

**HİDROTERMAL ve MİKRODALGA SENTEZ
YÖNTEMLERİYLE NAFTALİN-2,6-
DİKARBOKSİLİK ASİT ile
4,4-BİPİRİDİNİN VANADYUM BİLEŞİKLERİYLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat SARI

Danışman

Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2017

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTERMAL ve MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMLERİYLE
NAFTALİN-2,6-DİKARBOKSİLİK ASİT ile 4,4'-BİPİRİDİNİN
VANADYUM BİLEŞİKLERİYLE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Murat SARI

Danışman

Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2017

TEZ ONAY SAYFASI

Murat SARI tarafından hazırlanan ‘‘Hidrotermal ve Mikrodalga Sentez Yöntemleriyle Naftalin-2,6-Dikarboksilik Asit ile 4,4’-Bipiridin Vanadyum Bileşikleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi’’ adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 20/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliğı** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Başkan : Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA
Dumlupınar Üniv., Fen Edebiyat Fak.

Üye : Doç. Dr. Sabri ÇEVİK
Afyon Kocatepe Üniv., Fen Edebiyat Fak.

Üye : Doç. Dr. Emine BULUT
Afyon Kocatepe Üniv., Bolvadin M. Y. O.

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

21/06/2017

Murat Sarı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROTERMAL ve MİKRO DALGA SENTEZ YÖNTEMLERİYLE NAFTALİN-2,6-DİKARBOKSİLİK ASİT ile 4,4-BİPİRİDİNİN VANADYUM BİLEŞİKLERİYLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Murat SARI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu çalışmada, 4,4'-bipiridin ve sodyum 2,6-naftalindisülfonat ligandları ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek MOF yapıları (Metal Organic Framework) bileşikler ve/veya yeni polimerik koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasında sentez teknikleri olarak hidro/solvo-termal, reflüks ve mikrodalga yöntemleri kullanılmıştır. Karakterizasyon teknikleri olarak bileşiklerin fiziksel karakteristik özelliklerin tespiti, FTIR spektroskopisi, elementel (CHNS), termogravimetrik ve tek kristal yapı analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda vanadyum içeren ne MOF yapıları ne de polimerik koordinasyon bileşiği sentezlenememiştir. Ancak proton transfer tuzu olan 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği ilk defa sentezlenmiş ve tamamen karakterize edilmiştir. Bu bileşik üç farklı sentez yöntemiyle sentezlenebilmiş fakat bu yöntemlerin hepsinde verim oldukça düşüktür. Ayrıca ilginç bir şekilde vanadyum bileşiklerinin bulunmadığı koşullarda 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği sentezlenememiştir.

2017, ix + 54 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vanadyum Bileşikleri, Koordinasyon Bileşikleri, Hidrotermal Sentez, Solvotermal Sentez, Mikrodalga Sentez, 4,4'-bipiridin, 2,6-naftalindisülfonat, Proton Transfer Tuzu.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

INVESTIGATION of REACTIONS of NAPHTHALENE-2,6-DICARBOXYLIC ACID and 4,4-BIPYRIDINE with VANADIUM COMPOUNDS in HYDROTHERMAL and MICROWAVE SYNTHETIC METHODS

Murat SARI

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Academic Advisor: Assoc. Prof. Sabri ÇEVİK

In this study, synthesis and characterization of novel MOF (Metal Organic Framework) structured and/or polymeric coordination compounds incorporating vanadium and 4,4'-bipyridine and/or naphthalene-2,6-disulfonate ligands has been aimed. Hydro/solvo-thermal, reflux and microwave synthesis methods were used as synthesis techniques. Determination of physical properties of compounds, FTIR spectroscopy, elemental (CHNS), thermogravimetric and single crystal structure analysis were used as characterization techniques.

Eventually, neither vanadium-containing MOF nor polymeric coordination compound could be synthesized in this study. However, the proton transfer salt, 4,4'-bipyridinium naphthalene-2,6-disulfonate dihydrate compound was synthesized and fully characterized first time. This compound could be synthesized by three different synthesis methods, but the yield in all of these methods is very low. Also interestingly, the 4,4'-bipyridinium naphthalene-2,6-disulfonate dihydrate compound can not be synthesized under conditions in which vanadium compounds are absent.

2017, ix + 54 pages

Key Words: Vanadium Compounds, Coordination Compounds, Hydrothermal Synthesis, Solvothermal Synthesis, Microwave Synthesis, 4,4'-Bypyridine, 2,6-Naphtalenedisulfonate, Proton Transfer Salt.

TEŞEKKÜR

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

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin her aşamasında değerli bilgilerini esirgemeyerek bizleri hep bir adım öne taşıyan, çalışma azim ve kararlılığı veren, manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sabri ÇEVİK' e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca dersini aldığım, desteğini gördüğüm, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinin hepsine teşekkürlerimi sunarım.

Tezime olan katkılarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tek kristal X-ışınları yapı analizi çalışmalarına ve tezime olan katkılarından dolayı Doç. Dr. Tuncay TUNÇ' a ve Prof. Dr. Musa SARI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince manevi desteğini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Mehmet SAĞLAM' a, Derya Nimet Devrim'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında, her şartta sevgi, destek ve anlayışlarıyla yanımda olan annem Havva, annem vefat ettikten sonra hem annelik hem de babalık yapan babam Mehmet Ali, biricik kardeşim Meryem SARI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Murat SARI
AFYONKARAHİSAR, 2017

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	1
RESİMLER DİZİNİ	1
1. GİRİŞ ve GENEL BİLGİLER	1
1.1 Yeni Bileşikler Sentezlemenin Önemi.....	1
1.2 Tasarım ve Sentez Yöntemleri.....	2
1.2.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi.....	2
1.2.2 Mikrodalga Sentez Yöntemi	6
1.3 Sistemin Belirlenmesi ve Tasarım	11
1.3.1 MOF Yapılar ve Vanadyum	11
1.3.2 Ligandlar.....	16
1.3.3 Proton Transfer Tuzları	18
1.4 Bu Çalışmanın Amacı	19
2. MATERYAL ve METOT	20
2.1 Materyal	20
2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
2.1.2 Analizlerde ve Sentezlerde Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	20
2.2 Yöntem.....	22
2.2.1 Deneysel Kısım	23
2.2.1.1 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiğinin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Sentezi.....	23
2.2.1.2 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiğinin Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Sentezi	24

2.2.1.3 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiminin Refluks Sentez Yöntemiyle Sentezi	24
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
3.1 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiminin Fiziksel Özellikleri.....	25
3.2 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiminin İnfrared Spektroskopisi Sonuçları.....	25
3.3 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiminin Elementel Analiz Sonuçları.....	25
3.4 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiminin Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	28
3.5 Oda Sıcaklığı Manyetik Duyarlılık Ölçümleri.....	30
3.6 4,4'-Bipiridinyum Naftalin-2,6-Disülfonat Dihidrat Bileşiminin Kristal Yapısı	30
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	39
5. KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Å	Angstrom
°C	Santigrad
K	Kelvin
M	Molar
mL	Mililitre
mmol	Milimol
cm	Santimetre
kcal	Kilokalori
mg	Miligram
λ	Dalga Boyu

Kısaltmalar

MOF	Metal Organic Framework
IR	Infrared
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işınları Kırınımı
CHNS	Elementel Analiz
GHz	Gigahertz
MHz	Megahertz

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Katı hal sentez yaklaşımı	3
Şekil 1.2 “Web of Science” kapsamında hidro/solvo-termal sentez çalışması içeren makalelerin yıllara göre dağılımı.....	5
Şekil 1.3 Mikrodalgaların maddeler ile etkileşimi	8
Şekil 1.4 Mikrodalga sentez kimyası alanında “Web of Science” kapsamında yayınlanan makalelerin yıllara göre dağılımı.....	9
Şekil 1.5 Geleneksel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın karşılaştırılması a) Geleneksel ısıtma, b) Mikrodalga destekli ısıtma yöntemi.....	10
Şekil 1.6 Koordinasyon Polimeri Oluşumu.....	12
Şekil 1.7 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin oluşum prensibi.....	13
Şekil 1.8 Birinci, ikinci ve üçüncü nesil gözenekli koordinasyon polimerleri olan MOF’ların şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.9 Bu çalışmada kullanılan ligandlar	16
Şekil 1.10 2,6-Naftalindisülfonato köprü ligantının gözlemlenen koordinasyon modları	17
Şekil 3.1 Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin FTIR spektrumu.....	26
Şekil 3.2 Mikrodalga (Kırmızı) ve Refluks (siyah) sentez yöntemiyle sentezlenen 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin FTIR spektrumları..	27
Şekil 3.3 Hidrotermal (kırmızı), refluks (mavi, kırmızıyla çakışık) ve mikrodalga (siyah) sentez yöntemleriyle sentezlenen 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin TGA eğrileri	29
Şekil 3.4 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin, $C_{10}H_{10}N_2^{2+}C_{10}H_6O_6S_2^{2-} \cdot 2H_2O$, moleküler yapısının ORTEP görüntüsü.....	34
Şekil 3.5 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin birim hücre içeriği.....	35
Şekil 3.6 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin, $C_{10}H_{10}N_2^{2+}C_{10}H_6O_6S_2^{2-} \cdot 2H_2O$ yapısının ORTEP görüntüsü	36
Şekil 3.7 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin ağ yapısının a ekseni boyunca görünüşü	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Kimyada mikrodalga kullanımının gelişimi.....	7
Çizelge 3.1 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği için elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması	28
Çizelge 3.2 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin kristal verileri	31
Çizelge 3.3 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinde seçilmiş bağlarının uzunlukları (Å) ve açıları (°).....	33
Çizelge 3.4 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinde hidrojen bağlarının uzunlukları (Å) ve açıları (°).....	33

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1 a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı.	20
Resim 2.2 Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabı ve parçaları.....	21

1. GİRİŞ ve GENEL BİLGİLER

1.1 Yeni Bileşikler Sentezlemenin Önemi

Çevre, yeryüzündeki ilk canlının var olmasıyla oluşan bir ortam olarak tanımlanabilir. Uzun yıllar eski çağ insanları çevresi ile uyumlu yaşam sürdürdüğünden, onlar için çevre sorun olmamıştır. Çevre sorunları olgusu, yaşamın iki temel fonksiyonu olan beslenme ve üremenin çevre koşulları tarafından tehdit edilmesiyle ortaya çıkmıştır. 17. yüzyılda başlayan ve 19. yüzyılda hızla gelişen sanayileşme olgusu insan-doğa dengesinin bozulmasına yol açmış ve hızla büyüyen çevre kirliliğinin de gerçek sebebi olmuştur (Yücel ve Morgil 1995). Bugün modern insanlar yaşamlarının kolaylaşmasını istediğinden tüketim alışkanlıkları her geçen gün değişmekte ve bununla birlikte çok farklı türde madde, malzeme ve hizmete gereksinim duymaktadırlar. Ayrıca günümüzde bireylerin yaşam kalitesini arttırmak için, hastalıklara karşı önlemler alınması ve hastalıkların tedavilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Kısacası çözülmesi gereken endüstriyel, çevresel ve sağlık sorunlarının sayısı her geçen gün artmaktadır.

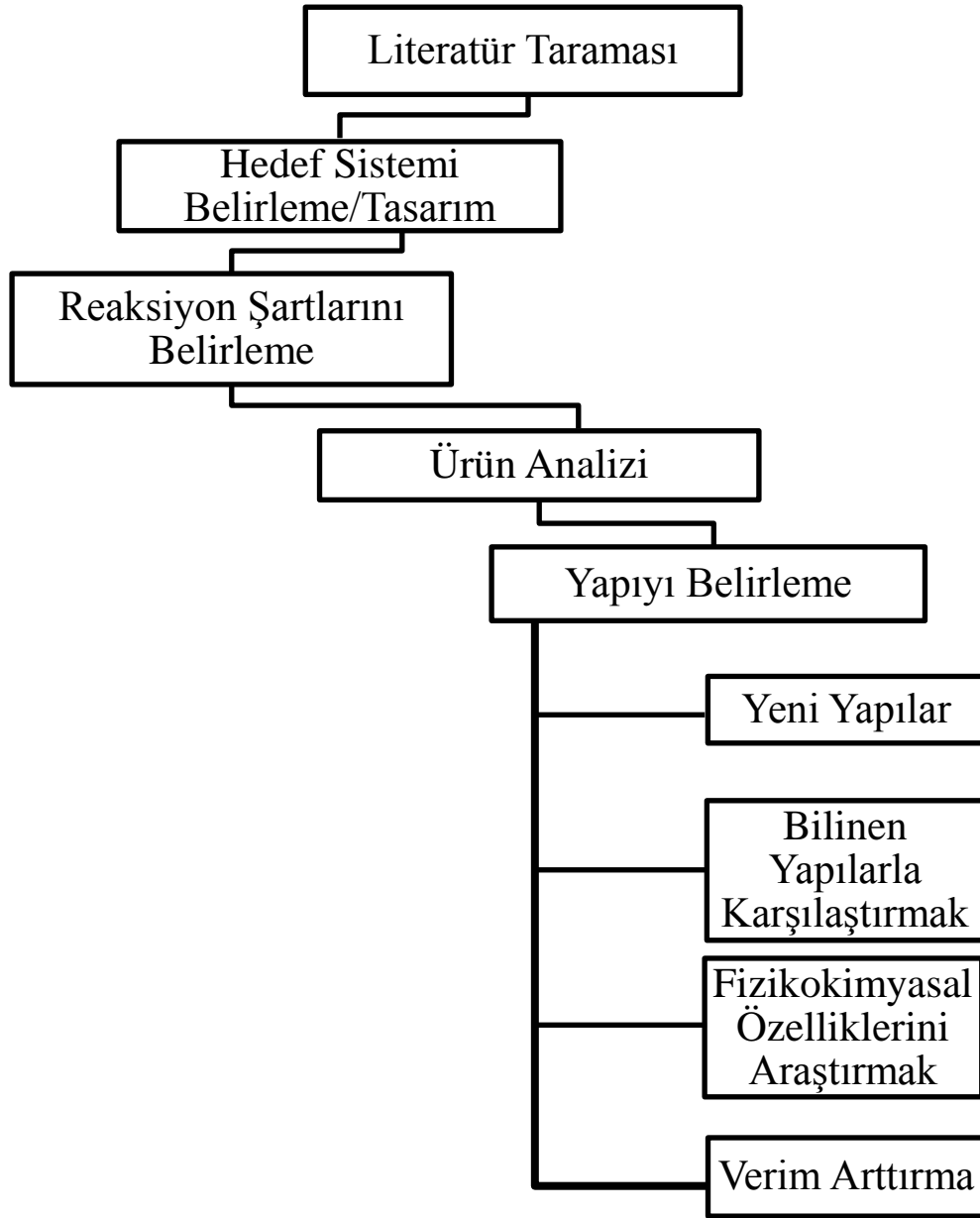
Bilimsel çalışmaların insanlık için yapıldığı dikkate alındığında, yeni bileşik sentezini veya malzeme üretimini kapsayan bilimsel çalışmaların önemli olacağı ve yarar sağlayacağı öngörüsünde bulunulabilir. Bu bağlamda temel amacımız, yeni nesillere temiz bir dünya bırakma hayalini gerçekleştirebilecek, sorunları çözebilecek, atık bırakmayan, çevre ile dost yeni bileşikler/malzemeler sentezlemek ve karakterize etmek olmalıdır (Alkan 2008, Şaşmaz 2009, Telli 2010). Tez konusunun belirlenmesinde burada belirtilen hususların yanı sıra 120 yıllık öyküsü olan asetilsalisilik asit (AspirinTM) bileşiğinin geçirdiği süreç etkili olmuştur. Asetilsalisilik asit üzerinde yüzlerce farklı bilimsel çalışma yapılmıştır ve daha birçok çalışma yapılacaktır. Bu durum yeni bileşiklerin sentez ve karakterizasyonunun gerekliliğini vurgulaması açısından önemlidir. Yeni bileşiklerin/malzemelerin ne zaman, nerede, nasıl ve kimler tarafından araştırılacağı bilinmemesine karşılık, bunların insanlık için bir şans olduğu düşünülmelidir.

1.2 Tasarım ve Sentez Yöntemleri

Bu tez çalışması Şekil 1.1'de gösterilen sentez tasarım stratejisi kullanılarak tamamlanmıştır. Nanoteknolojik katı hal bileşiklerinin (supramoleküler, inorganik-organik hibrit, metal-organik çerçeve (MOF) yapılı vb.) sentezi için hidro/solvo-termal sentez yöntemlerinin sıklıkla kullanıldığı bilindiğinden dolayı bu çalışmada bu yöntemlere başvurulmuştur (Lalena 1993, Yaghi *et al.* 1997, Dalgarno *et al.* 2007). Ayrıca seçilmiş bazı reaksiyonlarda mikrodalga sentez yöntemi çalışma kapsamına alınmıştır.

1.2.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Bilim insanları çevreci sentez yöntemleri arayışlarına girmişlerdir. Doğada inorganik bileşiklerin hidrotermal sentez yöntemine benzer biçimde sentezlendiği anlaşılmıştır. Dolayısıyla bu yöntemin keşfi ve uygulamaları çok hızlı bir şekilde genişlemiştir. Hidro/solvo-termal yöntemler çözücünün kaynama noktasının oldukça üzerine çıkılabilesine imkân sağladığından, metal bileşiklerinin, organik/inorganik ligandların, templatların, mineralleştiricilerin çözünürlüğünün artmasıyla ya da bunların çok az da olsa çözelti ortamına geçmesiyle reaksiyonların gerçekleşmesi prensibine dayanır. Ayrıca hidro/solvo-termal sentezde reaksiyonlar yüksek sıcaklık ve basınç altında heterojen ortamda reaksiyonun gerçekleşebildiği ve kristal formunda ürünlerin elde edilebildiği sentez teknikleridir. Hidro/solvo-termal sentez reaksiyonları yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmış kapların içerisine konulan teflon gibi inert malzemedan üretilmiş reaksiyon kaplarında gerçekleştirilir (Çevik vd. 2007, Yağ 2011). Hidro/solvo-termal teknikler kullanılarak yapılan çalışmalar kristal büyütme, saflaştırma, bozunma, dehidrasyon, ekstraksiyon, sinterleşme, çöktürme-kristallendirme, elektrokimyasal vb. reaksiyonlar için kullanılmıştır. Bu çalışmalarda sıcaklık ve basınç gibi bazı faktörler için kesin bir sınır bulunmamakla birlikte reaksiyonlar geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında gerçekleşebildiği bilinmektedir (Somiya and Roy 2000). Jeoloji kökenli bir terim olan hidrotermal terimi ilk olarak İngiliz Jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından, yüksek sıcaklık ve basınçta kayalar ile minerallerin oluşumu sırasında suyun davranışını izah etmek



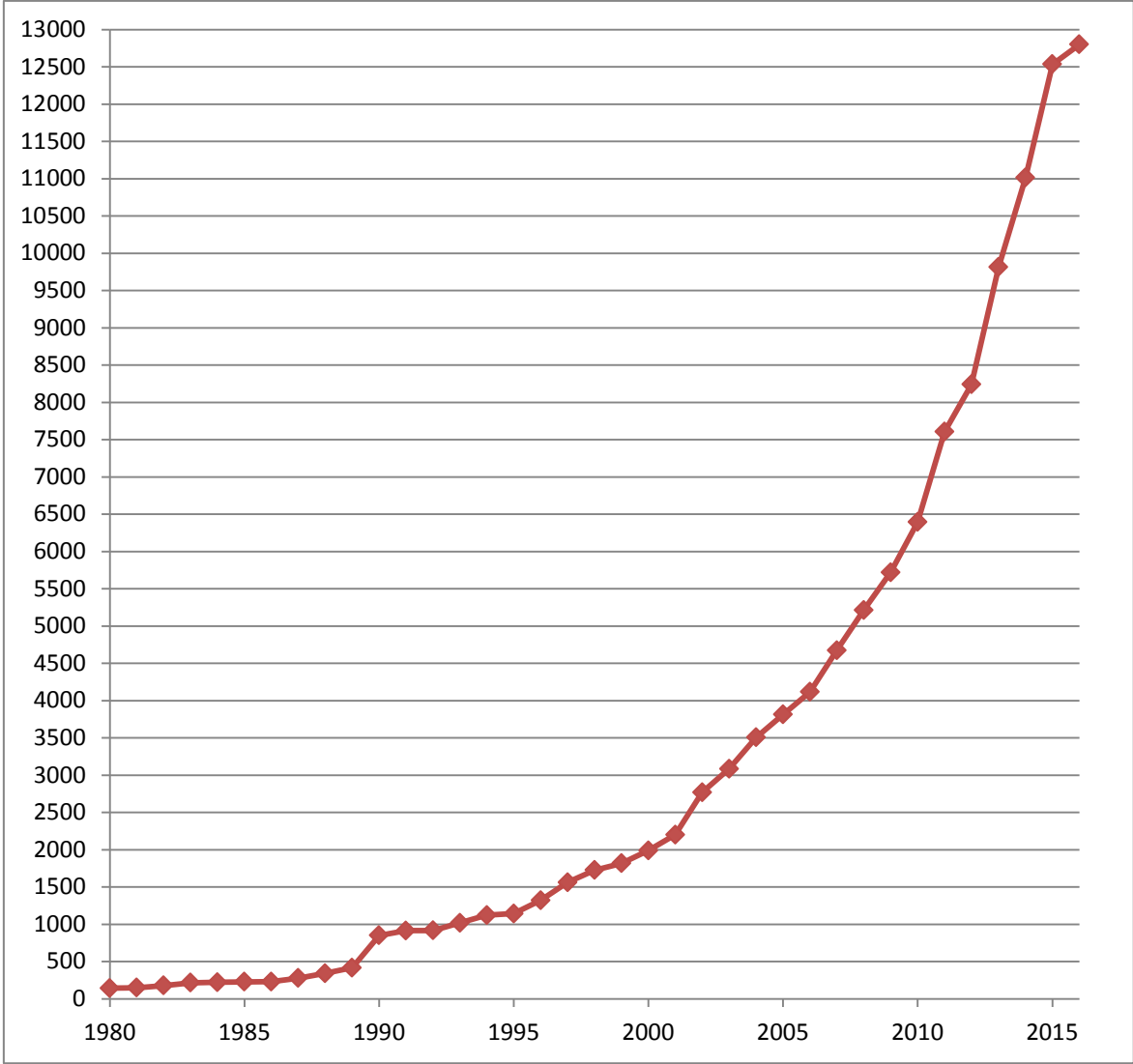
Şekil 1.1 Katı Hal Sentez Yaklaşımı

amacıyla ortaya atılmıştır (Byrappa 2007). Literatürlerde hidrotermal sentez yöntemi için daha farklı tanımlar da bulunmaktadır. Doğa veya doğa koşullarına yakın şartlarda sulu çözeltilerde kristallenmenin veya reaksiyonun gerçekleşmesi hidrotermal sentez yöntemi olarak adlandırılmıştır (Laudise 1970). Bir başka tanımda ise, yüksek basınçta aşırı ısıtılmış çözücülerde reaksiyonların ya da kristallendirmenin gerçekleştirildiği bir yöntem olarak ifade edilmiştir (Lobachev 1973). Özetle, hidrotermal sentez yöntemi

yüksek basınçta ve suyun kaynama noktasının üzerindeki bir ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlanabilir. Ayrıca su dışındaki diğer çözücülerle aynı yöntemin uygulanması solvotermal sentez yöntemini ortaya çıkarmıştır (Rabenau 1985, Roy 1994, Yoshimura and Suda 1994, Byrappa and Yoshimura 2001).

Hidrotermal sentez yönteminin tarihçesinden kısaca bahsetmek gerekirse, 1839 yılında Alman Kimyager Robert Wilhelm Bunsen, kalın cam tüpler içerisinde 100 bar basınç ve 200 °C sıcaklığın üzerindeki sulu çözeltilerden baryum karbonat ve stronsiyum karbonat kristallerini elde ederek literatürdeki ilk hidrotermal sentez reaksiyonlarını gerçekleştirmiştir. Bu sistemi diğer çözücüler için de uygulamıştır (Laudise 2004). İlerleyen yıllarda basınç ayarlı reaktörler içerisinde sızdırmaz cam ampul kaplarda kızgın su kullanılarak farklı bileşiklerin kristalleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir (Desenarmont 1960). Oksit, silikat, fosfat ve sülfat iyonları içeren ve günümüzde yaygın olarak kullanılan yüzlerce bileşik hidrotermal yöntemle sentezlenerek kullanıma sunulmuştur (Roy and Tuttle 1956, Ay 2011). 1940'lı yıllardan itibaren saf kristallerin elde edilmesi ve elektronik endüstrisindeki gelişmeler sonucunda hidrotermal sentez tekniği önemli bir hale gelmiştir (Laudise and Ballman 1969). Kuvars ve zeolitlerin büyük tekli kristallerinin sentezlenmeye başlanması ile birlikte ticari anlamda hidrotermal sentez tekniğine olan eğilim daha da artmıştır (Barrer 1948). Modern çağın gereklerini karşılamak için yeni bileşiklere veya malzemelere olan gereksinimin artışıyla beraber hidro/solvo-termal sentez yöntemlerinin kullanılması arasında bir ilinti olduğu görülmektedir. Bu tespit "Web of Science'ta "hydrothermal* or solvothermal* and synthesis*" taramalarından elde edilen makale sayılarının yıllara göre dağılım grafiğinden görülebilir (Şekil 1.2). Literatür incelendiğinde bu sentez yöntemlerinin yeni bileşiklerin sentezi, kristalizasyonu, kristal büyümesi ve diğer işlemler için yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir.

Doğadaki en önemli çözücü olan su, termodinamik açıdan oldukça karardır. Sentez reaksiyonlarında suyun kullanılmasının gerekçeleri sıralandığında; çevreye zarar vermemesi, birçok reaktifi az ya da çok çözebilmesi, diğer çözücülerin aksine ucuz olması ve kolaylıkla reaksiyonlarda kullanılabilir niteliğe (saflığa) sahip olması gibi özellikler ön plana çıkmaktadır. Ayrıca yüksek basınç ve sıcaklıklarda bir katalizör veya



Şekil 1.2 “Web of Science” kapsamında hidro/solvo-termal sentez çalışması içeren makalelerin yıllara göre dağılımı.

mineralleştirici olarak da yer alabilir (Haman 1981, Van der Put 1998, Eanes 2000, Ay 2011). Suyun polar bir çözücü olması nedeniyle, sıcaklık ve basınç artışı ile polaritesinin değişmesi sonucunda organik ve/veya inorganik reaktiflerin çözücü ortamına geçmesini sağlayarak reaksiyonların gerçekleşmesine katkıda bulunabilir (Haman 1981, Van der Put 1998, Eanes 2000, Ay 2011).

Reaksiyonlarda enerji tasarrufu sağlaması, atıkların geri kazanılması, geri dönüşümü sağlanamayan atıkların da başarılı bir şekilde arıtılmasıyla diğer birçok sentez yöntemine göre daha çok tercih edilen hidro-solvo/termal sentez yöntemleri çevre dostu sentez yöntemleridir. Özellikle birkaç hafta süren katı hal reaksiyonlarıyla

karşılaştırıldığında hidro-solvo/termal sentez reaksiyonların sürelerinin birkaç gün olması önemli derecede süre ve enerji bakımından avantaj sağlamaktadır. Ayrıca sıcaklık ile basıncın değişmesiyle istenen fazların oluşumunu sağlamasından ve çözeltinin polaritesinin değişmesiyle çözünürlüğün artmasına katkıda bulunmasından dolayı bu yöntemler diğer yöntemlerden daha ayrıcalıklı bir duruma geçmektedir. Özetle, hidro-solvo/termal sentez yönteminin kolay uygulanabilirliği, maliyetinin az olması, yüksek ürün saflığı ve yeterli büyüklükteki taneciklerin oluşabilmesi gibi özellikler bu yöntemi daha da avantajlı hale getirmektedir (Chien 1998, Ay 2011).

Hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlarına etki eden en önemli parametreler; sıcaklık, reaksiyon süresi, stokiyometri, ligand türü, pH, metal kaynağı, yüzey merkezi, kristal oluşum oranı, reaksiyon kabının doluluk oranı ve templat türleri olarak sıralanabilir (Dai 2003, Huang 2003, Du 2005, Wen 2005, Liu 2006). Hidro/solvo-termal sentez yöntemi diğer sentez yöntemlerine oranla daha etkili olmasına rağmen, kapalı sistem olan bu sentez yönteminde reaksiyonların basamaklarının tam kontrolü sağlanamadığından reaksiyonların yönlendirilmesi deneyi yapan kişinin kontrolünde değildir (Çevik 2001, Sun 2006). Yeni bileşiğin yapısı/tasarımı ligandın geometrisi, zincir uzunluğu, stokiyometri, çözücünün cinsi, metalin koordinasyon tercihleri ve yükseltgenme basamağı gibi birçok etmenle ilişkilidir (Çevik vd. 2007).

1.2.2 Mikrodalga Sentez Yöntemi

Mikrodalga, bir elektromanyetik enerji biçimidir. Mikrodalga elektromanyetik spektrumu 300-300.000 MHz frekans aralığındadır. 2.45 GHz'te (dalga boyu 12,25 cm) çalışan cihazlar mikrodalga enerjisiyle bir kimyasal bağı kırabilecek kadar büyük enerjiye sahip değildirler. Başka bir ifade ile mikrodalga fotonlarının enerjisi 30 cal/mol kadar olduğundan bir bileşiğin yapısını doğrudan etkileyemez ve bağlarını kıramaz. Mikrodalga enerjisiyle yapıdaki moleküllerin dönme hareketleri etkilenebilir (Brittany and Hayes 2002). Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için gerekli olan enerji mikrodalga enerjisinin absorbe edilerek uyarılan moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasıyla sağlanır ve bunun sonucunda reaksiyon daha hızlı gerçekleşir (Dahiya, Kumar and Varma 1997, Efil 2010).

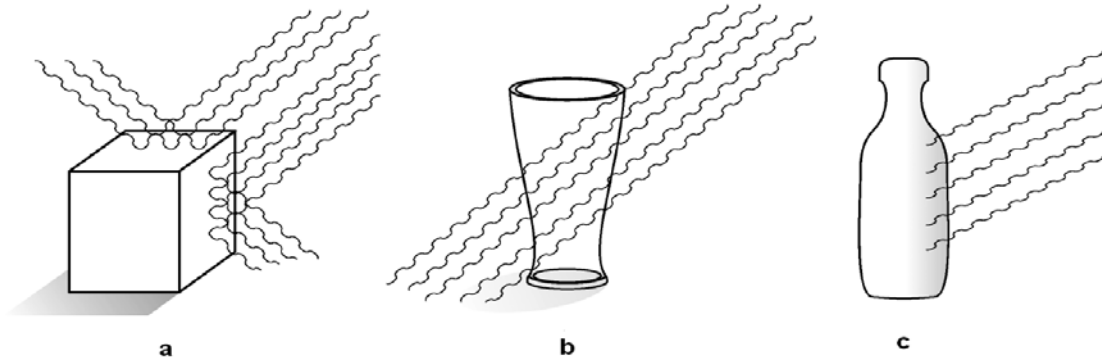
Mikrodalga ile ilgili ilk çalışmaların tarihi 1940'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Bu yıllarda radar sistemlerinde kullanılmış ve daha sonra tesadüfen mikrodalğanın maddeleri ısıtmada kullanılabileceği ortaya çıkartılmış ve daha sonra mikrodalga kullanılarak birçok teknolojik ürün geliştirilmiştir. Mikrodalğanın kimya alanında kullanımının tarihsel süreci Çizelge 1.1'de özetlenmiştir (Taylor *et al.* 2005). Organik sentezlerde 1980'lerin başından itibaren kullanılan mikrodalga sentez sistemleri son zamanlarda inorganik sistemlerde yaygın olmasa da kullanılmaya başlanmıştır (Kappe 2003). Ayrıca kimyacılar için çok sayıda yeni sentez cihazları üretilerek piyasaya sürülmektedir. Düşük bütçeli bilimsel çalışmalarda bu cihazların yerine ev tipi mikrodalga fırınlar, farklı reaksiyon kapları kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Stadler *et al.* 2002, Kappe and Stadler 2005, Efil 2010, Düz 2012, Yakut 2012).

Çizelge 1.1 Kimya alanında mikrodalga kullanımının gelişimi (Taylor *et al.* 2005).

1946	Mikrodalga tekniği keşfedildi.
1947	Evde kullanılabilecek ilk mikrodalga fırını tasarlandı.
1978	İlk mikrodalga laboratuvar cihazı tasarlandı.
1980-82	Mikrodalga ışıma organik madde ve malzemeleri kurutmak için kullanıldı.
1983-85	Kimyasal analiz işlemlerinde kullanıldı.
1986	Kanada'da bulunan Laurentian Üniversitesi ve ABD' de bulunan Georgia Üniversitesi mikrodalga ışıma ile ilgili makaleler yayınladı.
1992-96	Kimyasal reaksiyonlarda kullanılmak üzere kesikli sistem reaktörü (MDS 200) geliştirildi.
1997	"Mikrodalga kimyası, temelleri, örnek hazırlama ve uygulamalar" isimli bir referans kitabı yayınlandı.
2000	Kimyasal reaksiyonlarda kullanılmak üzere ilk ticari mikrodalga sentez cihazı tasarlandı.

Mikrodalga ışımayla maddelerin etkileşimi diğer sentez yöntemlerine göre farklılık gösterir ve bütün maddeler için elverişli değildir. Mikrodalga-madde etkileşimi üç kategoride sınıflandırılabilir (Taylor *et al.* 2005).

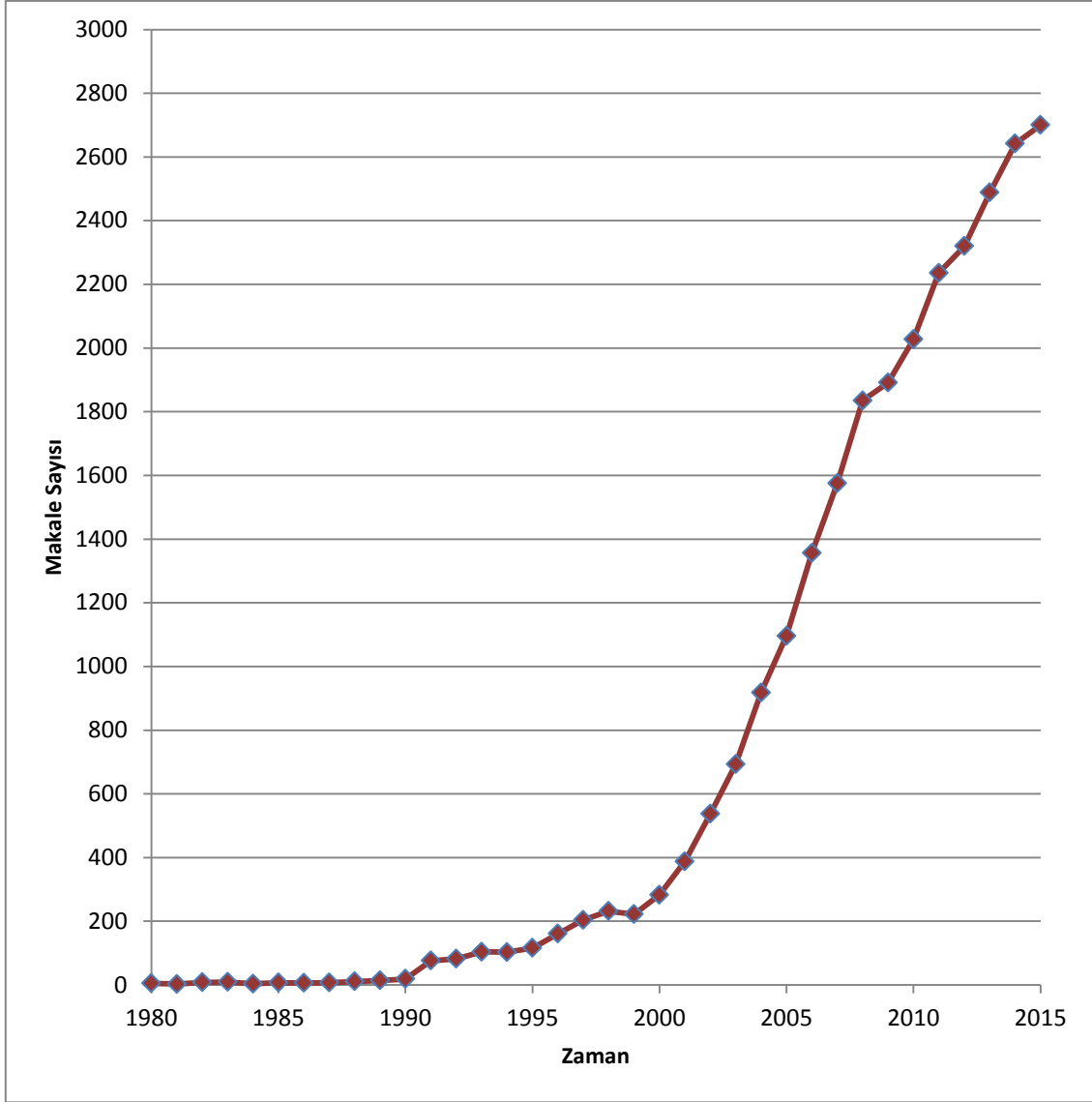
- I. Mikrodalgayı **yansıtın** maddeler, örneğin mikrodalgalar metallere çarparak geri dönerler fakat metalleri ısıtmazlar (Şekil 1.3a).
- II. Mikrodalgaya karşı **geçirgen** olan maddeler, örneğin mikrodalgalar kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâğıt vb. gibi maddeler içerisinden geçerler fakat bu maddeleri ısıtmazlar (Şekil 1.3b).
- III. Mikrodalgayı **absorbe eden** maddeler, örneğin mikrodalgalar su, etil alkol, metanol gibi polar çözücüler ve polar olan reaktif maddeler tarafından absorbe edilirler, böylelikle bu maddelerin kinetik enerjileri moleküler dönme hareketlerinden dolayı artar ve hızla ısınır (Şekil 1.3c).



Şekil 1.3 Mikrodalgaların maddeler ile etkileşimi (Bogdal 2005, Efil 2010).

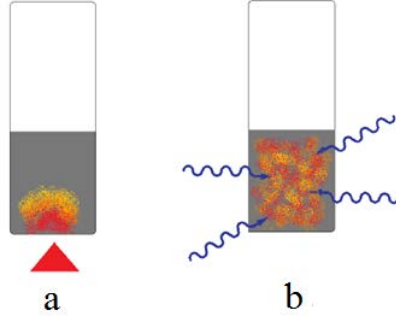
Mikrodalga sentez tekniğinin kullanımı kimyasal reaksiyonların hızlarını arttırarak, yüksek verimde ve saflıkta ürünler elde edilebilmesini sağlayabilmektedir. Gelecekte mikrodalga kimyası teknolojinin hızlı gelişmesiyle sentez reaksiyonlarında tercih edilecek en verimli yöntem olacağı düşünülmektedir (Başarır 2006). Her geçen gün mikrodalga kimyası alanında yapılan bilimsel çalışmaların sayısındaki hızlı artış bunu göstermektedir (Şekil 1.4).

Mikrodalga sentez yöntemi klasik sentez yöntemlerine göre pek çok avantaja sahiptir. Klasik yöntemlerle birkaç hafta süren bazı reaksiyonlar mikrodalga yöntemiyle birkaç dakika içinde gerçekleşmektedir (Başarır 2006, Kharissova *et al.* 2011). Mikrodalga



Şekil 1.4 Mikrodalga sentez kimyası alanında “Web of Science” kapsamında yayınlanan makalelerin yıllara göre dağılımı.

yönteminde elde edilen bazı ürünler geleneksel sentez yöntemlerine göre daha saf ve daha yüksek verimde elde edilebilir (Crisostomo 2008, Kappe and Dallinger 2006, Caddick and Fitzmaurice 2009). Geleneksel ısıtma tekniklerinde bölgesel ısıtmasından dolayı ürünlerde, reaktiflerde ve/veya ürünlerde bozulmalar görülebilir. Mikrodalga sentez yönteminde enerji kimyasal maddeyle doğrudan temas sağlar. Doğrudan reaksiyon karışımı ısıtılır böylece homojen bir ısıtma sağlanır (Şekil 1.5) (Hayes 2004, Voutchkova 2009, Gustavo 2010). Mikrodalgayla ısıtmada reaksiyon kaplarının değil, reaktiflerin hızlı bir şekilde ısınmalarını sağladığı için zamandan ve enerjiden tasarruf sağlar (Murugan et al. 2001, Deshmane 2011, Büyükkakıncı 2012). Mikrodalga sentez



Şekil 1.5 Geleneksel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın karşılaştırılması a) Geleneksel ısıtma, b) Mikrodalga destekli ısıtma yöntemi (Gustavo 2010).

yönteminde ısıtma doğrudan ısıtma sağladığından, kullanılacak çözücü miktarı az tutulur veya hiç kullanılmaz (Başarıır 2006, Li *et al.* 2006, Voutchkova 2009).

Mikrodalga sentez yönteminde kullanılan basınçlı sistemler sayesinde çözücünün kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklara ulaşması mümkündür (Ertürk 2007, İslam 2007). Mikrodalga sentez yönteminde polarlığı yüksek çözücü veya madde içeren reaksiyonlar daha istemlidir (Leonellia and Mason 2010, Deshmane 2011). Organik reaksiyonlarda kullanılmak üzere tasarlanan cihazlarda sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin kontrol edilebilmesi, reaksiyonların tekrarlanabilirliğini sağlayabilmektedir (Aktaş 2010). Mikrodalga sentez yöntemi reaksiyon sonucunda daha az atık oluşturduğundan ve daha verimli reaksiyonlar gerçekleştirebildiğinden çevre dostu bir yöntemdir (Aktaş 2010). Kurutma, eritme, protein parçalama gibi işlemler mikrodalga ısıtma ile daha kolay yapılabilir (Varma 1999).

Mikrodalga sentez yönteminin avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. Beklenmedik zamanlarda artan ısı ve basıncın etkisiyle reaksiyon kabında patlamalar gözlenebilir. Meydana gelebilecek tehlikelerin önlenmesi açısından reaksiyonlar tamamen kapalı bir sistemde gerçekleştirilmelidir. Kullanılan kapların, mikrodalga ortamına uygun olması son derece önemlidir (Başarıır 2006).

Reaksiyon mekanizmaları yaygın olarak bilinen organik ve polimer sentezlerin aksine, anorganik sentezlerde reaksiyon mekanizmaları ya çok az bilinmekte ya da hiç bilinmemektedir. Bu durum inorganik sentezlerde yeni bileşiğin yapısının

öngörülmesini oldukça zor hale getirmektedir. Bu sebeple Şekil 1.1'de gösterilen katı hal sentez yaklaşımında hedeflenen sonuca ulaşamadığında, yani ürünün analizi sonucunda hedefe ulaşamadığı anlaşıldığında, reaksiyon koşullarını değiştirerek yeni bileşik sentezi için yeni arayışlara gidilerek çalışma devam eder. Çünkü hipotezimizde oluşmasını tasarladığımız yeni bileşikler her ne kadar termodinamik açıdan kararlı olsa da çoğu kez reaksiyonun gerçekleşmesi kinetik bariyerin aşılmasını gerektirir. Bunun hangi reaksiyon koşullarında gerçekleşebileceğinin öngörülmesi çok zordur.

1.3 Sistemin Belirlenmesi ve Tasarım

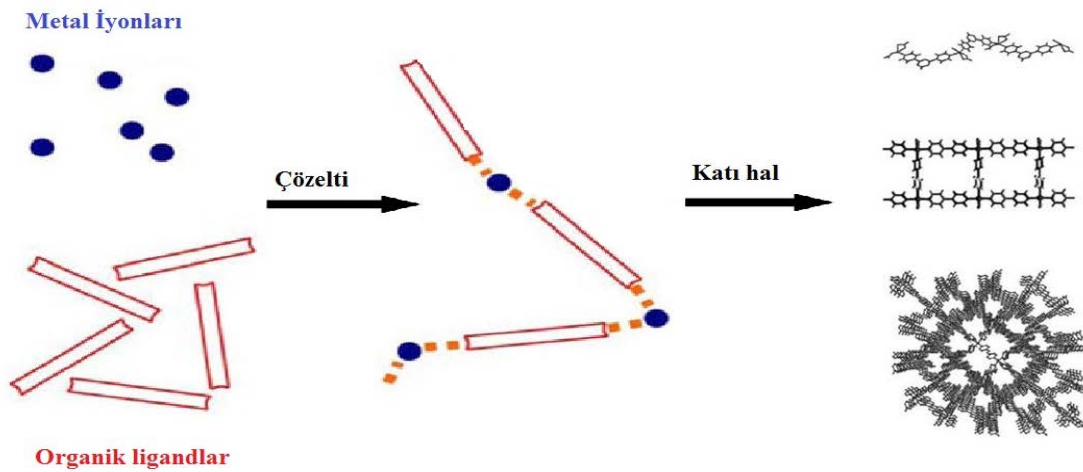
Katı hal sentez yaklaşımında (Şekil 1.1) hedef sistemin belirlenmesi aşaması çalışmanın tasarım kısmını içerir. Bu aşama elde edilmesi düşünülen yeni bileşiklere/yapılara uygun kimyasal unsurların belirlenmesi olarak kısaca ifade edilebilir. Literatür taraması sonucunda henüz sentezlenmemiş yeni bileşiklerin sentezlenmesine uygun metal, ligand ve templatlar seçilir. Bu çalışmada yeni MOF yapılar hazırlamak için metal olarak vanadyum, ligand olarak ise sodyum 2,6-naftalindisülfonat ve 4,4'-bipiridin seçilmiştir.

1.3.1 MOF yapılar ve Vanadyum

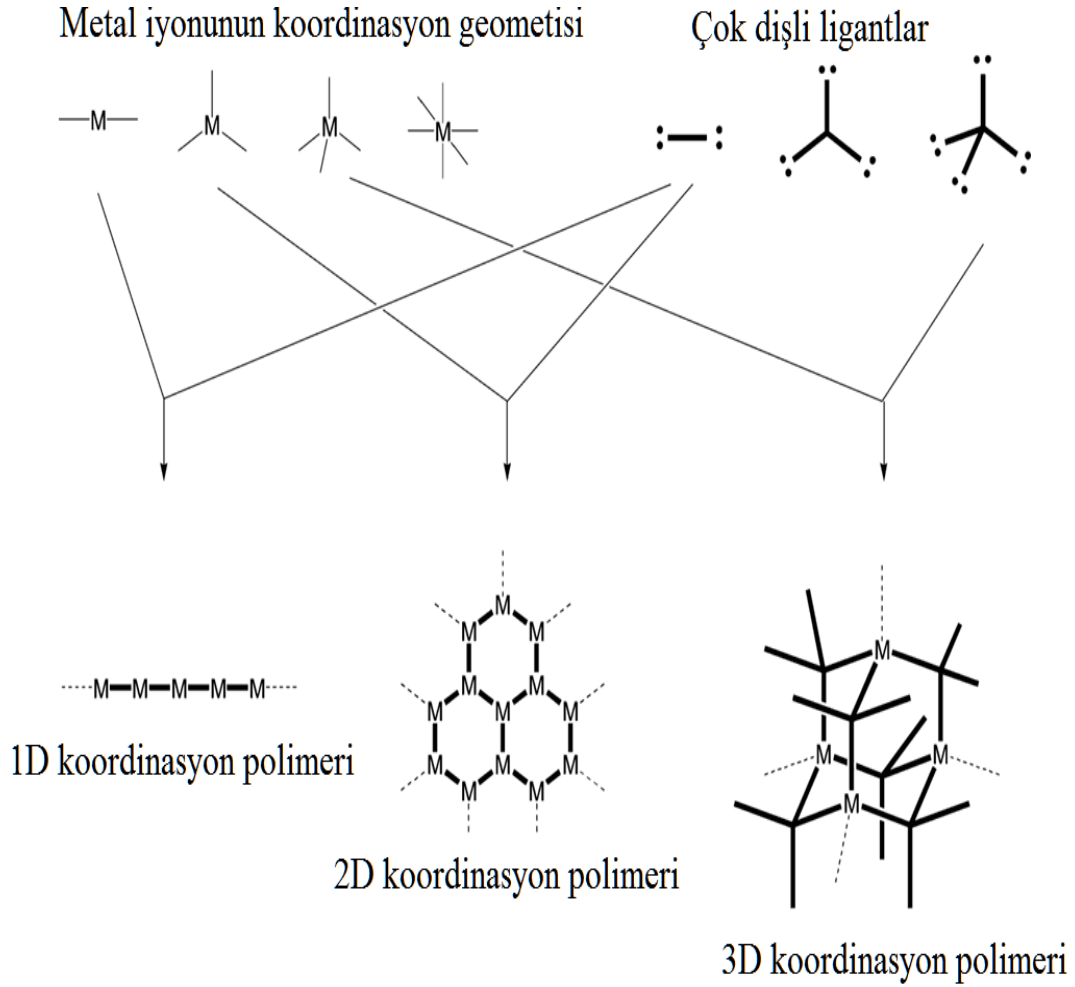
Açık çerçeveli bir yapıya sahip olan MOF yapılar son yıllarda ilgi çekmektedir. Çok yüksek değerde yüzey alanları, yüksek gözeneklilik, yapısal düzenlilik, sağlamlık ve kararlılık MOF yapıların en iyi bilinen özellikleri arasında yer alır (Eddaoudi *et al.* 1999, 2002, Chae *et al.* 2004, Murray *et al.* 2009, Furukawa *et al.* 2010). MOF yapıların uygulama alanları sadece literatürde belirtilenlerle sınırlı olmayıp, özellikle de endüstri alanında ticari hale getirilmiştir. Literatürde en sık karşılaşılan uygulama alanı gaz depolama uygulamalarıdır. Bunun yanı sıra gaz arıtma, gaz ayırma, kataliz, lineer olmayan optik, manyetik ve biyolojik uygulamalar literatürde sıklıkla karşılaşılan diğer uygulama alanlarıdır (James 2003, Wang *et al.* 2006, Yaghi *et al.* 2008, Yaghi and Li 2009, Murray *et al.* 2009, Li *et al.* 2009, Kuppler *et al.* 2009, Czaja *et al.* 2009, Keskin and Sholl 2009, Kurmoo *et al.* 2009, Allendorf *et al.* 2009, Ma *et al.* 2009, McKinlay *et al.* 2010). MOF yapılar konusunda çalışan en popüler bilim insanlarından birisi olan Omar M. Yaghi, hidrojeni ve karbondioksiti en fazla tutacak olan MOF yapılar

geliştirmek üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmıştır. Çünkü hidrojenin bu yüzyılın en temiz enerji kaynağı olmaya aday olması ve karbondioksitin ise küresel ısınmanın sorumlusu olmasından dolayı MOF yapılar molekül depolama özellikleriyle hem enerji krizine hem de küresel ısınmaya karşı bir çözüm olacağı düşünülmektedir (Yaghi *et al.* 2008, Yaghi and Li 2009). Ayrıca bazı MOF yapıların çözücülerinin uzaklaştırılmasından sonra gözeneklerinin N_2 , CCl_4 , C_6H_{12} , CH_2Cl_2 ve C_6H_6 gibi gazları tutabildiği çalışmalarla gösterilmiştir (Eddaoudi *et al.* 2002). MOF yapılar oldukça yüksek miktarda hidrojen gazı depolayabildiği için yakıt hücresi teknolojisinin gelişmesine de katkıda bulunmaktadır (Chen *et al.* 2005, Rowsell and Yaghi 2005). MOF yapıların sensör yapımında kullanıldığını gösteren çalışmalar literatürde mevcuttur (Schlichte *et al.* 2004, Gandara *et al.* 2008). Manyetik mangan iyonları içeren MOF yapıları kanser hücresine girmesinin sağlanması ve manyetik rezonans (MR) ile bu hücrelerin görüntülenmesi üzerine ticari uygulama alanı mevcuttur. Bu amaçla kullanılan MOF yapıları bileşiklerden bir tanesi "BASOLITETM" ticari isimle Alman kimya şirketi BASF tarafından piyasaya sürülmüştür (Ayvaz 2009).

MOF yapılar metal ile organik ligandın koordine kovalent bağ ile birbirine bağlanarak oluşan bir, iki ve üç boyutlu (1D, 2D ve 3D) koordinasyon polimerleridir (Şekil 1.6) (Janiak 2003, Wang *et al.* 2011). 1D yapılarda metal iyonu, iki tane çok dişli ligand molekülüne koordine olur. Bu yapılarda organik ligandlar birbirlerine metal iyonlarıyla bağlanarak sonsuz uzunlukta zincirler oluştururlar. 2D yapılar üç veya dört ligand



Şekil 1.6 Koordinasyon polimeri oluşumu (Wang *et al.* 2011).



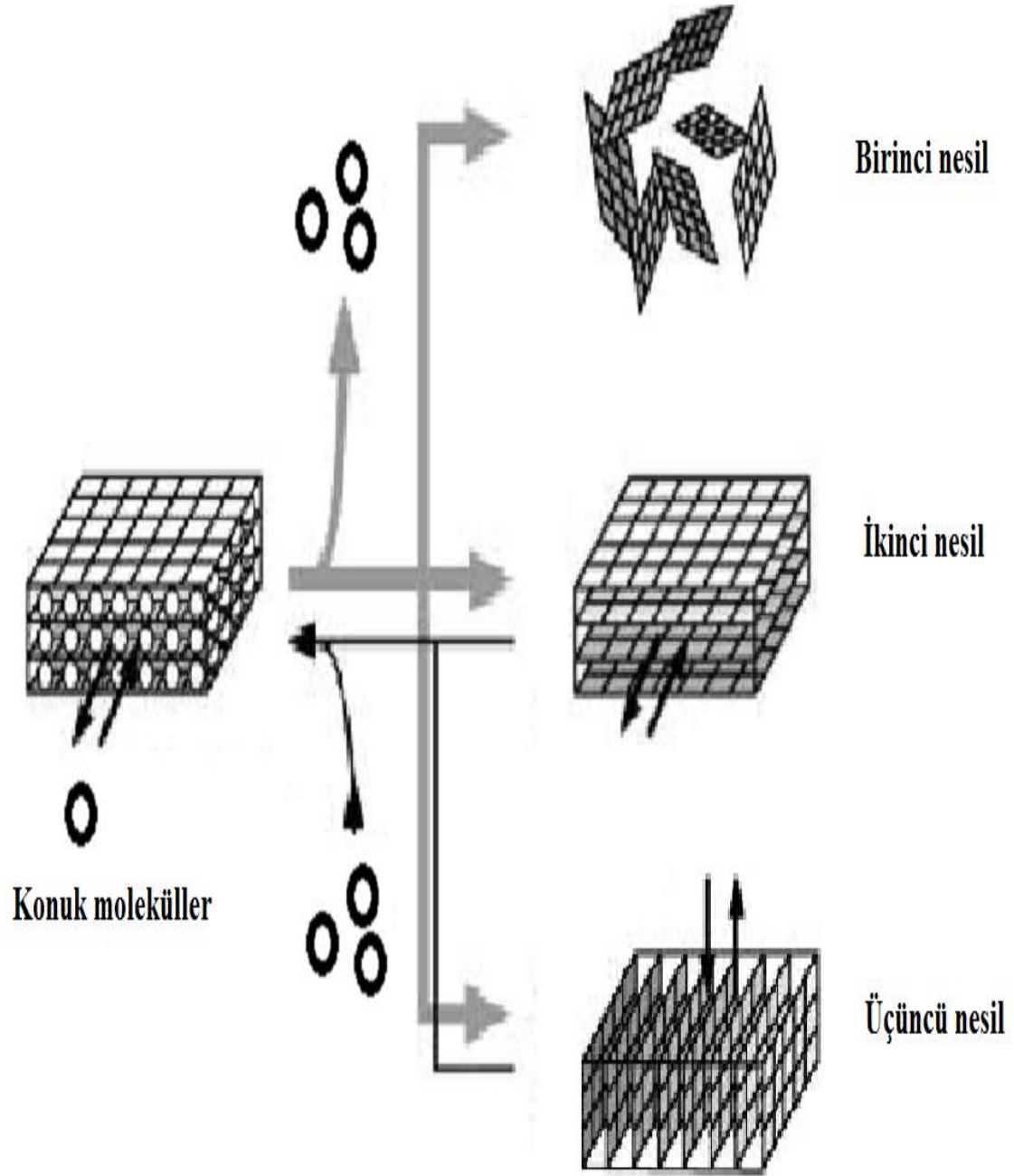
Şekil 1.7 1D, 2D ve 3D koordinasyon polimerlerinin oluşum prensibi (James 2003).

molekülünün metale koordine olması ve başlangıç motifinin iki yönlü genişlemesiyle oluşur. Yüksek koordinasyon sayılı metal atomları (tetrahedral, oktahedral vb. düğümler) ile üç boyutlu yapılar elde edilebilir (Şekil 1.7) (Fromm *et al.* 2010).

Moleküler yapı taşlarının seçimi ve metallerin koordinasyon kabiliyetleri MOF yapıların topolojik çeşitliliğinin artmasına sebep olur ve bu tasarımın en önemli unsurudur. Kullanılan metal atomuna ve ligandın koordinasyon modlarına bağlı olarak 1D, 2D ve/veya 3D MOF yapılar sentezlenebilir/tasarlanabilir (Şekil 1.8) (James 2003, Eddaoudi *et al.* 2002, Kitagawa *et al.* 2004, Perez *et al.* 2004, Robin and Fromm. 2006). Bu sebeple yeni MOF yapıları tasarlarken şu genel unsurlar dikkate alınmalıdır:

- I.** Doğa boşluk oluşturmayı istemez. Bu sebeple içerisinde boşluk olan bileşikler sentezlemek neredeyse mümkün değildir. Gözenekli yapılar sentezlenmek istenirse; gözenekleri işgal edecek bir çeşit konuk veya kalıp molekül(ler) (template(s)) kullanılmalıdır. Kalıp moleküllerin uçucu veya kolay yer değiştirebilen uygun boyuttaki moleküllerden seçilmesi çok önemlidir.
- II.** Uzun köprü oluşturan organik ligandlar, daha büyük mikrogözenekli yapıların elde edilmesinde kullanılabilir. Ancak bu tür ligandlar sıklıkla birbirine geçmeye (interpenetration) sebep olabilir. Bu durum molekül mühendisliğinde üstesinden gelinmesi gereken önemli bir sorundur.
- III.** İçerisinde boşluklar bulunan ağ yapılarını teorik olarak tasarlamak ve uygun ligand ile metal kaynaklarını etkileştirmek iyi bir strateji olabilir.

Gözenekli MOF yapıların günümüzde niçin çok ilgi çektiği konak-konuk kimyası (host-guest chemistry) açısından incelendiğinde, Şekil 1.8’de şematize edilen yapılar bu durumu çok iyi bir şekilde açıklamaktadır. Birinci, ikinci ve üçüncü nesil (1st, 2nd and 3rd generation) koordinasyon polimerleri için geçerli olan bu olgular gözenek oluşturabilen veya içeren MOF yapılar için de geçerlidir (Kitagawa and Kondo 1998). Birinci nesil koordinasyon polimerleri olan MOF yapılarda konuk moleküllerin ayrılması yapının çökmesine neden olur. Yani bu yapılar sadece konuk molekülleri ile sürekli. Onlar yapıyı terk ettiğinde geri dönüşümü olmayacak şekilde ağ yapı çökmektedir. İkinci nesil koordinasyon polimeri olan MOF yapıların ağ yapıları sağlam ve kararlıdır. Yani ağ yapısında konuk moleküller olmaksızın ağ yapısı kalıcı gözeneklilik göstermektedirler. Üçüncü nesil koordinasyon polimerleri olan MOF yapılar ise esnek ve hareketli ağ yapısına sahiptirler. Bunlar ışık, elektrik alanı ve konuk moleküllerin bir başka moleküller ile yer değiştirmesi gibi dış uyaranlara cevap verebilen ağ yapılarıdır. Ayrıca bu yapılardaki kanallar veya gözenekler tersinir olarak değişime uğrayabilir. Kovalent bağlarla oluşmuş birçok gözenekli inorganik malzemelerin büyük bir kısmı ikinci nesil koordinasyon bileşikler olarak sınıflandırılır. Diğer taraftan gözenekli inorganik ve organik unsurları içeren koordinasyon polimerleri sadece sert yapıları ikinci nesil koordinasyon bileşiklerini değil aynı zamanda esnek ve hareketli üçüncü nesil koordinasyon polimerleri olan MOF yapılar olarak da karşımıza



Şekil 1.8 Birinci, ikinci ve üçüncü nesil gözenekli koordinasyon polimerleri olan MOF'ların şematik gösterimi (Kitagawa and Kondo 1998)

çıkabilir (Kitagawa *et al.* 2004).

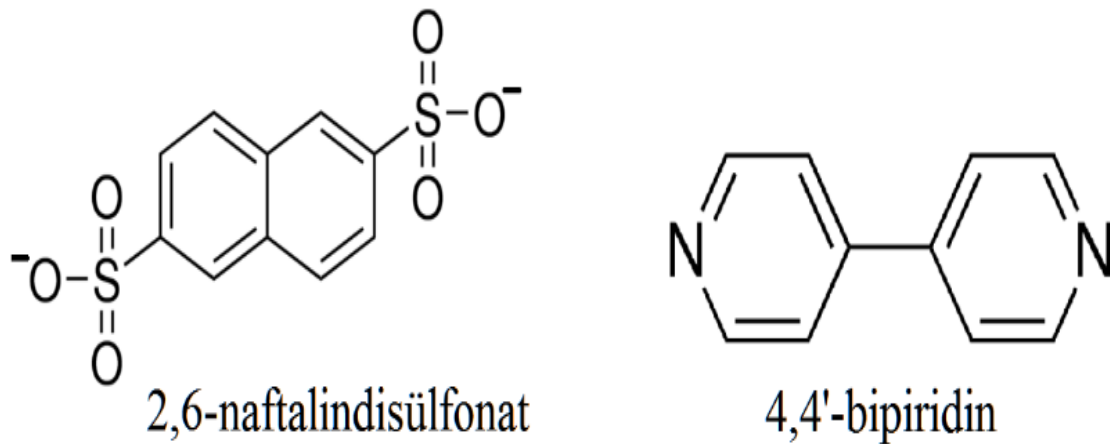
Vanadyumun koordinasyon bileşiklerinden moleküler olanlarının canlılarda biyokimyasal ve fizyolojik işlevleri çok çeşitlidir. Bunlar arasında en dikkat çekici olanı, insüline alternatif olarak, ona benzer şekilde antidiyabetik etkiye sahip

koordinasyon bileşikleri bulunmaktadır (Sakurai *et al.* 2002, Maurya *et al.* 2002, Sasagawa *et al.* 2002, Süs *et al.* 2004). Vanadyumun koordinasyon bileşiklerinin kullanım alanları biyolojik sistemlerden çelik endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar uzanabilmektedir (Şaşmaz 2009, Çevik vd. 2011, Yakut 2012).

Vanadyum bir geçiş metali olarak oksijen ve/veya azot atomları içeren ligandlarla etkileşebildiğinden ve koordinasyon geometrisinin (düzgündörtüzlü, karepiramit, üçgenbipiramit ve düzgünsekizyüzlü) zengin olmasından dolayı seçilmiştir. Burada vanadyumun farklı koordinasyon modlarında ligandlara bağlanabilmesinin sonucunda oluşabilecek yapıların çeşitliliğinin artacağı öngörülmüştür. Vanadyumun seçilmesindeki bir diğer sebep ise açık havada vanadyumun +3, +4 ve +5 yükseltgenme basamaklarında oldukça kararlı olmasıdır. Ayrıca +3 veya +4 yükseltgenme basamağında vanadyum içeren MOF yapıların sentezlenerek kısıtlı sayıda bulunan paramanyetik MOF yapıların sayısının artırılması çalışmanın esas amaçlarından birisidir.

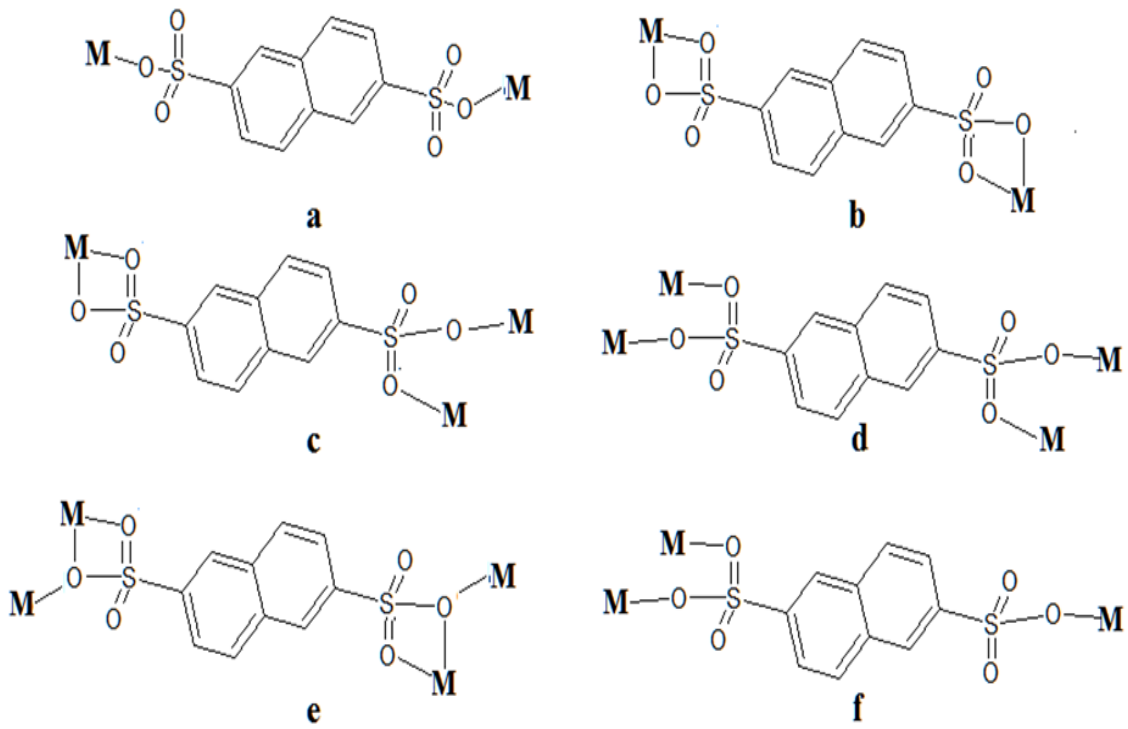
1.3.2 Ligandlar

Bu çalışmada iki farklı ligand kullanılmıştır. Bunlar 4,4'-bipiridin ve 2,6-naftalindisülfonat ligandlarıdır (Şekil 1.9) (James 2003, Li *et al.* 2006, Feng and Li 2011). Literatürde 4,4'-bipiridin ligandının vanadyum dışındaki bazı geçiş metalleriyle



Şekil 1.9 Bu çalışmada kullanılan ligandlar

oluşturduğu koordinasyon bileşikleri mevcuttur (James 2003, Li *et al.* 2006, Feng and Li 2011). Bununla birlikte 2,6-naftalindisülfonatın vanadyum dışındaki geçiş metalleriyle oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin sayısı ise oldukça sınırlıdır (Mezei and Raptis 2003, Wu *et al.* 2009, Fernando *et al.* 2010, Singh and Karthik 2015). Bu çalışmalarda 2,6-naftalindisülfonatın oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin gözlenen koordinasyon geometrisi Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Bu çalışmada vanadyumun sadece 2,6-naftalindisülfonat veya 4,4'-bipiridin ligandlarıyla ya da her iki ligandla birlikte oluşturduğu MOF yapıları koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 1.10 2,6-Naftalindisülfonato köprü ligandının gözlemlenen koordinasyon modları (Platero-Prats *et al.* 2011)

Vanadyum kararlı koordinasyon bileşiklerinde genelde VO^{2+} , VO_2^+ veya V^{3+} şeklinde bulunmaktadır. Bu çalışmada her üç olasılık dikkate alınarak sistem oluşturulmuştur.

Sentez çalışmaları öncesinde sisteme uygun tasarım yapılmıştır. Sistemin tasarım sonrası olası çıktıları genel haliyle aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

- I. Yüksüz bir ligand olan 4,4'-bipiridin yukarıdaki oksovanadyum iyonlarıyla koordine olarak katyonik 1D, 2D veya 3D ağlar oluşturabilir ve yük denkliliği VO_4^{3-} / 2,6-naftalindisülfonat gibi iyonlar tarafından

sağlanabilir. Bu iyonların hem karşıt iyon olma hem de metale bağlanma özelliklerinin olduğu da dikkate alınmalıdır. Ayrıca sulu ortamda çalışıldığından hidroksil iyonları metale koordine kovalent bağla bağlanarak yük denkliğini sağlayabilir.

- II.** Düzlemsel, uzun, geniş ve simetrik büyük köprü ligandlar vanadyumla etkileşerek içerisinde boşluk/gözenek içeren ağ yapılar oluşturabilir. Ancak doğa boşluk oluşturmayı tercih etmediğinden, gözenekler her zaman bir çeşit konuk molekül (çözücü molekülleri olabilir) veya iyonlar tarafından işgal edilebilir. Bu nedenle uçucu veya kolay yer değiştirebilen uygun boyuttaki konuk/kalıp moleküller sentezlerde kullanılabilir.
- III.** Uzun köprü organik ligandlardan mikrogözenekli yapılar elde edilebilir. Ancak bu tür ligandlar birbirine geçmeye (interpenetration) sebep olabilir.
- IV.** Oksijen ve azot atomları içeren ligandlar kullanıldığından hidrojen bağlarının oluşturabileceği moleküler veya ağ yapılı bileşikler oluşabilir.
- V.** Ligandlardan birisi asidik diğeri ise bazik özelliğe sahip olmasından dolayı bu iki ligandın etkileşmesinden proton transfer tuzu oluşabilir.

1.3.3 Proton Transfer Tuzları

Çalışmanın esas amacı proton transfer tuzu elde etmek olmasa da proton transfer tuzunun elde edilme olasılığı vardır. Kimyanın en temel işlemlerinden olan proton transfer tepkimeleri asit-baz nötrleşme tepkimeleri, hidrojen içeren çözücülerin öziyonlaşma tepkimeleri ve enzimlerin kataliz tepkimelerinde önemli rol oynar (Macdonald *et al.* 2000). Proton transfer tepkimelerinde asidin protonu, bazın ortaklaşmamış elektronu tarafından transfer edilir. Böylece oluşan (+) ve (-) yüklerin bir araya gelerek oluşturdukları tuzlara proton transfer tuzları adı verilir. Proton transfer tuzları genellikle metal iyonları ile etkileştirilerek koordinasyon bileşikleri elde edilmek için kullanılır. Bu koordinasyon bileşiklerinin genellikle iyonik karaktere sahip olduğu ve birçoğunun suda çözünebildiği görülmüştür. Bu özelliklerinden dolayı bunların biyolojik amaçlı kullanım alanları da bulunmaktadır (Aghabozorg *et al.* 2008).

1.4 Bu Çalışmanın Amacı

Vanadyum bileşiklerinin kullanım alanlarının biyolojik sistemlerden çelik endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar uzandığından verici oksijen veya azot atomları içeren 4,4'-bipiridin ve 2,6-naftalindisülfonat gibi ligandlar kullanılarak yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

Çeşitli bağlanma modlarına sahip tam simetrik sülfonat ve/veya piridin grupları içeren ligandlar ile geniş koordinasyon geometrisine (düzgündörtüzlü, üçgençiftpiramit, karepiramit, düzgünsekizyüzlü) sahip ve her yükseltgenme basamağında (özellikle +3, +4 ve +5) vanadyumla etkileştirilerek yeni MOF yapıları bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin hepsi hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmadan, ticari kaynaklardan temin edilerek kullanılmıştır. Bu kimyasal maddeler Sigma, Aldrich, Fluka ve Alfaeaser firmalarından satın alınmıştır.

2.1.2 Analizlerde ve sentezlerde kullanılan cihazlar ve malzemeler

Hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar 23 mL'lik teflonlar içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisinde (Resim 2.1) Nüve FN 300 marka etüv kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Resim 2.1 a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı

Mikrodalga sentez çalışmaları 23 mL'lik teflonlar içeren basınca dayanıklı özel tasarım teflon kaplar içerisinde Arçelik marka MD 595 model ev tipi mikrodalga fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Resim 2.2).

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



Resim 2.2 Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabı ve parçaları

Elementel analizler (CHNS) Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Elementar marka Vario III EL model elementel analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Termogravimetrik analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu marka DTG 60 model cihaz kullanılarak inert gaz atmosferi (N₂) altında yapılmıştır.

Tek kristal yapı analizi için data toplama işlemi Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Bruker marka Kappa APEXII model difraktometre kullanılarak yapılmıştır. Tek kristal yapısının aydınlatılma işlemleri Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Musa SARI tarafından gerçekleştirilmiştir.

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

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

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

$$X_m = X_g \cdot M_a$$

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

R= Okunan deęer

R_0 = Boş tüpte okunan deęer

L= Tüp içerisindeki numunenin yükseklięi (cm)

m= Tüp içerisindeki numunenin kütlesi (g)

c= Cihazın kalibrasyon sabiti

X_g = Manyetik suseptibilite (hassasiyet)

X_m = Molar manyetik duyarlılık

T= Sıcaklık (K)

n= eşleşmemiş elektron sayısı

$\mu_{deneyse}$ = Deneysel efektif (etkin) manyetik momentü μ_{teorik} = Teorik manyetik moment

2.2 Yöntem

Sentez çalışmaları sonucunda elde edilen ürünlerin ilk önce fiziksel özellikleri (kristal formunda olup olmadığı, renk, çözünürlük, dış görünüşü vb.) tespit edilir ve sonra FTIR spektrumları alınır. Böylelikle ürünler hakkında ön inceleme tamamlanmış olur. Spektrumların incelenmesi sonucunda, ürünlerden herhangi birisinin metal ve ligand(lar)ı içeren yeni bir bileşik olma olasılığı varsa diğer analitik yöntemlere geçilerek bu bileşiğin karakterizasyonu başlatılır.

Yeni bileşiğe, önce elementel analiz (CHNS) daha sonra da termogravimetrik analiz işlemleri uygulanır ve böylelikle bileşiğin element içeriği (basit formülü) ile termal özellikleri belirlenir. Eğer bileşik vanadyum içeriyorsa oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümü yardımıyla da bileşiğin içerdiği metalin yükseltgenme basamağı belirlenir. Son olarak, bileşiğin uygun kalite ve büyüklükte tek kristalleri varsa, bileşiğin kristal yapısının aydınlatılması çalışmalarına geçilerek bileşiğin tam karakterizasyonu tamamlanır. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında en son ve en önemli aşama X-ışınları tek kristal yapı tayinidir. Ancak, bu aşamaya çoğu kez ulaşamamaktadır. Çünkü hipoteziniz ne kadar güçlü olursa olsun, genellikle katı hal sentez yaklaşımlarında rastlanan en yaygın sorun; uygun kalite ve boyutta tek kristallerin elde edilememesi sebebiyle yeni bileşikler tam olarak karakterize edilemezler.

2.2.1 Deneysel Kısım

2.2.1.1 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin hidrotermal sentez yöntemiyle sentezi

1. Metot: $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol), sodyum 2,6-naftalindisülfonat (5 mmol), 4,4'-bipiridin (5 mmol) ve 5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Bu kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 200°C de 90 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 90 saat sonunda, reaksiyon kabı etüvden çıkarıldı. Soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bırakıldı. Reaksiyondan, 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin çok açık sarı-yeşil renkli prizmatik tek kristalleri, toz halinde koyu yeşil tanımlanamayan vanadyum oksit bileşiği ve açık mavi-yeşil renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış, fakat süzüntüden 4,4'-bipiridin dışında herhangi bir kristal ya da amorf madde elde edilememiştir. Safsızlık olarak bulunan koyu yeşil renkli metal oksitin yıkamayla uzaklaştırılması mümkün olmamıştır. Bu sebeple, kristaller koyu yeşil toz karışımı içerisinden mekanik olarak optik mikroskop altında iğne ile seçilerek ayrılmıştır ve bu kristaller analitik çalışmalar için kullanılmıştır. Bipiridin içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin %5 (yaklaşık 120 mg) olduğu hesaplanmıştır.

2. Metot: Na_2SO_4 (5 mmol), VCl_3 (3 mmol), sodyum 2,6-naftalindisülfonat (3 mmol), 4,4'-bipiridin (3 mmol) ve 5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Bu kap sıkıca kapatıldıktan sonra, 200 °C de 96 saat süreyle Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirildi. 96 saat sonunda, reaksiyon kabı etüvden çıkarıldı. Soğuması için 4 saat süreyle oda sıcaklığında bırakıldı. Reaksiyondan, 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin çok açık sarı-yeşil arası renkli prizmatik kristalleri, renksiz kristaller ile toprak renginde toz elde edildi. Ayrıca süzüntü elde edilmemiştir. Önce soğuk suyla sonra etanolla yıkama işlemi yapıldı. Bu yıkamayla ortamdaki reaksiyona girmeyen 4,4'-bipiridin uzaklaştırıldı. Toprak rengindeki toz madde asetonla yıkanarak uzaklaştırıldı. Geriye tanımlanamayan ve organik unsur içermeyen açık sarı

renkte çok az miktarda safsızlık ve açık sarı yeşil kristaller kaldı. Bunların arasından açık sarı yeşil kristaller mekanik olarak optik mikroskop altında iğne ile seçilerek ayrılmıştır ve bu kristaller analitik çalışmalar için kullanılmıştır. Bipiridin içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin %4 (yaklaşık 60 mg) olduğu hesaplanmıştır.

2.2.1.2 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin mikrodalga sentez yöntemiyle sentezi

$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol), sodyum 2,6-naftalindisülfonat (2,5 mmol), 4,4'-bipiridin (2,5 mmol) ve 2,5 mL su karışımını 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı basınca dayanıklı teflon kabın içerisine konularak kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra mikrodalga fırına yerleştirildi. 5 dakika süreyle 720W güce ayarlanmış Arçelik MD 595 model mikrodalga fırında tutulan reaksiyon kabı fırından çıkartılmış ve oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır (yaklaşık 1,5-2 saat). Reaksiyondan, az miktarda çok açık sarı-yeşil renkli mikrokristal formda 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği ile koyu yeşil tanımlanamayan vanadyum oksit toz ve açık mavi-yeşil renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü miktarı az olduğu için kristallendirmeye bırakılmadı. Bipiridin içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin %5 (yaklaşık 60 mg) olduğu hesaplanmıştır.

2.2.1.3 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin reflüks yöntemiyle sentezi

$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol), sodyum 2,6-naftalindisülfonat (10 mmol), 4,4'-bipiridin (10 mmol) ve 15 mL su 25 mL'lik balona konarak geri soğutucu altında 48 saat süreyle ısıtıldı. 48 saat sonunda, balon soğumaya bırakıldı. Reaksiyon sonucunda elde edilen açık sarı-yeşil mikrokristalin 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat ve reaksiyona girmemiş 4,4'-bipiridin süzülerek açık mavi renkli süzüntüden ayrıldı. Önce soğuk su sonra etanolle yıkama işlemi yapılarak 4,4'-bipiridin uzaklaştırıldı. Bipiridin içeriğine göre yapılan verim hesabında verimin %2 (yaklaşık 100 mg) olduğu hesaplanmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada 2,6-naftalindisülfonat ve 4,4'-bipiridin ligandları vanadyum bileşikleriyle etkileştirilerek yeni MOF yapılı bileşiklerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda herhangi bir MOF yapılı bileşik sentezlenemese de proton transfer tuzu olan 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği değişik reaksiyonlardan hidrotermal, mikrodalga ve refluks sentez yöntemleriyle elde edilerek tamamen karakterize edilmiştir.

3.1 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin fiziksel özellikleri

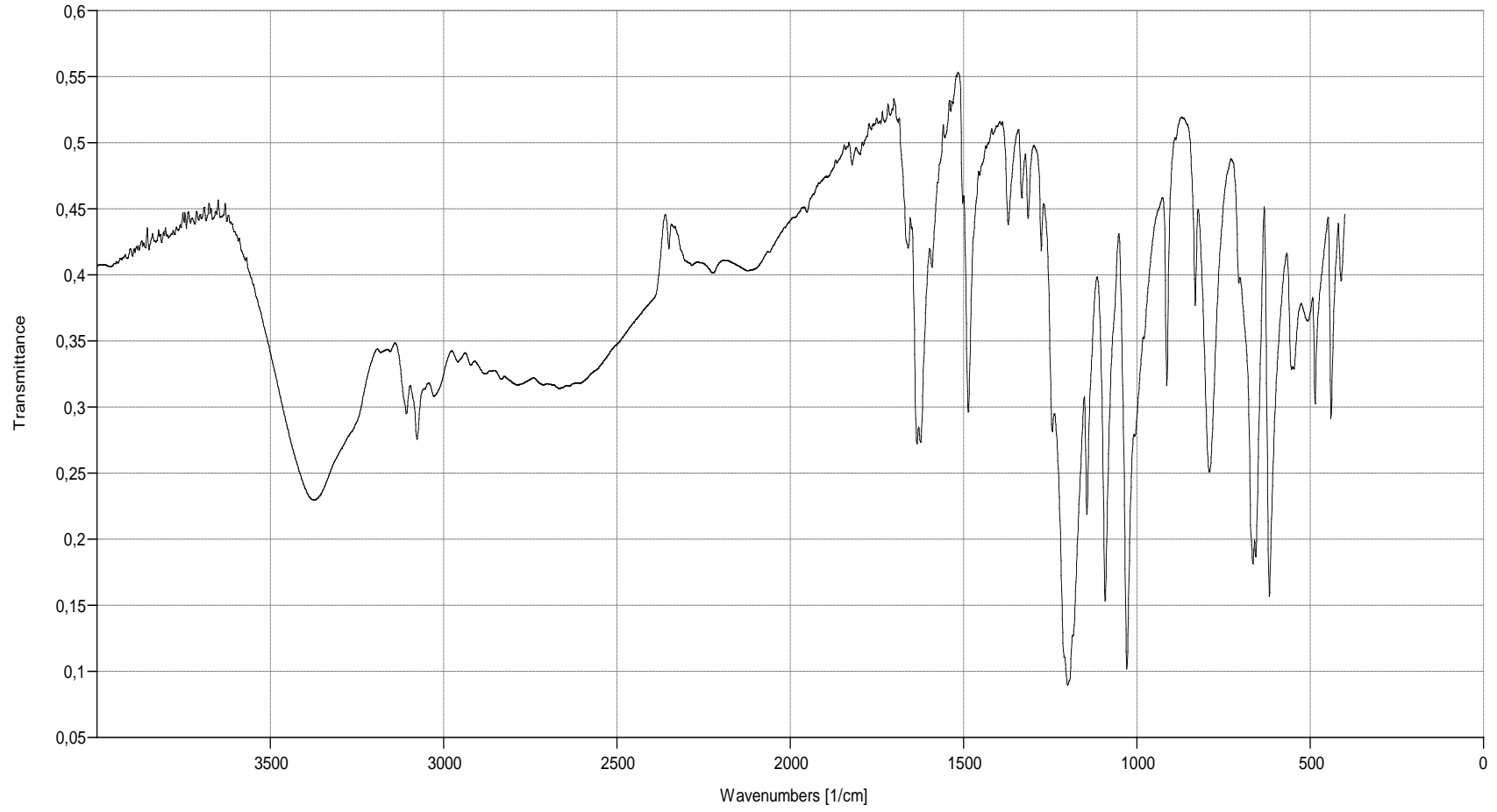
Çok açık limon sarısı ince çubuk şeklindeki kristaller soğuk suda çok az, sıcak suda tamamen çözünürken aseton, asetonitril, etil alkol ve metil alkol gibi çözücülerde çözünmemektedir. Ayrıca farklı sentez yöntemleriyle hazırlanan ürünlerin fiziksel özelliklerinin birbirleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

3.2 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin infrared spektroskopisi sonuçları

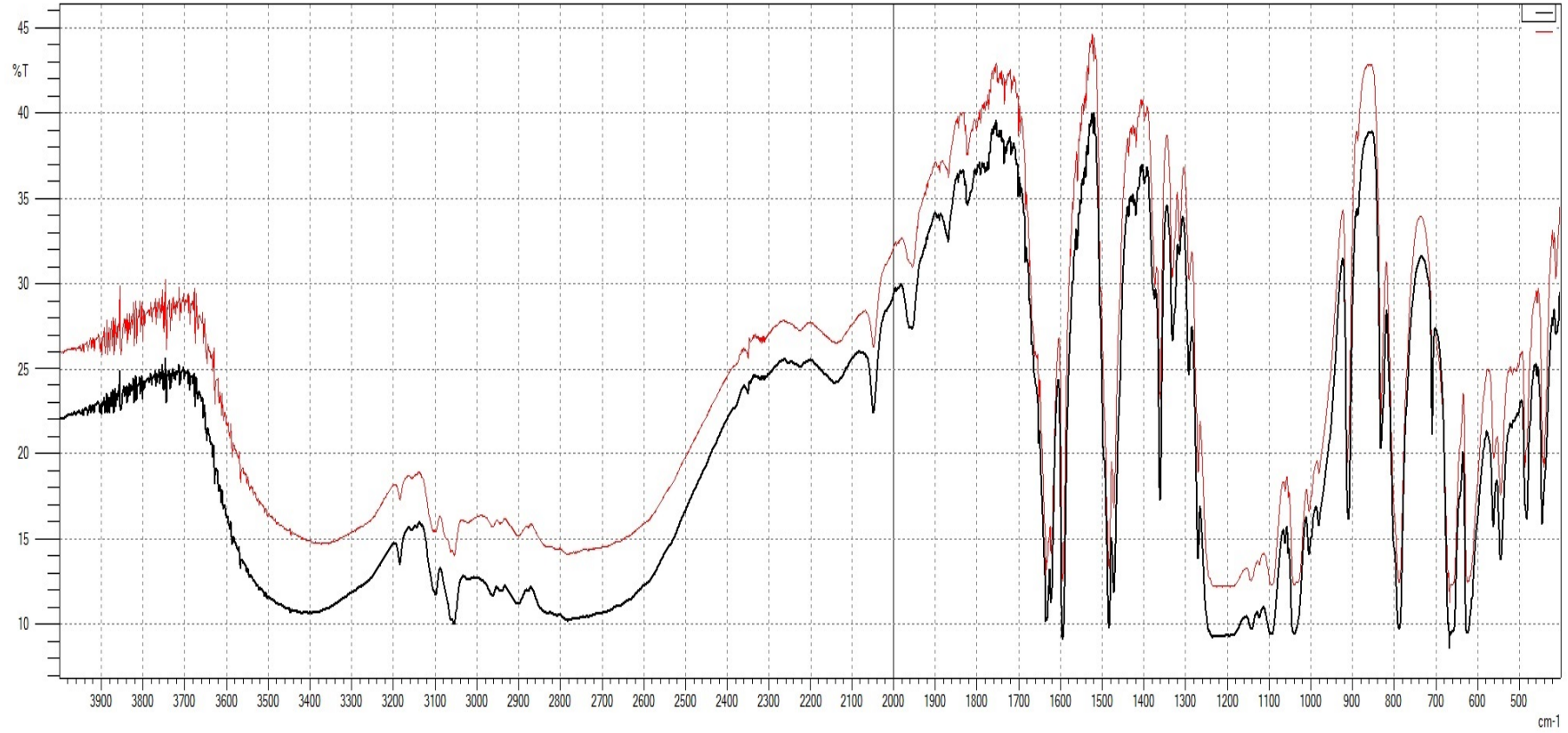
Şekil 3.1 ve 3.2'de 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğine ait FTIR spektrumları (KBr peleti; 4000–400 cm^{-1} aralığında) gösterilmiştir. Bu kısımda spektrumda yer alan önemli bandların hangi grupların titreşim modlarından kaynaklandığı açıklanmaya çalışılacaktır. N–H ve O–H gruplarından kaynaklanan bandlar 3200–3500 cm^{-1} aralığında gözlenmesi gerekirken ağ yapısını oluşturan hidrojen bağlarından kaynaklanan geniş band bunların gözükmesini engellemiştir (Erdik 1993, Sgarabotto *et al.* 1999). Aromatik C–H titreşimleri 3100–3000 cm^{-1} aralığındaki bölgede gözlenmiştir (Erdik 1993). 1200–1650 cm^{-1} aralığındaki bandlar piridin ve naftalin halkalarına ait olduğu düşünülmektedir. 1210–1092 aralığındaki bandların sülfonat grubuna ait olduğu düşünülmektedir (Nakamoto 1986, Fernando *et al.* 2010).

3.3 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin elementel analiz sonuçları

Çizelge 3.1'de hidrotermal, mikrodalga ve refluks sentez yöntemleriyle sentezlenen



Şekil 3.1 Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin FTIR spektrumu (KBr peleti; 4000–400 cm^{-1})



Şekil 3.2 Mikrodalga (Kırmızı) ve Refluks (siyah) sentez yöntemiyle sentezlenen 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin FTIR spektrumları (KBr peleti; 4000–400 cm⁻¹)

Çizelge 3.1 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği için elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması

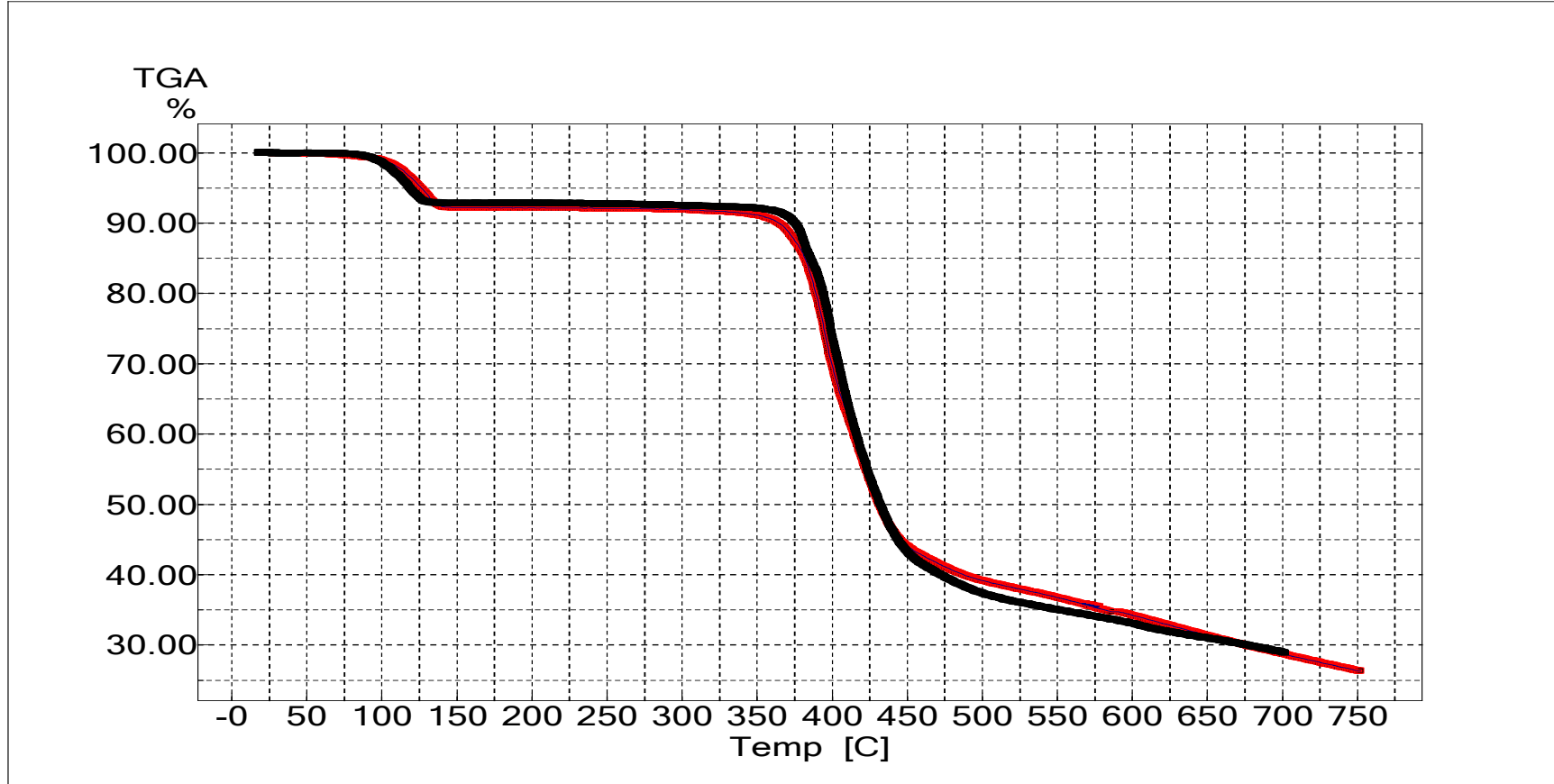
Sentez Yöntemi	Element							
	C (%)		H (%)		N (%)		S (%)	
	Denel	Teorik	Denel	Teorik	Denel	Teorik	Denel	Teorik
Hidrotermal	48,7	50,0	3,93	3,79	5,86	5,83	13,7	13,4
Mikrodalga	49,0	50,0	3,99	3,79	5,68	5,83	13,2	13,4
Refluks	48,2	50,0	3,91	3,79	5,61	5,61	13,2	13,4

bileşiklerin elementel analiz sonuçları gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre her bir yöntemle sentezlenen bileşiğin aynı bileşime sahip olduğu tespit edilmiştir.

3.4 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin termogravimetrik analiz sonuçları

Şekil 3.3'de hidrotermal, mikrodalga ve refluks sentez yöntemleriyle sentezlenen bileşiğin TGA analiz sonuçları gösterilmiştir. Refluks ve hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin termogramları tamamen çakışmaktadır. Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin termogramı birim zamandaki ısıtma miktarının farklı olmasından dolayı diğer termogramlarla tamamen çakışmamasına rağmen, aynı termogramı verdiği sonucuna varılabilir. Bu sebeple, bu termogramlardan her üç yöntemle sentezlenen bileşiklerin aynı bileşik olduğu söylenebilir.

120-140 °C sıcaklık aralığında %7,5'lik kütle kaybı molekül başına iki su molekülünün yapıdan ayrıldığını göstermektedir. 140-360 °C sıcaklık aralığında geriye kalan susuz 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat bileşiğinin kararlı olduğu düşünülebilir. 360-450 °C aralığında meydana gelen yaklaşık %49'luk kütle kaybının, molekül başına birer 4,4'-bipiridin ile SO₂ moleküllerine karşılık geldiği düşünülebilir. 450-750 °C sıcaklık aralığında meydana gelen kalan kütle kaybının ise 2-naftol-6-sülfonik asit bileşiğinin



Şekil 3.3 Hidrotermal (kırmızı), reflux (mavi, kırmızıyla çakışık) ve mikrodalga (siyah) sentez yöntemleriyle sentezlenen 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin TGA eğrileri

bozularak buharlaşması olarak tahmin edilebilir (Çevik *et al.* 1998, Baeg and Lee 2003, Sun *et al.* 2003).

3.5 Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümleri

Bu çalışmada, standart olarak elde edilen bileşiklerin oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümleri, bileşikte indirgenmiş vanadyumun bulunup bulunmadığını tespit etmek amacıyla kullanılmıştır. Çok açık limon sarısı renge sahip olan bileşiğin indirgenmiş vanadyum içermediği öngörülebilir. Ancak emin olmak için yine de bu bileşiğin oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümü yapılmış ve bileşiğin diyamanyetik özellik taşıdığı yani indirgenmiş (V^{3+} veya V^{4+}) vanadyum içermediği belirlenmiştir.

3.6 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin kristal yapısı

3.1 ile 3.5 kısımları arasındaki elde edilen bulgulardan, üç farklı sentez yöntemiyle sentezlenebilen bu bileşiğin bir tane 4,4'-bipiridinyum katyonundan, bir tane naftalin-2,6-disülfonat anyonundan ve iki tane su molekülünden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu kısımda 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin tek kristal x-ışınları kırınım data analizinden elde edilen bulgular ışığında bileşiğin kristal yapısı tartışılacaktır.

4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat, $C_{10}H_{10}N_2^{2+}C_{10}H_6O_6S_2^{2-} \cdot 2H_2O$, bileşiğinin tek kristalinin absorpsiyon verileri Bruker SMART BREEZE CCD Difraktometresi, $\omega/2\theta$ tarama modu kullanılarak toplanmıştır. X-ışını olarak $MoK\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) ve monokromatör olarak düzlemsel grafit kullanılmıştır. 4,4'-Bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin kristal verileri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Tek kristal verileri toplanırken 39553 adet yansıma gözlenmiştir ve bunların 2551 adeti özgün yansımadır. Hücre parametreleri bulunurken, gözlenen 2340 ($I \geq 2\sigma(I)$) adet yansıma kullanılmıştır (APEX2 ve SAINT; Bruker, 2012). Absorpsiyon düzeltmeleri, entegrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (SADABS; Bruker 2012).

Çizelge 3.2 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin kristal verileri

Basit formülü	$C_{10}H_{10}NO_4S$
Molekül formülü	$C_{10}H_{10}N_2^{2+}C_{10}H_6O_6S_2^{2-} \cdot 2H_2O$
Molekül kütlesi	480,51
Sıcaklık (K)	296(2)
Dalga boyu (Å)	0,71073
Kristal sistemi, uzay grubu	Monoclinic, $P2_1/n$
Birim hücre: (Å, °)	
a	7,4022 (2)
b	10,9390 (3)
c	12,6500 (4)
β	99,9080 (10)
V (Å ³)	1009,03 (5)
Z	2
μ (mm ⁻¹)	0,32
Kristal boyutu (mm)	0,35 x 0,24 x 0,15
d_{teorik} (Mg m ⁻³)	0,9524
Geçirgenlik maksimum ve minimum	0,953 ve 0.912
Absorpsiyon düzeltmesi	Multi-scan
Toplanan yansımaların sayısı / özgün	39553 / 2551 [R(int) = 0.033]
Gözlenen [$I \geq 2\sigma(I)$]	2340
Parametre sayısı	153
Arıtma yöntemi	Full-matrix least-squares on F^2
Son R değerleri [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.035, wR2 = 0.103
F^2 uyumluluğu	1,04

Toplanan veriler SHELXS97 programı ile direkt yöntemler uygulanarak çözülmüş ve atomik parametreler SHELXL2013 programı ile artırılmıştır (Sheldrick 2008). Artırılma sonucunda güvenilirlik sabitleri $R1=0,035$ ve $wR2=0,103$ olarak tespit edilmiştir. Hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik yer değiştirme parametreleri ile tanımlanmıştır. Su moleküllerinin H atomları farklı bir Fourier haritasında bulunarak serbestçe artırıldı. Diğer H atomları ise geometrik olarak ideal konumları düşünülerek bağlı oldukları atomlara $N-H = 0,86$ ve $C-H = 0,93 \text{ \AA}$ ile $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(N, C)$ olarak yerleştirilmiştir.

Tek kristal x-ışınları kırınım data analizi sonucunda 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği $C_{10}H_{10}N_2^{2+}C_{10}H_6O_6S_2^{2-} \cdot 2H_2O$ biçiminde formüllendirilmiştir. Bu bileşiğin kristal yapısının asimetrik biriminde yarım 4,4'-bipiridinyum katyonu, yarım bir naftalin-2,6-disülfonat anyonu ve bir su molekülü bulunmaktadır. Bu bileşiğin moleküler yapısı Şekil 3.4'te ve birim hücre içeriği Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Bütün katyon ve anyonlar inversiyon simetrisi tarafından üretilmiştir. İversiyon simetri merkezleri 4,4'-bipiridinyum katyonunun köprü C-C bağı ve naftalin-2,6-disülfonat anyonunda naftalin grubunun C-C kaynaşma bağıdır. Kristalde, anyonlar ve katyonlar $3,491 \text{ \AA}$ uzaklıktaki $\pi-\pi$ etkileşimleriyle bir eksen boyunca dönüşümlü olarak paketlenmiştir (Şekil 3.6). Anyonlar sülfonat grubunun iki tane su molekülüyle oluşturduğu O—H...O hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanarak zincir oluşturmuştur. Bu zincirler, üç boyutlu bir çerçeve/ağ yapısı oluşturan çift taraflı N-H...O hidrojen bağlarıyla köprülenmektedir (Şekil 3.6). Ağ yapısını güçlendiren, C-H...O hidrojen bağları da bulunmaktadır.

Seçilmiş bağ uzunlukları ile bağ açıları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Bileşiğin naftalin sülfonat kısmındaki naftalin grubundaki C—C bağ uzunlukları $1,37$ ile $1,42 \text{ \AA}$ aralığında ve S—O bağının uzunluğu $1,45 \text{ \AA}$ olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin bipiridin kısmındaki aromatik C—C bağ uzunlukları $1,33 \text{ \AA}$ ile $1,38 \text{ \AA}$ ve C—N bağ uzunlukları $1,32 \text{ \AA}$ ile $1,33 \text{ \AA}$ aralığındadır. Ayrıca bipiridindeki piridinleri birbirine bağlayan C—C bağının uzunluğu $1,49 \text{ \AA}$ 'dur. Bileşiğin naftalin sülfonat kısmındaki naftalin grubundaki O—S—O, C—S—O, C—C—S ve C—C—C ortalama bağ açılarının sırasıyla $112,60$, $106,11$, $119,30$ ve $120,20^\circ$ olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin bipiridin kısmındaki C—N—C ve

Çizelge 3.3 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinde seçilmiş bağların uzunlukları (Å) ve açıları (°)

S1—O3	1,4489 (12)	C6—C11	1,383 (2)	O3—S1—O1	113,29 (8)
S1—O1	1,4523 (11)	C6—C7	1,398 (2)	O3—S1—O2	112,23 (8)
S1—O2	1,4525 (11)	C6—C6 ⁱⁱ	1,491 (2)	O1—S1—O2	112,29 (7)
S1—C5	1,7735 (12)	C7—C8	1,375 (2)	O3—S1—C5	106,32 (7)
C1—C2	1,3700 (18)	C7—H7	0,9300	C1 ⁱ —C5—S1	117,70 (9)
C1—C5 ⁱ	1,4136 (17)	C8—H8	0,9300	C10—N1—C8	121,70 (14)
C1—H1	0,9300	C10—C11	1,376 (2)	C10—N1—H3	119,2
C2—C3	1,4154 (17)	C10—H10	0,9300	C8—N1—H3	119,1
C2—H2	0,9300	C11—H11	0,9300		
C3—C3 ⁱ	1,420 (2)	N1—C10	1,317 (2)		
C3—C4	1,4244 (17)	N1—C8	1,331 (3)		
C4—C5	1,3698 (17)	N1—H3	0,8595		
C4—H4	0,9300	O1W—H1A	0,82 (3)		
C5—C1 ⁱ	1,4135 (17)	O1W—H1B	0,82 (3)		

Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$.

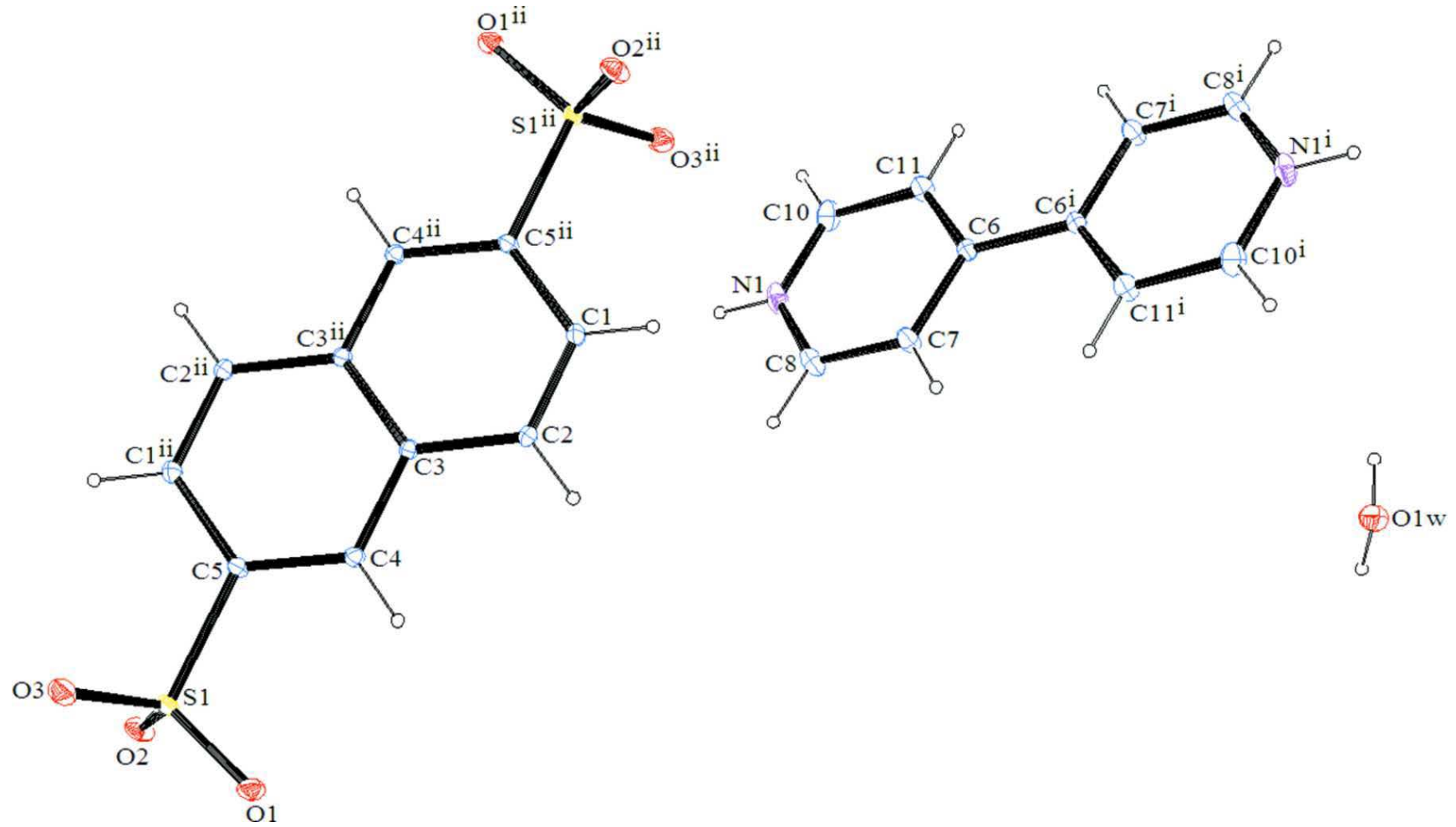
C—C—C ortalama bağ açılarının $120,71$ ve $120,01^\circ$ sırasıyla olduğu tespit edilmiştir. Bağ uzunlukları ve açıları incelendiğinde literatürdeki değerlere uygun olduğu görülmektedir (Ienco *et al.* 2000, Chumakova *et al.* 2009, Riley *et al.* 2016, Setifi *et al.* 2016). 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin tek kristal yapısı incelendiğinde hidrojen bağlarıyla bir ağ yapının oluştuğu gözlenmiştir. Hidrojen bağlarına ait detaylar Çizelge 3.4'de verilmiştir. Bipiridin azotlarına bağlı hidrojenler su moleküllerinin ve

Çizelge 3.4 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinde hidrojen bağlarının ve moleküller arası etkileşimlerin uzunlukları (Å) ve açıları (°)

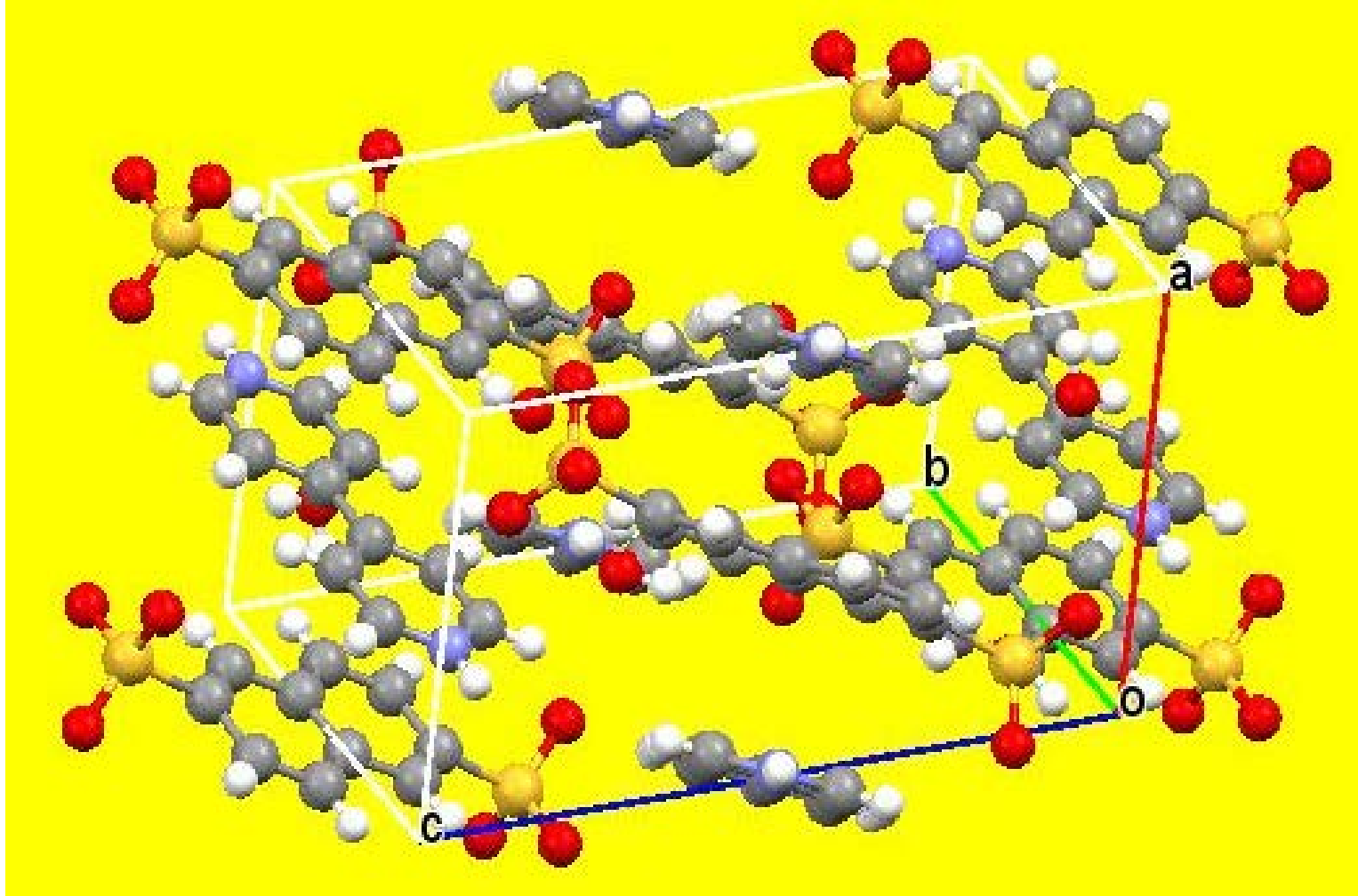
$D—H\cdots A$	$D—H(\text{Å})$	$H\cdots A(\text{Å})$	$D\cdots A(\text{Å})$	$D—H\cdots A(^\circ)$
O1W—H1A \cdots O1 ⁱ	0,82 (3)	2,01 (3)	2,8293 (18)	176 (2)
O1W—H1B \cdots O3 ⁱⁱ	0,82 (3)	2,04 (3)	2,8484 (18)	172 (2)
N1—H3 \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0,86	2,55	3,0212 (18)	116
N1—H3 \cdots O1W ^{iv}	0,86	1,98	2,7948 (19)	157
C1—H1 \cdots O1 ^v	0,93	2,51	3,1946 (17)	130
C10—H10 \cdots O1 ^{vi}	0,93	2,60	3,294 (2)	132
C11—H11 \cdots O2 ^{vii}	0,93	2,47	3,2036 (19)	136

Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $x, y+1, z+1$;

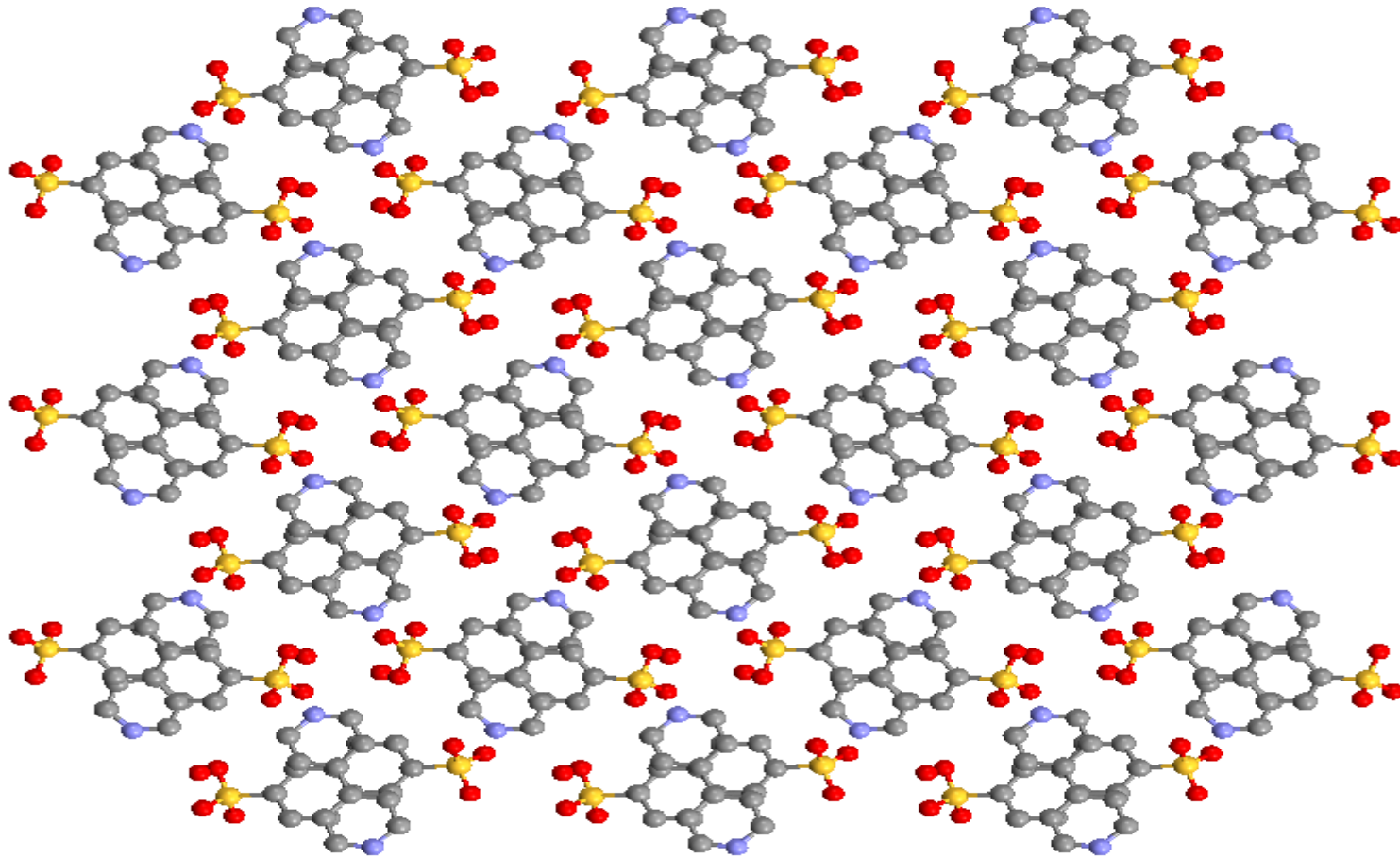
(v) $-x, -y, -z+1$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (viii) $x, y, z+1$; (ix) $-x+1/2, y+1/2, z+3/2$.



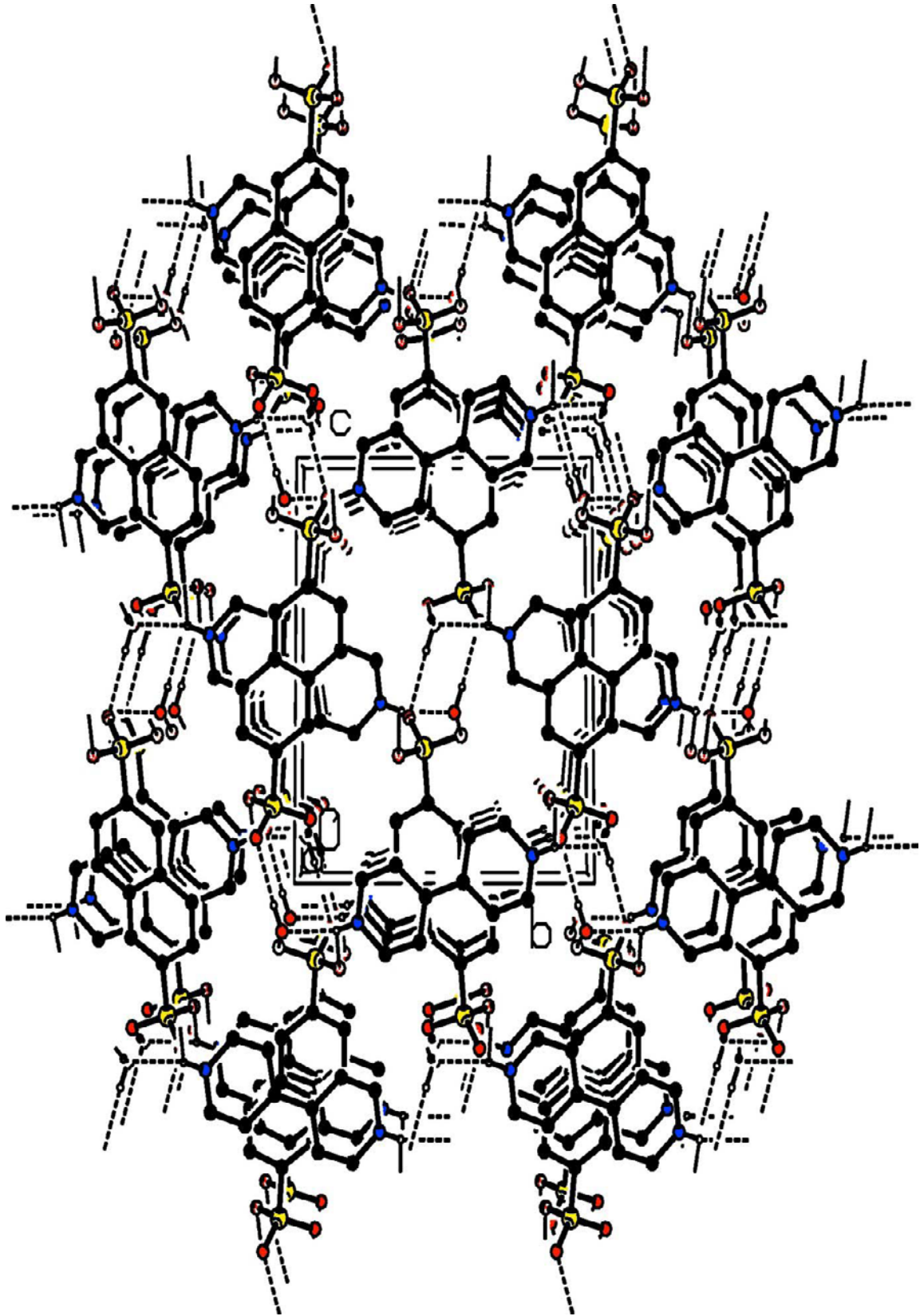
Şekil 3.4 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin, $C_{10}H_{10}N_2^{2+}C_{10}H_6O_6S_2^{2-} \cdot 2H_2O$, moleküler yapısının ORTEP görüntüsü. ORTEP elipsoitleri %40 olasılık seviyesinde çizilmiştir ve ayrıca inversiyon simetri ilişkili diğer su molekülü burada gösterilmemiştir. Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$.



Şekil 3.5 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin birim hücre içeriği. Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$.



Şekil 3.6 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin, $C_{10}H_{10}N_2^{2+}C_{10}H_6O_6S_2^{2-} \cdot 2H_2O$, moleküler yapısının ORTEP görüntüsü. *ORTEP* elipsoidleri %40 olasılık seviyesinde çizilmiştir ve ayrıca inversiyon simetri ilişkili diğer su molekülü burada gösterilmemiştir. Simetri kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$.



Şekil 3.7 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin ağ yapısının a eksenini boyunca görünüşü. Hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

sülfonatın iki numaralı oksijenleriyle hidrojen bağları oluştuğu görülmektedir. Sülfonat grubuna bağlı oksijenlerden bir ve üç numaralı olanlar su moleküllerinin hidrojenleriyle hidrojen bağı oluşturmuştur (Yawer *et al.* 2014, Bala *et al.* 2007). Ayrıca, sülfonat grubunun bir ve iki numaralı oksijenleriyle bir, on ve onbir numaralı karbonlara bağlı hidrojenlerin şaşırtıcı bir biçimde hidrojen bağı oluşturduğu tespit edilmiştir (Amarante *et al.* 2013, Hudson *et al.* 2016).

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, özellikle MOF yapılara sahip koordinasyon bileşikleri elde etmek amacıyla, azot ve/veya oksijen verici atomlara sahip simetrik 4,4'-bipiridin ve naftalin-2,6-disülfonat ligandları vanadyum bileşikleriyle, hidro/solvo-termal, mikrodalga ve refluks sentez yöntemleri kullanılarak etkileştirilmiştir. Ancak ne tek kristal ne de amorf/mikrokristal formda MOF yapıları bir bileşik sentezlenememiştir.

1980'lerden itibaren organik kimyacılar tarafından kullanılan mikrodalga sentez yöntemi, son yıllarda anorganik kimyacılar tarafından da kullanılmaya başlanmıştır. Bu sebeple, geleneksel (reflüks) ve hidro/solvo-termal sentez yönteminin yanı sıra mikrodalga sentez yöntemi de bu çalışmanın kapsamına alınmıştır. 1.2.2 kısmında açıklandığı gibi bu metodun üstünlükleri ve eksiklikleri dikkate alınarak, bu çalışmada sınırlı sayıda reaksiyona mikrodalga sentez yöntemi uygulanmıştır.

Bu çalışmada 2,6-naftalindisülfonat ve 4,4'-bipiridin ligandları vanadyum bileşikleriyle etkileştirilerek proton transfer tuzu olan 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği farklı reaksiyonlardan, hidrotermal, mikrodalga ve refluks sentez yöntemleriyle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu reaksiyonlarda ve kullanılan her yöntemde vanadyum bileşiklerinin bulunmadığı koşullarda 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiği sentezlenememiştir. Burada, vanadyum bileşikleri ortamı yeterince asitlendirerek proton transferine olanak verdiği düşünülmektedir. Ayrıca, yoğun hidrojen bağlarıyla 4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin kristal yapısının ağ yapılı olduğu ve kararlı kılındığı tespit edilmiştir.

4,4'-bipiridinyum naftalin-2,6-disülfonat dihidrat bileşiğinin fiziksel karakteristik özellikleri, elementel analiz, IR spektroskopik, termogravimetrik ve tek kristal yapı analizleri yapılarak tam karakterizasyonu sağlanmıştır. Her üç sentez yöntemiyle bu bileşiğin sentezlenebileceği sonucuna varılmıştır. Ancak, reflüks ve mikrodalga sentez yöntemlerinin reaksiyon süresi açısından avantajlı olmasına rağmen verim açısından yetersiz olduğu tespit edilmiştir.

Bazı reaksiyonlarda kararlı yapılar olan poliokso metalatların veya vanadyum oksitlerin oluştuğu gözlenmiştir. Ancak yukarıda belirtildiği gibi saflaştırma veya kristal kalitesinin sınırlayıcı olması sebebiyle, bunların detayları bu tezin içeriğine dahil edilmemiştir.

Elde edilen proton transfer tuzunun reaktant yani ligand kaynağı olarak vanadyum bileşikleriyle reaksiyona sokulması durumunda, bu proton transfer tuzunun tekrar kristallenerek geri geldiği ya da bozunduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu tuzun vanadyum dışında diğer geçiş metalleriyle olan reaksiyonları incelenmemiştir. Bu incelemenin yapılması önerilir.

Son olarak, mikrodalga sentez yönteminin ligandları bozunmaya uğratabilecek çok yüksek bir enerji sağlamamasından dolayı, hidro/solvo-termal sentez yöntemlerine üstünlük sağlayabileceği söylenebilir. Özellikle moleküler koordinasyon bileşiklerinin tasarım ve sentezinde mikrodalga sentez yönteminin kullanılması önerilebilir. Kristal formda MOF yapılı bileşikler elde etmek için, yüksek sıcaklıklarda kararlı olan 4,4'-bipiridin, naftalin-2,6-disülfonat vb. ligandların hidro/solvo-termal sentez yöntemleriyle çalışılmasının uygun olduğu önerilebilir.

5. KAYNAKLAR

- Aghabozorg, H., Manteghi, F., Sheshmani, S. (2008) A brief review on structural concepts of novel supramolecular proton transfer compounds and their metal complexes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **5**(2): 184-227.
- Aktaş A. (2010). Substitue konumda benzotiazol halkaları içeren yeni ftalosiyanınların mikrodalga ortamında sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K. and Houk, R.T. (2009). Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1330-1352.
- Amarante, T.R., Neves, P., Valente, A.A., Paz, F.A.A., Fitch, A.N., Pillinger, M. and Goncalves, I.S. (2013) Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Catalytic Potential of a One-Dimensional Molybdenum Oxide/Bipyridinedicarboxylate. *Hybrid Inorganic Chemistry*, **52**: 4618-4628.
- Ay B. (2011). Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.
- Ayvaz, Z. (2009). Enerji krizine ve küresel ısınmaya nano-teknolojik çözüm. *Ekoloji Dergisi*, **22**: 89-90.
- Baeg, J.Y. and Lee, S.W. (2003) A porous, two-dimensional copper coordination-polymer containing guest molecules: hydrothermal synthesis, structure, and thermal property of [Cu(BDC)(bipy)](BDCH₂) (BDC=1,4-benzenedicarboxylate; bipy=4,4'-bipyridine). *Inorganic Chemistry Communications*, **6**: 313-316.
- Bala, R., Sharma, R.P. and Bond, A.D. (2007) Second-sphere coordination in hexaamminecobalt(III) salt with organic sulphonate anion: Synthesis, characterisation and X-ray crystal structure of [Co(NH₃)₆](CH₃SO₃)₃. *Journal of Molecular Structure*, **830**: 198–203.

- Barrer, R.M., (1948). Syntheses and Reactions of Mordenite. *Journal of Chemical Society*, 2158-2163.
- Başarır M. (2006). N-Süstitüe Pirol Türevlerinin Mikrodalga Etkisi Altında Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Brittany, L., Hayes, Ph.D., (2002). Microwave Synthesis: Chemistry at The Speed of Light. CEM, Matthews, USA.
- Bogdal, D., (2005). Microwave-assisted Organic Synthesis. One Hundred Reaction Procedures, 1. Edition, Kraków, Polonya.
- Büyükakıncı B.Y. (2012). Usage of microwave energy in Turkish textile production sector. *Energy Procedia*, **14**: 424–431.
- Byrappa, K., Yoshimura, M., (2001). Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Material Processing. Noyes, New Jersey, USA.
- Byrappa K. and Adschiri T., (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Elsevier*, **53**: 117-166
- Caddick, S. and Fitzmaurice, R. (2009). Microwave enhanced synthesis. *Tetrahedron* **65**: 3325–3355.
- Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A.J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2004). A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, **427**: 523-528.
- Chen, B., Ockwig, W.N., Millward, A.R., Contreras, D.S. and Yaghi, O.M. (2005). High H₂ adsorption in a microporous metal–organic framework with open metal sites. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**: 4745 –4749.
- Chien, A.T., (1998). Hydrothermal Epitaxy of Peroxite Thin Films. Doctor of Philosophy Thesis, University of California, USA.

- Chumakova, Y.M., Tsapkovb, V.L., Petrenkoa, P.A., Popovskib, L.G., Simonova, Y.A., Bocellic, G., Antosyaka, B.Y., Paraschivescud, S.O. and Guleab A.P. (2009) Crystal Structure of 4,4-Bipyridine-Containing Complexes of Copper(II) Nitrate with 1-[(2-Hydroxyethylimino)methyl]naphthalen-2-ol and 2-[(2-hydroxyethylimino)methyl]phenol. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **35**: 504–511.
- Crisostomo, V.M.B. (2008). New synthetic routes to catalytically active manganite, K-OMS-2 and K-OMS-2 / SiO₂ and a preliminary study on the use of a continuous flow microwave technique in the synthesis of nanosized manganese and cerium oxides and cobalt and iron oxyhydroxides. Doctoral Thesis, University of Connecticut, Storrs, USA.
- Czaja, A.U., Trukhan, N., Muller, U. and Kurmoo, M. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1284-1290.
- Çevik, S., (2001). “Synthesis and Characterization of New Vanadium Oxide Phases Incorporating Polyoxo Ligands”, Doctor of Philosophy Thesis, Illionis Institute of Technology, Chicago, USA.
- Çevik, S., Şaşmaz B., Poyraz M., Sarı M. and Büyükgüngör O. (2011). Synthesis and characterization of Cis-[V^{IV}O(pzc)₂(H₂O)].2H₂O (pzc: 2 pyrazinecarboxylate). *Journal of Chemical Crystallography*, **41**: 796–800.
- Çevik, S., Ishaque Khan, M., Powell, D., Li, S. and O’Connor, C.J. (1998) Synthesis and Characterization of Novel V/O/SO₄ Chains Incorporating 2,2’-Bipyridine Ligands: Crystal Structure of [V₂O₂(OH)₂(SO₄)(2,2’-bpy)₂]. *Inorganic Chemistry*, **37** (1): 81-86.
- Çevik, S., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O., (2007). “A Novel Three Dimensional Organic–Inorganic Hybrid Based Porous Phase Synthesis and Charaterization of Reduced Oxovanadium Pyromellitate, [VIV₂(H₂O)₂(C₆H₂(COO)₄)]”, *Journal of Chemical Crystallography*, 497-502.
- Dai, Z., Shi, Z., Li, G., Zhang, D., Fu, W., Jin, H., Xu, W., Feng, S., (2003). “Hydrothermal Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Inorganic

–Organic Hybrid Vanadium Selenites with Zero–to Three Dimensional Structures:(1,10-Phenanthroline) $2V_2SeO_7$, (2,2'-Bipyridine) $VSeO_4$, (4,4'-Bipyridine) $V_2Se_2O_8$, and (4,4'- Bipyridine) $2V_4Se_3O_{15}\cdot H_2O$ ", *Inorganic Chemistry*, **42**: 7396-7402.

Dalgarno S. J., Power N. P., Atwood J. L., (2007) "Metallo-supramolecular capsules", *Coordination Chemistry Reviews*, 825-841.

Desenarmont, H., (1960). *Annual Review of Physical Chemistry*, **32**: 1851, 129.

Deshmane, C. (2011). Rational design of mesoporous gallium oxide and gallium-based mixed oxide catalysts. Doctoral Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Louisville, Kentucky, USA.

Du, M., Cai, H., Zhao, X., (2005). "Two-Dimensional CuII and First PbII Coordination Polymers Based on a Flexible 1,4-chdc Ligand Displaying Different Conformations And Coordination Modes", *Inorganica Chimica Acta*, **358**: 4034-4038.

Düz M. (2012). Vanadyumun Karboksil ve Amin Grupları İçeren Ligantlarla Oluşturduğu Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, Türkiye.

Eanes, M., (2000). Synthesis and Characterization of Alkali Silver Chalcogenides and Alkali Rare Earth Germanates by Supercritical Fluids. Doctor of Philosophy Thesis, Clemson University, South Carolina, USA.

Eddaoudi, M., Kim, J. and Rosi, N. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOF and their application in methane storage. *Science*, **295**: 469-472.

Efil K. (2010). Bazı İmin Türevlerinin Katı Fazda Mikrodalga Yardımıyla Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye.

- Erdik, E., (1993), “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Ertürk A. (2007). Bazı sülfamitlerin sentezinde mikrodalga kullanımı. Doktora Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye.
- Feng, S. and Li, G. (2011). Modern inorganic synthetic chemistry. In: Xu, R., Pang, W. and Huo, Q., (Eds.), Chapter 4: Hydrothermal and solvothermal synthesis, Elsevier, Jilin.
- Fernando, I.R., Daskalakis, N., Demadis, K.D. and Mezei, G. (2010) Cation effect on the inorganic–organic layered structure of pyrazole-4-sulfonate networks and inhibitory effects on copper corrosion. *New Journal of Chemistry*, **34**: 221-235.
- Fromm, K.M., Sague, L.J. and Mirolo, L. (2010). Coordination polymer networks: an alternative to classical polymers? *Macromolecular Symposia*, **291–292**: 75–83.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E., Yazaydin, A.O., Snurr, R.Q., O’Keeffe, M., Kim, J. and Yaghi, O.M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, **329**: 424-431.
- Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M.A., Proserpio, D.M. and Snejko, N. (2008). An indium layered mof as recyclable lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, **20**: 72–76.
- Gustavo, A.S.G. (2010). Microwave-assisted synthesis, characterization, and photophysical properties of new rhenium(I) pyrazolyl-triazine complexes. Master Thesis, University of North Texas, Texas, USA.
- Haman, S.D., (1981). Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures, *Physics and Chemistry of the Earth*, **13/14**: 89-111.
- Hayes, B.L. (2004). Recent advances in microwave- assisted synthesis. *Aldrichimica Acta*, **37**: 66-76.
- Huang, Z., Song, H., Du, M., Chen, S., Bu, X., (2003), “Coordination Polymers Assembled from Angular Dipyriddy Ligands and CuII, CdII, CoII Salts: Crystal

Structures and Properties”, *Inorganic Chemistry*, **43**: 931-944.

Hudson, H.R., Czugler, M., Lee, R.J. and Woodroffe T.M. (2016) Extremely short H···H distances and intermolecular hydrogen-bonding patterns of dialkyl α -aryl- α -(diphenylmethylamino)methanephosphonates. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **191**: 469-477.

Ienco, A., Ricceri, R. And Mealli, C. (2000) The crystal structure and spectroscopic characterization of 1-(N-ethyl-1-sulphonate-4-pyridinio)-2-[N-methylpyrrol-2-yl]ethene. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **339**: 261-269.

İslam F. (2007). Bazı heterosiklik bileşiklerin mikrodalga ile sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.

James, S.L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, **32**: 276-288.

Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *Juornal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 2781-2804.

Kappe, C.O. (2003). Microwave-enhanced chemistry enabling technology revolutionising organic synthesis and drug discovery. *Business Briefing, Future Drug Discovery*.

Kappe, C.O. and Dallinger, D. (2006). The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery*, **5**: 51-63.

Kappe, C.O. and Stadler, A. (2005). *Microwaves in organic and medicinal chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim: 1-300.

Kharissova, O.V., Kharisov, B.I. and Mendez, U.O. (2011). Microwave-assisted synthesis of coordination and organometallic compounds. *Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Monterrey, Mexico*, **17**: 345-390.

Keskin S. and Sholl, D.S. (2009). Assessment of a metal–organic framework membrane for gas separations using atomically detailed calculations: CO₂, CH₄, N₂, H₂ mixtures in MOF-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**: 914–922.

- Kitagawa, S. and Kondo, M. (1998). Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **71**: 1739–1753.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**: 2334-2375.
- Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D.Q., Zhao, D., Zhuang, W.J. and Zhou, H.C. (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. **253**: 3042-3066.
- Kurmoo, M. (2009). Magnetic metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1353-1358.
- Lalena J. N., Cleary D. A., Carpenter E., Dean N., (1993). “Inorganic Materials Synthesis and Fabrication”, Kindle Book, New Jersey, USA.
- Laudise, R.A., (1970). *The Growth of Single Crystals*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA.
- Laudise, R.A. (2004). 50 Years Progress in Crystal Growth: A Reprint Collection. In: Feigelson, R., (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 185-187.
- Laudise, R.A. and Ballman, A.A., (1969). In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley and Sons, 2. edition, New York, USA.
- Leonellia, C. and Mason, T.J. (2010). Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing*, **49**: 885–900.
- Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **402**: 276-279.
- Li, J.R., Kuppler, R.J. and Zhou, H.C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1477-1482.
- Li, X.J., Cao, R., Gao Z., Wang, Y.Q. and Zhu, X. (2006). In situ synthesis of a three-dimensional supramolecular architecture from modified flexible ligand. *Journal of*

Molecular Structure, **798**: 64–68.

- Li, X.M., Le, G.W., Cheng, J.X., Wang, F. and Shi, Y.H. (2006). Optimization of microwave-assisted solid-phase oligosaccharides synthesis reaction and analysis of components and structure of synthetic product. *Carbohydrate Polymers*, **64**: 408–418.
- Liu, Q., Wang, Y., Xu, L., (2006). “Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of Three Novel Cadmium(II) Compounds Constructed from 5-Sulfoisophthalic Acid (H3SIP)”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4843-4851.
- Lobachev, A.N., (1973). Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions. Consultants Bureau, New York, USA.
- Ma, L.Q., Abney, C. and Lin, W.B. (2009). Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1248-1256.
- Macdonald, J.C., Dorrestein, P.C., Pilley, M.M., Foote, M.M., Lundburg, J.L., Henning, R.W., Schultz, A.J., Manson, J.L. (2000) Design of layered crystalline materials using coordination chemistry and hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, **122**: 11692-11702)
- Maurya, M.R., Khurana, S., Zhang, W. and Rehder, D. (2002). Biomimetic oxo-, dioxo, and oxo-proxo-hydrazone-to-vanadium (IV / V) complexes. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 3015-3023.
- McKinlay, A.C., Morris, R.E., Horcajada, P., Ferey, G., Gref, R.; Couvreur, P. and Serre, C. (2010). Metal-organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**: 6260.
- Mezei, G. and Raptis, R.G. (2003) Pyrazole-4-sulfonate networks of alkali and alkaline-earth metals. Effect of cation size, charge, H-bonding and aromatic interactions on the three-dimensional supramolecular architecture. *New Journal of Chemistry*, **27**: 1399-1407.

- Murray, L.J., Dinca, M. and Long, J.R. (2009). Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1294-1230.
- Murugan, A.V., Sonawane, R.S, Kale, B.B., Apte, S.K. and Kulkarni, A.V. (2001). Microwave–solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide. *Materials Chemistry and Physics*, **71**: 98–102.
- Nakamoto, K. (1986) “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”. Wiley-Interscience Publication, New York, USA.
- Perez, C.R., Lorenzo-Luis P., Hernandez-Molina, M., Laz, M.M., Delgado, F.S., Gili, P. and Julve, M.E. (2004). 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid and 4,4'-Bipyridine as ligands in designing low-dimensional coordination polymers. *Journey Inorganic Chemistry*, 3873-3879.
- Platero-Prats A.E., Iglesias M., Snejko N., Monge Á. and Gutiérrez-Puebla E. (2011) From Coordinatively Weak Ability of Constituents to Very Stable Alkaline-Earth Sulfonate Metal–Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, **11(5)**: 1750–1758.
- Rabenau, A., (1985). The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, **24**: 1026-1040.
- Riley, S., Staples, R.J., Biros, S.M. and Ngassa, F.N (2016) Crystal structure of phenyl 2,4,5-tri-chloro-benzene-sulfonate. *Acta Crystallographica*, **72**: 789-792.
- Robin, Y.A., Fromm, M.K. (2006). Coordination polymer networks with O- and Ndonors: what they are, why and how they are made. *Coordination Chemical Review*, **250**: 2127-2157.
- Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M. (2005). Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**: 4670-4679.
- Roy, R., (1994). Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses, *Journal of Solid State Chemistry*, **111**: 11-17.

- Roy, R., Tuttle, O.F., (1956). Investigations under hydrothermal conditions, Physics and Chemistry of the Earth, In: Ahrens, L.H., Rankama, K. and Runcorn, S. K. (Eds.), Pergamon, New York, 456s.
- Sakurai, H., Kojima, Y., Yoshikawa, Y., Kawabe, K. and Yasui, H. (2002). Antidiabetic vanadium(IV) and zinc (II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **226**: 187-198.
- Sasagawa, T., Yoshikawa, Y., Kawabe, K., Sakurai, H. and Kojima, Y. (2002). Bis (6-ethylpicolinato) oxovanadium (IV) complex with normoglycemic activity in KK-A^y mice. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **88**: 108-112.
- Schlichte, K., Kratzke, T. and Kaskel, S. (2004). Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**: 81-88.
- Setifi, F., Valkonen, A., Setifi, Z., Nummelin, S., Touzani, R. and Glidewell, C. (2016) Crystal structure of [tris-(4,4'-bi-pyridine)]-dium bis-(1,1,3,3-tetra-cyano-2-ethoxy-propenide) trihydrate. *Acta Crystallographica*, **72**: 1246-1250.
- Sgarabotto, P., Bisceglie, F., Pelosi, G., Abdel, R.L. (1999). Synthesis, X ray crystal structures and characterization of copper (II) -2,2'-bipyridyl derivatives of (4amino)-hippuric acid and of proline. *Polyhedron*, **18**: 2505-2510.
- Singh, S. and Karthik, R. (2015) Structural diversities in Cu(I) and Ag(I) sulfonate coordination polymers and their anion exchange properties. *CrystEngComm*, **17**: 7363-7371.
- Somiya, S., Roy, R. (2000) Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bulletin of Materials Science*, **23(6)**: 453-460.
- Stadler, A., Pichler, S., Hories, G. and Kappe, O. (2002). Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study. *Tetrahedron*, **58**: 3177-3183.

- Sun, D., Collins, D.J., Ke, Y., Zuo, J., Zhou, H., (2006) "Construction of Open Metal-Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers: From Achiral to Chiral Nets". *European Journal of Chemistry*, **12**: 3768-3776
- Sun, X.Z., Sun, Y.F., Ye, B.H. and Chen X.M. (2003) Hydrogen-bonding organization of (4,4) coordination layers into a 3-D molecular architecture with channels clathrating guest molecules [Cu(tdc)(bpy)(H₂O)](bpy)(tdc=thiophine-2,5-dicarboxylate; bpy=4,4'-bipyridine). *Inorganic Chemistry Communications*, **6**: 1412-1414.
- Süss, F.G., Cuervo, L.G., Bruno, T., Stoeckli, E.H. and Shul'pin, G.B. (2004). Mono and oligonuclear vanadium complexes as catalysts for alkane oxidation: Synthesis, molecular structure, and catalytic potential. *Inorganica Chimica Acta*, **357**: 475–484.
- Şaşmaz, B. (2009). Vanadyumun karboksilli asit grubu içeren piridin ve pirazin ligantlarıyla oluşturduğu bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, Türkiye.
- Taylor M., Atri, B. S., Minhas, S. ve Bisht, P., (2005). *Developments in Microwave Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Evaluation, UK.
- Van Der Put, P.J., (1998). *The Inorganic Chemistry of Materials-How to Make Things out of Elements*. Plenum Press, New York and London, USA and England.
- Varma, R.S. (1999). Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chemistry*, **1**: 43-55.
- Varma, R.S., Dahiya, R, ve Kumar S., (1997). Clay Catalyzed Synthesis of Imines and Enamines under Solvent-free Condition Using Microwave Irradiation. *Tetrahedron Letters*, **38**: 2039-2042.
- Voutchkova, A. (2009). Novel synthetic method for N-heterocyclic carbene transition metal complexes and new green catalytic applications. Doctor of Philosophy Thesis, Yale University, New Haven, USA.

- Wang, C., Wang Z., Gu, F. and Guo, G. (2011). Three novel lanthanide MOF constructed from 1,3-benzenedicarboxylic acid and 1,10-phenanthroline: Hydrothermal synthesis, crystal structure and thermal properties. *Journal of Molecular Structure*, **1004**: 39–44.
- Wang, R.H., Gong, Y.Q., Han, L., Yuan, D.Q., Lou, B.Y., Wu, B.L. and Hong, C. (2006). From chain to layer structure: Cd(II) coordination polymers derived from diphenic acid. *Journal of Molecular Structure*, **784**: 1-6.
- Wen, Y., Cheng, J., Feng, Y., Zhang, J., Li, Z., Yao, Y., (2005) “Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Characterizations of Three New Copper Coordination Polymers”, *Inorganica Chimica Acta*, **358**: 3347-3354.
- Wu, H., Dong, X.W., Ma, J.F., Liu, H.Y., Yang, J. and Bai, H.Y. (2009) Influence of anionic sulfonate-containing and nitrogen-containing mixed-ligands on the structures of silver coordination polymers. *Dalton Transactions*, 3162-3174.
- Yaghi, O.M., Davis, C.E. and Li, G.M. (1997). Selective guest binding by tailored channels in a 3-D porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network. *Journal of The American Chemical Society*, **119**: 2861-2868.
- Yaghi, O.M., Britt, D. and Tranchemontagne, D. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**:11623–11627.
- Yaghi, O.M., and Li Q. (2009). Reticular chemistry and metal-organic frameworks for clean energy. *Bertrand Russell Society Bulletin*, **34**: 682-690.
- Yağ G. (2011). On ve Ono Tipi Pincer Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi ve UV Etkileşimlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.
- Yakut Ö. (2012). Mikrodalga Sentez Yöntemi ile Vanadyumun Pirazin-2 Karboksilik Asitle Oluşturduğu Bileşiğin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, Türkiye.

- Yawer, M., Sharma, S., Kariem, M., Sheikh, H.N. (2014) Synthesis and Crystal Structure of Coordination Polymers of Yttrium and Holmium with Hydrogen Succinate and Benzene-1,3-disulphonate. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **24**: 1077–1085.
- Yoshimura, M., Suda, H., (1994). Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future. In: Brown, P. W. and Constanz, B., (Eds.), *Hydroxyapatite and Related Materials*, CRC Press, Boca Raton, 45-72.
- Yücel, A.S. ve Morgil, F.İ. (1998). Yüksek öğretimde çevre olgusunun araştırılması. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, **14**: 84-91.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat SARI
Doğum Yeri ve Tarihi : İZMİR 15.12.1990
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0538 478 60 51 / murat_sari_35@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Fatma Saygın Lisesi, (2004-2008)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Bölümü,
(2008-2013)
Tezsiz Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, İş Güvenliği Anabilim Dalı, (2014-
2017)