzlü görüntüsü.



Şekil 5.7. Co/ V/ P/ O katmanları ve 4,4'-bpy ligantlarından oluşan  $\text{Co}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{VO}_2)_2(\text{HPO}_4)_2$  yapısı.

Yapıda vanadyum atomu üçgen çift piramitleri dört oksijen atomu ve 4,4'-bpy yapısındaki bir azot ile beş bağ yaparak bozuk üçgen çiftpiramitleri oluşturmaktadır.

Vanadyum atomuna bağlı dört oksijenden üç tanesi ekvatorial düzlemedir. Diğer oksijen atomu da uç atomdur ve V-O bağı oluşturmuştur. Ekvatorial düzlemdeki üç atomdan bir tanesi vanadyum ile fosfor atomu arasında (V-O-P), bir tanesi de vanadyum ile cobalt atomu arasında köprü görevi görmektedir (Co-O-V). Kalan bir oksijen atomu da ikinci bir fosfor atomuna bağlıdır (V-O-P). PO<sub>4</sub> dörtyüzlüsündeki iki tane O atomu, V atomuna bağlanarak V-O-P, bir O atomu Co atomuna bağlanarak Co-O-P ve bir O atomu da hidrojen atomuna bağlanarak P-O-H bağlarını oluşturmaktadır. Böylece yapıdaki HPO<sub>4</sub> bileşiğini meydana getirmektedir. Sekizyüzlü yapıları oluşturan Co atomları VO<sub>4</sub>N grubu ile iki bağ (Co-O-V), ekvatorial düzlemdeki HPO<sub>4</sub> grubu ile iki bağ (Co-O-P) ve eksen pozisyonunda bulunan iki adet 4,4'-bipiridin ligantlarındaki azot atomuyla bağ yapmaktadır. Yapıdaki organik bileşen olan 4,4'-bipiridin ligantları Co ve V atomlarına, N atomlarıyla bağlanmıştır.(Şekil 5.8)



Şekil 5.8. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> yapısındaki Co atomunun koordinasyonu.

Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> yapısında, Co atomu O atomlarıyla dört, N atomlarıyla iki olmak üzere toplam altı bağ yapmıştır. Co-O bağlarının uzunluğu 2,053(2) ve 2,098(2) Å, Co-

N bağlarının uzunluğu 2,126(3) Å'dır. V atomu O atomlarıyla dört, N atomuyla bir bağ yapmıştır. V-O bağları 1,616(2)-1,989(2) Å arasındadır. V-N bağının uzunluğu ise 2,165(3) Å'dır. PO<sub>4</sub> dörtyüzlü yapısını oluşturan P-O bağları da 1,502(2)-1,576(2) Å arasındadır. Yapıdaki bütün bağlar tekli bağdır. Kristalin bağ uzunlukları ve açıları tablo 5.3 ve 5.4'de verilmektedir.

Tablo 5.3. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristali için bağ uzunlukları

Co(1) – O(1)	2,053(2)	N(1) – C(9)	1,322(5)
Co(1) – O(1)	2,053(2)	N(1) – C(7)	1,329(4)
Co(1) – O(2)	2,098(2)	N(2) – C(3)	1,329(4)
Co(1) – O(2)	2,098(2)	N(2) – C(4)	1,329(5)
Co(1) – N(2)	2,126(3)	C(1) – C(2)	1,383(4)
Co(1) – N(2)	2,126(3)	C(1) – C(5)	1,390(5)
V(1) – O(6)	1,616(2)	C(1) – C(6)	1,481(4)
V(1) – O(2)	1,632(2)	C(2) – C(3)	1,383(5)
V(1) – O(3)	1,949(2)	C(4) – C(5)	1,379(5)
V(1) – O(4)	1,989(2)	C(6) – C(8)	1,374(5)
V(1) – N(1)	2,165(3)	C(6) – C(10)	1,385(5)
P(1) – O(1)	1,502(2)	C(7) – C(10)	1,384(5)
P(1) – O(3)	1,537(2)	C(8) – C(6)	1,374(5)
P(1) – O(4)	1,549(2)	C(8) – C(9)	1,386(5)
P(1) – O(5)	1,576(2)	C(10) – C(6)	1,385(5)

Tablo 5.4. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kristali için açıları

O(1) – Co(1) – O(1)	180,00(9)	O(3) – V(1) – O(4)	85,98(9)
O(1) – Co(1) – O(2)	88,27(9)	O(6) – V(1) – N(1)	88,75(11)
O(1) – Co(1) – O(2)	91,73(9)	O(2) – V(1) – N(1)	91,20(11)
O(1) – Co(1) – O(2)	91,73(9)	O(3) – V(1) – N(1)	81,50(9)
O(1) – Co(1) – O(2)	88,27(9)	O(4) – V(1) – N(1)	167,40(9)
O(2) – Co(1) – O(2)	180,0(3)	O(1) – P(1) – O(3)	111,77(12)
O(1) – Co(1) – N(2)	89,45(9)	O(1) – P(1) – O(4)	111,95(12)
O(1) – Co(1) – N(2)	90,55(9)	O(3) – P(1) – O(4)	108,59(12)
O(2) – Co(1) – N(2)	87,13(11)	O(1) – P(1) – O(8)	109,33(12)
O(2) – Co(1) – N(2)	92,87(11)	O(3) – P(1) – O(8)	106,67(12)
O(1) – Co(1) – N(2)	90,55(9)	O(4) – P(1) – O(8)	108,33(13)
O(1) – Co(1) – N(2)	89,45(9)	O(2) – V(1) – O(3)	120,79(11)
O(2) – Co(1) – N(2)	92,87(11)	O(6) – V(1) – O(4)	98,03(11)
O(2) – Co(1) – N(2)	87,13(11)	O(2) – V(1) – O(4)	96,43(11)
N(2) – Co(1) – N(2)	180,00(14)	O(6) – V(1) – O(3)	128,58(12)
O(6) – V(1) – O(2)	109,71(14)		

Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> yapısı için bağ valens toplamları ID Brown tarafından geliştirilen Bağ valens toplamı (Bond valence sum, BVS) metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

Bunun sonucunda, birim hücredeki V atomunun +5, P atomunun +5 ve Co atomunun +2 değerliğe sahip olduğu görülmektedir. O atomlarının beş tanesi -2 (1,658-1,922) değerliğe sahiptir. PO<sub>4</sub> grubunda olan O(5) atomunun yükü 1,12 olarak hesaplanmıştır. Bu da yük denkliğini sağlaması açısından bu oksijene bağlı hidrojen olduğunu göstermektedir. Bu durumda yapı HPO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> için bağ valens toplamı tablo 5.5'de verilmektedir.

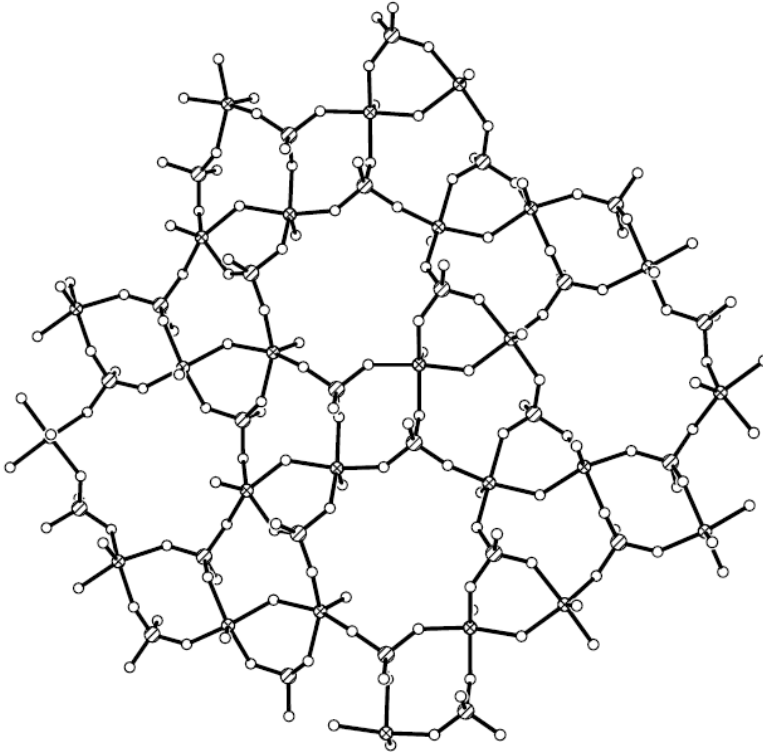
Tablo 5.5. Co(4,4'-bpy)<sub>2</sub>(VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> için bağ valens toplamı

	V(1)	P(1)	Co(1)	Σ
O(1)		1,365	0,754	2,119
O(2)	1,588		0,668	2,256
O(3)	0,674	1,241		1,915
O(4)	0,605	1,202		1,807
O(5)		1,117		1,117
O(6)	1,658			1,658
N(1)	0,475			0,475
N(2)			0,806	0,806
Σ	5,000	4,925	2,228	

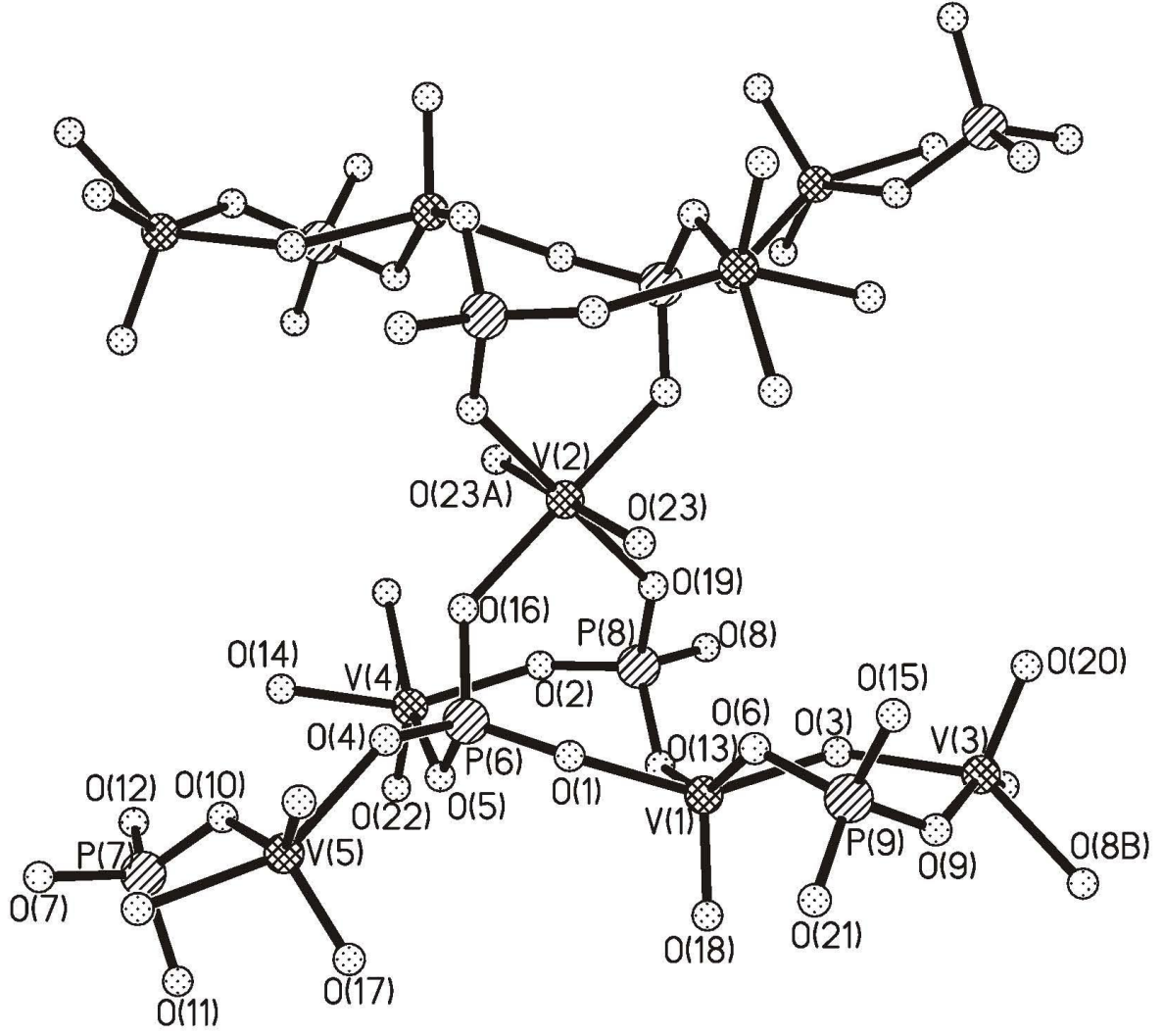
## 5.4. $(V(H_2O)_2)(V(OH))_2(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$

### 5.4.1. $(V(H_2O)_2)(V(OH))_2(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$ Kristali İçin Sonuçlar ve Tartışma

Birim hücrede beş adet özgün (unique) vanadyum atomu bulunmaktadır. Vanadyum atomlarının dört adedi (V1, V3, V4, V5) oksijenle beş bağ yaparak bozulmuş (distorted) kare piramit geometrisinde ( $VO_5$ ) çok yüzlüler oluşturmaktadır.  $VO_5$  çok yüzlüleri  $PO_4$  dört yüzlüleri ile bağlanarak 16 üyeli kanallar oluşturmaktadır (Şekil 5.9-5.10) ve iki boyutlu katmanlar halinde büyümektedir. Bu katmanlar V2 atomunun altı oksijenle oluşturduğu  $VO_6$  sekiz yüzlüsü aracılığıyla birbirlerine bağlanmaktadır.  $VO_6$  sekiz yüzlülerin yanı sıra etilendiamin molekülleri de katmanlar arasında bulunmaktadır (Şekil 5.11).

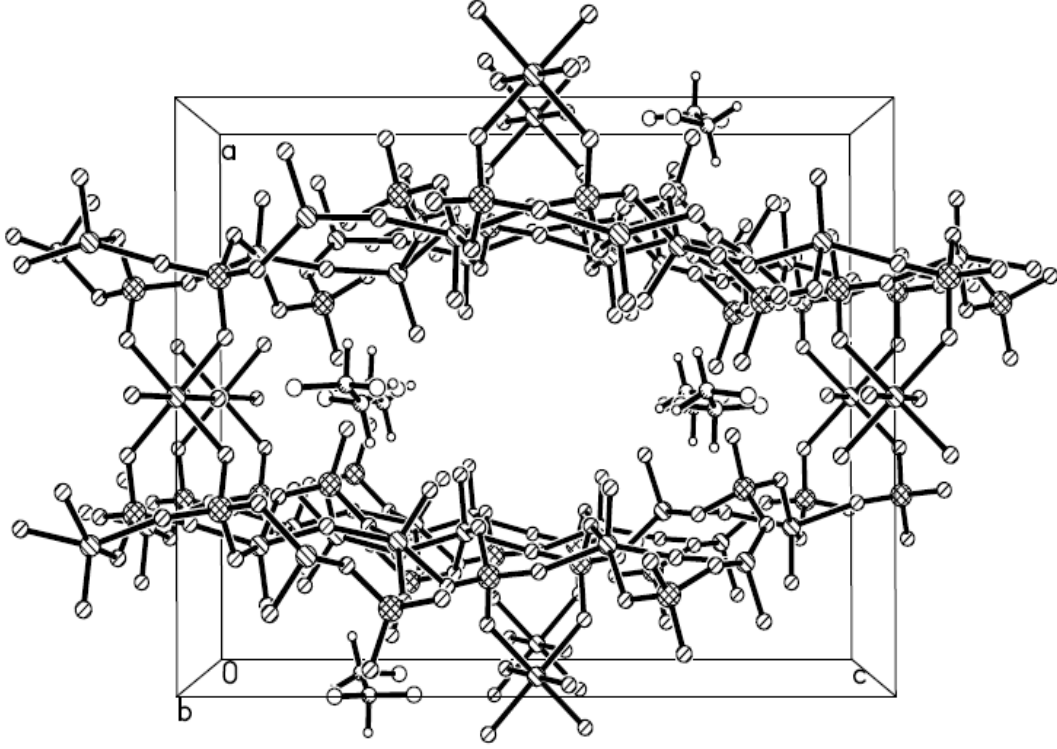


Şekil 5.9.  $(V(H_2O)_2)(V(OH))_2(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$  krista yapısını oluşturan katmanların görüntüsü



Şekil 5.10. Birim hücreyi oluşturan özgün atomların koordinasyonları ve çok yüzlü görüntüleri





Şekil 5.11.  $(V(H_2O)_2)(V(OH))_2(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$  yapısının birim hücre görüntüsü

$VO_5$  kare piramit yapılarında piramidi oluşturan  $V=O$  bağı kısadır (1,58 Å). Piramidin tabanını oluşturan  $V-O$  bağ uzunlukları 1,960-2,007 Å arasında değişmektedir.  $VO_6$  yapısında  $V=O$  (vanadil) grubu bulunmamaktadır ve tüm bağlar ortalama 2 Å civarındadır. Ayrıntılı bağ uzunlukları ve açılar Tablo 5.6 ve 5.7’de verilmektedir.

Tablo 5.6.  $(V(H_2O)_2)(V(OH))_2(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$  için bağ uzunlukları

V1 O18	1,584(3)	V3 O1	1,971(3)	P6 O16	1,53(3)
V1 O13	1,948(3)	V3 O3	1,988(3)	P6 O4	1,51(3)
V1 O6	1,969(3)	V4 O22	1,578(4)	P7 O7	1,522(3)
V1 O1	1,70(3)	V4 O2	1,953(3)	P7 O11	1,528(3)
V1 O3	2,005(3)	V4 O7	1,962(3)	P7 O12	1,529(3)
V2 O23	1,989(5)	V4 O14	1,982(3)	P7 O10	1,538(3)
V2 O23	1,989(5)	V4 O5	1,997(3)	P8 O2	1,521(3)
V2 O16	2,005(3)	V5 O17	1,583(3)	P8 O8	1,521(3)
V2 O16	2,005(3)	V5 O10	1,969(3)	P8 O13	1,531(3)
V2 O19	2,007(3)	V5 O12	1,978(3)	P8 O19	1,534(3)
V2 O19	2,007(3)	V5 O4	1,984(3)	P9 O21	1,509(3)
V3 O20	1,582(3)	V5 O14	1,995(3)	P9 O6	1,524(3)
V3 O8	1,943(3)	P6 O1	1,525(3)	P9 O9	1,525(3)
V3 O9	1,960(3)	P6 O5	1,526(3)	P9 O15	1,540(3)

Tablo 5.7.  $(V(H_2O)_2)(V(OH))_2(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$  için seçilen açılar

O18 V1 O13	103,45(15)	O23 V2 O19	91,36(16)	O7 P7 O10	110,54(17)
O18 V1 O6	106,32(15)	O16 V2 O19	88,41(13)	O11 P7 O10	109,06(18)
O13 V1 O6	150,15(12)	O16 V2 O19	91,59(13)	O12 P7 O10	109,69(16)
O18 V1 O1	105,99(16)	O23 V2 O19	91,36(16)	O2 P8 O8	108,29(18)
O13 V1 O1	90,85(12)	O23 V2 O19	88,64(16)	O2 P8 O13	110,01(17)
O6 V1 O1	83,09(12)	O16 V2 O19	91,59(13)	O8 P8 O13	110,04(16)
O18 V1 O3	105,71(17)	O16 V2 O19	88,41(13)	O2 P8 O19	111,92(18)
O13 V1 O3	84,67(12)	O19 V2 O19	180,0(3)	O8 P8 O19	107,20(19)
O6 V1 O3	85,32(12)	O1 P6 O5	110,50(16)	O13 P8 O19	109,33(19)
O1 V1 O3	148,17(14)	O1 P6 O16	112,58(17)	O21 P9 O6	110,36(17)
O23 V2 O23	180,0(3)	O5 P6 O16	108,17(18)	O21 P9 O9	108,13(17)
O23 V2 O16	87,81(15)	O1 P6 O4	107,75(16)	O6 P9 O9	111,94(16)
O23 V2 O16	92,19(15)	O5 P6 O4	111,43(16)	O21 P9 O15	108,22(19)
O23 V2 O16	92,19(15)	O16 P6 O4	106,39(17)	O6 P9 O15	108,03(17)
O23 V2 O16	87,81(15)	O7 P7 O11	108,7(2)	O9 P9 O15	110,09(19)
O16 V2 O16	180,00(18)	O7 P7 O12	109,10(18)		
O23 V2 O19	88,64(16)	O11 P7 O12	109,76(18)		

Şekil 5.10'te görüleceği gibi,  $VO_6$  sekiz yüzlüsünü oluşturan altı oksijenden dört adedi katmanlar arası bağlantıyı sağlarken diğer iki oksijen su molekülü olarak yapıya bağlanmıştır ( $V(H_2O)_2$ ). Ayrıca  $V=O$  (vanadil) grubu içeren dört özgün vanadyum arasında ortak kullanılan oksijenler de (V1-O3-V3 ve V4-O14-V5) hidrojene bağlanarak OH formunda bulunmaktadır. Son olarak, sekiz  $PO_4$  dört yüzlülerinden iki adedi  $(HPO_4)^{2-}$  formunda bulunmaktadır. Yapı bu şekilde bir araya geldiğinde yük eşitliği de sağlanmaktadır. Yapıyı oluşturan grupların yukarıda anlatıldığı şekilde olduğu, Brown (BROWN, 1985) tarafından geliştirilen *bağ valens toplamı* (Bond valence sum, BVS) metodu kullanılarak bulunmuştur. Yapıyı oluşturan atomların hesaplanan yükleri Tablo 5.8'de verilmektedir. Tablo incelendiğinde bütün vanadyum atomlarının +4 yüke, fosfor atomlarının +5 yüke sahip olduğu gözlenmektedir. Oksijen yükleri -1,8 ( $\approx 2$ ) olarak hesaplanmıştır.  $OH^-$  olarak bulunanların yükleri 1,2 ( $\approx 1$ ) civarındadır.  $H_2O$  formunda bağlanan oksijenlerin yükleri ise 0,6 olup literatürde verilen sonuçlarla uyum içerisindedir (HAWTHORNE, 1992). Bu reaksiyonlar sulu ortamda yapıldığı için metallere  $H_2O$  ve OH bağlanması çok karşılaşılan bir durumdur ve literatürde bu tip yapıların aydınlatılmasında *bağ valensi toplamı* metodu yaygın olarak kullanılmaktadır (CAHILL, 2001).

Tablo 5.8.  $(V(H_2O)_2)(V(OH))_2(VO)_6(HPO_4)_2(PO_4)_6(C_2N_2H_8)_2$  için bağ valens toplamı

	V(1)	V(2)	V(3)	V(4)	V(5)	P(6)	P(7)	P(8)	P(9)	$\Sigma$
O(1)	0,637					1,282				1,919
O(2)				0,667				1,296		1,963
O(3)	0,579		0,607							1,18
O(4)					0,613	1,262				1,875
O(5)				0,592		1,279				1,871
O(6)	0,638								1,286	1,924
O(7)				0,651			1,293			1,944
O(8)			0,685					1,296		1,981
O(9)			0,654						1,282	1,936
O(10)					0,638		1,238			1,876
O(11)							1,272			1,272
O(12)					0,623		1,269			1,892
O(13)	0,676							1,262		1,941
O(14)				0,616	0,595					1,211
O(15)									1,231	1,231
O(16)		0,576x2				1,262				1,838
O(17)					1,812					1,812
O(18)	1,807									1,807
O(19)		0,579x2						1,251		1,83
O(20)			1,817							1,817
O(21)			0,635						1,339	1,974
O(22)				1,837						1,837
O(23)		0,605								0,605
$\Sigma$	4,337	3,52	4,398	4,363	4,281	5,085	5,072	5,15	5,138	

## BÖLÜM 6

### 6.1. POLİOKSOTUNGSTEN BİLEŞİKLERİ

Tungsten kümeleri üzerine 1800'lü yıllardan bu yana çalışılmaktadır ve bugüne kadar yüzlerce farklı metal içeren küme üretilmiştir. Polioksometaller ile ilgili bölümde de ayrıntılı olarak açıklandığı üzere, "Keggin ( $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ )" ve "Wells-Dowson ( $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$ )" kümeleri en çok bilinenlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalar bu kümelerin farklı şekillerde bir araya gelmesiyle oluşan bileşikler ve bir ya da iki farklı bileşenle bir araya gelerek oluşturdukları bileşikler üzerinedir. Araştırmacıların önemle üzerinde durduğu konu, bu kümelerin farklı bileşiklerle bir araya gelirken izledikleri mekanizmanın aydınlatılması ve istenilen özellikte malzemelerin dizaynı üzerinedir. Bu projede, sözü geçen kümelerin organik maddeler ile oluşturduğu melez maddelerin yapılarının aydınlatılması ve bu organik maddelerin kristallenme üzerine etkilerinin incelenmesi üzerine çalışılmıştır.

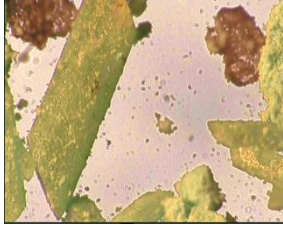
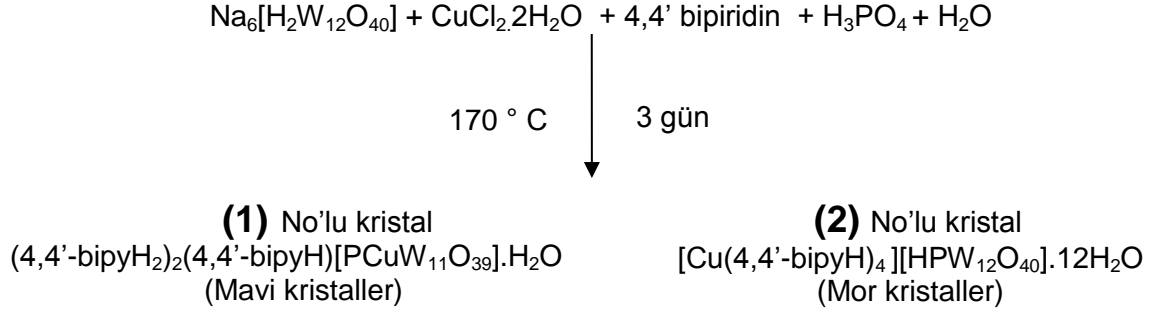
Polioksoanyon materyallerin çoğu belli şekli ve büyüklüğü olan küme (kluster) türündeki yapılardır. Aslına bakılırsa yüzey kenar ve köşe paylaşan metal oksit ( $MO_x$ ) çok yüzlülerinin bir araya gelerek yüksek simetride oluşturdukları moleküler parçalar olarak da tanımlanabilirler. Bunların içinden yapısı ilk aydınlatılan ve en iyi bilineni Keggin polioksoanyonudur (KEGGIN, 1933). Bu anyon merkezdeki tetrahedral boşlukta bulunan heteroatomu çevreleyen dört tane  $M_3O_{13}$  ( $M = Mo, W$ ) grubundan oluşmuştur. Her  $M_3O_{13}$  grubu hem merkezdeki heteroatomlarla hem de birbirleriyle oksijen paylaşan  $MO_6$  sekiz yüzlüsünden oluşmaktadır. Keggin yapılarından bir, iki veya üç tane M atomunun ayrılmasıyla bir-, iki- ve üç-boşluklu (mono-, di- ve tri-vacant) Keggin polioksometalleri oluşturmak mümkündür. Bu boşluk içeren yapılar d geçiş metalleriyle yeniden yapılandırılarak kararlı yapılar oluşturulabilir. Geçiş metallerinin yapıya girmesiyle oluşan bu yapılar mono-(BAKER, 1966), di-(GOMEZ-GARCIA, 1993) ve trisubstitüye(LIU, 1992) ayrı (discrete) Keggin polianyonlarını oluşturmaktadır. Belli bir yönde uzayan heteropolianyon

yapılar çok nadir olarak gözlenmektedir. Bu tip yapılar da metal heteroatomlar (genellikle nadir toprak elementi) polioksanyon ligantların dışa dönük oksijenleri ile bağlanarak sırasıyla bir metal katyonu ve bir polianyondan oluşan zincir türü yapılar oluşturur. Bunlara örnek olarak  $[UMo_{12}O_{42}]^{8-}$  anyonu ile  $Th^{4+}$  iyonu (MOLCHONOV, 1981) ve  $(Mo_8O_{27})^{6-}$  anyonu ile  $Eu^{3+}$  iyonu (YAMASE, 1991) verilebilir. Ancak Keggin anyonlarının veya Keggin türevlerinin oluşturduğu yapılarda polimerizasyon oluşumu 1995 yılına kadar rapor edilmemiştir. Bu tarihte  $(ET)_{8n}[PMnW_{11}O_{39}]_n \cdot 2nH_2O$  (GALAN-MASCAROS, 1995) yapısı literatürde ilk kez verilmiştir. Daha sonra 2001'de kobalt içeren Keggin zinciri (YAN, 2001) elde edilmiştir ve o tarihten bu yana polimerize olan başka bir Keggin yapısı literatürde bulunmamaktadır. Polimerize Keggin yapısı dışında 2001 (YAN, 2001)ve 2009 (LIN, 2009) yıllarında yayınlanan polimerize olmuş Wells-Dowson kümesi içeren iki tane referans daha bulunmaktadır.

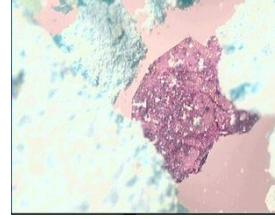
Bu proje kapsamında polimerize olmuş Keggin birimlerine ait bir seri bileşiğin sentezi ve kristal yapı tayini çalışması verilecektir. 1998'de yapılan yayında Mn atomu ile oluşturulan monosubstitüye manyetik polioksometallerin öneminden bahsedilmektedir. Yüzeyinde manyetik merkezi olan Keggin polioksanyon, şimdiye kadar rapor edilen Keggin yapılarında ve polioksometal kimyasında daha önce görülmemiş yapısal özellikler göstermektedir. Bunların en önemlisi, c-ekseni boyunca oksijen köprüleriyle oluşmuş  $[PMW_{11}]$  Keggin anyonlarının lineer zincir yapı oluşturmasıdır. İkinci önemli özellik manyetik özellik veren geçiş metal atomunun olası 12 kristalografik oktahedral konumdan sadece ikisi üzerinde bulunarak M-O-W bağlayıcı köprüyü oluşturmasıdır. Bu zincir yapılar geçiş metali içermeyen Keggin anyonlarında görülmemektedir. Polianyonlara manyetik iyonlar eklendiğinde lokalize d elektronları hibrit sisteme eklenmektedir. Oluşan karışık değerlikli (mixed valence) inorganik zincirde yapılan ölçümler, metal iyonları arasında antiferromanyetik çiftleşme etkileşimleri göstermiştir (CORONADO, 1998). Bu projenin içeriğine manyetik çalışmalar dahil edilmediği için bu tip ölçümler yapılamamıştır. Fakat çalışma sırasında çıkan karışık değerlikli zincir yapıların oldukça ilginç manyetik özellikler gösterdiği literatürde bulunan tek çalışmada belirtilmiştir. Bu proje kapsamında aynı kristal

yapının farklı geçiş metalleriyle oluşturduğu bileşikler ve farklı kristal yapıdaki Keggin zincirleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır ve literatürden anlaşıldığı üzere bu maddelerin önemli manyetik özelliklere sahip olacağı düşünülmektedir. Bu ilerde yapılacak olan çalışmalara ışık tutmaktadır.

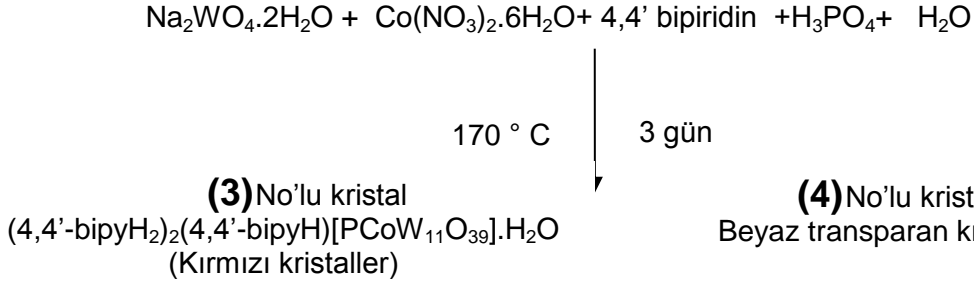
Bu çalışmada üretilen polimerize Keggin yapıları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:



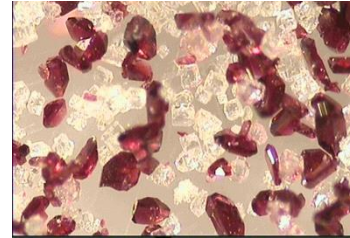
(a)



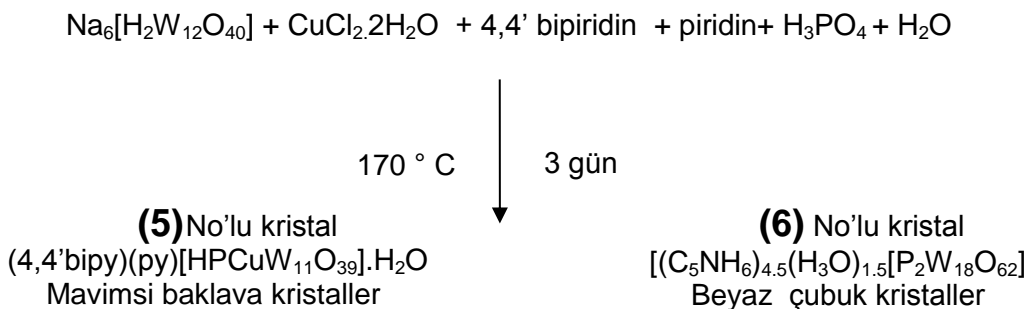
(b)

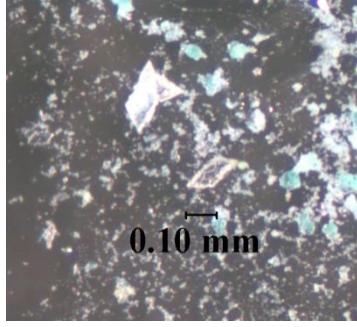


(c)

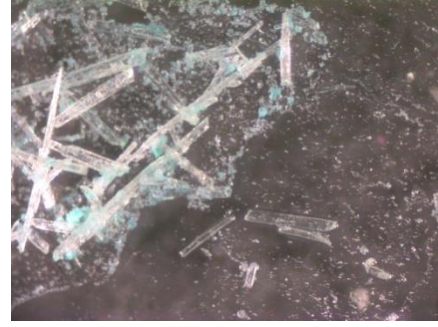


(d)





(e)



(f)

Şekil 6.1. a)  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  mavi kristaller, b)  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_4][\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  mor kristaller, c)  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kırmızı kristaller, d) beyaz transparan kristaller, e)  $(4,4'\text{-bipyH}_2)(\text{pyH})_3[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  mavi baklava şeklinde kristaller, f)  $[(\text{C}_5\text{NH}_6)_{4.5}(\text{H}_3\text{O})_{1.5}][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$  çubuk kristaller

Burada iki farklı reaksiyon sonucunda oluşan (a) ve (c) kristalleri tamamen aynı kristal yapıya sahiptir. Renklerinden dolayı ilk bakışta farklı kristaller olduğu düşünülen bu yapıların, tek kristal verileri incelendiğinde aynı birim hücreye sahip oldukları görülmüş ve yapının çözümünden sonra aynı kristal yapıya sahip oldukları kanıtlanmıştır. Bu bileşiklerin kristal yapılarının çözümü ile ilgili ayrıntılar daha sonraki bölümlerde verilecektir. Kristal yapıların çözümünden sonra aynı oldukları belirlenen yapıların arasındaki fark reaksiyon sırasında eklenen farklı ikincil metallere kaynaklanmaktadır. Literatürde verilen tüm örneklerde eklenen ikincil metaller inorganik ve organik gruplar arasında bağlayıcı görevle ayrı bir grup olarak yapıya girmektedir. Ancak bu çalışmada elde edilen ürünlerde (a, c, ve e'deki ürünler) bağlayıcı grup yerine Keggin kümelerine girmişlerdir. Aslına bakılırsa bunlar Keggin kümelerindeki ikincil metal safsızlığı olarak da adlandırılabilirler. Bu metaller Keggin yapısında bulunan 12 W konumundan ikisiyle düzensiz (disordered) olarak konum

paylaşmaktadırlar. Farklı geçiş metaller olduğu için oluşan kristallerin farklı renkte olması beklenen bir sonuçtur.

Burada anlatılan yeni yapıların en önemli özelliği  $M^{2+}$ (Cu, Co) kompleksinin ortak oksijenle bağlanarak c-ekseni boyunca uzayan zincirleri oluşturmasıdır. Bu köprü oksijen atomu, Keggin kümesinde  $M^{2+}$  ve  $W^{6+}$  iyonlarının yarım doluluk faktörü ile paylaştıkları karşılıklı iki pozisyonu birbirine bağlar. Yapısal bakımdan incelendiğinde, M atomlarının 12 tungsten atomunun ikisi üzerinde lokalize olması bu tip heteropolianyonlarda çok sık görülen bir olay olmadığı için çok önemlidir. 1, 2 ve 3 no'lu yapıların düşük simetriye (monoklinik) sahip olması M atomunun hangi konumda ve düzensizlikle olduğunun saptanmasında kolaylık sağlamıştır. Kimyasal açıdan bakıldığında, bu tip polimerin oluşabilmesi için M üzerinde bağlı su molekülünün uzaklaşmasıyla boş kalan konumun tungstene bağlı oksijene bağlanarak M-O-W zincirini oluşturduğu düşünülmektedir. (CORONADO, 1998).

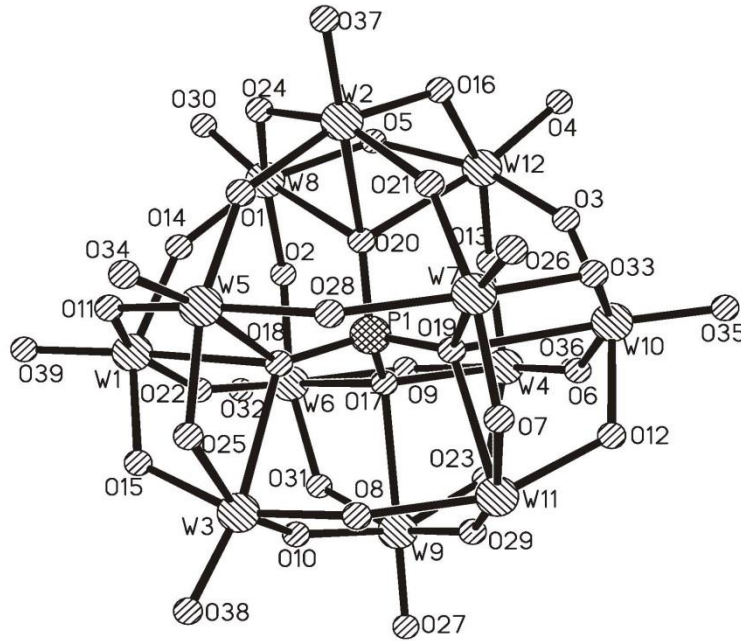
Bu tip kristal yapılarda bağ uzunlukları ve açılar yapının doğru çözülmesi açısından önemli olmasına rağmen moleküler maddelerde olduğu gibi yapısal özellikleri etkileyecek derecede değildir ve genellikle bulunan küme içindeki değerler literatürdeki diğer kümelere çok benzerdir. Genellikle organometalik veya organik moleküler yapılarda bazen çok küçük açı farklılıklarının molekülün tüm özelliklerini etkilemesi beklenen bir sonuçtur. Fakat bu projede sentezlenen kristal katılarda önemli olan, kümeyi oluşturan atomların birbirlerine nasıl bağlandıklarından ziyade yapıyı oluşturan birimlerin birbirine nasıl bağlandıkları ve iki ya da üç boyutta nasıl büyüyerek birim hücreyi oluşturduklarıdır. Bu maddelerde, tek tek bağlar ve açılar yerine, birim hücreyi oluşturan küçük birimlerin hangi simetrisi izledikleri ve birim hücreleri nasıl oluşturdukları incelenmelidir. Sentez yöntemi incelenirse, zaten başlangıç maddelerinin sözü edilen Kegging kümelerini içerdiği görülmektedir. Bu bağlamda, küme içindeki bağ uzunlukları ve açıları üzerinde durmaktan ziyade daha çok genel yapı üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu noktada belirtilmesi gereken, aslında konuyla ilgili yayınlarda da kümelerin genellikle çok-yüzlü (polyhedra) gösteriminin tercih edilmesidir ve bu raporda da benzer yöntem izlenecektir.



## 6.2. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O ve [Cu(4,4'-bipyH)<sub>4</sub>][PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O

### 6.2.1. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristali için Sonuçlar ve Tartışma

Yeni bir madde olan (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O, Na<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 4,4'-bipiridin ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'in reaksiyonundan hidrotermal koşullarda, mavi çubuk şeklinde kristaller elde edilmiştir. Şekil 6.2'de Keggin kümesinin açık yapısı verilmiştir. Ancak daha önce de belirtildiği üzere Keggin kümesi artık çok bilinen bir yapı olduğu için bundan sonraki bölümlerde daha yaygın olarak kullanılan polihedral yapı verilecektir.



Şekil 6.2. [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> anyonunun görüntüsü. W11 ve W11 nolu atomlar Cu11 ve Cu12 atomları ile konum paylaşmaktadır.

(4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristali [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> formülü ile gösterilen polioksoanyon kümeleri ve 4,4'-bipiridin tamamlayıcı iyonlardan oluşmaktadır. Yapının temel taşı olan [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> anyonu, Keggin yapısında olup 12 adet kenar ve köşe paylaşan WO<sub>6</sub> sekizyüzlüsünden ve bir adet, yapının ortasında bulunan PO<sub>4</sub> dörtyüzlüsünden meydana gelmektedir.

WO<sub>6</sub> sekizyüzlüsünde bulunan W-O bağ uzunlukları üç gruba ayrılabilir. Uçta bulunan W-O bağlarının uzunlukları 1,69(3) ile 1,73(2) Å arasında değişmekte olup W ile O arasındaki bağın çifte bağ olduğunu göstermektedir. Köprü görevi gören W-O bağları 1,90(2) ile 1,97(2) Å arasında değişmektedir. Merkezde bulunan W-O arası bağlar 2,37(2) ile 2,46(2) Å aralığında bulunmaktadır. P-O bağ uzunluğu ise 1,54 ile 1,56 Å arasında değerler almaktadır. Ayrıntılı bağ uzunlukları ve açılar sırasıyla Tablo 6.2 ve Tbalo 6.2' de verilmiştir. Bütün bağların değerleri Keggin polianyonlarının literatürde varolan bağ uzunlukları değerleri ile uyumludur.

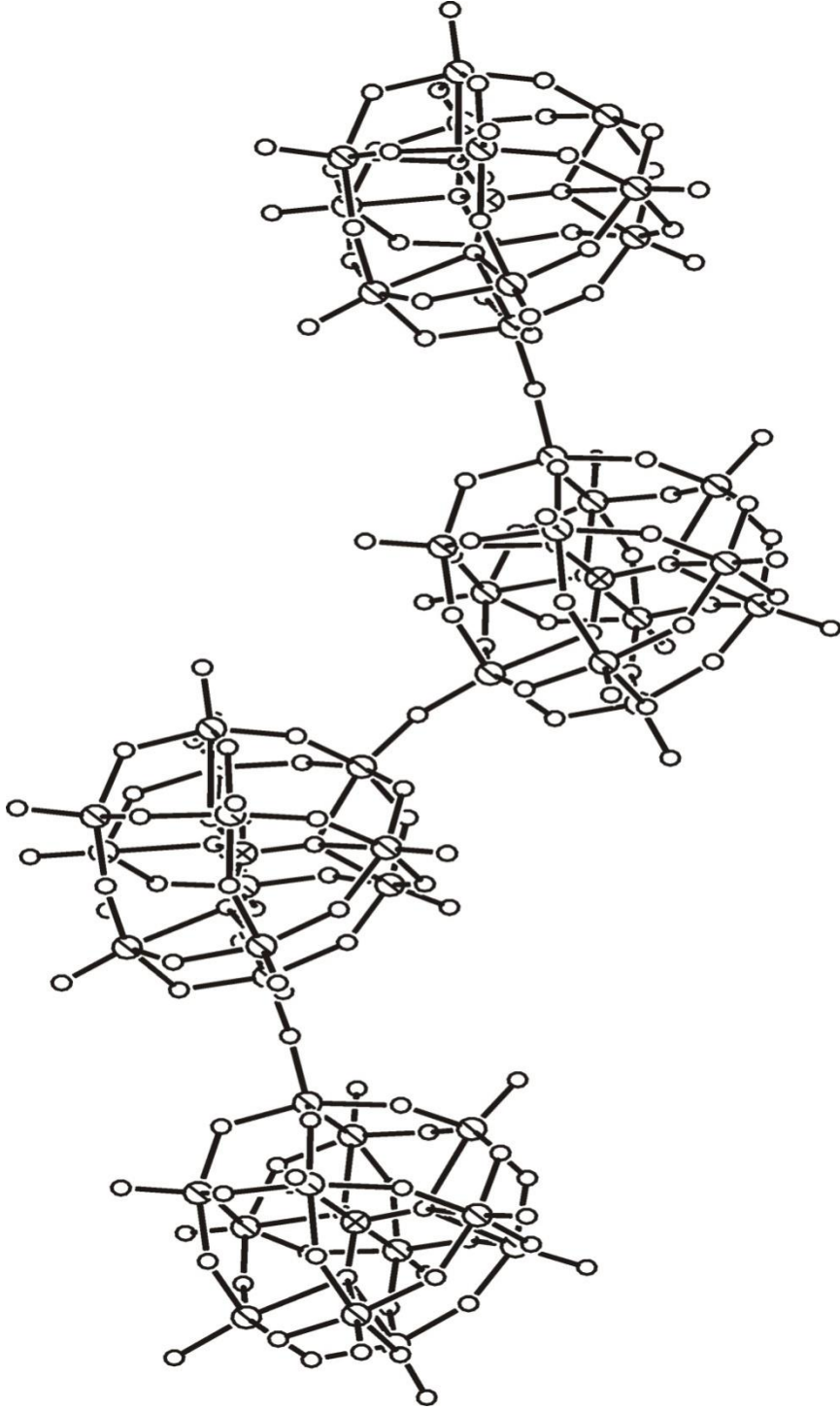
Tablo 6.1. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O için seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

W(1)-O(39)	1,73(3)	W(10)-O(19)	2,40(3)	W(10)-O(35)	1,65(3)
W(1)-O(18)	2,45(2)	W(11) O(19)	2,43(2)	W(8)-O(14)	1,95(2)
W(2)-O(37)	1,71(3)	W(12)-O(16)	1,99(2)	W(8)-O(5)	1,85(2)
W(2)-O(21)	1,91(2)	W(12)-O(20)	2,43(2)	W(9)-O(31)	1,98(2)
W(2)-O(20)	2,41(2)	P(1)-O(18)	1,54(3)	W(9)-O(17)	2,46(2)
W(3)-O(38)	1,69(2)	P(1)-O(17)	1,55(2)	W(8)-O(14)	1,95(2)
W(3)- O(8)	1,83(2)	P(1)-O(20)	1,56(2)	W(8)-O(5)	1,85(2)
W(3)-O(25)	1,98(2)	W(5)-O(25)	1,92(2)	W(6)-O(17)	2,45(2)
W(4)-O(36)	1,69(2)	W(5)-O(18)	2,44(2)	W(7)-O(26)	1,70(2)
W(4)-O(17)	2,42(2)	W(6)-O(32)	1,74(2)	W(7)-O(19)	2,37(2)
		W(6)-O(17)	2,45(2)	W(8)-O(20)	2,37(2)

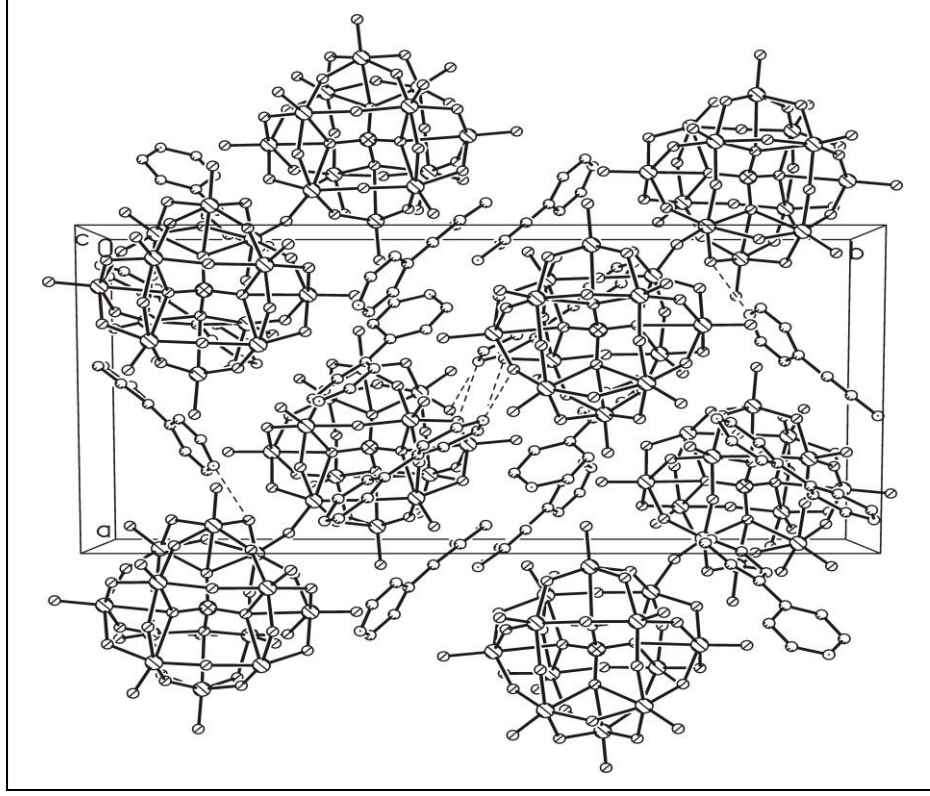
Tablo 6.2. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O için seçilmiş bağ açıları (derece)

O(39)-W(1)- O(14)	103,7(10)	O(14)- W(1)- O(11)	86,9(9)	O(18)- P(1)-O(19)	109,2(13)
O(22) -W(1)-O(14)	86,4(10)	O(15) -W(1)-O(11)	87,1(9)	O(18) -P(1) -O(17)	109,2(12)
O(39)- W(1)-O(15)	102,4(11)	O(39) -W(1)-O(18)	169,6(10)	O(19) -P(1) -O(17)	111,1(12)
O(22)- W(1)- O(15)	89,0(10)	O(22) -W(1)-O(18)	84,6(10)	O(18) -P(1) -O(20)	107,8(13)
O(14) -W(1)-O(15)	153,9(9)	O(14) -W(1)-O(18)	82,1(8)	O(19) -P(1) -O(20)	110,7(13)
O(39)- W(1)- O(11)	99,5(11)	O(15) -W(1)-O(18)	71,9(9)	O(17) -P(1) -O(20)	108,8(13)
O(22) -W(1)-O(11)	156,1(10)	O(11) -W(1)-O(18)	71,8(9)		

Sentezlenen bu kristalin [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> polianyonu, bir oksijenini diğer bir [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> ile paylaşarak tek boyutlu sonsuz zincirler oluşturmaktadır (Şekil 6.3). POM kümelerinin bu şekilde birleşerek oluşturduğu yapılar dikkat çekici olup daha önce de belirtildiği gibi literatürde sadece iki örneğe rastlanmıştır (RAMON, 1995; YAN, 2001). Bu tip zincir yapılar Keggin kümeleri geçiş metali içermektedir. Keggin yapısını oluşturan 12 tungsten atomu ikisi bakır atomu ile aynı kristalografik konumu paylaşmaktadır. Bu iki bakır atomu (Cu11 ve Cu12) tungsten atomları (W11 ve W12) ile aynı kristalografik konumda %50 doluluk faktörü ile bulunmaktadır. Bu yapılarda Cu-O-W bağları ile Keggin zincirleri oluşmaktadır. Bu zincirlerin oluşmasında geçiş metallerinin etkisi büyüktür; çünkü geçiş metallerinin olmadığı zincir Keggin kümeleri şu ana kadar rapor edilmemiştir.



Şekil 6.3.  $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  polianyonlarından oluşmuş bir zincirin görüntüsü



Şekil 6.4 .  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalinin birim hücre görüntüsü

Bileşiğin birim hücresi oksijen atomlarıyla birbirine bağlı  $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  kümelerinin oluşturduğu zincirler ve bu zincirlerin aralarında bulunan 4,4'-bipiridin grupları ve su moleküllerinden oluşmaktadır. Birbirine bağlantılı olmayan tek boyutlu zincirler ve 4,4'-bipiridin ligandları ve  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri kristal örgü içerisinde C-H...O hidrojen bağı etkileşimleri aracılığıyla bir arada bulunmaktadır (Şekil 6.4)

Tablo 6.3. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristali için bağ valens hesaplamaları

	W(1)	W(2)	W(3)	W(4)	W(5)	W(6)	W(7)	W(8)	W(9)	W(10)	W(11)	W(12)	Cu(11)	Cu(12)	P(1)	Σ
O(1)		0,915			0,992											1,907
O(2)						0,992		1,019								2,01
O(3)										1,076		0,965		0,507		
O(4)				0,940							1,076	1,019	0,565	0,536		
O(5)								1,199				0,915		0,481		
O(6)				0,940						1,047						1,987
O(7)							1,231					0,843		0,443		
O(8)			1,265									0,821		0,431		
O(9)				1,076		0,867										1,943
O(10)			1,047						1,019							2,066
O(11)	0,890				1,076											1,966
O(12)										1,076	0,915		0,481			
O(13)				1,265								0,940		0,494		
O(14)	1,047							0,915								1,962
O(15)	1,019		0,940													1,959
O(16)		1,019										0,821		0,431		
O(17)				0,257		0,237			0,230						1.199	1,923
O(18)	0,230		0,243		0,243										1.231	1,947
O(19)							0,286			0,271	0,250				1.231	2,038
O(20)		0,264						0,294				0,250			1.167	1,975
O(21)		1,019						0,890								1,909
O(22)	1,135					1,047										2,182
O(23)				0,915					1,047							1,962
O(24)		1,019						0,890								1,909
O(25)			0,843		1,019											1,862
O(26)							1,798									1,768
O(27)									1,798							1,798
O(28)					1,135		0,915									2,05
O(29)									1,135		1,047		0,550			
O(30)								1,798								1,798
O(31)						1,167			0,843							2,01
O(32)						1,613										1,613
O(33)							1,047			0,843						1,89
O(34)					1,703											1,703
O(35)										2,058						2,058
O(36)				1,847												1,847
O(37)		1,750														1,750
O(38)			1,847													1,847
O(39)	1,658															1,658
Σ	5,979	5,986	6,185	6,30	6,168	5,923	6,167	6,115	6,072	6,371	4,952	4,91	2,47	2,45	4,828	

Yapı için bağ valens toplamları, ID Brown tarafından geliştirilen Bağ Valens Toplamı (Bond Valence Sum, BVS) metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 6.5). Aslına bakılırsa Keggin kümeleri çok uzun süredir bilindiği için kümeleri oluşturan atomların değerlikleri de zaten bilinmektedir. Hesaplama sonucunda W atomlarının +6, P atomunun +5 ve O atomlarının -2 değerliğe sahip olduğu ve bu bulguların literatür verileri ile birebir uygun olduğu görülmüştür. Bu madde için hesaplama yapılmasının amacı yapıda bulunan bakır

atomlarının değerliklerini bulmaktır. Hesaplamalar sonucunda bakır atomunun +2 değerliğinde olduğu bulunmuştur ve bu kristaldeki mavi rengin açıklaması olabilir. Tüm atomların değerlikleri göz önüne alındığında  $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]$  grubunun yükü -5 olarak bulunmaktadır; zaten literatürde bulunan iki örnekte de aynı yük bulunmuştur. Maddenin yük denkliği açısından +5 değerliğinde katyona ihtiyaç vardır ve bu yapıda bulunan 4,4'-bipridin grupları tarafından sağlanmaktadır. 4,4'-bipridin (bpy) grubu asidik ortamda çok kolaylıkla  $\text{bpyH}_2^{2+}$  katyonuna veya  $\text{bpyH}^+$  katyonuna dönüşmektedir (MAESTRE, 1994), (SOLAR, 1984). Literatürde,  $[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  (CORONADO, 1998) anyonu 8 tane ET (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) ligandı ile birleşerek nötral bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapıda 5 elektrondan dördünün 4 ayrı ET grubu üzerinde, kalan bir elektronun ise 4 ET grubu üzerinde delocalize olduğu belirtilerek, organik donör grubunun radikal tuz katyonu oluşturduğu başarılı bir çalışma olarak verilmiştir. Literatürde verilen örneklere dayanarak, sentezlediğimiz maddenin organik kısmının iki adet  $\text{bpyH}_2^{2+}$  bir adet  $\text{bpyH}^+$  katyonundan oluştuğu düşünülmektedir.

## 6.2.2. $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Kristali İçin Sonuçlar ve Tartışma

$[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Tetra-4,4'-bipyridiniumcopper(II)Keggin-phosphotungstate) kristali  $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4,4'-bipridin ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'in hidrotermal koşullarda reaksiyonundan elde edilmiştir.

Sentezlenen bu kristal temelde  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  Keggin polianyonları ile  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4]^{6+}$  komplekslerinden oluşmaktadır (Şekil 6.5).  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  polioksoanyonu merkezde bulunan bir  $\text{PO}_4$  tetrahedronu ile bu tetrahedronu çevreleyen 12 adet kenar ve köşe paylaşan  $\text{WO}_6$  oktahedronlarından oluşmaktadır. Bu oktahedronlar da dört adet  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  yapısı içerisinde bulunmaktadır. Tungsten ile oksijen atomları arasında bulunan bağlar üç gruba ayrılmaktadır; uç W-O arası bağlar 1,60(2) ile 1,740(19) Å arasında değişmekte olup köprü kuran W-O bağları 1,82(2) ile 1,98(2) Å arasında değerlere sahiptir. Merkezde bulunan W-O bağ

uzunlukları ise 2,41(2) ile 2,48(3) Å arasında değişmektedir. Ayrıntılı bağ uzunlukları ve açılar sırasıyla Tablo 6.4 ve Tbalo 6.5'de verilmiştir.

Cu<sup>2+</sup> iyonu dört adet 4.4'-bipiridin ligandı ile kompleks yapmış olup Cu-N arası bağ uzunlukları 2,01(3) ile 2,06(3) Å arasında değişmektedir. Ayrıca Cu iki ayrı Keggin anyonundan gelen 2 oksijen atomu ile nispeten zayıf etkileşimler kurmuştur. Bu Cu-O bağlarının uzunlukları 2,655 Å olarak hesaplanmıştır. N-Cu(1)-N arası bağ açıları ise 89,9(7) ile 179,9(15)° arasında değişmektedir. Bileşikte bulunan bu bakır kompleksleri ikincil metal grubu olarak yapıya girmiştir ve [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> kümelerinin polimerizasyonunu engellemektedir.

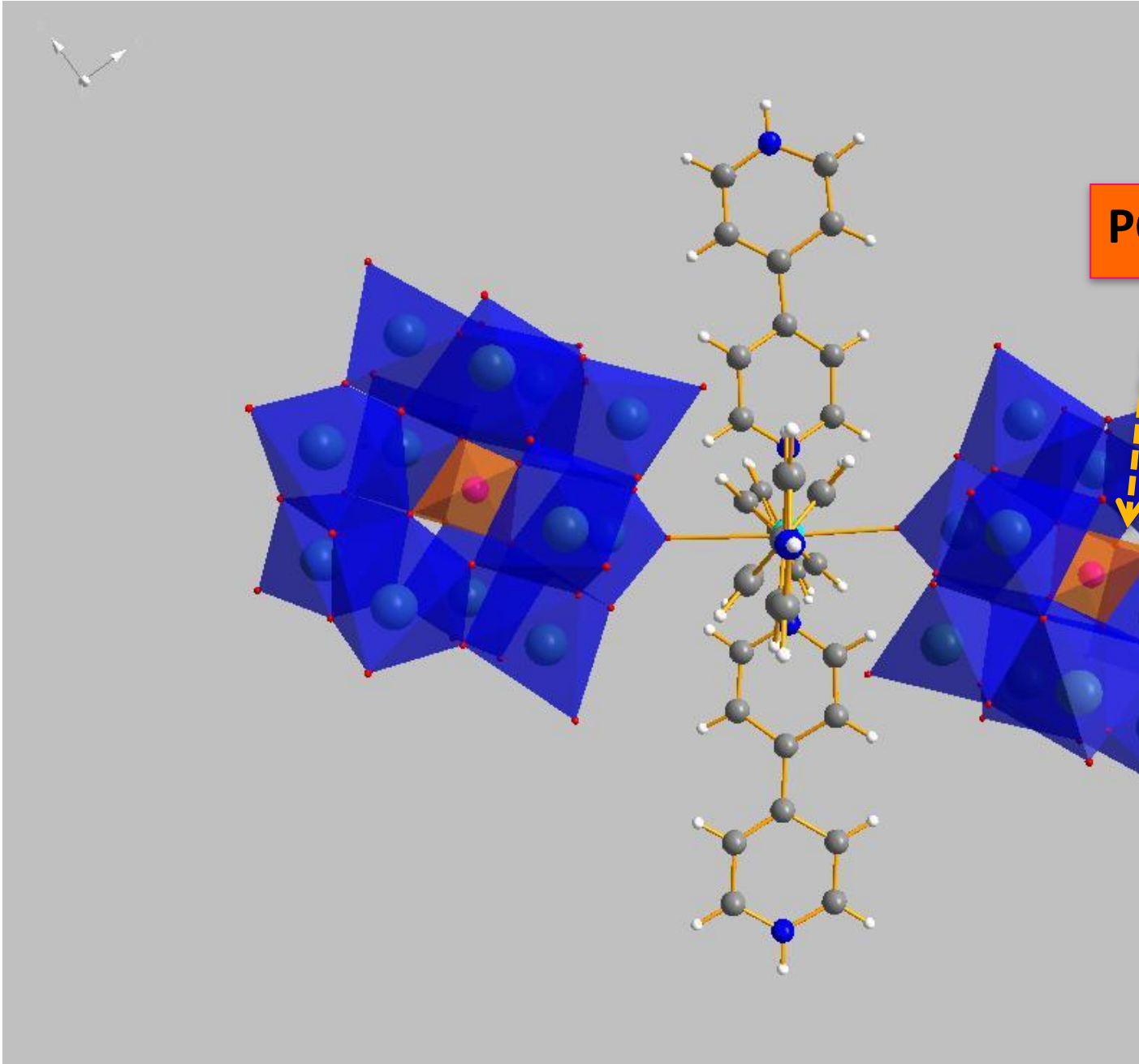
Tablo 6.4. [Cu(4,4'bipyH)<sub>4</sub>][HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O için seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

W(1)-O(39)	1,73(3)	W(10)-O(19)	2,40(3)	W(5)-O(18)	2,44(2)
W(1)-O(11)	1,96(2)	W(11)-O(29)	1,90(2)	W(6)-O(32)	1,74(2)
W(1)-O(18)	2,45(2)	W(11)-O(19)	2,43(2)	W(6)-O(17)	2,45(2)
W(2)-O(37)	1,71(3)	W(12)-O(16)	1,99(2)	W(7)-O(26)	1,70(2)
W(2)-O(21)	1,91(2)	W(12)-O(20)	2,43(2)	W(7)-O(19)	2,37(2)
W(2)-O(20)	2,41(2)	P(1)-O(18)	1,54(3)	W(8)-O(20)	2,37(2)
W(3)-O(38)	1,69(2)	P(1)-O(17)	1,55(2)	W(8)-O(14)	1,95(2)
W(3)-O(8)	1,83(2)	P(1)-O(20)	1,56(2)	W(8)-O(5)	1,85(2)
W(3)-O(25)	1,98(2)			W(9)-O(31)	1,98(2)
W(4)-O(36)	1,69(2)			W(9)-O(17)	2,46(2)
W(4)-O(17)	2,42(2)				

Tablo 6.5. [Cu(4,4'bipyH)<sub>4</sub>][HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O için seçilmiş bağ açıları (derece)

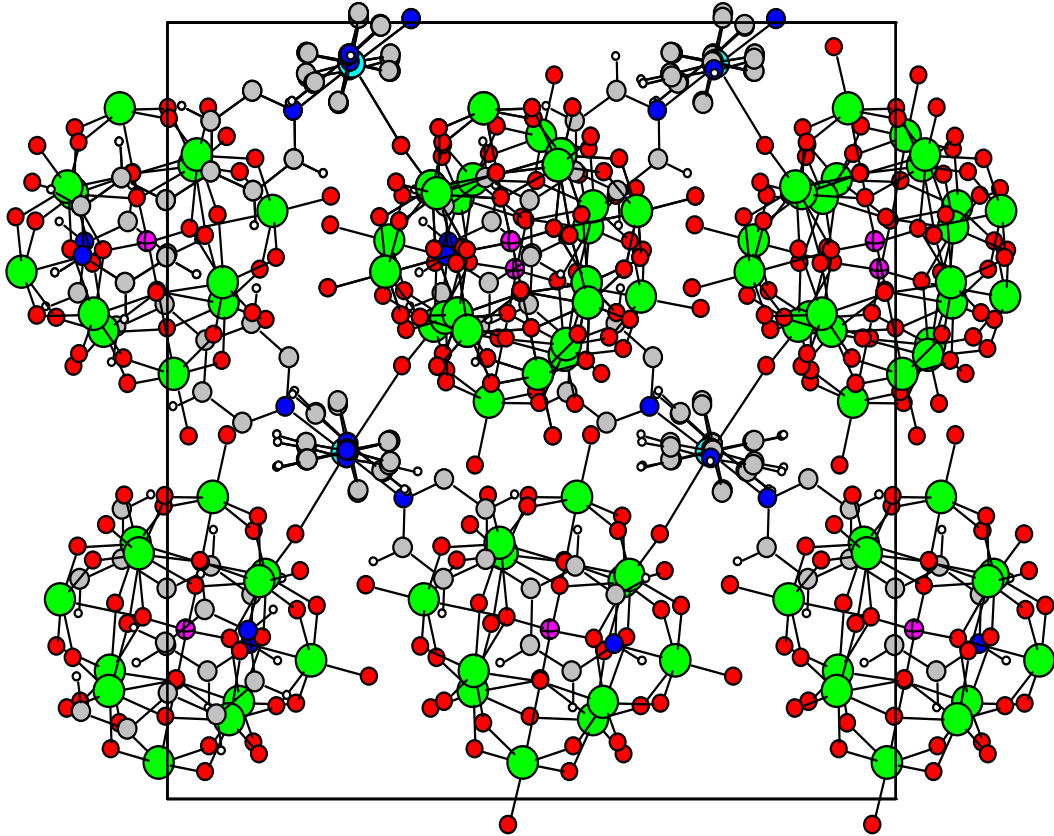
O(31)-W(1)-O(6)	102,5(12)	O(30)-W(1)-O(19)	83,5(8)
O(31)-W(1)-O(14)	100,2(11)	O(14)-W(1)-O(30)	156,2(9)
O(6)-W(1)-O(14)	91,0(9)	O(2)-W(1)-O(30)	89,1(9)
O(31)-W(1)-O(2)	101,9(10)	O(31)-W(1)-O(19)	171,3(11)
O(6)-W(1)-O(2)	155,5(9)	O(6)-W(1)-O(19)	83,0(9)
O(14)-W(1)-O(2)	86,6(9)	O(14)-W(1)-O(19)	72,9(9)
O(31)-W(1)-O(30)	103,6(11)	O(2)-W(1)-O(19)	73,0(7)
O(6)-W(1)-O(30)	83,3(10)		





Şekil 6.5.  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyH})_4][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kristalinin görüntüsü

Şekil 6.8’de de görüldüğü gibi bileşiğin birim hücresi iki adet  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  polianyonu ile bir adet  $[Cu(4,4'-bipyH)_4]^{6+}$  kompleksinden oluşmuştur ve bu grubun dört tanesi bir araya gelerek birim hücreyi oluşturmaktadır (Şekil 6.6).



Şekil 6.6.  $[Cu(4,4'-bipyH)_4][PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 12H_2O$  kristalinin birim hücre görüntüsü

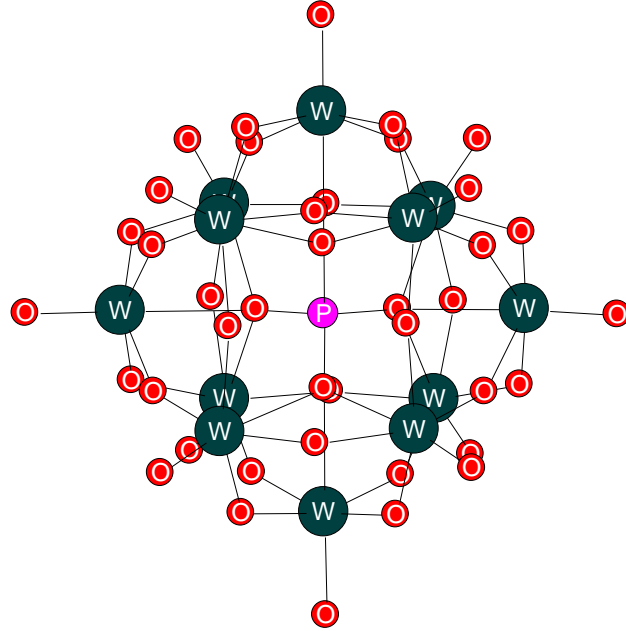
$[Cu(4,4'-bipyH)_4][PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 12H_2O$  ve  $(4,4'-bipyH_2)_2(4,4'-bipyH)[PCuW_{11}O_{39}] \cdot H_2O$  kristallerinin sentezi pH 2,3'te gerçekleştirilmiştir. POM'ların pH değişikliklerine hassas olduğu bilinmektedir. (YANG, 2010). Bu nedenle pH etkisi denenmiş, elde edilen sonuçlar küçük pH değişimlerinde bile aynı sonuçların alınmadığını göstermiştir. 20°C alınan pH ölçümlerine göre yapılan çalışmada, pH 2,2 ile 2,7 arasında yapılan denemelerde sadece

mavi çubuk kristaller elde edilmektedir. pH 2,8'den sonra az miktarda mor kristaller elde edilmeye başlanmıştır. Ortamın pH'sı arttıkça mor kristal (2 nolu madde) miktarı da artmaktadır.

### 6.3. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O

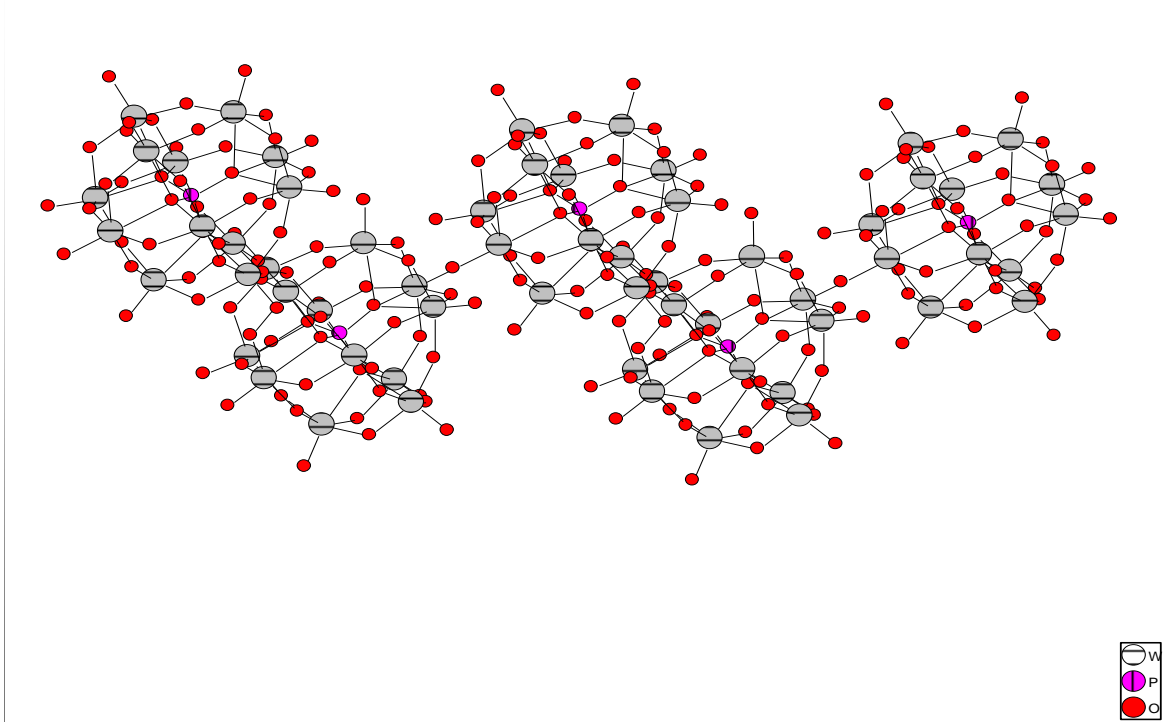
#### 6.3.1. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristali için Sonuçlar ve Tartışma

(4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[HPW<sub>12</sub>O<sub>39</sub>] kristalinin tek kristal X-ışını analizi sonucunda yapının [PW<sub>12</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> Keggin polianyon kümelerinden ve üç adet 4,4'-bipiridin ligantlarından oluştuğu görülmüştür. Keggin polianyon kümeleri, yapıda oniki kenar ve köşeyi paylaşan WO<sub>6</sub> sekizyüzlü yapılarından oluşmuştur. Kümelerin ortasında PO<sub>4</sub> dörtyüzlü bulunmaktadır (Şekil 6.7).



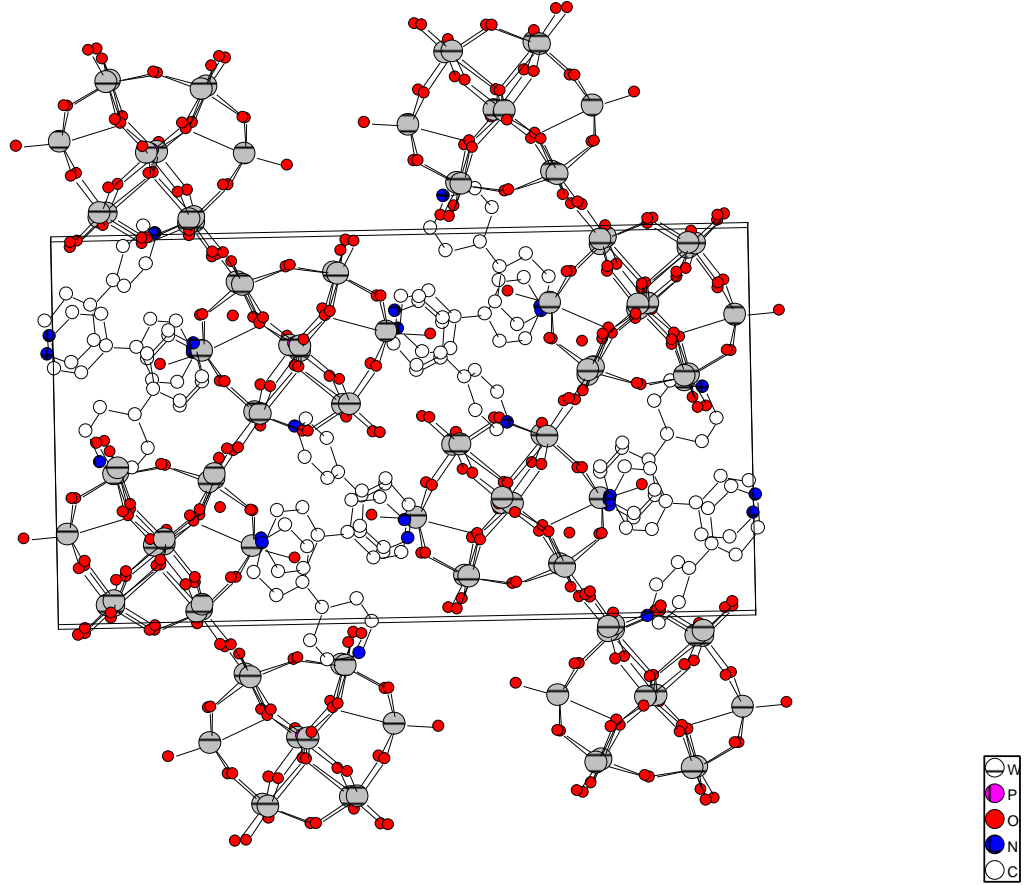
Şekil 6.7.  $[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  Keggin polyanyon kümesinin görünüşü.

$[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  polianyon kümesi bir oksijeni ile diğer bir  $[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  polianyon kümesine bağlıdır ve bu şekilde zincir yapılar meydana getirmektedir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8.  $[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  Keggin polyanyonlarından oluşan zincir yapı.

Birim hücrede polianyon kümelerinden dört adet bulunmaktadır. Bu kümelerin etrafında da 4,4'-bipiridin molekülleri yer almaktadır (Şekil 6.9). Bipridin gruplarından ikisi  $\text{bpyH}_2^{2+}$  formunda birisi ise  $\text{bpyH}^+$  formunda bulunmaktadır (MAESTRE, 1994; SOLAR, 1984; CORONADO, 1998).



Şekil 6.9.  $(4,4'\text{-bipyH}_2)_2(4,4'\text{-bipyH})[\text{HPCoW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristalinin birim hücre görüntüsü.

$\text{WO}_6$  sekizyüzlü yapılarında üç farklı türde W-O bağı vardır. Bunlar, W-O<sub>t</sub> uç atom bağları (W=O çift bağları), W-O<sub>b</sub> köprü bağları ve W-O<sub>c</sub> merkez atom bağlarıdır. W-O<sub>t</sub> bağları, 1,68 ile 1,73 Å arası, W-O<sub>b</sub> bağları ise 1,85 ile 2,01 Å arası uzunluğa sahiptir. W-O<sub>c</sub> bağlarının uzunluğu da 2,39 ile 2,47 Å arasındadır. Polianyon kümelerindeki  $\text{PO}_4$  dörtyüzlü yapılarını oluşturan P-O bağlarının uzunluğu 1,54 ile 1,59 Å arasında bulunmaktadır. Kristalin bağ uzunlukları ve açıları Tablo 6.6 ve 6.7'de verilmektedir.

Tablo 6.6. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristali için seçilmiş bağ

uzunlukları

W(1) – O(36)	1,71(2)	W(2) – O(29)	1,92(2)
W(1) – O(30)	1,90(2)	W(3) – O(18)	1,92(2)
W(2) – O(16)	1,70(2)	W(4) – O(5)	1,93(2)
W(2) – O(15)	1,88(2)	W(7) – O(37)	1,97(2)
W(3) – O(1)	1,95(2)	W(8) – O(11)	1,90(2)
W(3) – O(23)	1,92(2)	W(9) – O(24)	1,89(2)
W(4) – O(26)	1,69(2)	W(10) – O(35)	2,42(2)
W(4) – O(10)	1,81(2)	W(11) – O(33)	2,39(2)
W(5) – O(39)	1,73(2)	W(12) – O(31)	2,39(2)
W(5) – O(13)	1,84(2)	W(10) – O(30)	1,94(3)
W(6) – O(32)	1,68(2)	W(11) – O(9)	2,01(2)
W(6) – O(2)	1,92(2)	W(11) – O(12)	1,91(2)
W(7) – O(38)	1,70(2)	W(12) – O(17)	1,83(2)
W(7) – O(8)	1,83(2)	W(12) – O(28)	1,96(2)
W(8) – O(20)	1,69(2)	W(1) – O(19)	1,90(2)
W(8) – O(25)	1,85(2)	P(1) – O(33)	1,54(2)
W(9) – O(21)	1,687(19)	P(1) – O(31)	1,54(2)
W(9) – O(22)	1,83(2)	P(1) – O(34)	1,55(2)
W(10) – O(6)	1,85(2)	P(1) – O(35)	1,59(2)

Tablo 6.7. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristali için seçilmiş açılar

O(36) – W(1)– O(19)	103,2(10)	O(28) –W(12)–O(6)	159,8(9)
O(30) – W(1)– O(19)	90,1(10)	O(17) –W(12)–O(6)	100,1(9)
O(16) – W(2)– O(15)	103,7(10)	O(22) – W(9)– O(24)	87,7(10)
O(16) – W(2) – O(7)	100,6(11)	O(21) – W(9)– O(37)	101,7(10)
O(9) – W(3)– O(23)	90,4(9)	O(24) –W(10)–O(30)	88,3(10)
O(14) – W(3)– O(18)	101,4(10)	O(27) –W(10)–O(29)	100,0(10)
O(10) – W(4) – O(5)	92,2(10)	O(12) – W(11)– O(8)	88,0(9)
O(26) – W(4)– O(15)	102,4(11)	O(17) –W(11)–O(13)	100,1(9)
O(13) – W(5) – O(3)	90,8(11)	O(35) – W(8)– O(19)	89,2(10)
O(39) – W(5) – O(4)	102,7(10)	O(20) – W(8)– O(11)	99,3(12)
O(28) – W(6) – O(2)	90,1(9)	P(1) –O(35)–W(10)	125,6(11)
O(32) – W(6)– O(12)	100,7(12)	O(33) –P(1)– O(31)	109,7(12)
O(8) – W(7) – O(2)	87,2(9)	O(31) –P(1)– O(34)	109,3(12)
O(38) – W(7)– O(37)	99,7(10)	O(34) –P(1)– O(35)	109,2(11)

Yapı için Bağ Valens Toplamları, ID Brown tarafından geliştirilen Bağ Valens Toplamı (Bond Valence Sum, BVS) metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 6.12). Yapıda bulunan Co atomlarının değeri +2 olarak bulunmuştur; bu, kristaldeki kırmızı rengi açıklamaktadır. Bu yapıda da, (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCuW<sub>12</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O olduğu gibi iki çeşit bipridin bulunmakta ve bu şekilde yük denkliliği sağlanmaktadır. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>12</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O için bağ valens toplamı tablo 6.8'de verilmektedir.

Tablo 6.8. (4,4'-bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O için bağ valens toplamı

	W(1)	W(2)	W(3)	W(4)	W(5)	W(6)	W(7)	W(8)	W(9)	W(10)	W(11)	W(12)	Co(11)	Co(12)	P(1)	Σ
O1		0,992	0,915													1,907
O2						0,992	1,019									2,011
O3					1,047			0,940								1,987
O4	0,965				0,940											1,905
O5				0,965		0,965										1,930
O6										1,199		0,843		0,448		1,962
O7	0,940	1,019														1,959
O8							1,265				0,915		0,06			2,180
O9			1,105								0,778		0,385			1,883
O10				1,335								0,790		0,408		2,125
O11							0,867	1,047								1,914
O12						0,965					1,019		0,538			1,984
O13					1,231						0,799		0,433			2,030
O14			1,750													1,750
O15		1,105		0,965												2,070
O16		1,798														1,798
O17											1,199	1,265	0,632	0,686		2,464
O18			0,992		0,915											1,907
O19	1,047						1,105									2,152
O20							1,847									1,847
O21								1,862								1,862
O22								1,265				0,869		0,455		2,134
O23			0,992	0,867												1,859
O24								1,076	1,019							2,095
O25							1,199	0,821								2,020
O26				1,847												1,690
O27									1,847							1,847
O28						1,047						0,890		0,485		1,937
O29		0,992								0,940						1,932
O30	1,047									0,940						1,987
O31				0,264		0,237									1,231	2,010
O32						1,898										1,898
O33			0,257		0,224							0,278			1,231	1,990
O34							0,257	0,224	0,237						1,199	1,917
O35	0,243	0,271								0,257					1,076	1,847
O36	1,750															1,750
O37							0,867		1,019							1,886
O38							1,798									1,798
O39					1,658											1,658
Σ	5,992	6,177	6,011	6,243	6,015	6,104	6,073	6,362	6,280	6,202	4,988	4,935	2,494	2,482	4,737	

### 6.3.2. Renksiz Kristal (4)



170 °C'de üç gün süre ile yapılan üstteki reaksiyon sonucu elde edilen renksiz kristallere ait 3 farklı tek kristal data seti toplanmış, fakat hiç birisi iyi sonuç vermemiştir. Yapı tam olarak çözülememiş olsa da,  $a=b=c= 36,5948 \text{ \AA}$  ve  $\sigma=\beta= 90^\circ$   $\delta=120^\circ$  hegzagonal kristal sisteminde olduğu belirlenmiştir. Kristallografi veri tabanı araştırıldığında bu birim hücrede başka bir yapı görünmemektedir. Bu yapının da yeni bir madde olduğu düşünülmektedir. Kristalde diğer yapılarda olduğu gibi Kegging türü kümeler organik bileşenlerle bir arada bulunmaktadır. Ancak X-ışını verisinin çözümü yayınlanacak nitelikte değildir.

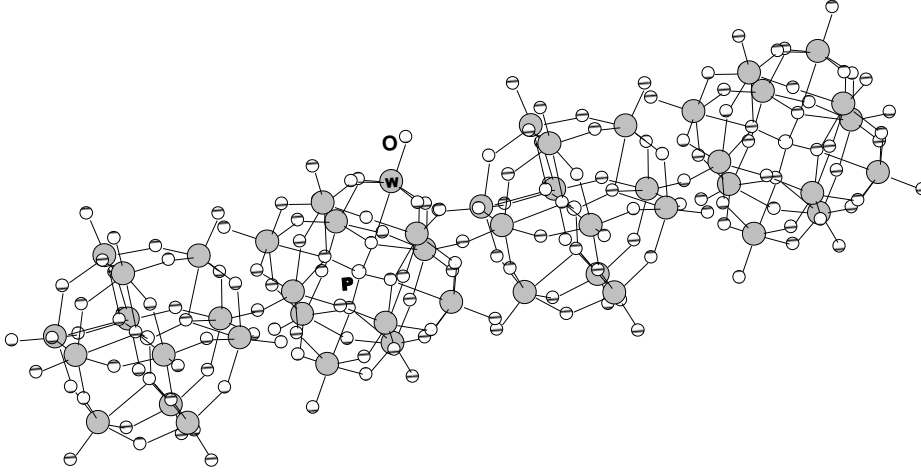
### 6.4. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[HPCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O

#### 6.4.1. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristali için Sonuçlar ve

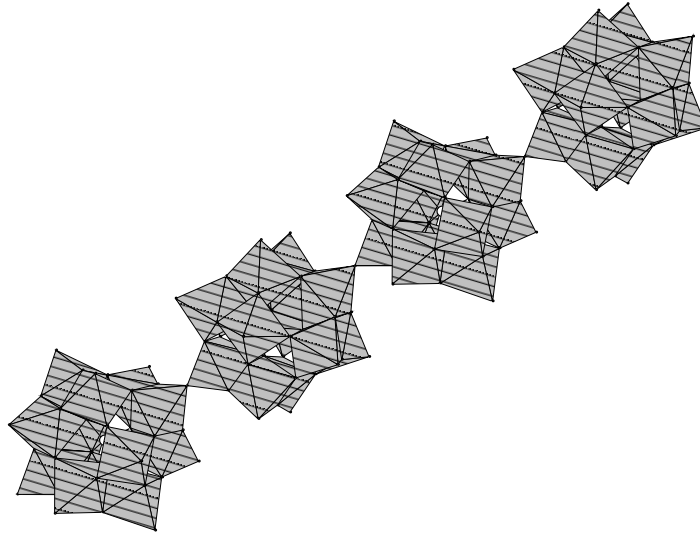
#### Tartışma

Sentezlenen kristallerden (4,4'bipyH<sub>2</sub>)(pyH)<sub>3</sub>[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin tek kristal X-ışını analizi sonucunda üç boyutlu kristal yapısının [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> polianyon kümeleri ile bu kümelerin etrafında bulunan 4,4'-bipiridin ve piridin organik gruplarından oluştuğu görülmüştür. Polioksometal bileşiklerinden Keggin yapısında olan [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> kümeleri, on iki adet kenar ve köşeleri paylaşan WO<sub>6</sub> sekizyüzlüsü ile kümenin merkezinde bulunan bir adet PO<sub>4</sub> dörtyüzlü yapısından oluşmuştur. Her bir [PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>5-</sup> Keggin kümesi de bir oksijenini diğer bir Keggin kümesiyle paylaşarak uzun zincir şeklinde bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı proje sırasında elde edilen üçüncü tek boyutlu zincir yapısıdır. (Şekil 6.10 ve 6.11)





Şekil 6.10.  $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  polianyonlarından oluşmuş bir zincir görüntüsü



Şekil 6.11.  $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  polianyonlarından oluşan zincirin çokyüzlü görüntüsü

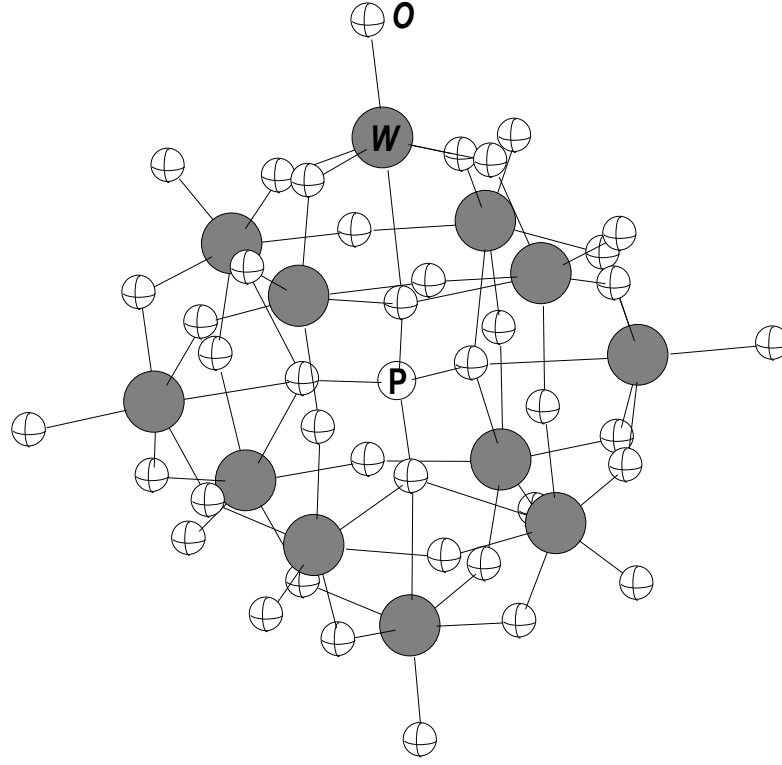
WO<sub>6</sub> sekizyüzlülerini oluşturan W-O bağlarının bağ uzunlukları, bu bağların Keggin kümesinde buldukları konuma göre üç gruba ayrılabilir (Şekil 6.12). Buna göre Keggin kümesinin dışına bakan ve paylaşılmayan W-O bağlarının bağ uzunluk değerleri 1,69(3) ile 1,73(2) Å arasında değişmekte olup, bu değerler W=O çoklu bağının varlığını göstermektedir. Köprü konumunda olan W-O bağlarının uzunlukları 1,90(2) ile 1,97(2) Å arasında değişirken, merkezde bulunan W-O bağları 2,37(2) ile 2,46(2) Å arasında değerler almaktadır. P-O bağ uzunlukları ise 1,54 – 1,56 Å aralığındadır. Bu değerler Keggin kümeleri için literatürde verilen değerlerle uyum içindedir. Ayrıntılı bağ uzunlukları ve açılar sırasıyla Tablo 6.9 ve Tbalo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.9. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristali İçin Seçilmiş Bağ Uzunlukları (Å)

W1 - O1	1,65(2)	W4 - O4	1,69(2)	W8 - O24	1,705(17)	W12 - O26	1,878(16)
W1 - O42	1,89(2)	W4 - O70	1,95(2)	W8 - O26	1,885	W12 - O25	1,944(17)
W1 - O5	1,96(2)	W4 - O31	2,43(2)	W8 - O37	2,425(17)	W12 - O29	2,003(19)
W1 - O29	1,82(2)	W5 - O6	1,706(19)	W9 - O11	1,698(17)	W12 - O37	2,44(2)
W1 - O44	1,91(2)	W5 - O23	1,94	W9 - O23	1,92(2)	P1 - O19	1,53(2)
W1 - O24	2,44(2)	W5 - O31	2,482(18)	W9 - O31	2,461(17)	C5 - N3	1,30(5)
W2 - O11	1,70(2)	W6 - O36	1,73(2)	W10 - O14	1,694(18)	C33 - C34	1,43(6)
W2 - O21	1,93(2)	W6 - O34	1,92(2)	W10 - O27	1,89(2)	C2 - C3	1,35(7)
W2 - O47	2,44(2)	W6 - O16	2,46(2)	W10 - O16	2,403(18)	C2 - C1	1,41(8)
W3 - O3	1,69(2)	W7 - O17	1,87(2)	W11 - O10	1,823(18)		
W3 - O45	1,85(2)	W7 - O35	1,93(2)	W11 - O17	1,978(19)		
W3 - O68	2,39(2)	W7 - O19	2,40(2)	W11 - O19	2,49(2)		

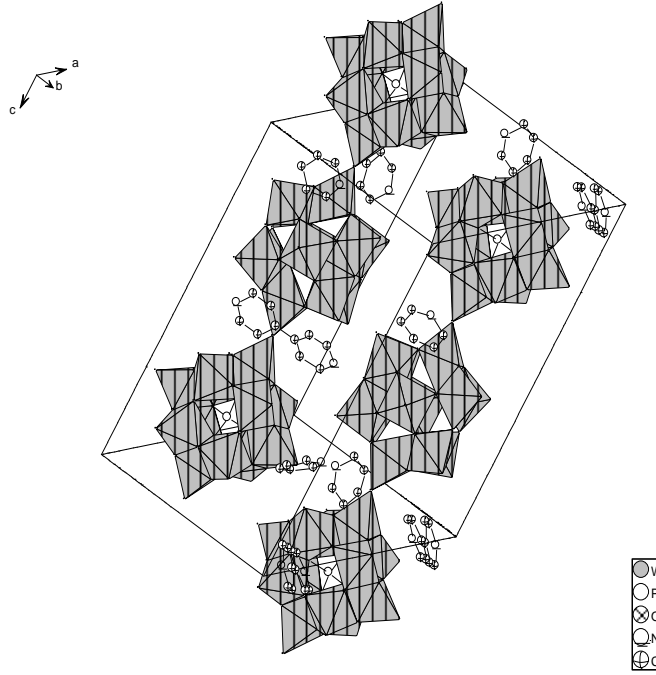
Tablo 6.10. (4,4'bipy)(py)<sub>3</sub>[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O Kristali İçin Seçilmiş Bağ Açılı (derece)

O18 -W1-O27	86,6(9)	O34-W5-O2	154,6(10)	O33-W10-O39	88,6(10)
O1- W1-O16	164,8(9)	O13-W6-O39	90,7(10)	O14-W10-O16	167,3(9)
O8-W2-O22	89,1(8)	O36-W6-O16	164,6(9)	O10-W11-O25	96,6(9)
O22-W2-O2	157,2(10)	O17-W7-O22	88,9(8)	O10-W11-O20	161,2(9)
O3-W3-O30	99,4(9)	O17-W7-O21	155,2(10)	O26-W12-O13	90,6(9)
O3-W3-O37	168,7(8)	O24-W8-O26	101,7(8)	O25-W12-O37	164,0(9)
O4-W4-O35	100,8(11)	O24-W8-O37	167,4(9)	O31-P1-O19	109,6(11)
O4-W4-O19	169,0(10)	O28-W9-O23	86,8(9)		
O7-W5-O2	92,1(9)	O11-W9-O31	166,1(8)		



Şekil 6.12.  $[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  anyonunun görüntüsü

$[\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$  kümesini, bir tane 4,4'-bipiridin ve üç tane piridin molekülünü ve su molekülünü oluşturan atomlar kristalin özgün atomlarıdır (Şekil 6.13).



Şekil 6.13. (4,4'-bipy)(py)<sub>3</sub>[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O kristalinin birim hücre görüntüsü

Bu yapının en büyük özelliği iki farklı organik molekülü yapısında barındırmasıdır. Daha önce sentez kısmında belirtildiği üzere reaksiyon sırasında 4,4'-bipiridin ve piridin eklenerek iki saat karıştırılmıştır. Piridin reaksiyona eklendiği sırada anlık bir renk değişimi görülmektedir. Yeşil renkli reaksiyon karışımı piridin eklendiğinde anlık mor renk olarak sonra tekrar yeşile dönmektedir. Reaksiyon karışımı iki saat karıştırıldıktan sonra hidrotermal işleme tabi tutulup üç günlük reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzülüp yıkandığında çubuk ve baklava dilimi şeklindeki kristaller yarı yarıya oranında gözlenmiştir.

Aynı reaksiyon karışımına daha sonra bir de iki saat karıştırılmadan hidrotermal işlem uygulandığında, üç günlük reaksiyon sonunda elde edilen ürünün çoğunluğunun çubuk şeklinde kristallerden, azınlığının ise baklava dilimi şeklinde kristallerden oluştuğu gözlenmiştir. X-ışını analizi sonucunda, elde edilen baklava dilimi şeklindeki kristallerin de yukarıda bahsedilen kristallerle aynı olduğu kanıtlanmıştır.

Burada reaksiyon öncesi karıştırma işlemi elde edilen ürünün verimi açısından önemlidir. İki saatlik karıştırma işlemi baklava dilimi şeklindeki kristallerin veriminde önemli rol oynamaktadır. Bu da bu kristallerin nükleasyonunun hidrotermal işlem öncesi karıştırma sırasında olduğunu düşündürmektedir.

Çubuk şeklinde elde edilen kristallerin yapısı çözülerek  $(C_5NH_6)_{4.5}(H_3O)_{1.5}[P_2W_{18}O_{62}]$  olduğu görülmüştür. Kristal beklenildiği üzere Wells-Dawson kümeleri ile 4,4'-bipiridinden oluşmaktadır. Fakat baklava dilimi şeklindeki kristallerin yapısı çözüldüğünde,  $(4,4'bipy)(py)_3[PCuW_{11}O_{39}].H_2O$ , reaksiyona katılan her iki organik maddenin de kristal yapısına girdiği gözlenmiştir.

Yapılan literatür taramasında elde edilen tüm Keggin tipi kümelerin tek tip organik madde içerdikleri bulunmuştur. Bu yapı ise literatürdeki ilk örnek olacaktır.

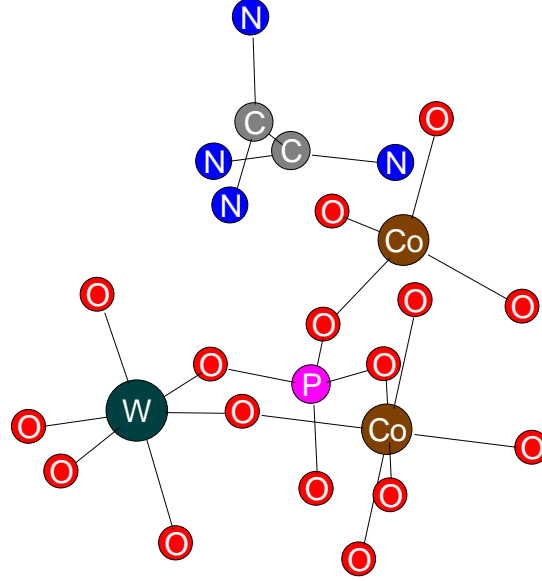
## 6.5. $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$

Bu bileşik yukarıda bahsedilen tungsten bileşikleri gibi Keggin ve Well-Dawson kümesi içermemektedir. Moleküler halde bulunan ayrı kümelerden ziyade üç boyutta uzanan örgü yapıya sahiptir.

### 6.5.1. $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$ Kristali için Sonuçlar ve Tartışma

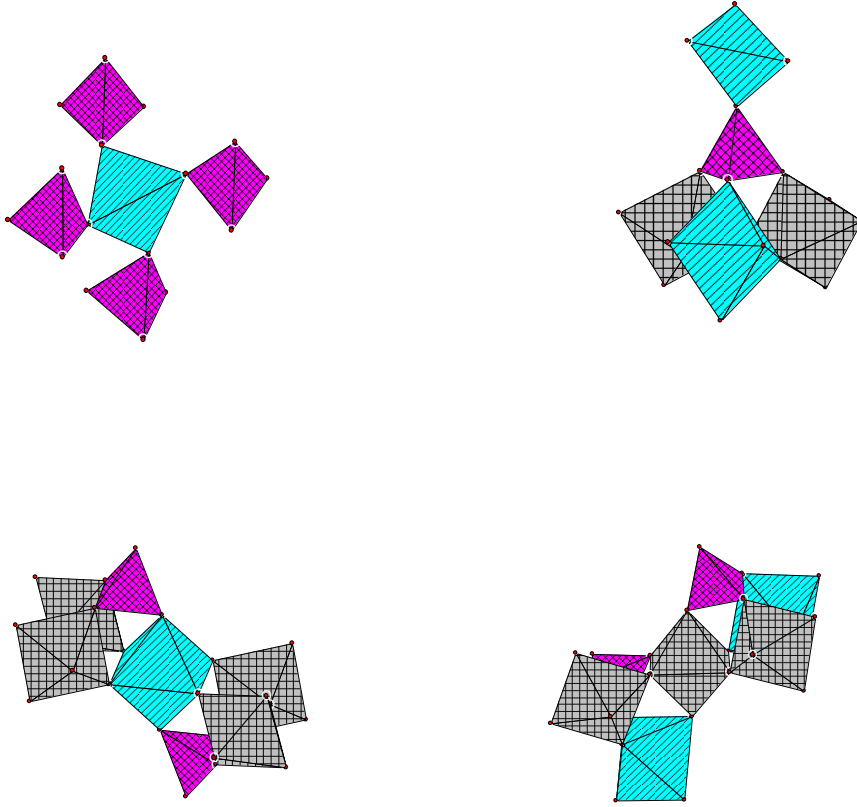
Tek kristal X-ışını analizi sonucunda üç boyutlu kristal yapının  $[Co_3W_4P_4O_{28}]^{6-}$  anyonu ve üç adet serbest etilendiaminyum  $(N_2H_{10}C_2)^{2+}$  molekülünden oluştuğu görülmüştür. Asimetrik birimdeki üç boyutlu yapıda bir adet P atomu, bir adet W atomu, iki adet Co atomu yedi adet O atomu ve etilendiamin moleküllerini oluşturan üçer adet C ve N atomu bulunmaktadır. Organik bileşen olarak bulunan  $[H_3NCH_2CH_2NH_3]^{2+}$  iyonları yapıda serbest halde bulunmaktadır ve bu iyonlarda düzensizlik söz konusudur. Etilendiamin molekülündeki

N atomlarının, C atomlarıyla yaptıkları bağların pozisyonları iki farklı şekilde değişmektedir. N atomları, C atomlarının etrafındaki iki ayrı yerde de bulunabilmektedir (Şekil 6.16).



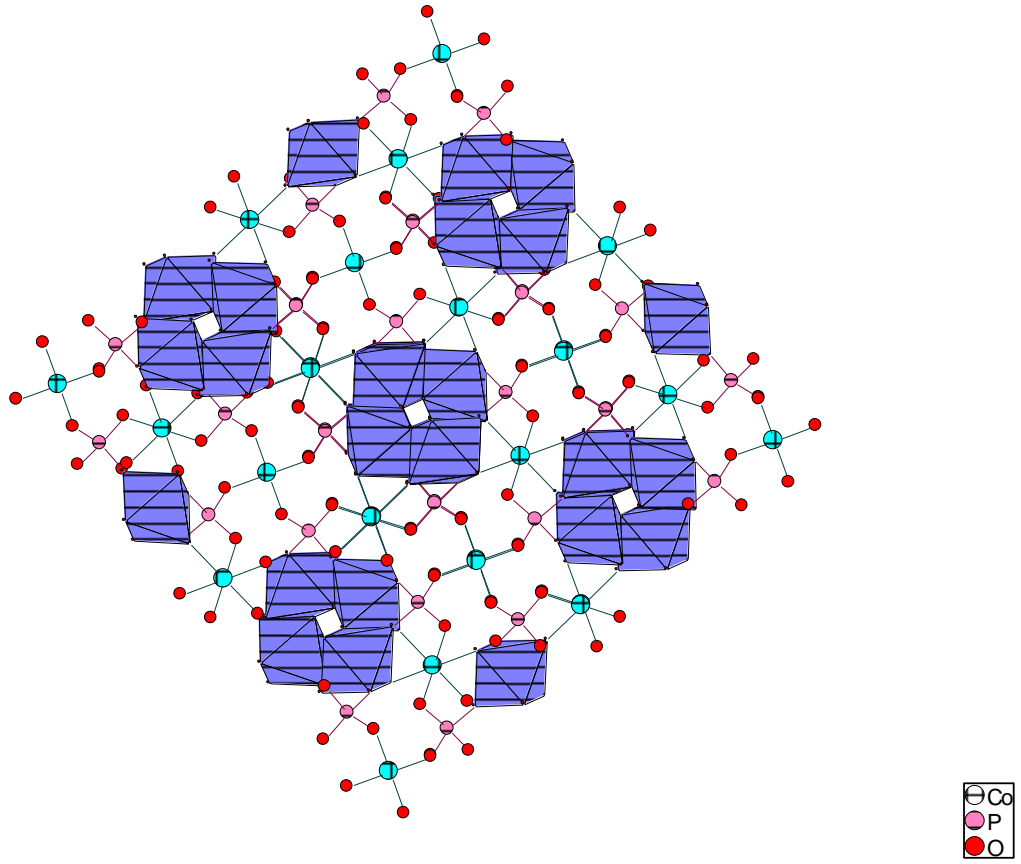
Şekil 6.14.  $(enH_2)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin birim yapı görüntüsü

W atomu,  $WO_6$  şeklinde sekizyüzlü koordinasyon geometrisinde, P atomu  $PO_4$  şeklinde dörtyüzlü koordinasyon geometrisindedir. İki adet Co atomunun her biri farklı koordinasyon geometrisine sahiptir. Bir tanesinin etrafında dört adet O atomu bulunurken ( $CoO_4$ ), diğerinin etrafında altı adet O atomu bulunmaktadır ( $CoO_6$ ).  $CoO_6$  sekizyüzlüsü dört tane  $WO_6$  sekizyüzlüsüne ve trans pozisyonundaki iki tane  $PO_4$  dörtyüzlüsüne bağlıdır.  $CoO_4$  dörtyüzlüsü sadece dört tane  $PO_4$  dörtyüzlüsüne köşelerden bağlıdır.  $PO_4$  dörtyüzlüsü ise iki  $WO_6$ , bir  $CoO_6$  sekizyüzlüsü ve bir  $CoO_4$  dörtyüzlüsüne bağlıdır.  $WO_6$  sekizyüzlüsü, iki  $PO_4$  dörtyüzlüsü, iki  $WO_6$  sekizyüzlüsü ve iki  $CoO_6$  sekizyüzlüsüne bağlıdır. (Şekil 6.17)



Şekil 6.15.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinindeki Co, P ve W çokyüzlülerinin koordinasyonları

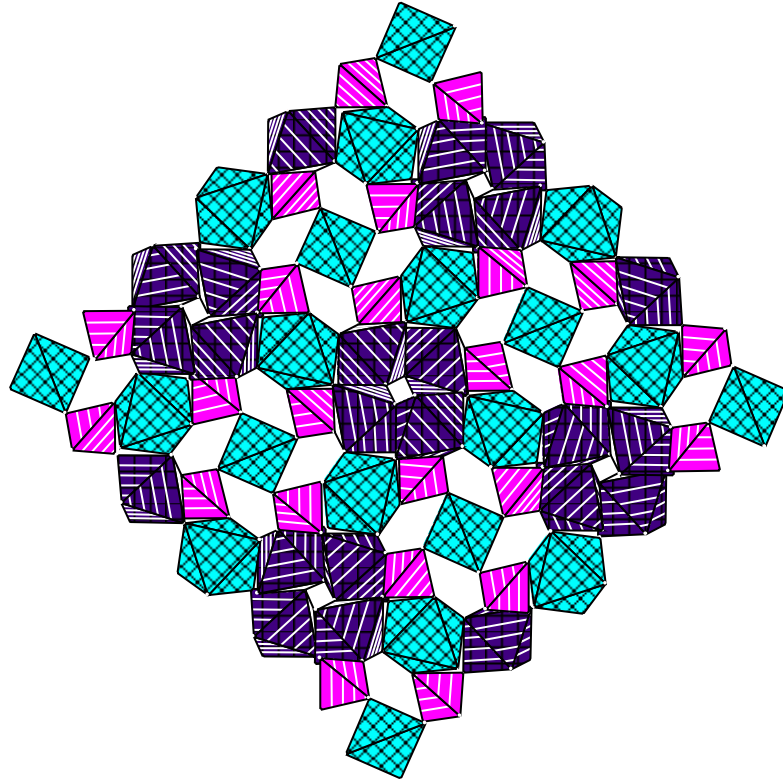
$(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinde,  $WO_6$  sekizyüzlülerinden meydana gelen gruplar, kobalt ve fosfor yapılarının oluşturduğu bağların arasında yer almaktadır. (Şekil 6.18)



Şekil 6.16.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin çok yüzlü ve çoklu yapılardan oluşmuş görüntüsü

$(en)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  koyu mavi kristalinin çokyüzlü yapısına bakıldığında yapıdaki  $WO_6$  sekizyüzlü yapıları,  $PO_4$  dörtyüzlü yapıları,  $CoO_6$  sekizyüzlü ve  $CoO_4$  tetrahedral yapıları açıkça görülmektedir.  $WO_6$  sekizyüzlüleri çokyüzlü yapıda dörtlü grupları oluşturmaktadır. (Şekil 6.19)





Şekil 6.17.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristalinin çokyüzlü görüntüsü.

$(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  yapısındaki tungsten atomunun altı oksijen atomuyla yaptığı W-O bağlarının uzunluğu 1,774(9) ile 2,139(9) Å arasındadır. Yapıda, oksijen atomlarıyla altı bağ yapan Co atomlarının Co-O bağları 2,082(9) ile 2,113(9) Å arasında değişmektedir. Oksijen atomlarıyla dört bağ yapan Co atomlarının Co-O bağ uzunluğu 1,936(9) Å'dır.  $PO_4$  dörtyüzlülerinin P-O bağ uzunlukları 1,522(10) – 1,548(9) Å'dır. Kristalin bağ uzunlukları ve açıları Tablo 6.13 ve 6.14'de verilmektedir.

Tablo 6.11.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristali için bağ uzunlukları

W(1) – O(6)	1,774(9)	Co(3) – O(3)	1,936(9)
W(1) – O(4)	1,774(9)	Co(3) – O(3)	1,936(9)
W(1) – O(5)	1,831(9)	Co(3) – O(3)	1,936(9)
W(1) – O(1)	2,077(9)	Co(3) – O(3)	1,936(9)
W(1) – O(7)	2,127(9)	P(5) – O(2)	1,522(10)
W(1) – O(5)	2,139(9)	P(5) – O(3)	1,522(10)
Co(2) – O(4)	2,082(9)	P(5) – O(1)	1,545(9)
Co(2) – O(4)	2,082(9)	P(5) – O(7)	1,548(9)
Co(2) – O(6)	2,104(10)	C(1) – N(1)	1,50(3)
Co(2) – O(6)	2,104(10)	C(1) – N(1)	1,50(3)
Co(2) – O(2)	2,113(9)	C(1) – C(1)	1,50(6)
Co(2) – O(2)	2,113(9)		

Tablo 6.12.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  kristali için açılar

O(6) – W(1) – O(4)	100,8(4)	O(4) – Co(2) – O(2)	91,0(4)
O(6) – W(1) – O(5)	98,1(4)	O(6) – Co(2) – O(2)	89,1(4)
O(4) – W(1) – O(5)	98,4(4)	O(6) – Co(2) – O(2)	90,9(4)
O(6) – W(1) – O(1)	89,8(4)	O(2) – Co(2) – O(2)	180,0(5)
O(4) – W(1) – O(1)	90,1(4)	O(3) – Co(3) – O(3)	119,9(6)
O(5) – W(1) – O(1)	167,0(4)	O(3) – Co(3) – O(3)	104,5(3)
O(6) – W(1) – O(7)	88,8(4)	O(3) – Co(3) – O(3)	104,5(3)
O(4) – W(1) – O(7)	167,3(4)	O(3) – Co(3) – O(3)	104,5(3)
O(5) – W(1) – O(7)	88,3(4)	O(3) – Co(3) – O(3)	104,5(3)
O(1) – W(1) – O(7)	81,5(4)	O(3) – Co(3) – O(3)	119,9(6)
O(6) – W(1) – O(5)	165,6(4)	O(6) – Co(2) – O(6)	180,0(1)
O(4) – W(1) – O(5)	89,5(4)	O(4) – Co(2) – O(2)	91,0(4)
O(5) – W(1) – O(5)	90,2(3)	O(4) – Co(2) – O(2)	89,0(4)
O(1) – W(1) – O(5)	80,0(3)	O(6) – Co(2) – O(2)	90,9(4)
O(7) – W(1) – O(5)	79,6(4)	O(4) – Co(2) – O(2)	89,0(4)
O(4) – Co(2) – O(4)	180,0(1)	O(2) – P(5) – O(1)	111,4(5)
O(4) – Co(2) – O(6)	87,0(4)	O(3) – P(5) – O(1)	105,6(5)
O(4) – Co(2) – O(6)	93,0(4)	O(2) – P(5) – O(7)	110,5(5)
O(4) – Co(2) – O(6)	93,0(4)	O(3) – P(5) – O(7)	107,5(6)
O(4) – Co(2) – O(6)	87,0(4)	O(1) – P(5) – O(7)	107,9(5)
O(6) – Co(2) – O(2)	89,1(4)	O(2) – P(5) – O(3)	113,6(6)

$(en)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  yapısının bağ valens toplamları hesaplandığında tungsten (W)

atomunun +6, fosfor (P) atomunun +5, cobalt (Co) atomunun +2 ve oksijen (O) atomunun -2 değerlik aldığı görülmüştür. Bu atomlar, kristal yapıdaki  $[Co_3W_4P_4O_{28}]^{6-}$  anyonunu oluşturmaktadır. Yapıların bu şekilde olduğu ID Brown tarafından geliştirilen Bağ Valens Toplamı (Bond Valence Sum, BVS) metodu kullanılarak bulunmuştur. Literatürde yapıların

aydınlatılmasında Bağ valensi toplamı metodu çok yaygın olarak kullanılmaktadır.  
 $(en)_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  için bağ valens toplamı Tablo 6.15'te verilmektedir.

Tablo 6.13.  $(C_2N_2H_{10})_3[Co_3W_4P_4O_{28}]$  için bağ valens toplamı

	W(1)	P(5)	Co(2)	Co(3)	$\Sigma$
O(1)	0,649	1,215			1,864
O(2)		1,293	0,642		1,614
O(3)		1,293		2,068	1,810
O(4)	1,472		0,676		1,821
O(5)	1,811				1,811
O(6)	1,472		0,656		1,800
O(7)	0,567	1,205			1,772
$\Sigma$	5,971	5,006	1,996	2,068	

## SONUÇ

Projede geçiş metal oksit içeren organik-inorganik melez malzemelerin hidrotermal sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Melez yapının inorganik iskeletini oluşturmak için fosfat grubuyla birlikte vanadyum ve tungsten geçiş metalleri kullanılırken, organik bileşen olarak etilendiamin, piridin, 2,2'-bipiridin ve 4,4'-bipiridin ligandları yük dengeleyici bileşen ya da boşluk doldurucu grup olarak kullanılmıştır.

Farklı reaktiflerin reaksiyona girmesi sonucu çok sayıda kristal madde oluşmuş, bu maddelerin yapıları mikroskopik (optik mikroskop, elektron mikroskobu) ve spektroskopik yöntemler (FT-IR) kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ancak gerçek yapılar tek-kristal X-ışınları kırınımı yöntemi ile elde edilen kristalografik bilgi ile SHELX programının kullanılması sonucu çözülmüştür.

Farklı türde kristal yapı gösterdikleri için sentezlenen maddeler vanadyum içeren ve tungsten içeren olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Vanadyumlu maddeler üç boyutta uzayan kristal yapılar verirken tungsten ile sentezlenen bileşiklerin çoğu Keggin kümelerinden oluşmuştur. Vanadyum ile sentezlenen yapıların bir kısmı sadece vanadyumoksit, fosfat grubu ve organik bileşenden oluşurken diğer kısmı ise ikinci bir geçiş metali daha içermektedir. Yapısı çözülen ilk yeni madde vanadyum oksit ve fosfatların bir araya gelmesiyle oluşan  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiğidir. Etilendiamin ve su molekülü, vanadat ve fosfatların bir araya gelirken oluşturduğu boşluklarda yer almaktadır. Birim hücre boyutları  $a = 6,2889$   $b = 6,2958$   $c = 13,1844$   $\alpha = 92,343$   $\beta = 99,875$   $\delta = 90,119$  ve kristal sistem P-1 uzay grubuna sahip triklinik yapıdır.

Sentezlenen yeni maddelerden diğeri olan  $(\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{VO})_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_2$  formülüne sahip yeşil, sekiz yüzlü kristaller,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , etilendiamin, ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 'ün  $170^\circ\text{C}$ 'de 3 gün süreyle hidrotermal reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bu madde monoklinik kristal sisteminin  $\text{P}2_1/n$  uzay grubunda, boyutları  $a = 14,315(3)$  Å,  $b = 10,133(2)$  Å,  $c = 18,329(4)$  Å ve hacmi  $V = 2658,8(9)$  Å<sup>3</sup> olan bir birim hücrede kristallenmiştir. Maddenin yapısı  $\text{VO}_5$  piramitleri ve  $\text{PO}_4$  tetrahedral yapılarının oluşturduğu

tabakalardan oluşmaktadır. Bu tabakalar ise  $VO_6$  oktahedral yapıları ile birleşmekte ve birleşme sonucu oluşan kanallarda etilendiamin grupları yer almaktadır.

Bu projede elde edilen en ilginç sonuç literatürde çok az sayıda bulunan polimerize Keggin zincirleri içeren tungsten bileşikleridir.

$(4,4'$ -bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O (mavi kristaller) ve  $(4,4'$ -bipyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyH)[PCoW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O (kırmızı kristaller) maddeleri aynı kristal yapıya ve monoklinik sistemde P2(1)/c uzay grubuna sahiptir. İki madde arasındaki renk farkı içerdikleri farklı geçiş metalinden kaynaklanmaktadır. İlk maddede Cu atomu W atomu ile kristalografik konum paylaşırken ikinci örnekte Co atomu paylaşmaktadır. Bu yapılar da M-O-W (M= Cu, Co) köprüleri aracılığıyla Keggin kümeleri birbirine bağlanarak tek boyutta uzayan zincir yapıları oluşturmaktadır.

Üçüncü polimerize Keggin yapısı ise  $(4,4'$ bipyH<sub>2</sub>)(pyH)<sub>3</sub>[PCuW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].H<sub>2</sub>O bileşiğidir ve Cu atomu W atomu ile konum paylaşmaktadır. Diğer iki yapıda olduğu gibi Cu-O-W köprüleriyle zincir Keggin yapısını oluşturmaktadır. Bu yapı da monoklinik sistemde C2/m uzay grubuna sahiptir. Yapı görüntü bakımından diğer iki polimerize yapıya benzemesine rağmen atomların kristalografik konumları farklıdır.

Tungsten içeren son bileşik, [Cu(4,4'-bipy)<sub>4</sub>][HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], ortorombik kristal sisteminin Pna2<sub>1</sub> uzay grubundadır ve boyutları a = 20,185(5) Å, b = 25,633(5) Å, c = 20,199(5) Å; ve hacmi V = 10451(4) Å<sup>3</sup>tür. Bu bileşiğin diğerlerinden farkı daha yaygın olarak bulunan moleküler Keggin kümeleri içermesidir. [Cu(4,4'-bipy)<sub>4</sub>][HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] kristalinde Keggin kümeleri arasında [Cu(4,4'-bipy)<sub>4</sub>]<sup>6+</sup> kompleksleri yer almaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında çok sayıda deney yapılarak çeşitli ürünler elde edilmiştir ve bu ürünlerden yapısı aydınlatılan yeni malzemeler rapor edilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda hidrotermal sentezin yeni ve ilginç yapılarda kristal maddeler sentezlemede etkili bir yol olduğu açıkça görülmüştür. Hidrotermal sentezin avantajları ile farklı organik ligandların kullanımı vanadyum ve tungsten oksit içeren ilginç organik-inorganik melez malzemeler vermiştir.

## REFERANSLAR

1. BAKER L.C.W., Baker V.S., Eriks K., Pope M.T., Shibata M., Rollins O.W., Fang J.H., Koh.L.L, A New General Structural Category of Heteropolyelectrolytes. Unusual Magnetic and Thermal Contraction Phenomena, *J.Am.Chem.Soc.*,88, 2329-2331, (1966).
2. BOUDIN S., Guesdon A., Leclaire A., Borel M.-M., Review on Vanadium Phosphates with Mono and Divalent Metallic Cations: Syntheses, Structural Relationships and Classification, Properties, *International Journal of Inorganic Materials*, 2, 561–579, (2000).
3. BROWN I.D., Alternatt D., Bond-valence Parameters Obtained From A Systematic Analysis of The Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Cryst.*, B 41, 244-247, (1985).
4. BYRAPPA, K., Yoshimura, M, Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing, ed: William Andrew, Noyes, New York, (2001). Pp:1-13.
5. CAHILL C.L., Krivovichev S.V., Burns P.C., The Crystal Structure of Mitryaevaite,  $Al_5(PO_4)_2[(P,S)O_3(OH,O)_2F_2(OH)_2(H_2O)_8] \cdot 6.48H_2O$ , Determined From A Microcrystal Using Synchotron Radiation, *The Canadian Mineralogist*, 39, 179-186, (2001).
6. CHEN Y., Wang Y., Zhang H., Yang Q., Sun R., Cao Y., Ni C, The Study of Thermal-Induced 2D-Cos IR On Polyoxomolybdenum (Polyoxotungstic), *Journal Of Molecular Structure*, 883-884, 103-108, (2008).
7. CORONADO E., Galan-Mascaros J.R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C.J. Triki S, Hybrid Molecular Materials Based Upon Magnetic Polyoxometalates and Organic Pi-electron Donors: Syntheses, Structures, and Properties of bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene Radical Salts With Monosubstituted Keggin Polyoxoanions, *J.Am.Chem.Soc.* , 120, 4671-4681, (1998).

8. EVANS H.T., Pope M.T., Reinterpretation of Five Recent Crystal Structures of Heteropoly and Isopoly Complexes: Divanadododecamolybdophosphate, Trivanadoenneamolybdophosphate, ".Gamma.-Dodecatungstophosphate", The Dodecamolybdate-Dodecamolybdomolybdate Blue Complex, and Dihydrogen Decavanadate, *Inorg. Chem*, 23, 501-504, (1984).
9. GALAN-MASCAROS J.R., Gimenez-Saiz C., Triki S., Gomez-Garcia C.J., Coronado E., Ouahab L., A Novel Chainlike Heteropolyanion Formed by Keggin Units: Synthesis and Structure of  $(\text{ET})_{8n}[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ , *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 34, 1460-1462, (1995).
10. GOMEZ-GARCIA C.J., Coronado E., Gomez-Romero P., Casan-Pastor N., A Tetranuclear Rhomblike Cluster of Manganese(II). Crystal Structure and Magnetic Properties of The Heteropoly Complex  $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$   
*Inorg.Chem.*, 32, 3378-3381,(1993).
11. HAGRMAN P.J., Finn R. C., Zubieta J., Molecular Manipulation of Solid State Structure: Influences of Organic Components on Vanadium Oxide Architectures, *Solid State Sciences*, 3, 745–774, (2001).
12. HAWTHORNE F.C., The role of OH and H<sub>2</sub>O in oxide and oxysalt minerals, *Z. Kristallogr*, 201,183-206, (1992).
13. JIN H., Qi Y., Wang E., Li Y., Wang X., Qin C., Chang S., Molecular and Multidimensional Organic-Inorganic Hybrids based on Polyoxometalates and Copper Coordination Polymer with Mixed 4,4'-bipyridine and 2,2'-bipyridine Ligands, *Crystal Growth & Design*, 6, 2693-2698, (2006).

14. KEGGIN J.F., Structure of the Crystals of 12-Phosphotungstic Acid, *Nature* ,131, ,908, (1933).
15. KOZHEVNIKOV, I. V., Catalysis by Polyoxometalates., ed: John Wiley & Sons, Vol:2, England, (2002), Pp:90
16. KYRIDES L.P., Groves W., Manufacture of Piperazine, *U.S. Patent*, 2, 267, (1941).
17. LAUDISE A., Hydrothermal Synthesis of Crystals, *Chem. Eng. News.*, 30, 30-43, (1987).
18. LIN B.Z., He L.W., Xu B.H., Li X.L., Li Z., Liu P.D., Two Polyoxophosphotungstates Formed by Wells-Dawson Cores Linked Through W-O-W Linkages, *Crystal Growth & Design* , 9, 273-281, (2009).
19. LIU J. , Ortéga F. , Sethuraman P. , Katsoulis D.E. , Costello C.E. , Pope M.T., Trimetallo Derivatives of Lacunary 9-Tungstosilicate Heteropolyanions. Part 1. Synthesis And Charaterization, *J. Chem. Soc Dalton Trans.*, 1901-1906, (1992).
20. MAESTRE M. S., Rodrfíguez-Ammo R., Mufioz E., Ruiz J. J., Camacho L., Formation of Two-Dimensional Phases of 4,4'-Bipyridine Cation Radical Over Mercury in The Presence of Iodide Ions , *Langmuir*, 10, 723-729, (1994).
21. MARTIN W.B., Martel A.E., Preparation of Piperazine, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1817-1818, (1948).
22. MOLCHONOV V.N., Tatjanina I.C., Torchenkova E.A., Kazansky L.P., A Novel Type of Heteropolynuclear Complex Anion: X-Ray Crystal Structure of The Polymeric Complex Anion  $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_3\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}]_n^{4n-}$ , *J.Chem.Soc. Chem. Commun.*, 93-94, (1981).
23. MUTIN P. H., Guerrero G., André V., Organic–Inorganic Hybrid Materials Based on Organophosphorus Coupling Molecules: From Metal Phosponates to Surface Modification of Oxides, *C. R. Chimie*, 6, 1153–1164, (2003).
24. OLLIVIER P. J., DeBoard J. R.D., Zapf P.J., Zubieta J., Meyer L.M., Wang C.C., Mallouk T.E., Haushalter R.C., Hydrothermal Synthesis and Crystal Structures of Two Novel Vanadium Oxides Containing Interlamellar Transition Metal Complexes, *Journal Of Molecular Structure*, 470, 49–60, (1998).



25. RAO, C.N.R., Raveau, B., Transition metal oxides: Structure, properties and synthesis of ceramic oxides, , ed: John Wiley and Sons, Vol:2, New York, (1998), Pp:85
26. SCHUBERT, U., Hüsing N., *Synthesis of Inorganic Materials*, ed: Wiley-VCH., Vol:2, Weinheim, (2000), Pp:246
27. SHELDRIK G.M., Foundations of Crystallography, *Acta Cryst.*, A 64,112–122, (2008).
28. SMART, L.; Moore, E. A. *Solid State Chemistry: An Introduction*, ed: Taylor & Francis, New York, (2005), Pp:128
29. SOLAR S., Reactions of Hydrogen Atoms With 4,4'-Bipyridine in Acid Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 88, 5624-5627, (1984).
30. USHAK S., Spodine E., Venegas-Yazigi D., Le Fur E., Pivan J.Y., Pena O., Cardosa-Gil R., Kniep R., On The New Low-Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Solids  $\text{Cu}_4(\text{Bipy})_4[\text{V}_4\text{P}_2\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O} (n \sim 5)$  And  $\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{12}]$  with Linear  $[\text{V}_4\text{P}_2\text{O}_{19}]^{8-}$  and Cyclic  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{12}]^{4-}$  Oligomers, *J. Mater. Chem.*, 15, 4529-4534, (2005).
31. WEST, A. R., *Solid State Chemistry and Its Applications*, ed: John Wiley & Sons, England, (1991), Pp: 47-100
32. YAMASE T. , Naruke H.J., X-Ray Structural and Photoluminescence Spectroscopic Investigation of The Europium Octamolybdate Polymer  $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and Intramolecular Energy-Transfer in The Crystalline Lattice, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2, 285-292, (1991).
33. YAN B., Xu Y., Bu X., Goh N.K., Chia L.S., Stucky G.D., Hydrothermal Syntheses and Structures of Three One-Dimensional Heteropolytungstates Formed By Dawson or Keggin Cluster Units, *J.Chem.Soc. Dalton Trans*, 2009-2014, (2001).
34. YANG H., Lin X., Xu B., You Y., Cao M., Gao S., Cao R., Syntheses, Structures, and Properties of A Series of Supramolecular Hybrids Based On Keggin or Wells–Dawson Polyoxometalates And 4,4'-Bipyridines, *Journal of Molecular Structure*, 966, 33-38, (2010).

35. ZUBIETA J., Hagrman P. J., Hagrman D., Organic - Inorganic Hybrid Materials: from Simple Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2638-2684, (1999).

# TÜBİTAK

## 1. PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

<b>Proje No: 109T903</b>
<b>Proje Başlığı:</b> Polioksometallerin (Metal= Mo, V, Ti, Nb) Katı Hal Koordinasyon Kimyası: Organodiamin Gruplarıyla Şekillendirilen Açık Kristal Yapılı Polioksometalfosfatların Hidrotermal Sentezi ve Tek Kristal Yapılarının Aydınlatılması
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Doç.Dr.Mehtap EANES
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Gülbahçe köyü, 35430 İZMİR
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 15.04.2010 – 15.04.2012
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Metal oksit yapılarının organik moleküllerle veya ikincil metal organik birimlerini bir araya getirerek malzeme bilimi, koordinasyon kimyası ve katı hal kimyasının uygulamalarından yola çıkarak hazırlanan sentetik bir yaklaşımla, özellikle yapısal çeşitlilik gösteren metalorganofosfat sistemlerinin hidrotermal metotla sentezi ve yapı tayini üzerine çalışılmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Polyoxometallat, hidrotermal sentez, organik-anorganik melez materyaller, vanadatlar, kristalografi
<b><u>Fikri Ürün Bildirim Formu</u> Sunuldu mu?</b> Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b>  <b>Kongreler</b> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Taylan Meşin, Mehtap Emirdağ-Eanes "Hydrothermal syntesis, Structure and Characterization of [(VO<sub>2</sub>)(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> (N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]" III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale, 2011.</li><li>2. Banu Önen Mehtap Emirdağ-Eanes "Hydrothermal Synthesis, Structure and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Polyoxotungstates" III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale, 2011.</li></ol>
<b>Ekte Bulunan "ARDEB Başarı Öyküsü Formu", "Kazanımlar" Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşındığını Düşünüyorsanız</b>

**“ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.**