

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Özlem ERDEM

**DİKARBOKSİLİK ASİT TÜREVİ LİGANDLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ,GAZDEPOLAMADA KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DİKARBOKSİLİK ASİT TÜREVİ LİGANDLARIN METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, GAZ DEPOLAMADA
KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

Özlem ERDEM

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 15/10/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Emel YILDIZ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2013D41

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

DİKARBOKSİLİK ASİT TÜREVİ LİGANDLARIN METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, GAZ DEPOLAMADA KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

Özlem ERDEM

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Emel YILDIZ

Yıl: 2014, Sayfa: 115

Jüri : Doç. Dr. Emel YILDIZ

: Prof. Dr. Selahattin SERİN

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

: Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

Bu çalışmada, 4,5-İmidazoldikarboksilik asit ve dimetil-4,5-İmidazol-dikarboksilik asit ligandları ile geçiş metallerinden molibden (Mo^{3+}) ve tungsten (W^{6+}), lantanit grubu metallerinden seryum (Ce^{3+}) ve samaryum (Sm^{3+}), A grubu metali olan kalay (Sn^{4+}) ın tuzları kullanılarak 10 tane özgün metal kompleks sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, ^1H -NMR, LC/MS, ICP/MS ve DTA/TG gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır.

Sentezlenen komplekslerin gözenek yapısı ve gaz depolama özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Azot gazı ile yapılan adsorpsiyon ölçümleri, 77 K sıcaklığında 0.6 bar basıncında gözenek boyutları ve gözenek dağılımları, gözenek hacimleri ve BET yüzey alanları analiz edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen gözenekli komplekslerin 298 K sıcaklığında ve 200 bar basıncında maksimum hidrojen depolama kapasiteleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda L_1Sm kompleksinin yüzey alanı $90 \text{ m}^2/\text{g}$, depolanan hidrojen miktarı da % 2.85 olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İmidazol Dikarboksilik Asit, Metal Kompleks, Gaz Depolama, BET

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS OF METAL COMPLEXES INCLUDING DICARBOXYLIC ACID MOITIES AND INVESTIGATION OF GAS STORAGE PROPERTIES

Ozlem ERDEM

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Emel YILDIZ

Year: 2014, Pages: 115

Jury : Assoc. Prof. Dr. Emel YILDIZ

: Prof. Dr. Selahattin SERIN

: Prof. Dr. Bilgehan GUZEL

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

: Prof. Dr. Nevzat KULCU

In this study, various metal complexes were synthesized using 4,5-imidazole-dicarboxylic acid and dimethyl-4,5-imidazole-dicarboxylic acid ligands with metal salts such as transition metals molybdenum (Mo^{3+}) and Tungsten (W^{6+}), lanthanide metals Cerium (Ce^{3+}) and Samarium (Sm^{3+}) and A group metal Tin (Sn^{4+}). The synthesized complexes successfully characterized by using spectroscopic methods; micro analysis, FT-IR, ^1H -NMR, LC/MS, ICP/MS and DTA/TG.

Gas storage and porous structure of the complexes were comparatively investigated. Adsorption measurements with nitrogen gas, in the pore size and pore distribution, pore volume, and BET surface areas were analyzed in the temperature of 77 K and a pressure of 0.6 bar. Moreover, the maximum hydrogen storage capacity of the complexes and their pores diameters were examined at 200 bar and 298 K. Results of this study showed that specific surface area of L_1Sm was $90 \text{ m}^2/\text{g}$ and amount of stored hydrogen was found 2.85 wt%.

Key Words: Imidazole-Dicarboxylic Acid, Metal Complex, Gas Storage, BET

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar beni destekleyen ve çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, teşekkürlerimi bir borç bildiğim danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emel YILDIZ'a,

Lisans aşamasından bu yana desteğini gördüğüm, yetişmemde katkısı olan tüm Kimya Bölümündeki Hocalarıma, özellikle tezimin son döneminde yardımı ve desteği için Sayın Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a, ayrıca tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na,

Hidrojen gazı depolama konusunda çalışmaya destek veren "Micromeritics Analytical Services (Atlanta, USA)" birimine ve yardımlarından dolayı Terralab'a,

Her türlü sıkıntımı ve sevincimi paylaştığım, zor anlarımda yarattığı pratik çözümleri ve sonsuz desteği için Öğretim Görevlisi Ali Can YILMAZ'a,

Bu zorlu ve uzun yolda motivasyon ve desteklerini yoğun bir şekilde hissettiğim, her zaman bir parçası olmaktan gurur duyduğum, sevgili babam Şaban ERDEM, annem Leyla ERDEM ve abim Ramazan ERDEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma; Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri (Proje no: FEF2013D41) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Dikarboksilik Asit Ligandları	2
1.2. Karboksilik Asitlerin Metal Kompleksleri	4
1.3. Gaz Depolama	9
1.4. Adsorpsiyon	13
1.4.1. Adsorpsiyon Tipleri	14
1.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	14
1.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	14
1.4.1.3. İyonik adsorpsiyon	16
1.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler	16
1.4.2.1. Yüzey alanı	16
1.4.2.2. Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin cinsi ve özellikleri	17
1.4.2.3. Ortamın pH'I	17
1.4.2.4. Sıcaklık	17
1.4.3. Adsorpsiyon İzotermi	17
1.4.3.1. Langmuir izoterm denklemi	18
1.4.3.2. Freundlich izoterm denklemi	19
1.4.3.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi	20
1.4.3.4. Polanyi izoterm denklemi	21
1.4.3.5. Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm denklemi	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	25

3. MATERYAL VE METOD	35
3.1. Materyal	35
3.1.1. Çözücüler	35
3.1.2. Kullanılan Reaktifler	36
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	36
3.1.4. Kullanılan Gazlar	37
3.2. Metod	38
3.2.1. Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi	38
3.2.1.1. 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi	38
3.2.1.1.(1). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L_1W)	40
3.2.1.1.(2). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L_1Mo)	40
3.2.1.1.(3). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L_1Ce)	41
3.2.1.1.(4). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L_1Sm)	42
3.2.1.1.(5). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L_1Sn)	43
3.2.1.2. Dimetil 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi	43
3.2.1.2.(1). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L_2W)	44
3.2.1.2.(2). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L_2Mo)	45
3.2.1.2.(3). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L_2Ce)	46
3.2.1.2.(4). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L_2Sm)	46

3.2.1.2.(5). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L_2Sn)	47
3.2.2. Komplekslerin Gaz Depolama Özelliklerinin İncelenmesi.....	48
3.2.2.1. Azot Gazı (N_2) Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu	48
3.2.2.1.(1). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	49
3.2.2.1.(2). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	50
3.2.2.1.(3). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	50
3.2.2.1.(4). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	51
3.2.2.1.(5). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	52
3.2.2.1.(6). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	52
3.2.2.1.(7). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	53
3.2.2.1.(8). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	54
3.2.2.1.(9). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	54

3.2.2.1.(10). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksinin N ₂ Gazı Adsorpsiyon- Desorpsiyon Çalışması.....	55
3.2.2.2. Hidrojen (H ₂) Depolama	56
3.2.2.2.(1). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	57
3.2.2.2.(2). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	57
3.2.2.2.(3). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	58
3.2.2.2.(4). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	59
3.2.2.2.(5). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	59
3.2.2.2.(6). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması	60
3.2.2.2.(7). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması	61
3.2.2.2.(8). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	61
3.2.2.2.(9). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	62
3.2.2.2.(10). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksinin H ₂ Depolama Çalışması.....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	65
4.1. Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapı Karakterizasyonları	65
4.1.1. 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonları.....	65
4.1.2. Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonları.....	67
4.2. Komplekslerin Gaz Depolama Özelliklerinin İncelenmesi.....	69

4.2.1. Komplekslerin Gözenek Boyutunun Belirlenmesi.....	69
4.2.2. Azot Gazı (N ₂) Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu	71
4.2.2.1. Brunauer, Emmett and Teller (BET) Teorisi ve Yüzey Alanlarının Belirlenmesi	71
4.2.3. Hidrojen (H ₂) Gazı Depolama.....	74
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	87
EKLER.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1 1. Fizisorpsiyon ile Gaz Depolamanın Analizi	12
Çizelge 1 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri	15
Çizelge 1 3. Gözeneklerin genişliklerine göre sınıflandırılması	22
Çizelge 2.1. Sentezlenen kompleksin diğer nano gözenekli yapılarla H ₂ depolama kapasitelerinin karşılaştırılması (Günay ve ark, 2013).....	30
Çizelge 4.1. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit komplekslerinin elementel analiz ve FT-IR dataları	66
Çizelge 4.2. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit komplekslerinin elementel analiz ve FT-IR dataları	68
Çizelge 4.3. Komplekslerin gözenek çapları ve gözenek hacimleri	70
Çizelge 4.4. Gözeneklerin genişliğinin IUPAC a göre sınıflandırılması	70
Çizelge 4.5. Komplekslerin adsorpladıkları N ₂ gaz hacimleri ve yüzey alanları.....	73
Çizelge 4.6. Komplekslerin adsorpladıkları (H ₂) gaz hacimleri ve yüzey alanları	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Karboksilik asit dimerleri.....	2
Şekil 1.2.	Karboksil grupları arasında oluşabilen H bağları.....	2
Şekil 1.3.	Çeşitli polikarboksilat ligandları	4
Şekil 1.4.	4,5-İmidazol dikarboksilik asitin metallerle oluşturabileceği farklı koordinasyon modları.....	5
Şekil 1.5.	Bakır (II) teraftalatın (metal-organik iskelet) MOF yapısı	6
Şekil 1.6.	Metal-Organik Kafes yapısı (MOF) (Yaghi, 2002)	7
Şekil 1.7.	Kovalent organik iskeletin kristal yapısı (COF) (Sanderson, 2007)	7
Şekil 1.8.	a) Tek katmanlı, b) Çok katmanlı, c) Çift katmanlı, d) Fulleren içeren tek katmanlı karbon nano tüpler (CNT) (Sanderson, 2007).....	8
Şekil 1.9.	Alüminyum silikattan oluşan zeolit yapısı (Kervan, 2003).	8
Şekil 1.10.	MOF'in kafes-şematik gösterimi (Kervan, 2003).....	11
Şekil 1.11.	Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	15
Şekil 1.12.	Polanyi karakteristik eğrisi	22
Şekil 1.13.	Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	23
Şekil 2.1.	Benzer ligandlarla Molibden (II) metalinin verdiği reaksiyonlar (Takamizawa ve ark, 1998).....	26
Şekil 2.2.	2,2'-bipiridin-6,6'-dikarboksilat ligandının metalle verdiği iki farklı koordinasyon yapısı (Wang ve ark, 2010).	27
Şekil 2.3.	(a) 3-D yapısı, (b) 2-D metal-organik tabaka yapısı, (c) H bağı gösterimi, (d) zigzag yapı dolayısıyla çift zincir oluşumu (Wang ve ark, 2010).	28
Şekil 2.4.	Lantanit metalleriyle oluşturulan kompleksin sentez yöntemi (Akerboom ve ark, 2012).	29
Şekil 2.5.	Pirazin-2,3-dikarboksilat ligandının farklı parametreler ışığındaki reaksiyonları (Günay ve ark, 2013).....	31
Şekil 2.6.	Piridin-3,5-dikarboksilik asit ligandının metallerle oluşturduğu çeşitli koordinasyon yapıları (Zhao ve ark, 2008).....	32

Şekil 3.1. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentelenen olası metal kompleks yapıları	39
Şekil 3.2. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası W(VI) kompleksi	40
Şekil 3.3. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Mo(III) Kompleksi	40
Şekil 3.4. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Ce(III) Kompleksi	41
Şekil 3.5. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Sm(III) Kompleksi	42
Şekil 3.6. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Sn(IV) Kompleksi	43
Şekil 3.7. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentezlenen olası metal kompleks yapıları	44
Şekil 3.8. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası W(VI) Kompleksi	44
Şekil 3.9. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Mo(III) Kompleksi	45
Şekil 3.10. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Ce(III) Kompleksi.....	46
Şekil 3.11. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Sm(III) Kompleksi.....	46
Şekil 3.12. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Sn(IV) Kompleksi	47
Şekil 3.13. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET).....	49
Şekil 3.14. L_1W kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.....	49
Şekil 3.15. L_1Mo kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.....	50
Şekil 3.16. L_1Ce kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi	51
Şekil 3.17. L_1Sm kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi	51
Şekil 3.18. L_1Sn kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi	52
Şekil 3.19. L_2W kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.....	53
Şekil 3.20. L_2Mo kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.....	53
Şekil 3.21. L_2Ce kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi	54
Şekil 3.22. L_2Sm kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi	55
Şekil 3.23. L_2Sn kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi	55
Şekil 3.24. Micromeritics Yüksek Basınç Hacimsel Analizör (HPVA II 200) ve Sistem şeması	56
Şekil 3.25. L_1W kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi	57
Şekil 3.26. L_1Mo kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi	58
Şekil 3.27. L_1Ce kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi	58
Şekil 3.28. L_1Sm kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi.....	59

Şekil 3.29. L_1Sn kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi.....	60
Şekil 3.30. L_2W kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi	60
Şekil 3.31. L_2Mo kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi	61
Şekil 3.32. L_2Ce kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi	62
Şekil 3.33. L_2Sm kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi.....	62
Şekil 3.34. L_2Sn kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi.....	63
Şekil 4.1. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentezlenen tüm metal komplekslerin FT-IR spektrumları	67
Şekil 4.2. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentezlenen tüm metal komplekslerin FT-IR spektrumları.....	69
Şekil 4.3. 4,5-İmidazol-dikarboksilik asit komplekslerinin H_2 depolama çalışmaları	74
Şekil 4.4. Dimetil-4,5-İmidazol-dikarboksilik asit komplekslerinin H_2 depolama çalışmaları.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR

b	: Bar
BET	: Brunauer, Emmett and Teller
°C	: Santigrat derece
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DTA/TG	: Termogravimetrik Analiz Cihazı
e.n.	: Erime noktası
FT-IR :	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
g	: Gram
¹ H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi
LC-MS	: Sıvı kromatograf - Kütle spektrometresi
M ⁺	: Moleküler iyon
maks	: Maksimum
mL	: Mililitre
MOF	: Metal-organik iskelet yapısı
NaOH	: Sodyum hidroksit
P	: Basınç
P ₀	: Belirli bir sıcaklıktaki bağıl basınç
T	: Sıcaklık
s	: Singlet
δ	: Kimyasal kayma
λ	: Dalga boyu
$\bar{\nu}$	: Dalga sayısı

1. GİRİŞ

Ülkemizde enerji kaynaklarının sınırlı olması ve giderek azalması sonucunda yenilenebilir enerji kaynakları ve üretilen enerjinin depolanması çok büyük önem arz etmektedir. Hidrojen gibi enerji depolamada kullanılan gazların diğer alternatif enerji kaynaklarına göre doğa koşullarına bağımlı olmaması nedeniyle sağlanan enerji sezonluk, günlük ve hatta anlık olarak büyük değişimler göstermemektedir. Böylelikle sağlanan enerjinin genel enerji talebi ile tam olarak örtüşmemesi gibi sorunlar ortadan kalkmaktadır. Bu açıdan, enerji ihtiyacının her durumda başarı ile karşılanabilmesi için enerjiyi gaz olarak depolama oldukça büyük öneme sahiptir (İbrahim ve ark, 2008).

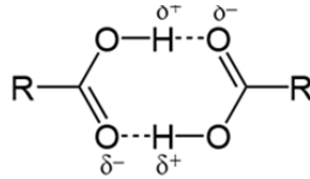
Gaz depolamanın, enerjide kullanımının yanı sıra artan nüfus ve sanayileşmeden kaynaklı çevreyi kirleten zararlı gazların depolamayla zararsız hale getirilmesi de ülkemiz için çok önemlidir. Atmosfere salınan kükürt dioksit, azot oksitler, karbon monoksit, hidrokarbonlar gibi bu emisyonlar insan sağlığını ve çevreye çok ciddi tehlike oluşturmaktadır.

Bu sebeple, hem enerjide kullanılan hem de zararlı emisyonlara sebebiyet veren gazları çok değişik formlarda depolama yöntemleri araştırılmaktadır. Biyolojik, kimyasal, ısı ve elektriksel depolama, potansiyel, yerçekimi potansiyel ve kinetik enerji depolama yöntemlerine örnek olarak verilebilir (Hfcit, 2004). Bu çalışmada, başlıca depolama yöntemi olan kimyasal depolama ele alınmıştır.

Kimyasal depolama yöntemlerinden biri olan gaz depolamada, mikro gözenekli inorganik-organik hibrit koordinasyon polimerleri (metal-organik framework –MOF-) oldukça dikkat çekmektedir (Mori ve ark 2002). Bunların tekli, ikili ve üç boyutlu (1D, 2D ve 3D) yapılarının sentezi ve karakterizasyonları hızlı gelişen konulardan biridir. Bu koordinasyon polimerlerini zeolit, aktif karbon, silis, kil ve karbon kumaş gibi gözenekli malzemeler ile karşılaştırıldığında, gelecekte geniş bir potansiyele sahip olacakları düşünülmektedir. Bunun nedeni; bu koordinasyon polimerlerini oluşturan öncül metal iyonları ve ligandların bağlanma özelliklerine göre istenilen gözenek şekil ve boyutlarının, yüksek gözenek sayısının ve esnek iskelet yapısının tasarlanabilir olmasıdır (Mori ve ark, 2005).

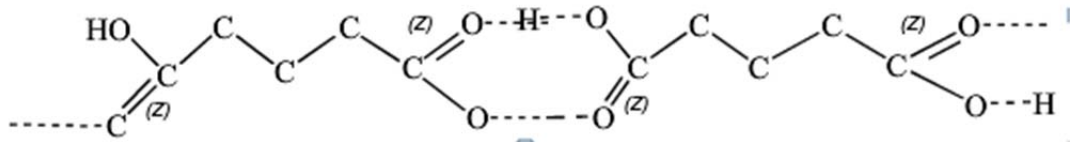
1.1. Dikarboksilik Asit Ligandları

Karboksilik asitler polar moleküllerdir ve birbirleriyle hidrojen bağları kurarlar. Yüksek sıcaklıkta, buhar fazında, karboksilik asit molekülleri çiftler (dimer) halinde bulunurlar (Morrison ve Boyd, 1998) (Şekil 1,1).



Şekil 1.1. Karboksilik asit dimerleri

Monokarboksilli asitlerde, karboksil gruplarının hidrojen bağları ile bağlanmasıyla dimer molekül oluşumunda olduğu gibi dikarboksilli asitlerde de iki uçtaki karboksil gruplarının hidrojen bağları ile birleşmesiyle polimer karakter gösteren bir yapı oluşur (Şekil 1.2) (Fesenden, 1992).



Şekil 1.2. Karboksil grupları arasında oluşabilen H bağları

Koordinasyon bileşiklerinin dizaynı ve sentezi, bağlanma özellikleri dolayısıyla yapılarındaki ilginç çeşitlilikleri açısından hem kristal mühendisliği alanında hem de lüminesans, kataliz, nonlinear optik, gaz adsorpsiyonu, manyetizma ve ilaç gibi birçok alanda uygulamalara sahip oldukları için güncelliklerini korumaya devam etmektedirler (Leninger ve ark, 2000; Dybtsev ve ark, 2004). Bağlanma özellikleri sebebiyle sentez ürününün yapısının çok çeşitli formlarda olabilmesi bu tür ligandlar için olumlu bir özellik olarak yorumlanmaktadır. Ancak, yine de sentez gerçekleştirildikten sonraki ürünün tam yapısını tahmin etmekte sıkıntı yaşanmaktadır. Çünkü bu sentez reaksiyonlarının seyrine karşı anyonlar (Wang ve ark, 2009), reaksiyon çözeltisinin pH değeri (Lan ve ark, 2008), sıcaklık (Zheng ve

ark, 2008) ve çözücü sistemleri (Zacher ve ark, 2009) gibi birçok faktör etki edebilmektedir.

Dikarboksilat ve türevi ligandlar, inorganik-organik hibrit (MOFs) koordinasyon kimyasında en önemli yapılardan biridir. Dikarboksilatın yapısında bulunan C ve N atomlarının farklı pozisyonlarında oluşan pozisyonel izomerik ligandlar, farklı ligandların oluşmasında etkili olurlar ki bu yapılar supramoleküler kimyada, kristal mühendisliği ve tasarımında oldukça kullanışlı yapılardır (Huang ve ark, 2010). Özellikle N ve O-donör atomu içeren çok dişli dikarboksilat ligandları, metal-organik iskelet yapısı oluşturmada oldukça iyi organik ligandlar olarak görülmektedir. Bunun nedenleri arasında;

- a) Karboksilat gruplarının negatif yükünün, metal katyonları tarafından gelen yükleri dengeliyor ve karşı etkisini azaltıyor olabilmesi,
- b) Dikarboksilatların çeşitli koordinasyon modelleri ile elde edilen yapıların sağlamlığını arttırmak üzere metal organik köprülerinin oluşumu ile önemli avantajlar sağlayabilmesi sayılabilir (Wu ve ark, 2006)

Literatürler incelendiğinde özellikle son yıllarda karboksilatlar hakkında birçok çalışmanın yapıldığı görülür. Bazı mono ve dikarboksilli asitlerin geçiş metal karboksilatları biyolojide, ziraatte, tıpta ve diğer alanlarda çok büyük öneme sahiptir. Bu tip organik sentezler yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine ve incelenmesine neden olmuştur (Feyzioğlu ve ark, 2002).

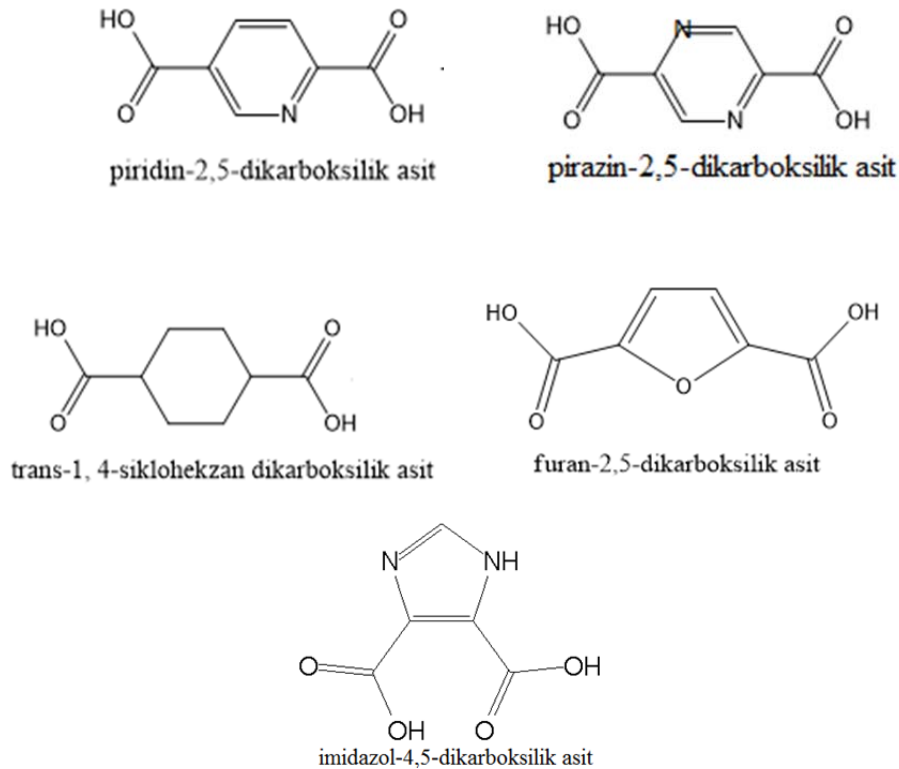
Literatürdeki bilgilerin teorik analizi, farklı oksidasyon derecesine sahip bazı metal karboksilatların ve karboksilik asitlerin geniş çapta farklı alanlarda uygulandığında göstermektedir. Aynı zamanda, bu bileşiklerin belli yöntemde sentezi ve uygulama alanları deneysel olarak eksikliklere sahip olduğu da görülmektedir (Yıldız, 2007).

Bu çalışmada; ligand olarak literatürlerde daha az rastlanılan Dimetil-Imidazole-4,5-dikarboksilik asit ve 4,5-Imidazol dikarboksilik asit seçilmiştir. Bunun sebebi; bu ligandların polimerik koordinasyon kimyasında çok dişli köprülü ligand özelliğinde olması ve bu sayede çeşitli koordinasyon türlerini sergileyecek verimli

ligandlar olabilmektedir. Ayrıca, bu tip yapılarda genellikle, komşu karboksilattaki bir Azot ve bir Oksijen atomu vasıtasıyla çift dişli şelatlaşma gerçekleşerek 1D veya 2D yapıları oluşturmaları da muhtemeldir.

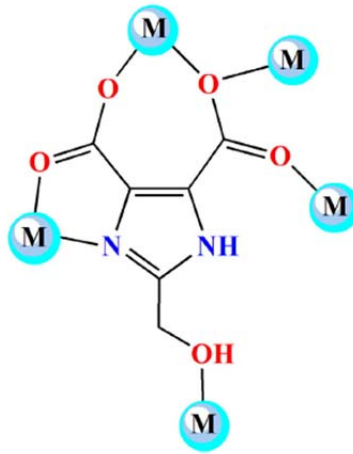
1.2. Karboksilik Asitlerin Metal Kompleksleri

Literatürlere göre, polikarboksilat ligandları, zengin koordinasyon yapıları dolayısıyla metal-organik yapıların dizaynında iyi yapı taşları olduğu görülmektedir. Literatürlerde, bu komplekslerin oluşturulduğu polikarboksilat ligandlarına örnek olarak; piridin-2,5-dikarboksilat (Patrick ve ark, 2003), prazin-2,5-dikarboksilik asit (Oconnor ve ark, 1982; Matsuda ve ark, 2004), prazin-2,3,5,6-tetra karboksilik asit, imidazol-4,5-dikarboksilik asit (Lu ve Ge, 2005; Wang ve ark, 2004), ve polibenzokarboksilat ligandı (Cao ve ark, 2002; Chen ve ark, 2004) verilebilir (Şekil 1.3).



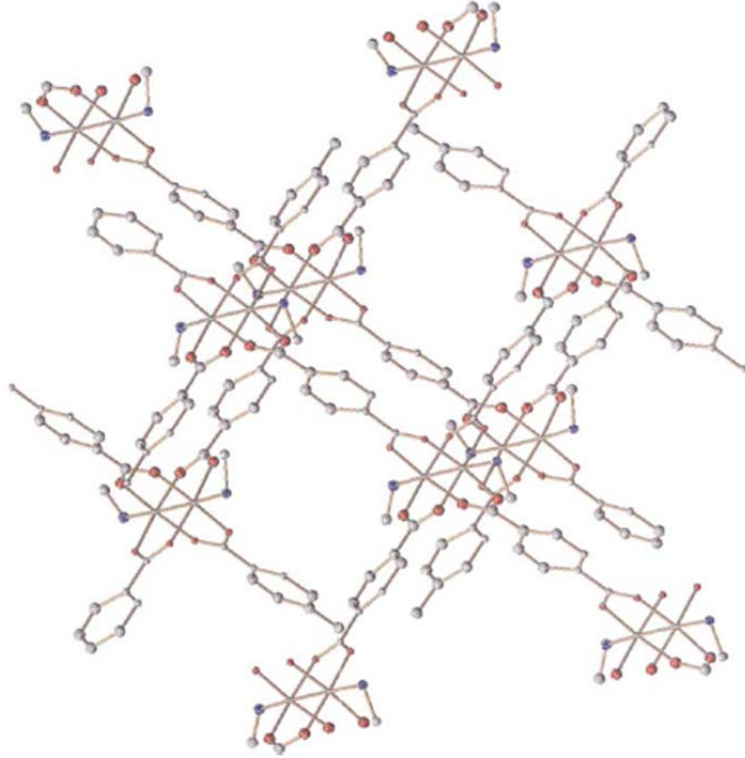
Şekil 1.3. Çeşitli polikarboksilat ligandları

Bu çalışmada seçilmiş olan imidazol dikarboksilik asitin metal kompleks oluştururken yapısında bulunan aktif azot ve oksijen atomlarından farklı yollardan kimyasal bağlanmalar mümkün olabilmektedir (Şekil 1.4). Bu ligand ve türevleriyle oluşturulan metal kompleksler; kataliz, gaz depolama, optik madde, moleküler mıknatıs gibi çok sayıda uygulama alanı bulması nedeniyle bu maddelerin sentezi ile ilgili çalışmalar son yıllarda artmaya başlamıştır (Yang ve ark, 2013; Li ve ark. 2014).



Şekil 1.4. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin metallerle oluşturabileceği farklı koordinasyon modları

Bunun gibi karboksilik asit ve türevleri üzerindeki yoğun ilginin sebebi, bu ligandların çoklu oksijen ve azot atomu içeriğinden dolayı metal iyonlarıyla farklı yollardan bağ kurarak çok çeşitli metal-organik iskelet (MOFs) yapıları oluşturabilmeleridir (Şekil 1.5).

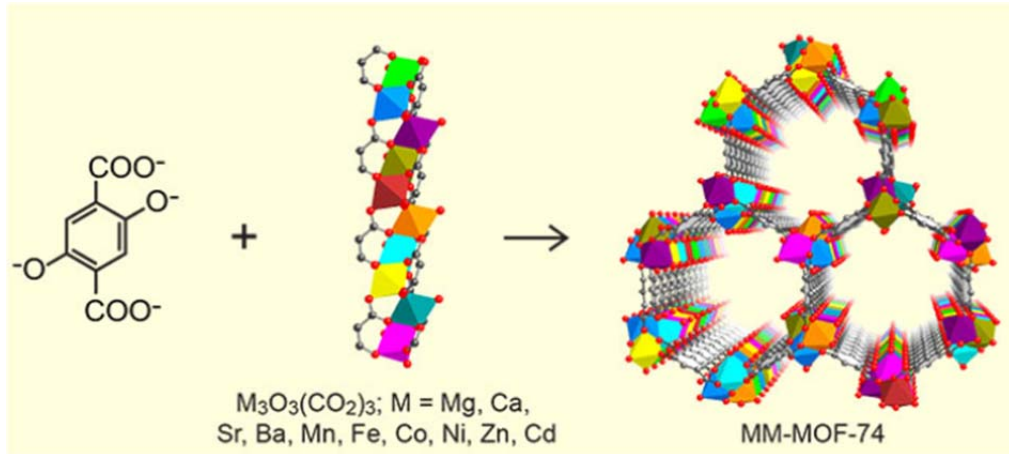


Şekil 1.5. Bakır (II) teraftalatın (metal-organik iskelet) MOF yapısı

Metal-organik çerçeveler bilinen en yüksek iç yüzey alanı, kirallik ve manyetiklik gibi sıra dışı özelliklere sahip yeni bir gözenekli malzeme sınıfıdır. Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemeler kimyasal süreç teknolojileri için her zaman büyük öneme sahip olmuştur. Ayırma işlemleri, katalitik tepkimeler ve adsorpsiyon uygulamaları gibi birçok sahada kullanılan bu malzeme sınıfı kimya sanayiinin en önemli sorunlarına başarılı cevap verebilmektedir. Bu malzemelerin olağanüstü yüksek gaz depolama yetisi, moleküler elek davranışı ve kirallik gösterdiği bilinmektedir. Sıralanan özelliklerin birleşimiyle metal-organik çerçevelerin kimyasal süreç teknolojilerine çok büyük etkilerde bulunacağı beklenmektedir (Kitagawa ve Matsuda, 2007).

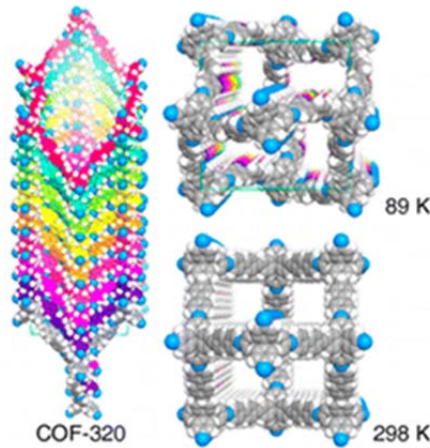
Günümüzde sınai kullanımda bulunan gözenekli malzemeler genelde inorganik ya da katı karbon esaslıdır. Araştırmacılar bunların dışında farklı malzemeler üzerine çalışırken 1990'larda Omar Yaghi, metal oksitleri ve organik grupları birlikte moleküler yapıtaşı olarak kullanarak metal organik çerçeveleri (metal organic frameworks - MOF) ortaya koymuştur (Şekil 1.6) (Sanderson, 2007).

Keşfin ardından sayısız çeşitlilikte MOF türü sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar o denli çarpıcıdır ki bugün yüzey alanı, yoğunluk/gözeneklilik, adsorpsiyon etkinliği vb. birçok bakımdan MOF'lar mevcut gözenekli malzemelere (COF, CNT, zeolitler gibi) kıyasla rekor denebilecek nitelikler sunmaktadır (Sanderson, 2007).



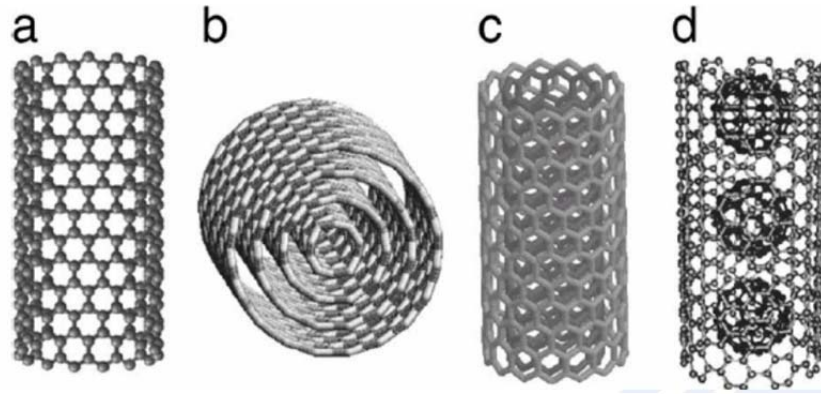
Şekil 1.6. Metal-Organik Kafes yapısı (MOF) (Yaghi, 2002)

COFlar, Kovalent Organik Kafesler yüksek oranda gözenekli kristal maddelerdir ve birbirine çok kuvvetli kovalent bağlar ile bağlı yapı taşları ile oluşturulmuştur (Şekil 1.7). MOF'lardan farklı olarak COF'lar metal iyonları veya dimerleri içermezler ve benzer şekilde düşük sıcaklıklarda çok yüksek miktarlarda gaz depolayabilirler.



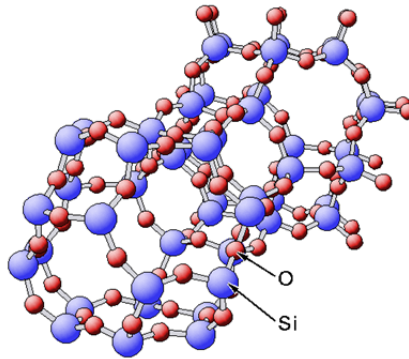
Şekil 1.7. Kovalent organik iskeletin kristal yapısı (COF) (Sanderson, 2007)

CNT'ler, Karbon Nano Tüpler (CNT) yüksek yüzey alanlı karbon tabanlı tüp benzeri malzemelerdir, hidrojen ve bazı gazları depolayabilirler (Şekil 1.8). Çok duvarlı CNT'ler belirlenen hidrojen saklama hedeflerini yakalamakta hatta geçmektedirler ancak endüstride yaygın kullanım alanı olmasından ötürü yüksek maliyetlidirler.



Şekil 1.8. a) Tek katmanlı, b) Çok katmanlı, c) Çift katmanlı, d) Fulleren içeren tek katmanlı karbon nano tüpler (CNT) (Sanderson, 2007).

Zeolitler, İyon değiştirici olarak su yumuşatmada ve petrokimyasal parçalamada yaygın olarak kullanılmaları haricinde zeolitler yüksek yüzey alanları sayesinde ciddi miktarda gaz depolayabilirler. Farklı bileşenlerle 150'den farklı tipte tetrahedral $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 'den oluşan zeolit üretmek mümkündür (Şekil 1.9)



Şekil 1.9. Alüminyum silikattan oluşan zeolit yapısı (Kervan, 2003).

Yapıtaşları; metal iyonları ve organik köprü ligandları olan, özgün bir uzaysal mimariye sahip makro moleküler malzemelere, “gözenekli koordinasyon polimerleri”

veya “metal-organik çerçeveler (MOF)” adı verilir (James, 2003). Metal iyonu-organik köprü ligandı çiftinin seçimi MOF tasarımının temelini oluşturmaktadır. Farklı metaller ve organik moleküller kullanarak sayısız çeşitlilikte ve çok geniş bir aralıkta değişen özelliklerde MOF'ların sentezi mümkündür. MOF mimarilerinin tasarımında en yaygın kullanılan organik köprü molekülleri bipiridil veya karboksilat esaslı türlerdir (Rosseinsky, 2004). Kimyasal bağlanma özellikleriyle geçiş metallerinin iyonları sıkça başvurulan metal iyonları olagelmıştır. Geçiş metallerinin kimyasal bağlanmadaki popülerliği literatürler tarafından desteklenmektedir (James, 2003). Bu metallerin yanı sıra, literatürlerde rastlanmaya başlanılan lantanit grubu metalleri gerek koordinasyon sayılarının yüksek olması gerekse de orijinal karakterde yapılar sunmasıyla son zamanlarda kendilerine olan ilgiyi artırmaktadırlar (Panyarat ve ark, 2014). Metallerin koordinasyon değerleri MOF'ların uzaysal yapısını belirlerken organik köprü molekülleri ise gözeneklerin boyutunu ve kimyasal davranışını denetler. Ayrıca, organik molekülün geometrisi MOF mimarisini belirlemede yardımcı olur.

MOF'ların hiç şüphesiz en belirgin özelliği, bugüne kadar hiçbir malzemede gözlenmemiş iç yüzey alanı değerlerini vermiş olmalarıdır. Gérard Férey'in 2005 yılında, üçgensel krom atomu gruplarını tereftalik asit molekülleri ile bağlamak suretiyle sentezlediği MOF'ta $5.900 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi olağanüstü bir iç yüzey alanı değeri bildirmiştir (Sanderson, 2007). Bu sıradışı özelliğinin yanında MOF'ların kimyasal davranışı, reaktivliği ve hatta kirallığı kesin bir biçimde ayarlanabilen gözenekler, manyetiklik, fotoluminesans ve çizgisel olmayan optik davranış gibi çarpıcı özellikler sunduğu tespit edilmiştir (Rowell ve ark, 2004; Maji ve ark, 2007).

1.3. Gaz Depolama

Artan dünya nüfusu ve enerji ihtiyacına karşılık azalan kaynaklar düşünüldüğünde enerjinin her geçen gün daha fazla problem olacağı görülmektedir. Özellikle otomobiller gibi mobil uygulamaların enerji ihtiyacını karşılayan fosil yakıtlar, çevreye verdikleri zararlar ve düşük verimdeki enerji dönüşümleri de göz önünde bulundurulursa gelecekte daha yüksek verimle enerji dönüşümünü

gerçekleştiren, yenilenebilir enerji kaynakları kullanan sistemlerin araştırılması kaçınılmazdır (Öztürk ve ark, 2003). Aday sistemler arasında ön plana çıkan ve hidrojen ekonomisi olarak da adlandırılan hidrojen enerjisi sistemi; hidrojenin yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, düşük hacimlerde yüksek miktarlarda depolanması ve yüksek verimle hidrojen-enerji dönüşümünün gerçekleştirilmesi kısımlarından oluşmaktadır (Berger ve Swisher, 1980; Schlapbach ve Züttel, 2001; Keskin ve ark, 2011). Her sistemde olduğu gibi hidrojen enerjisi sisteminin de iyileştirilmesi gereken kısımlar mevcuttur. Bunlardan öncelikli olanı hidrojenin yüksek miktarlarda düşük hacimlerde depolanması gelmektedir (Broom, 2007). Hidrojen birçok depolama sisteminde farklı formlarda depolanabilmektedir. Hidrojen; gaz formunda basınçlı tüplerde, sıvı formunda tanklarda, katı depolama ortamları karbon nanotüpler, zeolitler ve metal organik kafes (Metal Organic Framework; MOF) yapılı bileşiklerde yüzey etkileşimli (fiziksel sorpsiyon) veya metallerde kimyasal bağlanmayla (kemisorpsiyon) depolanabilmektedir (Zaluska, 2001; Dillon ve ark, 1997; Saha ve ark, 2010; Pang ve ark, 2004).

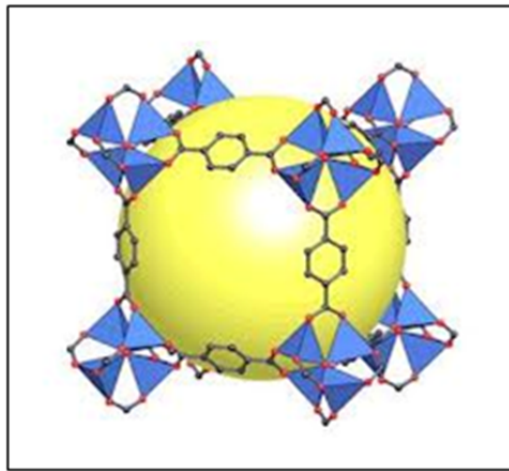
Hidrojen gibi enerjide kullanılan gazların yanı sıra artan nüfus ve sanayileşmeden kaynaklı çevreyi kirleten zararlı gazların da depolamayla zararsız hale getirilmesi de ülkemiz için çok önemlidir. Atmosfere salınan kükürt dioksit, azot oksitler, karbon monoksit, hidrokarbonlar gibi bu emisyonlar insan sağlığını ve çevreye çok ciddi tehlike oluşturmaktadır. Bu tip zararlı gazların da elimine edilmesi insan ve çevre sağlığı açısından oldukça önemlidir.

MOF'lar metal iyonu içeren yüksek poroziteye sahip organik koordinasyon bileşiklerdir (Yaghi ve Li, 1995). Hidrojen ve diğer gazlar MOF'larda yüzey etkileşimli olarak zayıf van der Waals etkileşimleriyle depolanabilmektedir. MOF'ların en önemli avantajı ise istenilen özellikte moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli olması ve mükemmel kristal yapılarıdır (Rowsell ve Yaghi, 2004).

Gazların moleküler şekilde saklanması oldukça zor ve pahalıdır, çünkü gaz şeklinde depolama için yüksek basınç, sıvı olarak saklama için de çok düşük sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Bununla beraber fizisorpsiyon düşük entalpili adsorpsiyonu malzemelerdeki molekül alma ile mümkün kılar. Fakat fizisorpsiyon ile gaz depolama geri döndürülebilirlik, hızlı absorpsiyon/desorpsiyon kinetiği ve

düşük sıcaklık sorpsiyonu gibi avantajlar getirir. Fizisorpsiyonda depolama performansı depolama malzemesinin kendine özgü yüzey alanı ile ilgilidir. Yüksek özgül yüzey alanlı CNT'ler, COF'lar, MOF'lar, zeolitler ve diğer gözenekli depolama malzemeleri fizisorpsiyon ile gaz depolama için kullanılabilir (Çizelge 1.1.). Depolama malzemelerinin verimliliklerinin anlaşılması için bilim adamlarının 2010 yönergelerinde otomobil depolama sistemleri için koydukları ve genel kabul gören yoğunluk hedefleri (3.8-5.2 wt%.H₂ - ağırlık ve 0.034 to 0.037 kg.H₂/L - hacimsel) bilinmektedir. Bu değerler daha sonra gözden geçirilerek güncellenmiştir (5.1 to 6.9 wt%.H₂ -ağırlık and 0.046 to 0.049 kg.H₂/L - hacimsel). Otomobil gibi mobil uygulamalarda absorpsiyon malzemeleri bu hedefleri yakalayabilmeli hatta geçebilmelidir. Fizisorpsiyon ile gaz depolamada kullanılan en yaygın malzemelerden biri MOF'lardır. Diğer yaygın olarak kullanılan malzemeler ise CNT'ler (tek duvarlı, çift duvarlı veya çok duvarlı), COF'lar ve zeolitlerdir

Metal Organik Çerçeveler (MOF'lar) metal iyonu veya organik bağlayıcı demetleri içeren bileşiklerdir. MOF'ların fizisorpsiyon ile gaz depolaması, ayırma, kataliz ve ilaç verme gibi potansiyel uygulamaları dolayısıyla son yıllarda büyük gelişim kaydetmiştir. MOF'lar yapıtaşı olarak birçok farklı organik bağlayıcı ve metal demeti veya metal iyonu ile inşa edilebilirler. (Şekil 1.10 Mavi bölgeler, metal demeti; sarı kabarcık, kafes yapının boşluğu).



Şekil 1.10. MOF'in kafes-şematik gösterimi (Kervan, 2003)

Çizelge 1.1. Fizisorpsiyon ile Gaz Depolamanın Analizi

<u>Güçlü Yanlar</u> • Gözenekli malzemelerdeki fizisorpsiyon tam geri döndürülebilirliğe olanak sağlar. Yani malzemeye zarar vermeksizin, güvenli bir şekilde tekrar tekrar şarj edilebilirler. • Fizisorpsiyon yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaz ve düşük sıcaklıklarda çalışır. • Gaz depolamada fizisorpsiyon ile hedefler yakalanabilmekte hatta geçilebilmektedir. • Fizisorpsiyon malzemedeki moleküler depolama ve hızlı adsorpsiyon/absorpsiyon kinetikleri ile düşük entalpili adsorpsiyonu mümkün kılar.	<u>Zayıf Yanlar</u> • Bir kısmı dayanabilirken, birçok fizisorpsiyon malzemesi yüksek sıcaklıklara dayanamaz • Fizisorpsiyon malzemeleri ağırlık oranı cinsinden saklanan gaz miktarını azaltmaktadır. • Tesis hizmetlerinin kısıtlı olmasından dolayı yaygın kullanım henüz tam olarak gerçekleşmemiştir.
<u>Fırsatlar</u> • Farklı yapı taşlarının kullanımı ile gaz depolama için uygun farklı tiplerde MOF'lar veya COF'lar üretmek mümkündür. • Buna ek olarak, aktif metalleri veya diğer malzemeleri kullanarak gaz depolama için daha uygun malzemeler geliştirmek için başka fırsatlar sunmaktadır.	<u>Tehditler</u> • Fizisorpsiyon ile ilgili olarak bir tehditten bahsetmek mümkün değildir ancak yüksek maliyet bilim adamlarının bu hususta çekingenlik göstermesine sebebiyet verebilir.

1.4. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorban) adı verilir. Adsorpsiyonun tersine katı yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Adsorbent katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ve yapay olarak da sınıflandırılabilir

1. Doğal adsorbentler (kömür, kitosan, moleküler elek (zeolit), kil, selüloz...v.b)
2. Yapay adsorbentler (aktif karbon, aktif alümina, silika jel, katalizörler...v.b)

Teknolojik açıdan adsorpsiyon çok önemlidir. Bazı adsorplayıcılar geniş çapta kurutucu, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. Bazıları ise gazların ayrılmasında, sıvıların saflaştırılmasında, kirlilik kontrolünde veya solunum korunması gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Adsorpsiyon işlemi pek çok katı hal tepkimesi ve biyolojik mekanizmalarda yaşamsal bir rol oynamaktadır. Ayrıca pigmentler, dolgu maddeleri gibi pek çok ince tozların doku ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi çok büyük önem kazanmıştır. Bu nedenle, adsorpsiyon teknikleri geniş çapta kullanılmaktadır. Benzer şekilde, pek çok akademik ve endüstriyel laboratuarlarda killi, seramikler ve membranlar gibi gözenekli malzemeler üzerinde adsorpsiyon ölçümleri yapılmaktadır. Özellikle gaz adsorpsiyonu toz ve gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorplayıcı yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükselirse, adsorplayıcı daha fazla miktarda madde adsorplayabilir. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de benzer durum geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, sıcaklık, adsorplanacak maddenin doğasına ve çözeltideki derişimine bağlıdır (Yener, 1997).

Gazların ve sıvıların (çözeltideki) adsorpsiyonunda, üç ardışık hız basamağı vardır. Birincisi, adsorplanan maddenin adsorplayıcının dış yüzeyine bir film olarak taşınımı (Film difüzyonu), ikincisi ise adsorplayıcı gözenekleri içindeki yayınımdır

(Gözenek difüzyonu). Son basamakta ise, adsorplanacak maddenin adsorplayıcı gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir. Genellikle son basamak çok hızlıdır. Sıvıların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorplayıcıya elektriksel çekiminden, van der Waals kuvvetleri ya da kimyasal yapıdan kaynaklanmaktadır.

1.4.1. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon tipi bulunmaktadır.

1.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerini adsorplayıcı yüzeyine bağlayan kuvvetler, zayıf van der Waals kuvvetleridir. Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir. Fiziksel adsorbsiyon tersinir olup, proses çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) da olabilir (Berkem ve Baykut, 1984).

1.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

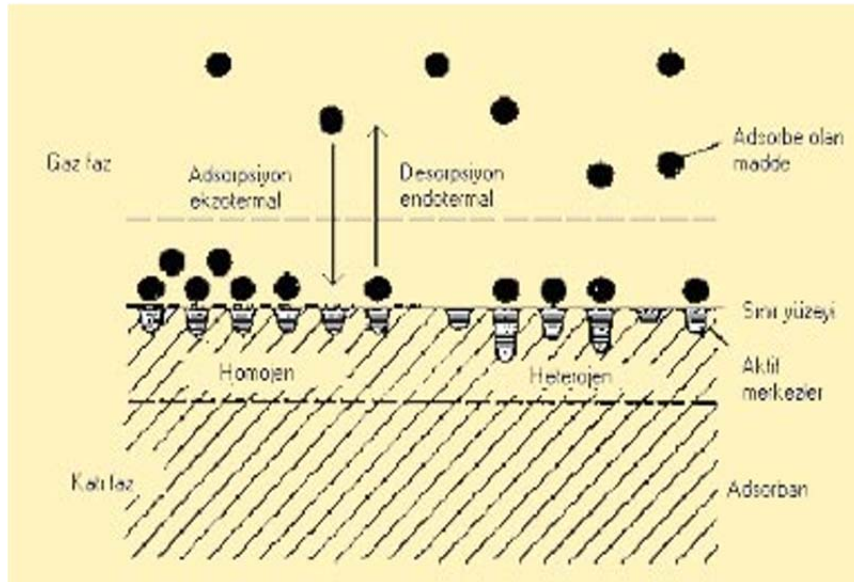
Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan molekülleri ile adsorplayıcı yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağdan ileri gelir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorpsiyon olur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ,

kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Arıkan, 1991; Karaman, 2010; Gürten, 2008). Çizelge 1.2’de bu iki adsorpsiyon türünün özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Kuvvetler	van der Waals/elektrostatik	kimyasal bağ
ΔH_{ads} , (kJ/mol)	< 40	50 - 200
E_a , (kJ/mol)	önemsiz	60 - 100
Tersinirlik	tamamen	çok yavaş veya hiç
Tabaka	çok	tek
Aktivasyon enerjisi	gerekmaz	gerekir

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden çok daha fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 1.11’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

1.4.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar.

Adsorpsiyon işlemini yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden biri ile açıklamak zordur. Birçok durumda fiziksel ve kimyasal aktivasyon birlikte olur. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek kolay değildir. Bazı maddeler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal olarak adsorplanabilirler. Birçok adsorpsiyon olayında farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardarda görülebilmektedir (Sawyer ve Mccarty, 1978).

1.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden bazıları aşağıda özetlenmiştir (Berkem ve Baykut, 1984).

1.4.2.1. Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorpsiyonu artırır. Ayrıca yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir.

1.4.2.2. Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin cinsi ve özellikleri

Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda az çözünen (hidrofobik) maddeye göre daha az adsorplanır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorplanır.

1.4.2.3. Ortamın pH'ı

Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir. H^+ ve OH^- iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya hidroksil iyonu bulunursa bu iyonlar adsorplanan madde iyonları ile yüzey tutunma yarışına girerler. Bu da yüzeyin adsorplanan madde molekülleri ile daha az kaplanmasına yani daha az adsorpsiyona neden olabilir.

1.4.2.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik yani ortama ısı aktaran tepkimelerdir. Bu nedenle, genellikle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Ancak reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır. Sıcaklıktaki küçük değişimler ise adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemez.

1.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon olayının

incelenmesi için çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerini adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller aşağıda sıralanmaktadır.

- Langmuir izoterm denklemi
- Freundlich izoterm denklemi
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemi
- Polanyi denklemi

1.4.3.1. Langmuir izoterm denklemi

Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Bu izoterme göre;

1. Katı yüzeyinde adsorplanacak maddenin adsorpsiyonu, tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorplanan madde molekülü için her bağ noktasının bağlanma gücü (affinitesi) aynıdır.
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
4. Adsorplanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi şu şekilde tanımlanmaktadır (Monser ve Adhoum, 2002; Langmuir, 1918).

$$\frac{C_{denge}}{q_{denge}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{denge}}{q_m}$$

q_m : Adsorplayıcının maksimum yüzey derişimi (mg/g)

q_{denge} : Adsorplanmış fazda adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_{denge} : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti; adsorpsiyon enerjisiyle ilgilidir (L/mg)

1.4.3.2. Freundlich izoterm denklemi

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) çözelti fazından çeşitli adsorplanan moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n}$$

Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur [58,59].

$$\ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge}$$

q_{denge} : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

C_{denge} : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

k (sabit) : Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir.

1.4.3.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi

Fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılan bu çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P_0 - P)[1 + (c - 1)(P / P_0)]}$$

P : Denge basıncı

P₀ : Adsorplananın denge buhar basıncı

P/P₀ : Bağlı basınç

V : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi

V_m : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi

c : Adsorpsiyon ısı ile ilgili bir sabit

Bu model Langmuir adsorpsiyon modelinin çok tabakaya genişletilmesinden elde edilmiştir ve gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonda tek tabaka kapasitesi, 0,05 – 0,35 bağli basınç aralığındadır ve bu basıncın üstünde ikinci adsorpsiyon tabakası oluşmaya başlamaktadır. Ancak yüzey alanı hesabında tek tabakalı adsorpsiyon göz önüne alınmaktadır. Denklem, gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Polanyi, 1914) . Burada P/P₀,

ın $\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)}$ 'a karşı grafiğe geçirilmesiyle belirlenen tek tabaka hacmi, adsorplayıcının spesifik yüzey alanının bulunmasında kullanılır.

1.4.3.4. Polanyi izoterm denklemi

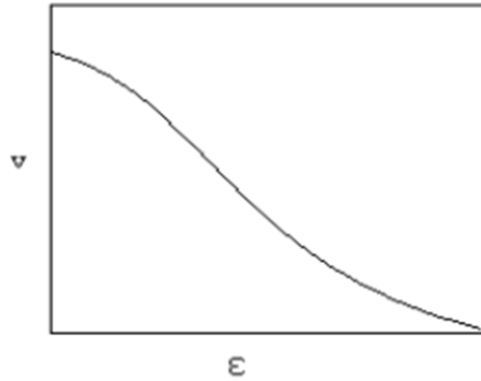
Polanyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı P denge basıncına eşit olan buhar fazından, basıncı P₀ olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polanyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır (Hines ve Maddox, 1985).

$$\varepsilon \equiv W^{\text{tr}} = \Delta G = RT \ln (P_0/P)$$

Buhar yerine gazların adsorpsiyonu söz konusu olduğunda P₀ yerine P_{kT}, yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Basınçlar yerine derişimler alınarak eşitlik çözeltiden adsorpsiyon içinde kullanılabilir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polanyi potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir (Sarıkaya, 1997).

1.4.3.5. Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm denklemi

Dubinin ve Radushkevich, Şekil 1.12'deki Polanyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denkleminin logaritması alındıktan sonra bazı basitleştirmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.



Şekil 1.12. Polanyi karakteristik eğrisi

$$\ln v = \ln v_{mi} - (B/\beta^2) T^2 \ln^2(P_0/P)$$

$$\ln v = \ln v_{mi} - D \ln^2(P_0/P)$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D = (B/\beta^2)T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti, v_{mi} ise özgül mikrogözenek hacmini, polonyi potansiyelini, q adsorplanan iyonların mmol/g cinsinden ifadesini, q_m Dubinin ve Radushkevich tek tabaka kapasitesini göstermektedir. Son bağıntının grafiğinden elde edilen eğrinin doğrusal kısmının uzantısından $\ln v_{mi}$ değeri okunmakta ve v_{mi} özgül mikrogözenek hacmine geçilmektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

Katılarda rastlanılan gözenekler, Dubinin (1960) tarafından belirtildiği gibi ortalama genişliklerine göre sınıflandırılır. Gözeneklerin genişliklerine (açıklıklarına) göre uluslararası sınıflandırılması (The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) yapılmış ve bu sınıflandırma Çizelge 1.3.'de verilmiştir (Collins ve Jameson, 1972).

Çizelge 1.3. Gözeneklerin genişliklerine göre sınıflandırılması

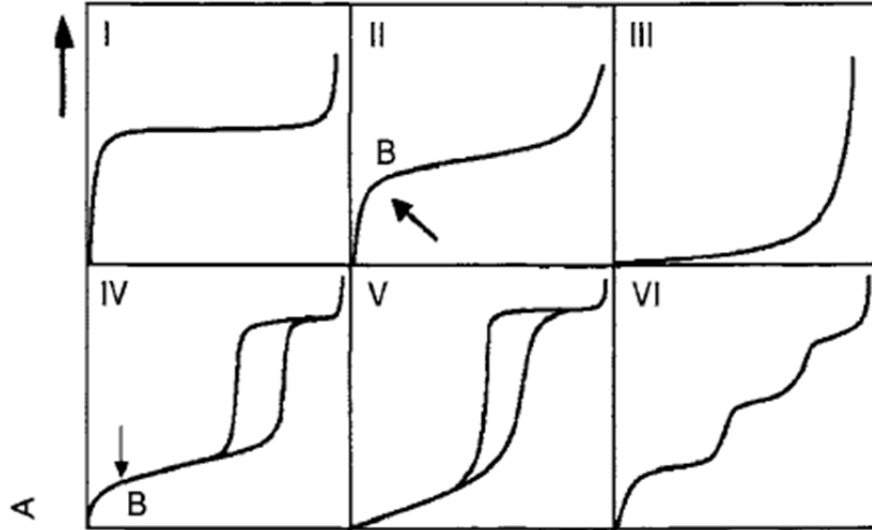
Gözenek Tipi	Genişlik (Açıklık)
Mikrogözenek	< 2 nm
Mezogözenek	^ 2–50 nm arasında
Makrogözenek	> 50 nm

Her gözenek boyut aralığı tipik adsorpsiyon etkilerine karşılık gelir ve bunlar elde edilen eşsıcaklık (izoterm) eğrilerinin tipinden anlaşılabilirler. Küçük gözeneklerdeki etkileşim potansiyeli büyük gözeneklerdekinden daha yüksektir, bunun sebebi de duvarların yakın olması ve adsorplanan miktarın mikro gözeneklerde çoğalmasındır. Mezo gözeneklerde, tipik histerisis döngüsüyle kılcal yoğunlaşma meydana gelir. Makro gözenek aralığında, gözenekler o kadar büyüktür ki, eşsıcaklık eğrisinden bilgi edinmek pratik olarak imkansızdır.

Makrogözenekler, adsorpsiyon prosesinde çok önemli bir rol oynamamakla birlikte, mezo ve mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olmasını sağlarlar. Gazların ve uçucu bileşiklerin adsorpsiyonunda daha çok mikro gözenekler etkinken, sıvı moleküllerin adsorpsiyonunda mezo gözenekler etkilidir.

Mikrogözenek aralığı kendi içinde çok daha küçük gözenek gruplarına ayrılır, bunlar da ultra mikro gözenekler ile mezogözenekler arasındaki aralığı kaplar (Dubinin ve ark, 1979).

Şekil 1.13'de farklı tipte gözenekler için, IUPAC sınıflandırmasına göre belirlenmiş adsorpsiyon izoterm tipleri görülmektedir.

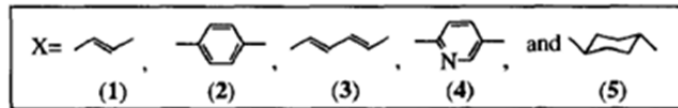
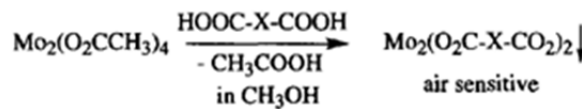
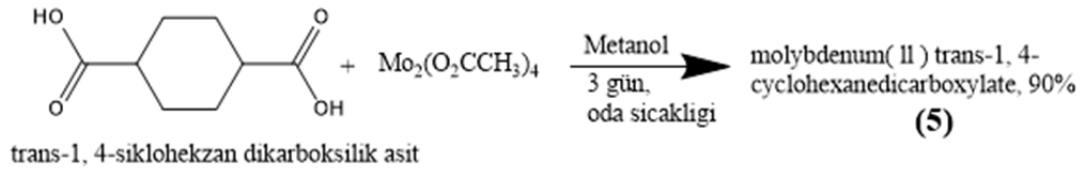
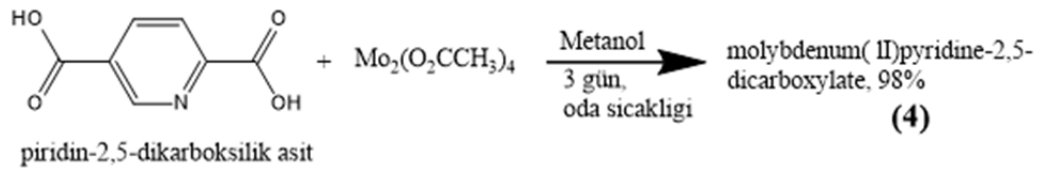
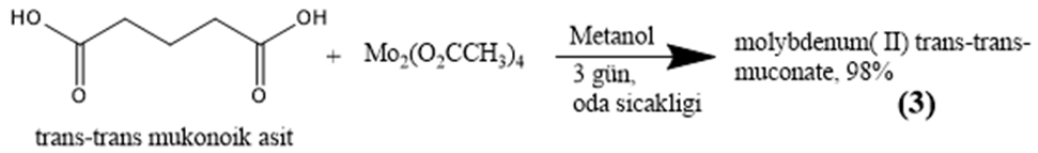
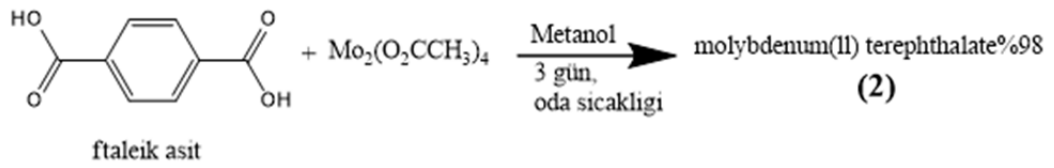
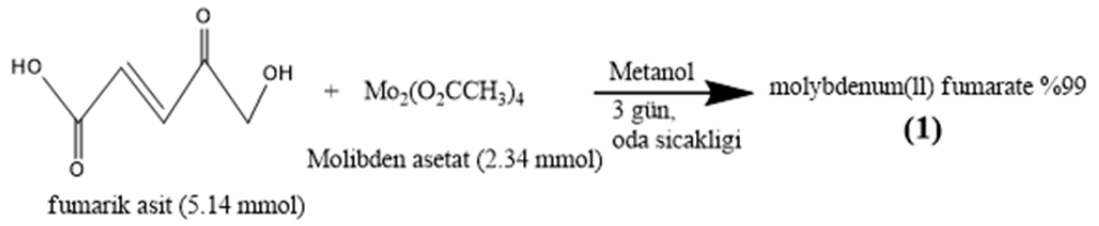


Şekil 1.13. Adsorpsiyon izoterm tipleri

I. tip adsorpsiyon izotermi, aktif karbon, zeolit gibi mikrogözenekli katılarda görülmektedir. Katı yüzey ile adsorplanan moleküller arasındaki ilginin büyük olması sebebiyle, tek tabakalı adsorpsiyon çok düşük bağıl basınçlarda tamamlanmaktadır. 2.tip adsorpsiyon izoterminde, tek tabakalı adsorpsiyon düşük bağıl basınçlarda tamamlanırken, yüksekbağıl basınçlarda çok tabakalı adsropsiyon meydana gelmektedir. Bu tip izoterm daha çok mikrogözeneklerle birlikte açık yüzeyler içeren katılarda görülmektedir. 3. tip adsorpsiyon izotermine katı ile adsorplanan madde arasındaki ilginin zayıf olduğu durumlarda rastlanmaktadır. 4. tip adsorpsiyon izotermi, 2. tip izoterme benzerlik göstermekte, ancak, yüksek bağıl basınçlardaki adsorpsiyon, açık yüzeylerde değil, mezogözeneklerde meydana gelmektedir. Bu tip katılarda, kapiler kondenzasyonla (yoğuşma) mezogözeneklerin dolması ve boşalması arasında izlenen yolun farklı olması sebebiyle, histerizis oluşumu gözlenmektedir. 5. tip adsorpsiyon izotermi, mezogözenekler içeren homojen katı yüzeylerde düşük enerjili adsopsiyonda görülmekte, 6.tip adsorpsiyon izotermine ise, gözeneksiz yapıdaki katılarda rastlanmaktadır (Leofantı ve ark, 1998).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

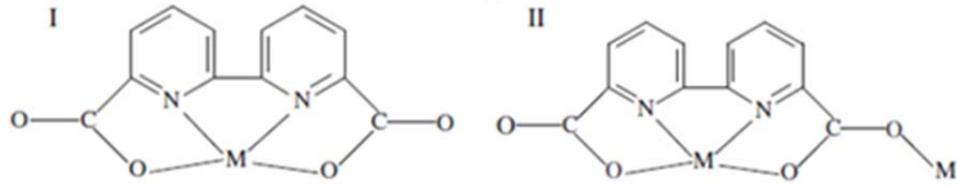
Gaz depolamada; fumarat, tereftalat, trans-mukonat, piridin dikarboksilat, sikloheksan dikarboksilat gibi ligandların kullanıldığı bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda bu şelat yapıcı ligandların metallerle kompleks oluşturma reaksiyonları esnasında mikro gözenekli inorganik polimer tarzında çok çeşitli koordinasyon yapıları verdikleri görülmüştür. Bu tip komplekslerin mikro gözenekli boşlukları sayesinde gazların bu boşluklara adsorbe edilmesi mümkün olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, dikarboksilat ligandlarının Molibden (II) metali ile oluşturduğu dinükleer komplekslerin yüksek miktarlarda gaz depoladığı bildirilmiştir (Şekil 2.1). Gazların depolandığı komplekslerin yapısı incelendiğinde dört dikarboksilat köprüsü üzerinde homojen ve lineer mikro gözenekli ünitelerin olduğu gözlemlenmiştir (Takamizawa ve ark., 1998).



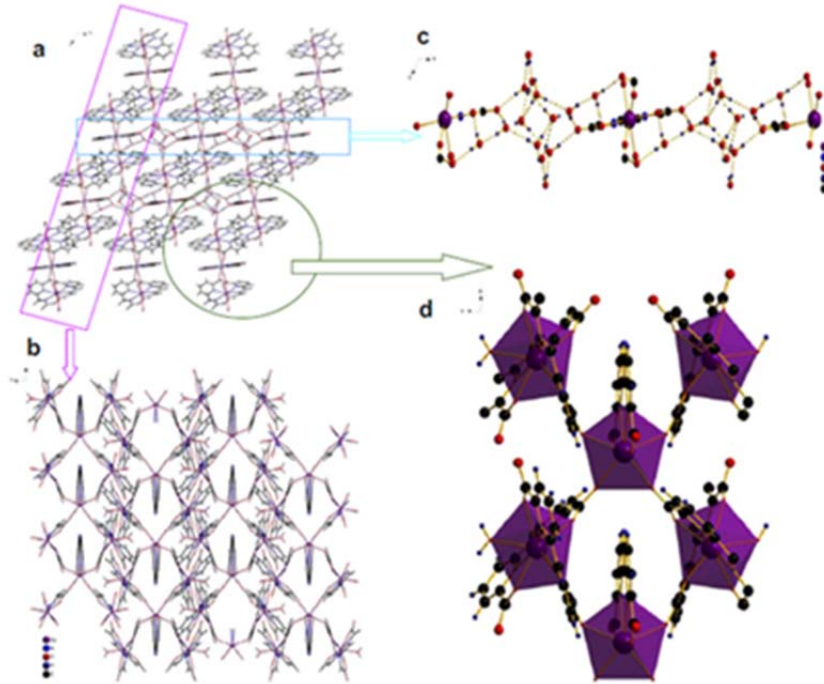
Şekil 2.1. Benzer ligandlarla Molibden (II) metalinin verdiği reaksiyonlar (Takamizawa ve ark, 1998).

Literatürlerde zengin koordinasyon yapısına sahip komplekslerin oluşturulması gazların rahat depolanabilmesi için çok önemlidir. Bu sebeple uygun ligand seçiminin yanında metal iyonlarının seçimi de önemlidir. Literatürlerde bu

amaçla geçiş ve lantanit metal komplekslerinin kullanıldığı görülmüştür. Ancak, lantanit iyonlarının yüksek koordinasyon numaralarına sahip olması ve güçlü metal-karboksilat bağları oluşturması dolayısıyla hem daha güçlü yapılar vermektedir hem de termal kararlılıkları oldukça yüksektir. Yapılan bir çalışmada 2,2'-bipiridin-6,6'-dikarboksilat (2,20,6,60-bpdc) ligandı ile lantanit (III) grubundan Ce, Nd, Pr, Er, Tm metalleri ile kompleksler hidrotermal koşullarda hazırlanmıştır (Şekil 2.2). Tek kristal X-Ray sonuçlarına göre 0D, 1D ve 2D boyutlu izomorf ve zengin izoyapılar sunduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak ise, lantanit iyonlarının yüksek koordinasyon numaralarına sahip olması ve yapıdaki bağlanma esnasında gerçekleşebilen H bağları ve π - π etkileşimleri olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.3). (Wang ve ark., 2010).

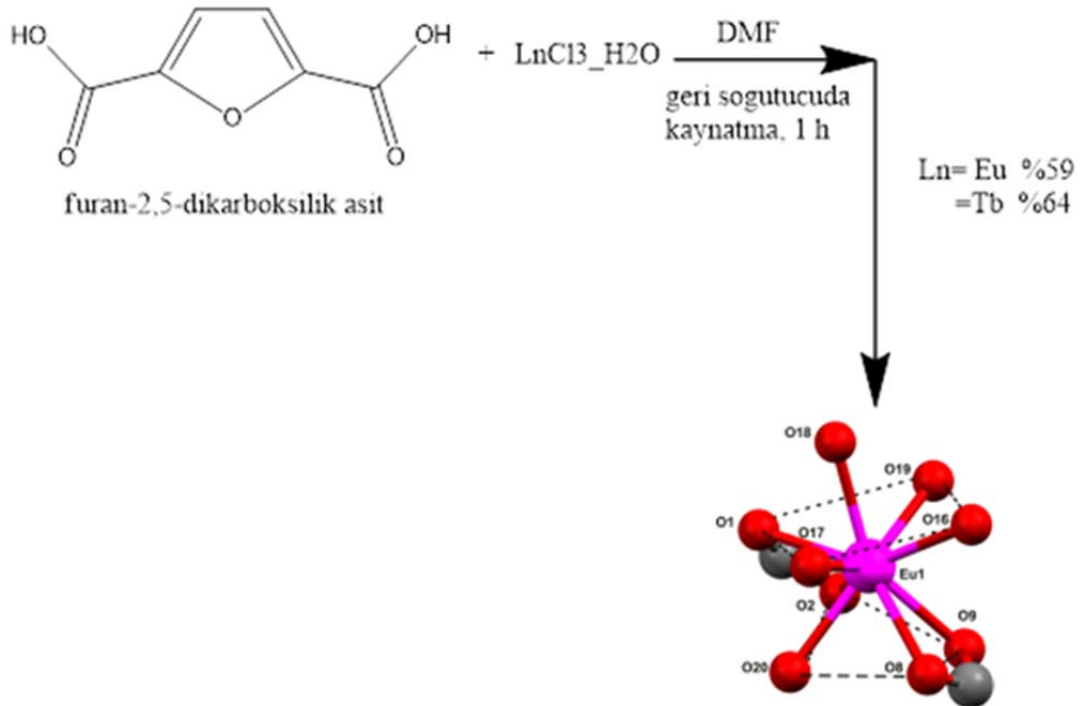


Şekil 2.2. 2,2'-bipiridin-6,6'-dikarboksilat ligandının metalle verdiği iki farklı koordinasyon yapısı (Wang ve ark, 2010).



Şekil 2.3. (a) 3-D yapısı, (b) 2-D metal-organik tabaka yapısı, (c) H bağı gösterimi, (d) zigzag yapı dolayısıyla çift zincir oluşumu (Wang ve ark, 2010).

Yapılan çalışmalarda sentez ortamı olarak hidrotermal ve geleneksel reaksiyon koşulları altında bu reaksiyonları gerçekleştirebilmek mümkün görülmektedir. Örneğin, furan-2,5-dikarboksilik asit ligandı ile lantanit grubu metallerinden olan Eu (III) ve Tb (III)'un (europium(III) ve terbium(III)) kompleksleşme sentezini geleneksel reaksiyon ortamında gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.4). Elde edilen $\{[Eu(FDA)(H_2O)_5]_n \cdot (FDA)_3 \cdot 3H_2O\}$ 'un yapısının sonsuz Eu-FDA zincirine sahip inorganik polimer tarzında bir yapı olduğu ve lantanit merkezli olan bu yapıların lüminesans karakteristiklerinin oldukça iyi olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.4. Lantanit metalleriyle oluşturulan kompleksin sentez yöntemi (Akerboom ve ark, 2012).

Akerboom ve ark.'nın yaptığı bu çalışmada, dikarboksilik asit türevi ligandlar kullanılarak sentezlenen lantanit komplekslerinin uygulama konusu olarak lüminesans özellikleri incelenmiştir. Bu tip ligandlar gaz depolamaya da yatkındırlar, ancak bu çalışmada bu özellik incelenmemiştir (Akerboom ve ark, 2012).

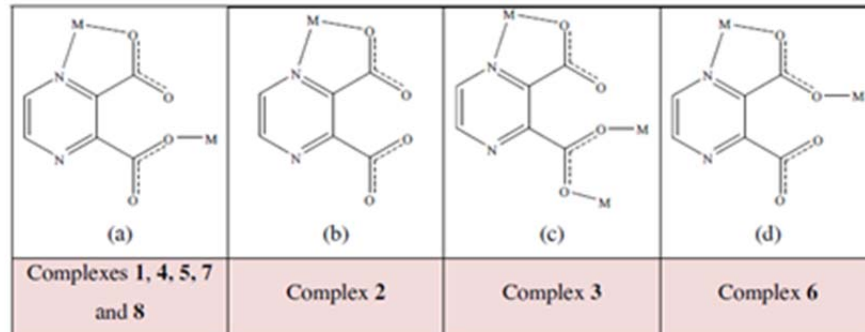
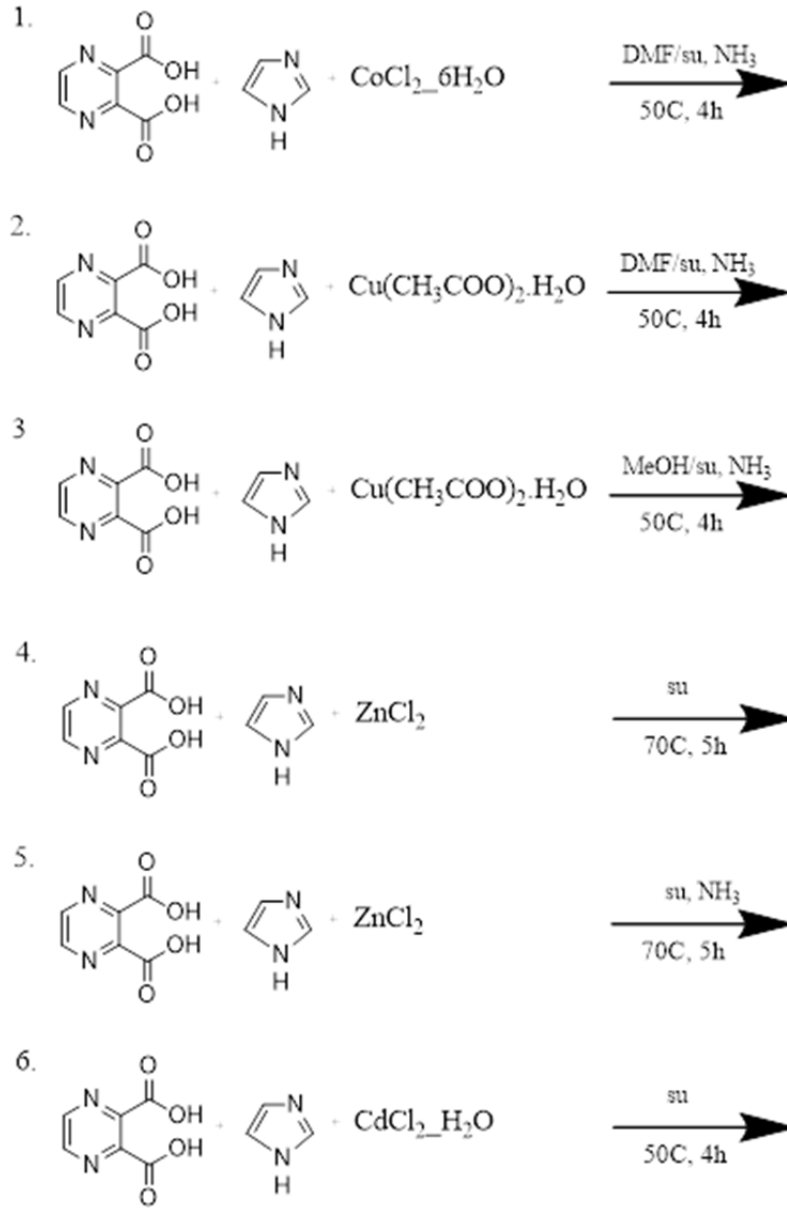
Literatürlerde son zamanlarda henüz çok yaygınlaşmamış olan bu çalışmalar gösteriyor ki, metal-organik iskelet (MOFs) yapılarının lantanit grubu metalleriyle oluşturduğu kompleksler verimlilik, elektronik, magnetik, fotokimyasal ve katalitik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir (Petoud ve ark, 2003) (Bünzli ve ark, 2000). Ayrıca, lantanit iyonları geçiş metallerine göre daha yüksek koordinasyon sayısına sahip oldukları için karşılaşılabileceği düşük, dikkat çekici yapılar sentezlenebilmektedir (Hill ve ark, 2005). Ancak bu tip metal organik iskelet yapısına sahip komplekslerin gaz depolama çalışmaları yok denecek kadar azdır. Oysaki bu tip komplekslerin gaz depolama kapasitelerinin çok duvarlı karbon nanotüplerdeki kapasiteye göre daha iyi olduğu bazı çalışmalarda bildirilmiştir. Örneğin, pirazin-2,3-dikarboksilat ligandlarının çeşitli metalleriyle kompleks oluşum

reaksiyonlarında 298 K'de 20 bar'ın üstündeki basınçlarda komplekslerin H₂ adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen komplekslerin H₂ depolama kapasitelerinin aynı koşullarda çok duvarlı karbon nanotüplerdeki kapasiteye göre daha iyi olduğu bildirilmiştir (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Sentezlenen kompleksin diğer nano gözenekli yapılarla H₂ depolama kapasitelerinin karşılaştırılması (Günay ve ark, 2013).

Yapılar	H ₂ depolama (% wt)	T (K)	P (bar)
[Cd(μ -pzdc)(2-meim) ₃] _n	0.27	298	10
Karbon nanotüp (multi)	<0.3	298	100
[Co(μ -pzdc)(H ₂ O)(2-meim) ₂] _n	0.36	298	100
Karbon nanotüp (tek)	0.5	298	1
Karbon nanofiber	0.7	98	100
[Cd(hfipbb)(H ₂ hfipbb) _{0.5}]	1.0	298	48
MOF-5	1.6	298	10

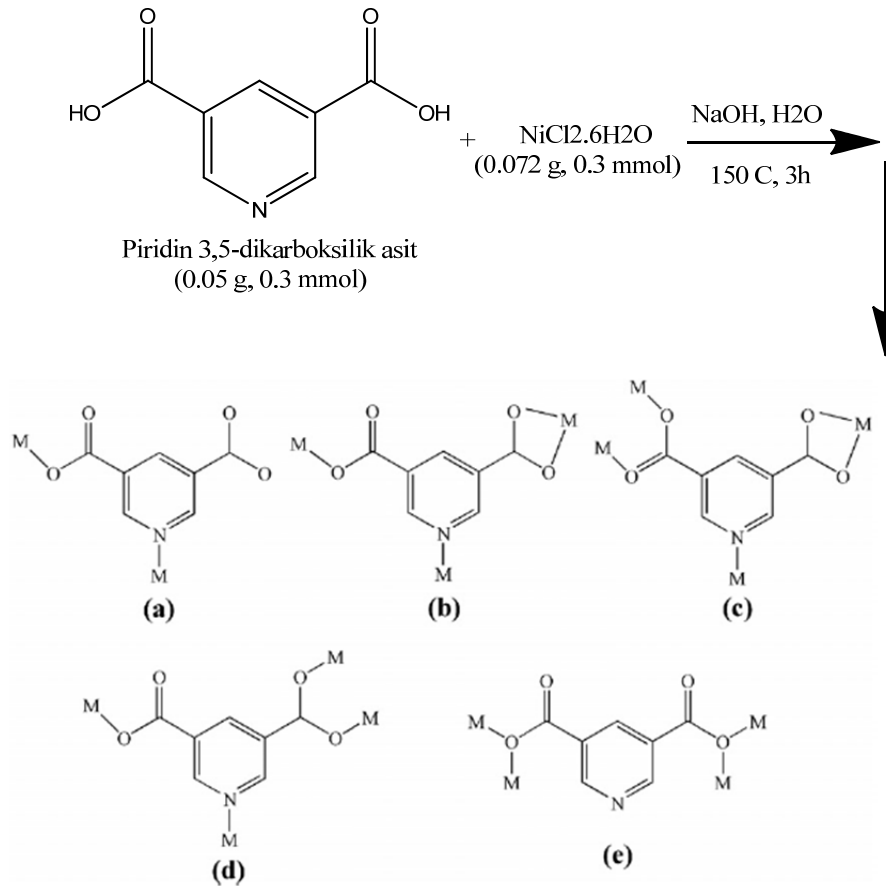
Ayrıca, aynı çalışmada, sentez esnasında çözücü, pH ve sıcaklık gibi değişik parametreler ışığında reaksiyon aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 2.5). Sonuç olarak; her bir parametrenin değişimi ile değişik koordinasyon yapılarının ortaya çıktığı görülmüştür (Günay ve ark, 2013).



Şekil 2.5. Pirazin-2,3-dikarboksilat ligandının farklı parametreler ışığındaki reaksiyonları (Günay ve ark, 2013).

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi metal organik iskelet yapıları oluşturulurken genel olarak piridin veya pirazin dikarboksilik asit ligandları komplekslerin oluşum reaksiyonlarında çok zengin yapıda reaksiyon ürünleri verdiği ve imidazol halkasının ek ajan olarak kullanılması ile daha verimli sentezler elde edildiği bilinmektedir. (Günay ve ark, 2013).

Bu konudaki benzer çalışmada da piridin-3,5-dikarboksilik asit, bpy = 2,2’-bipiridin, phen = 1,1’-fenantrolin gibi şelat yapıcı ligandları kullanarak farklı metal iyonlarıyla (Ni (II), Co (II), Pb(II)) hidrotermal koşullarda reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir (%70) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Piridin-3,5-dikarboksilik asit ligandının metallerle oluşturduğu çeşitli koordinasyon yapıları (Zhao ve ark, 2008).

Gaz adsorplama özellikleri yapı itibariyle uygundur ancak, gaz adsorplama özellikleri test edilmemiş, bunun yerine fosforesans emisyonları ve magnetik ölçümleri sonucu güçlü yapısal özellikleri ortaya konulmuştur (Zhao ve ark, 2008).

Konu ile ilgili literatürler incelendiğinde çeşitli yapılardaki MOF'lar sentezlenerek oldukça seçici moleküler elekler, yüksek başarımlı katalizörler ve sensörlerin geliştirilebileceği düşünülmektedir (Rowsell ve Yaghi, 2004). Bununla birlikte MOF'ların en umut vaat eden uygulaması gaz depolamadır. Özellikle artan çevresel kaygılarla gelecekte en temel yakıtlardan olması ümit edilen metan ve hidrojenin depolanmasında MOF'lar muhtemelen ciddi roller oynayacaktır (Rowsell ve Yaghi, 2004). MOF'ların 70 bar ve 77 K sıcaklıkta %7.5 (wt) kadar yüksek bir seviyede hidrojen depolayabildiği gözlenmiştir (Sanderson, K., 2007). Yaghi, Zn-karboksilat esaslı MOF'larda, normal bir gaz tüpünde 205 atm'de depolanan metan miktarının %70 daha fazlasını hem de 36 atm'de depolamayı başarmıştır (James, S.L., 2007). Bu özellikleri sayesinde MOF'ların özellikle CNG (compressed natural gas) olmak üzere ticari gaz depolama pazarında büyük bir başarı yakalayacağı ümit edilmektedir (Sanderson, K., 2007).

Bu tez çalışmasında literatürde metal kompleks sentezlerinde tek ligand olarak kullanımına çok rastlanmayan imidazol dikarboksilik asit seçilmiştir. Özgün metal kompleks sentezi ve gaz depolama performanslarını karşılaştırmak amacıyla geçiş metalleri (W ve Mo) ve lantanit metalleri (Ce ve Sm) ile polimer yapıda mikro gözenekli çeşitli kompleksler (MOF) oluşturması hedeflenmektedir. Böylece, gaz adsorbsiyonu yapabilecek özgün komplekslerin sentezleri ve uygulamaları, literatüre kazandırılacak ve sentez araştırmacılarına yol gösterecektir. Ayrıca imidazol dikarboksilik metal komplekslerinin gaz depolamada kullanılmamış olması literatürdeki bu boşluğu dolduracaktır. Gaz depolama çalışmalarından elde edilen sonuçların ise endüstriyel uygulamalarda önemli bir yere sahip olabileceği düşünülmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Sigma-aldrich firmalarından analitik saflıkta temin edilmiştir. Kimyasal maddelerin isimleri, kullanıldığı işlemler ve temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Çözücüler

Metanol (CH_4O), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezlerde organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezlerde organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Hekzan (C_6H_{14}), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Dietileter (Et_2O), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Etilasetat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Diklorometan (CH_2Cl_2), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

Asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, organik çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Reaktifler

4,5-İmidazol dikarboksilik asit, Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezlerde ligand olarak kullanılmıştır.

Dimetil 4,5-imidazol dikarboksilik asit, Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentezlerde ligand olarak kullanılmıştır.

Seryum (III) klorür (CeCl_3), Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, metal kompleks sentezlerinde metal tuzu olarak kullanılmıştır.

Samaryum(III) klorür (SmCl_3), Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, metal kompleks sentezlerinde metal tuzu olarak kullanılmıştır.

Molibden(III) klorür (MoCl_3), Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, metal kompleks sentezlerinde metal tuzu olarak kullanılmıştır.

Tungsten(VI) oksiklorür (WOCl_4), Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, metal kompleks sentezlerinde metal tuzu olarak kullanılmıştır.

Kalay (IV) klorür (SnCl_4), Sigma Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, metal kompleks sentezlerinde metal tuzu olarak kullanılmıştır.

Sodyum bikarbonat (NaHCO_3), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentez işlemlerinde pH ayarlama amaçlı kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH), Merck firmasından analitik saflıkta temin edilmiş olup, sentez işlemlerinde ve pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Magnetik karıştırıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Ceketli ve düz ısıtıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Elektronik teraziler, hassas tartımlarda kullanılmıştır.

pH metre (pH 211 Hanna Instruments), pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

UV lambası (Uvgl 58, Handheld UV Lamp (254-365 nm), yapı aydınlatmada yardımcı olarak kullanılmıştır.

Etüv (Elektromag M 420), deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo, çözücülerin saflaştırılması sırasında degaze amaçlı kullanılmıştır.

FT-IR (Perkin Elmer Mattson 1000), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

Elementel analiz cihazı (CHNS-932 (LECO) Cihazı), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

¹H NMR (Bruker-Avance DPX 400 Marka), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

ICP-MS (İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

LC-MS (Sıvı kromatograf - Kütle spektrometresi), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp), sentez ürünlerinin erime noktalarını tayin etmede kullanılmıştır.

Erime noktası cihazı (Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC Cihazı), sentez ürünlerinin erime noktaları ve saflıklarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz (Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA), termal analiz çalışmalarında kullanılmıştır.

BET (Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı), sentez ürünlerinin azot gaz adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde kullanılmıştır.

Micromeritics HPVA II 200 Bar, sentez ürünlerinin hidrojen gazı depolama çalışmalarında kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan Gazlar

Helyum (He), % 99 saflıkta, sentez ürünlerinin degaze edilmesinde kullanılmıştır.

Azot (N₂), % 99,99 saflıkta, sentez ürünlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon analizinde kullanılmıştır.

Hidrojen (H₂), % 99 saflıkta, sentez ürünlerinin gazı depolama çalışmalarında kullanılmıştır.

3.2. Metod

Tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

- 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandının metal komplekslerinin sentezi,
- Dimetil 4,5-imidazol dikarboksilik asit ligandının metal komplekslerinin sentezi,
- Sentezlenen komplekslerin yapı karakterizasyonları,
- Komplekslerin azot ve hidrojen gazlarını depolama özelliklerinin belirlenmesi

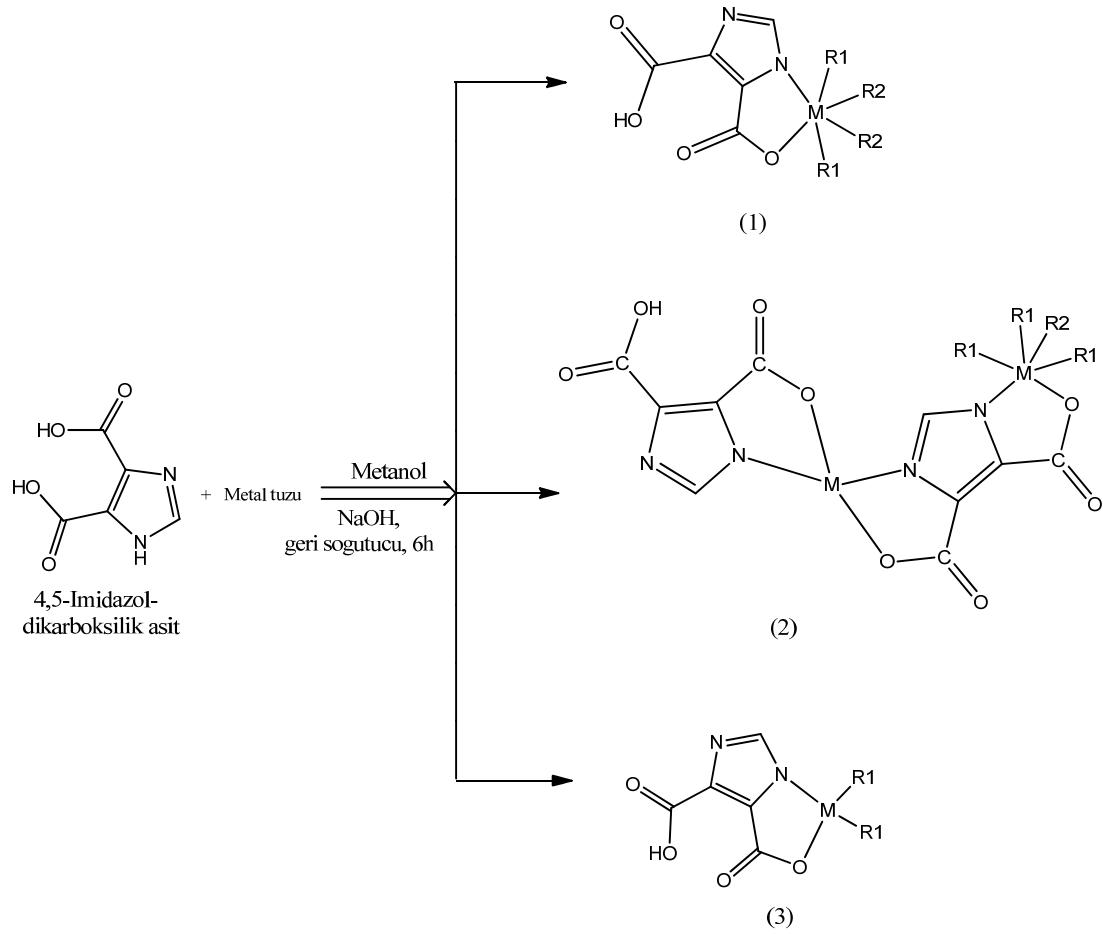
3.2.1. Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi

4,5-İmidazol dikarboksilik asit ve dimetil 4,5-imidazol dikarboksilik asit ligantları ile geçiş metallerinden olan Tungsten (W^{6+}) ve Molibden (Mo^{3+}), lantanit grubu metallerinden olan Seryum (Ce^{3+}) ve Samaryum (Sm^{3+}), A grubu metaliolan kalay (Sn^{4+}) metallerinin tuzları kullanılarak çeşitli metal komplekslerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ligandların seçilmesinin nedeni; polimerik koordinasyon kimyasında çok dişli köprülü ligand özelliğine sahip olmasından dolayı çeşitli koordinasyon türlerinin sentezlenebilmesidir. Metal kompleks sentezinde bu ligandlarla geçiş, lantanit ve zayıf metalin tuzları kullanılarak özgün karakterde farklı moleküler yapıların elde edilmesi amaçlanmış, farklı karakterdeki mikro gözenekli bu komplekslerin gaz depolamadaki aktiviteleri incelenerek birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

3.2.1.1. 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi

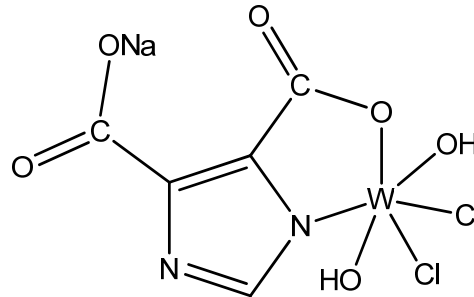
2.0 mmol 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin 10 mL susuz metanoldeki çözeltisi üzerine 2.0 mmol metal tuzunun 10 mL susuz metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra

çözeltinin pH'sını 3,5'dan 8-9 civarına getirmek üzere NaOH'ın metanoldeki çözeltisi, sıcak karışıma damla damla eklendi. 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynayan çözelti reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücüsü buharlaştırılıp çökelti filtre edildi, 3 kez metanol çözeltisiyle vakum altında yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandının farklı komplekslerle genel sentez yöntemi ve sunduğu farklı yapılar Şekil 3.1'de özetlenmiştir.



Metal(M)	Model	R ₁	R ₂	pH	Verim (%)
W ⁶⁺	1	OH	Cl	8.5	97
Mo ³⁺	1	H ₂ O	Cl	8.1	95
Ce ³⁺	2	-	OH	9.0	81
Sm ³⁺	2	H ₂ O	OH	8.9	91
Sn ⁴⁺	3	Cl	-	8.5	94

Şekil 3.1. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentelenen olası metal kompleks yapıları

3.2.1.1.(1). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L₁W)

Şekil 3.2. 4,5-Imidazol dikarboksilik asitin olası W(VI) kompleksi

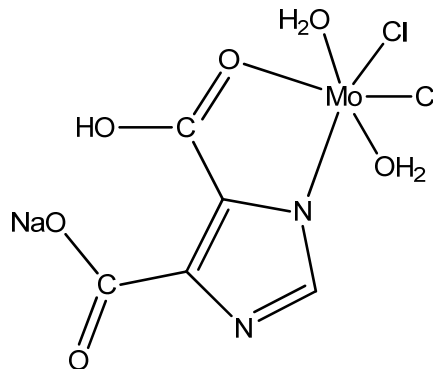
Elementel Analiz (C₅H₄Cl₂N₂NaO₆W): Hesaplanan: C, 12.92; H, 0.91; N, 6.03. Bulunan: C, 13,58; H, 1.24; N, 6.25.

ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: W, 39.14; Na, 4.69; Cl, 15.11. Bulunan: W, 40.72; Na, 4.51; Cl, 15.88.

IR (KBr, $\bar{\nu}$ = cm⁻¹): 3217 cm⁻¹ ν (O-H), 1646,1517 cm⁻¹ ν (C=O), 426 cm⁻¹ ν (W-Cl), 514 cm⁻¹ ν (W-N), 639 cm⁻¹ ν (W-O) (Ek 1.2).

¹H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : δ =7.56 (s, H, CH=N), 2.50 (s, 2H, O-H) (Ek 2.1).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 469,1 (M⁺); 405,0 (64,1); 335,1 (69,9); 151,1(184); 138,9(12,2); 101,1(37,8) (Ek 3.1).

3.2.1.1.(2). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L₁Mo)

Şekil 3.3. 4,5-Imidazol dikarboksilik asitin olası Mo(III) Kompleksi

Elementel Analiz ($C_5H_6Cl_2MoN_2NaO_6$): Hesaplanan: C, 15.80; H, 1.59; N, 7.37. Bulunan: C, 16.43; H, 1.37; N, 7.43.

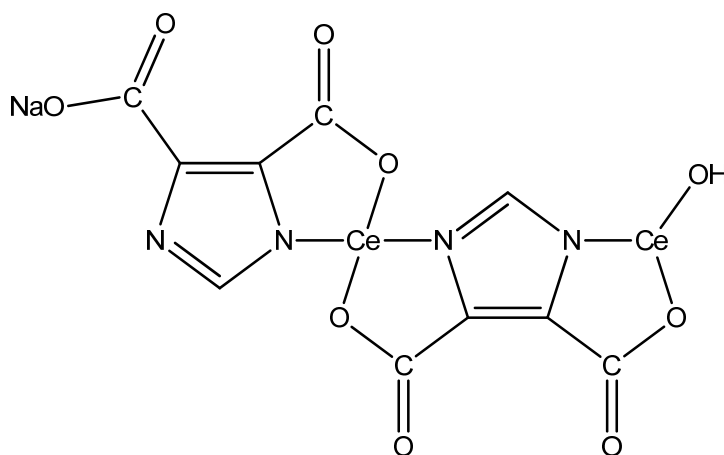
ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: W, 25.24; Na, 5.78; Cl, 18.64. Bulunan: W, 30.32; Na, 7.96; Cl, 20.11.

IR (KBr, $\bar{\nu} = cm^{-1}$): 3200-3500 cm^{-1} $\nu(O-H)$, 1563,1506 cm^{-1} $\nu(C=O)$, 435 cm^{-1} $\nu(Mo-Cl)$, 521 cm^{-1} $\nu(Mo-N)$, 654 cm^{-1} $\nu(Mo-O)$ (Ek 1.3).

1H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : $\delta=12.7$ (s, H, OH), 7.57 (s, H, CH=N), 2.50 (s, 4H, O-H). (Ek 2.2)

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 380,2 (M^+); 257,0 (96,2); 179,1 (77,9); 101,1(78) (Ek 3.2).

3.2.1.1.(3). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L_1Ce)



Şekil 3.4. 4,5-Imidazol dikarboksilik asitin olası Ce(III) Kompleksi

Elementel Analiz ($C_{10}H_3Ce_2N_4NaO_9$): Hesaplanan: C, 19.17; H, 0.97; N, 8.94. Bulunan: C, 18.59; H,1.59; N, 8.13.

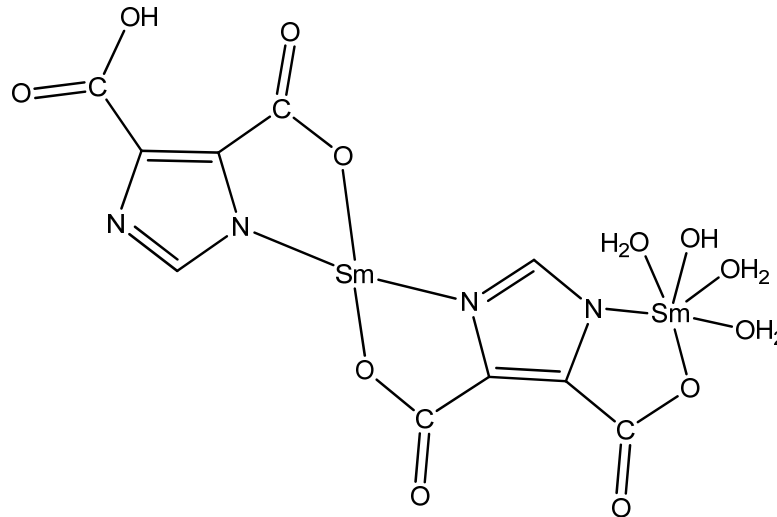
ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: Ce, 46.28; Na, 3.63. Bulunan: Ce, 42.21; Na, 2.83.

IR (KBr, $\bar{\nu} = cm^{-1}$): 3200-3500 cm^{-1} $\nu(O-H)$, 1557 cm^{-1} $\nu(C=O)$, 521 cm^{-1} $\nu(Ce-N)$, 648 cm^{-1} $\nu(Ce-O)$ (Ek 1.4).

1H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : $\delta=7.54$ (s, 2H, CH=N), 2.50 (s, H, O-H). (Ek 2.3).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 605,5 (M^+); 548,5 (58); 500,1 (48,4); 437,0(63,1); 308,9(128,1); 179,1(129,8); 139,0(40,8) (Ek 3.3).

3.2.1.1.(4). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L_1Sm)



Şekil 3.5. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Sm(III) Kompleksi

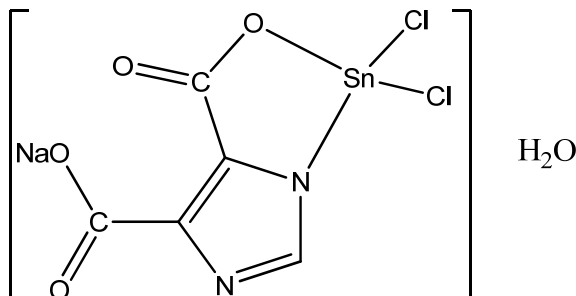
Elementel Analiz ($C_{10}H_{12}N_4O_{12}Sm_2$): Hesaplanan: C, 17.29; H, 1.48; N, 8.25. Bulunan: C, 16,94; H,1.92; N, 7.68.

ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: Sm, 44.37. Bulunan; Sm, 40.57.

IR (KBr, $\bar{\nu} = cm^{-1}$): 3336 cm^{-1} $\nu(O-H)$, 1565 cm^{-1} $\nu(C=O)$, 526 cm^{-1} $\nu(Sm-N)$, 651 cm^{-1} $\nu(Sm-O)$ (Ek 1.5).

1H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : $\delta=13.98$ (s, H, OH), 7.67 (s, 2H, CH=N), 2.50 (s, 7H, O-H) (Ek 2.4).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 676,80 (M^+); 507,0 (169); 427,0(80); 349,0(78); 245,0(104); 169,0(76); 102,0(67) (Ek 3.4).

3.2.1.1.(5). 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L₁Sn)

Şekil 3.6. 4,5-Imidazol dikarboksilik asitin olası Sn(IV) Kompleksi

Elementel Analiz (C₅H₃Cl₂N₂NaO₅Sn): Hesaplanan: C, 15.25; H, 0.97; N, 7.30.

Bulunan: C, 14.95; H, 1.23; N, 6.72.

ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: Sn, 31.31; Na, 5.80; Cl, 18.70. Bulunan; Sn, 28.05; Na, 4.27; Cl, 27.68.

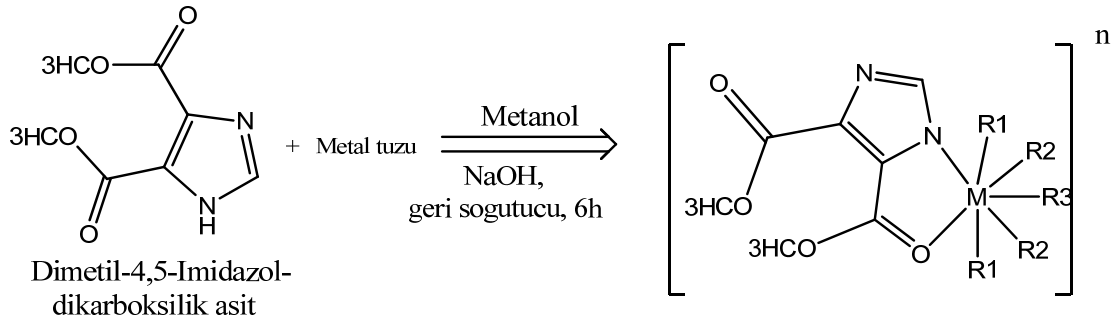
IR (KBr, $\bar{\nu}$ = cm⁻¹): 3200-3500 cm⁻¹ ν (O-H), 1557, 1505 cm⁻¹ ν (C=O), 433 cm⁻¹ ν (Sn-Cl), 510 cm⁻¹ ν (Sn-N), 622 cm⁻¹ ν (Sn-O) (Ek 1.6).

¹H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : δ =7.55 (s, H, CH=N) (Ek 2.5).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 379,0 (M⁺); 352,0(27); 239,0(113); 201,1(37,9); 179,1(22); 157,1(22); 117,1(40) (Ek 3.5).

3.2.1.2. Dimetil 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi

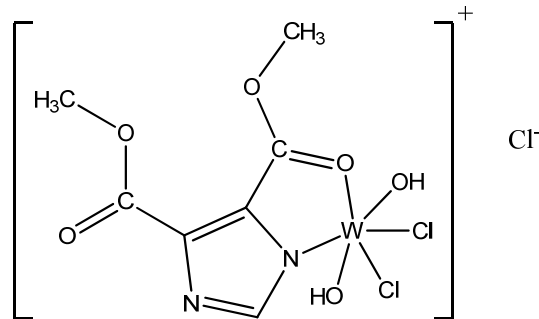
2.0 mmol Dimetil 4,5-Imidazol dikarboksilik asitin 10 mL susuz metanoldeki çözeltisi üzerine 2.0 mmol metal tuzunun 10 mL susuz metanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra çözeltinin pH'sını 3,5'dan 6-7 civarına getirmek üzere NaOH'ın metanoldeki çözeltisi, sıcak karışıma damla damla eklendi. 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynayan çözelti reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücüsü buharlaştırılıp çökelti filtre edildi, 3 kez metanol çözeltisiyle vakum altında yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen 4,5-Imidazol dikarboksilik asit ligandının farklı komplekslerle genel sentez yöntemi ve sunduğu farklı yapılar Şekil 3.7'de özetlenmiştir.



Metal	R ₁	R ₂	R ₃	n	pH	Verim (%)
W ⁶⁺	OH	Cl	-	+	7.2	91
Mo ³⁺	OH ₂	Cl	-	0	6.9	88
Ce ³⁺	OH ₂	Cl	Cl	-	9.2	78
Sm ³⁺	OH ₂	Cl	Cl	-	9.1	65
Sn ⁴⁺	Cl	-	-	+	7.0	90

Şekil 3.7. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentezlenen olası metal kompleks yapıları

3.2.1.2.(1). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L₂W)



Şekil 3.8. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası W(VI) Kompleksi

Elementel Analiz (C₇H₉Cl₃N₂O₆W): Hesaplanan: C, 16.97; H, 1.79; N, 5.52. Bulunan: C, 17,63; H, 1.62; N, 6,21.

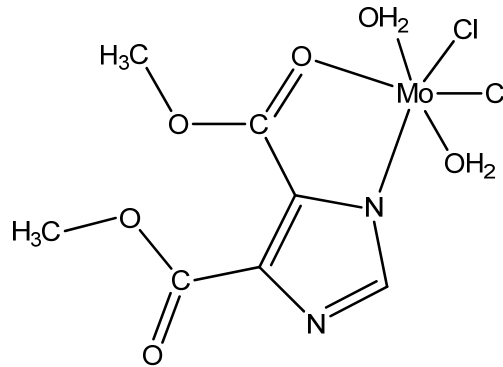
ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: W, 37.21; Cl, 20.97. Bulunan: W, 41.73; Cl, 22.18.

IR (KBr, $\bar{\nu}$ = cm⁻¹): 3390cm⁻¹ ν (O-H), 1627 cm⁻¹ ν (C=O), 1126 cm⁻¹ ν (C-O), 478 cm⁻¹ ν (W-N), 575 cm⁻¹ ν (W-O), 450 cm⁻¹ ν (W-Cl) (Ek 1.8).

¹H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : δ =7.85 (s, H, CH=N), 3.85 (s, 6H, CH₃), 1.30 (s, 2H, O-H) (Ek 2.6).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 507 (M^+); 427 (80); 391 (36); 239,0 (152); 207,0(32), 179,1(27,9); 157,1(22); 101,1(56) (Ek 3.6).

3.2.1.2.(2). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L_2Mo)



Şekil 3.9. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin olası Mo(III) Kompleksi

Elementel Analiz ($C_7H_{11}Cl_2MoN_2O_6$): Hesaplanan: C, 21.78; H, 2.07; N, 7.26
Bulunan: C, 21.42; H,1,50; N, 6,81.

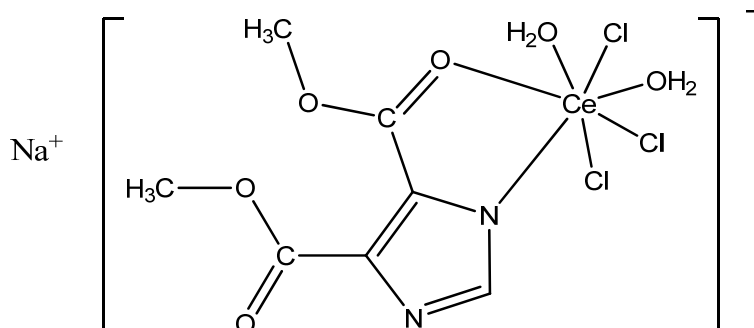
ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: Mo, 24.53; Cl, 18.12. Bulunan: Mo, 28.20; Cl, 19.01.

IR (KBr, $\bar{\nu} = cm^{-1}$): 3364 cm^{-1} $\nu(O-H)$, 1627 cm^{-1} $\nu(C=O)$, 1122 cm^{-1} $\nu(C-O)$, 510 cm^{-1} $\nu(Mo-N)$, 486 cm^{-1} $\nu(Mo-O)$, 456 cm^{-1} $\nu(Mo-Cl)$ (Ek 1.9).

1H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : $\delta=7.86$ (s, H, CH=N), 3.85 (s, 6H, CH₃), (1.30 (s, 4H, O-H) (Ek 2.7).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 391,1 (M^+); 376,7 (15); 314,9 (62); 257,0(57); 157,1(100); 139,0(18); 113,0(26) (Ek 3.7).

3.2.1.2.(3). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L₂Ce)



Şekil 3.10. Dimetil-4,5-Imidazol dikarboksilik asitin olası Ce(III) Kompleksi

Elementel Analiz (C₇H₁₁CeCl₃N₂NaO₆): Hesaplanan: C, 17.61; H, 2.17; N, 5.73
Bulunan; C, 18.32; H, 1.74; N, 6.17.

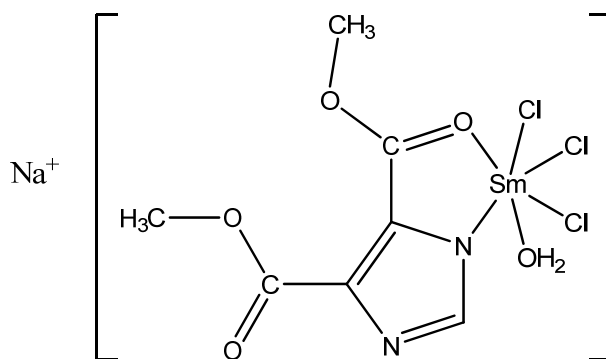
ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: Ce, 28.82; Na, 4.52; Cl, 21.88. Bulunan: Ce, 30.45;
Na, 6.54; Cl, 23.12.

IR (KBr, $\bar{\nu} = \text{cm}^{-1}$): 3335 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1704 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, 1079 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$, 515 cm^{-1} $\nu(\text{Ce-N})$, 588 cm^{-1} $\nu(\text{Ce-O})$, 461 cm^{-1} $\nu(\text{Ce-Cl})$ (Ek 1.10).

¹H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : $\delta=7.85$ (s, H, CH=N), 3.80 (s, 6H, CH₃), 1.29 (s, 4H, O-H) (Ek 2.8).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 486,0 (M⁺); 391,0 (95); 309,0(82); 230,9(29); 207,1(23); 175,0(32); 139,0 (36); 113,0 (26) (Ek 3.8).

3.2.1.2.(4). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L₂Sm)



Şekil 3.11. Dimetil-4,5-Imidazol dikarboksilik asitin olası Sm(III) Kompleksi

Elementel Analiz ($C_7H_9Cl_3N_2NaO_5Sm$): Hesaplanan: C, 17.48; H, 1.89; N, 4.78. Bulunan; C, 17.95; H, 2.21; N, 5.56.

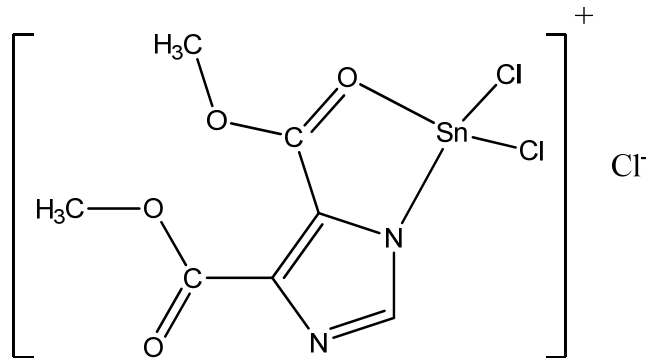
ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: Sm, 38.56; Na, 4.49; Cl, 27.33. Bulunan: Sm, 35.89; Na, 4.90; Cl, 26.20.

IR (KBr, $\bar{\nu} = cm^{-1}$): 3231 cm^{-1} ν (O-H), 1688 cm^{-1} ν (C=O), 1082 cm^{-1} ν (C-O), , 523 cm^{-1} ν (Sm-N), 660 cm^{-1} ν (Sm-O), 434 cm^{-1} ν (Sm-Cl) (Ek 1.11).

1H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : δ =7.85 (s, H, CH=N), 3.85 (s, 6H, CH_3), 1.29 (s, 2H, O-H) (Ek 2.9).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 389,1 (M^+); 309,0 (180); 255,0(54); 201,0(54); 179,10(22); 145,0(34); 106,0 (39) (Ek 3.9).

3.2.1.2.(5). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L_2Sn)



Şekil 3.12. Dimetil-4,5-Imidazol dikarboksilik asitin olası Sn(IV) Kompleksi

Elementel Analiz ($C_7H_7Cl_3N_2O_4Sn$): Hesaplanan: C, 21.55; H, 1.73; N, 6.86. Bulunan; C, 22.19; H,1.88; N, 7.55.

ICP/MS (% Metal): Hesaplanan: Sn, 29.08; Cl, 27.06. Bulunan: Sn, 30.13; Cl, 27.19.

IR (KBr, $\bar{\nu} = cm^{-1}$): 2980 cm^{-1} ν (O-H), 1621 cm^{-1} ν (C=O), 1016 cm^{-1} ν (C-O), 512 cm^{-1} ν (Sn-N), 587 cm^{-1} ν (Sn-O), 486 cm^{-1} (Sn-Cl) (Ek 1.12).

1H NMR (600 MHz, DMSO, ppm) δ : δ =7.88 (s, H, CH=N), 3.31 (s, 6H, CH_3) (Ek 2.10).

LC/MS (Agilent 1100 MSD) (m/s): 393 (M^+); 372,7 (21); 256,9 (116); 214,9(42); 196,0(18); 175,1(21); 159,0(16); 141,0(18); 113,1(28). (Ek 3.10)

3.2.2. Komplekslerin Gaz Depolama Özelliklerinin İncelenmesi

Bu kapsamda, komplekslerin gözenek yapısı ve gaz adsorpsiyon-desorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. N_2 gazının adsorpsiyon izotermi 77 K sıcaklığında ve 0.6 atm basıncında ölçülmüştür. Aktive edilen örneğin adsorbe edilen gaz miktarı Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı, BET ile analiz edilmiştir (Şekil 3.13). Analiz izotermi de Brunauer–Emmett–Teller (BET) eşitliği ile hesaplanarak BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri esnasında komplekslerin gözenek çapları ve boyut değerleri de alınabilmektedir. Komplekslerin azot adsorpsiyon ölçümleri bittikten sonra hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir. Hidrojen depolama performansları da yüksek vakum sistemine bağlı olarak kurulmuş Micromeritics HPVA II 200 cihazı ile 298 K sıcaklığında ve 200 bar basıncında ölçülmüştür (Şekil 3.25). Depolanan maksimum hidrojen gazı ağırlıkça % olarak alınmıştır.

3.2.2.1. Azot Gazı (N_2) Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu

Kompleks numuneler üzerinde vakum işlemi yapmadan önce numune kabına 0.3-0.5 g arasında numune alınmıştır. Adsorpsiyon ölçümlerinden önce kompleks numunesi tartılıp, dakikada 0.5 K artışlarla 393 K sıcaklığına çıkarılıp 1 gece sıcaklık kontrollü vakumda bekletilerek aktive edilmiştir. 12 saat süreyle vakum altında tutulan numunelerin gözeneklerinde bulunması muhtemel adsorplanmış olan su ve diğer uçucu maddeler uzaklaştırılarak tekrar tartım alınıp aktif hale getirilen gözenekli katıların kütlesi belirlenmiştir. Yüksek vakum sistemine bağlı olarak kurulmuş BET adsorpsiyon cihazı kullanılarak tüm komplekslerin 77 K deki azot gazının adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemine bağlı denge basıncı standardı $P/P_0=0.6$ olana kadar devam edilmiştir. $P/P_0=0.6$ noktasına ulaşıldıktan sonra adsorpsiyonda yapılan işlemler tersine yürütülerek

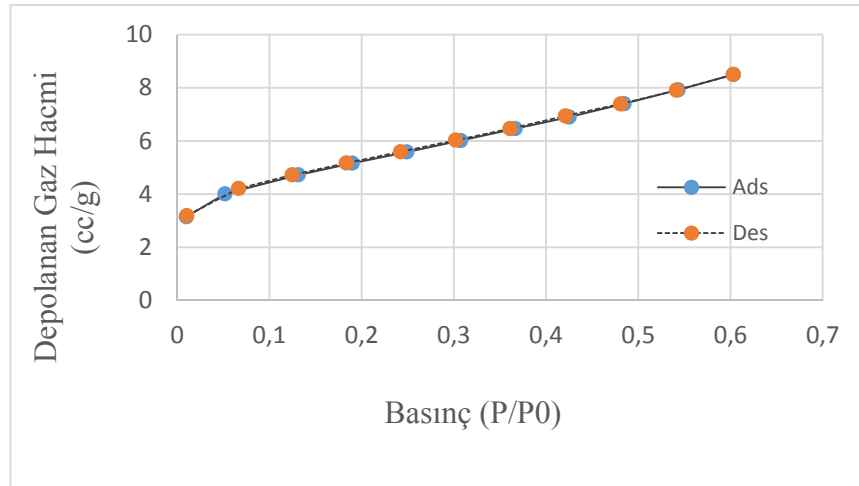
desorpsiyon işlemi yapılmış, adsorpsiyon sırasında örneğe gönderilen azot gazı bitene kadar desorpsiyon sırasında gözeneklerden adım adım geri çekilerek basınçlar tekrar okunmuştur.



Şekil 3.13. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET)

3.2.2.1.(1). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin N₂ Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.14 verilmiştir.

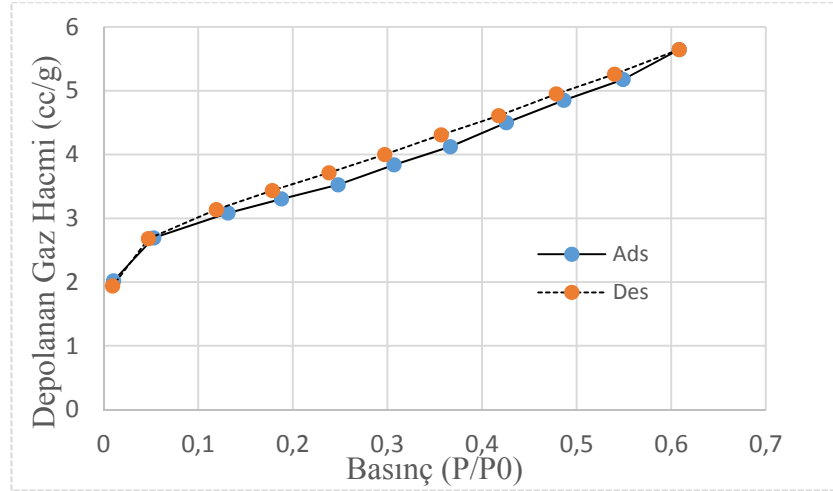


Şekil 3.14. L₁W kompleksinin N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_1W kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 8.4955 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleştiren kompleksin spesifik yüzey alanı da $18.540 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(2). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini Şekil 3.15 verilmiştir.

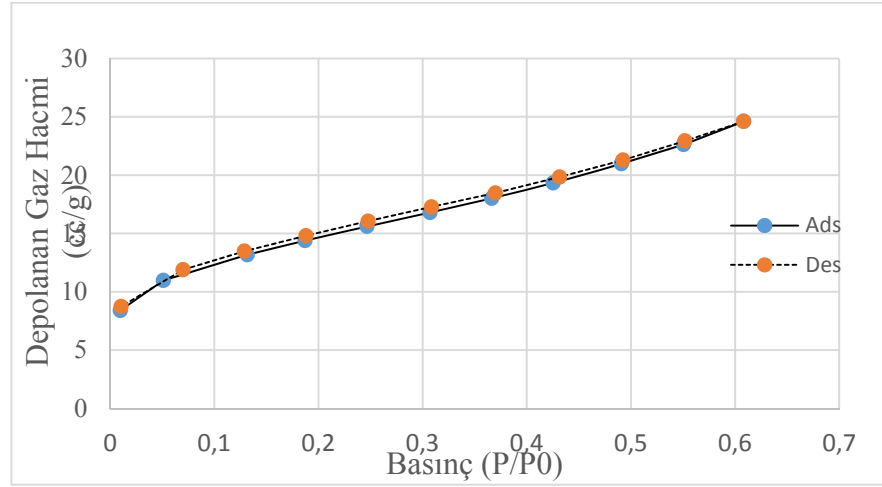


Şekil 3.15. L_1Mo kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_1Mo kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 5.6460 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleştiren kompleksin spesifik yüzey alanı da $11.927 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(3). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini Şekil 3.16 verilmiştir.

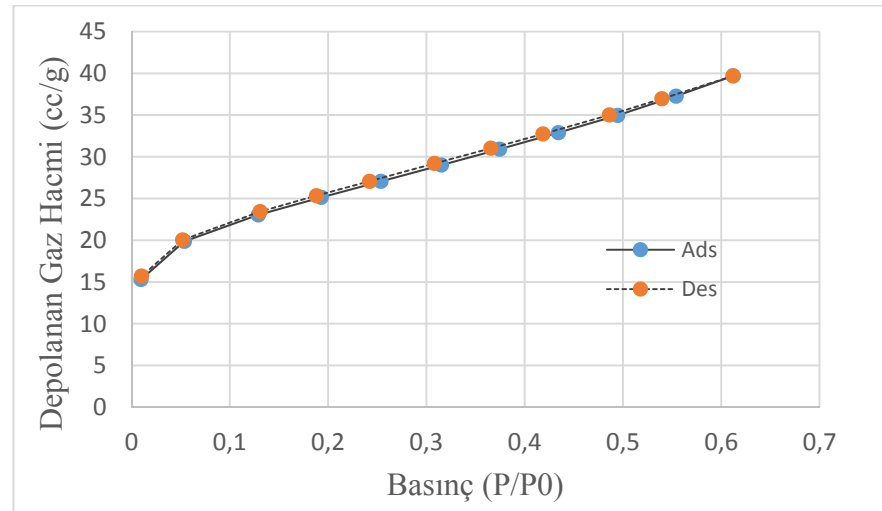


Şekil 3.16. L_1Ce kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_1Ce kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 24.6093 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleştiren kompleksin spesifik yüzey alanı da $52.266 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(4). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin $Sm(III)$ Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.17 verilmiştir.

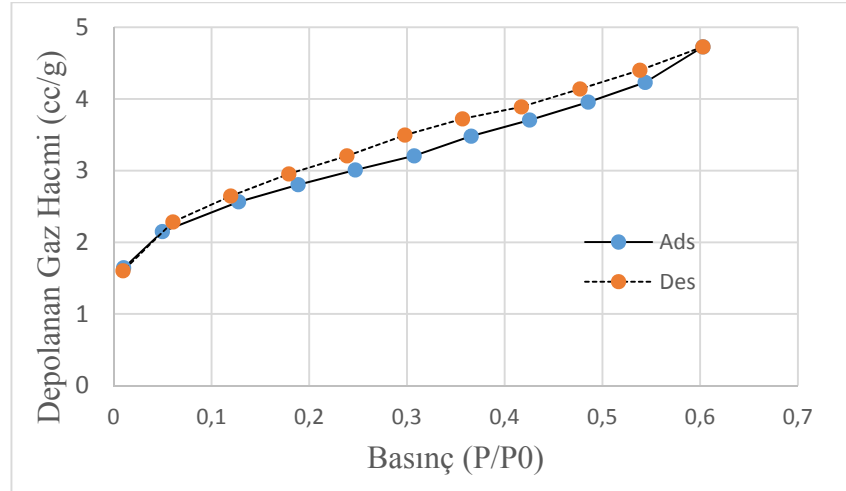


Şekil 3.17. L_1Sm kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_1Sn kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 39.6894 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleştiren kompleksin spesifik yüzey alanı da 90.339 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(5). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.18 verilmiştir.

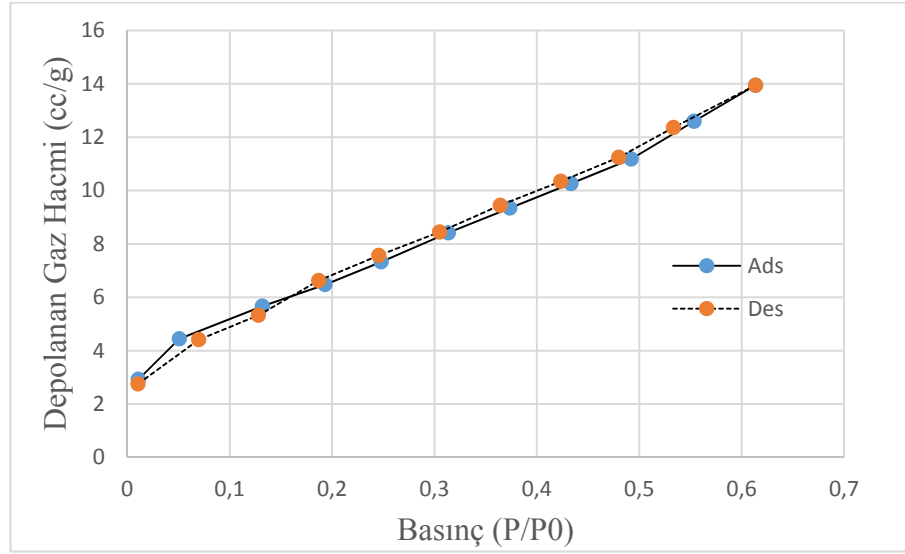


Şekil 3.18. L_1Sn kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_1Sn kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 4.7276 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleştiren kompleksin spesifik yüzey alanı da 10.136 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(6). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.19 verilmiştir.

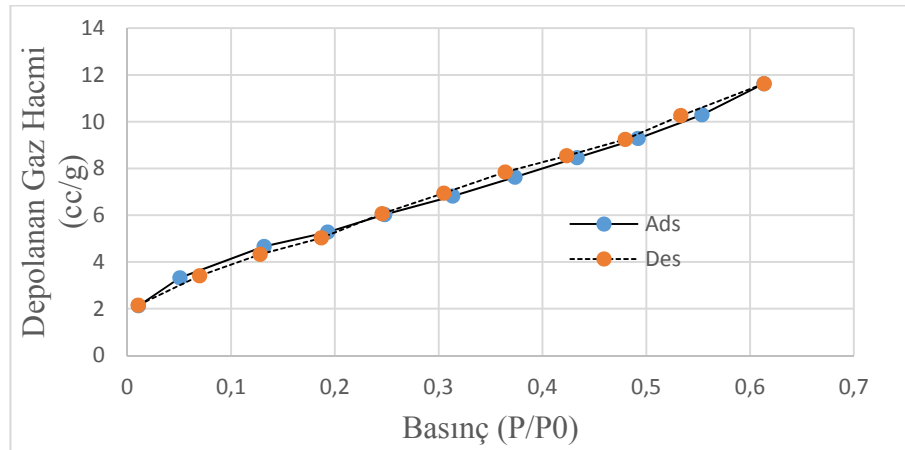


Şekil 3.19. L₂W kompleksinin N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L₂W kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 12.0639 cc/g N₂ gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleşen kompleksin spesifik yüzey alanı da 25.012 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(7). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin N₂ Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.20 verilmiştir.

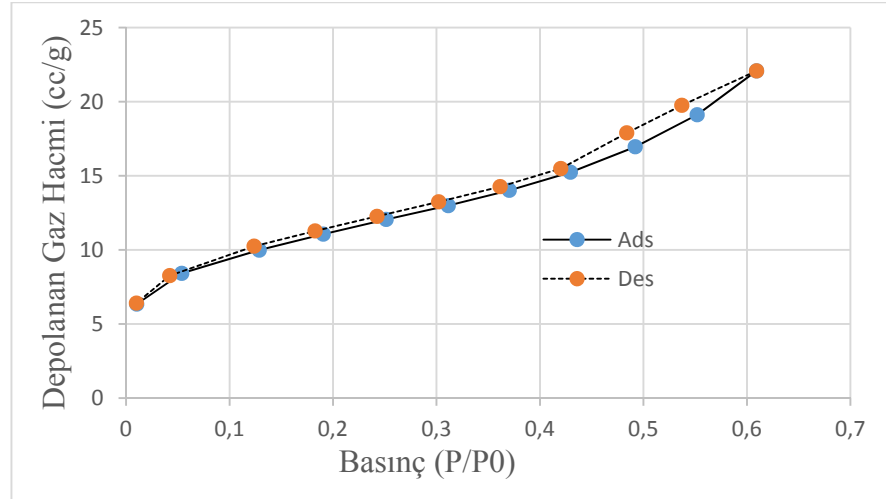


Şekil 3.20. L₂Mo kompleksinin N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_2Mo kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 11.6252 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleştiren kompleksin spesifik yüzey alanı da 23.969 m^2/g olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(8). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini Şekil 3.21 verilmiştir.

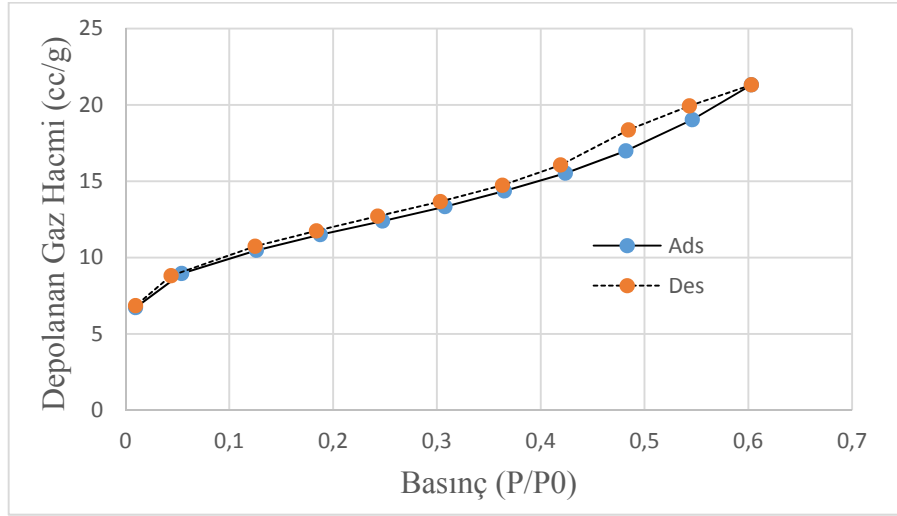


Şekil 3.21. L_2Ce kompleksinin N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_2Ce kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 22.08 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleştiren kompleksin spesifik yüzey alanı da 40.228 m^2/g olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(9). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksinin N_2 Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini Şekil 3.22 verilmiştir.

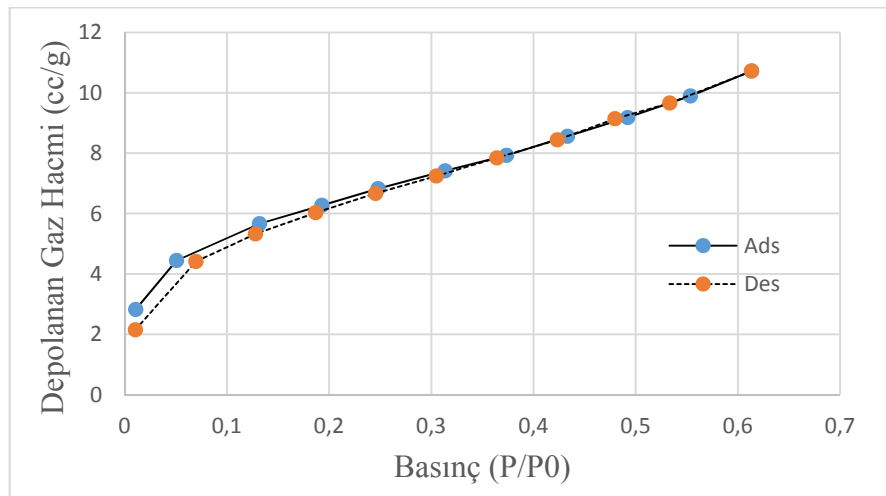


Şekil 3.22. L₂Sm kompleksinin N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L₂Sm kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 21.3137 cc/g N₂ gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleşen kompleksin spesifik yüzey alanı da 41.541 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.2.2.1.(10). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksinin N₂ Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışması

77 K ve 0.6 atm basıncında ölçülen N₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.23 verilmiştir.

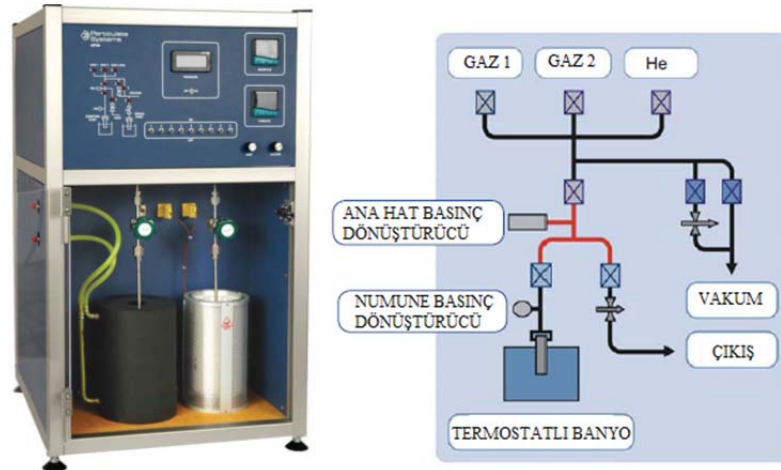


Şekil 3.23. L₂Sn kompleksinin N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

L_2Sn kompleksi üzerinde 0.6 bar basıncında hacimsel olarak maks. 10.7219 cc/g N_2 gazı adsorplanmıştır. Bu koşullarda, gaz adsorpsiyonu gerçekleşen kompleksin spesifik yüzey alanı da 23.258 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.2.2.2. Hidrojen (H_2) Depolama

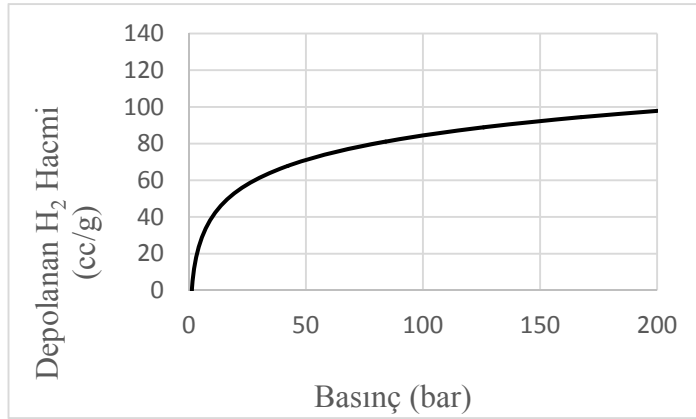
Kompleks numuneler üzerinde vakum işlemi yapmadan önce numune kabına 0.3-0.5 g arasında numune alınmıştır. Adsorpsiyon ölçümlerinden önce kompleks numunesi tartılıp, dakikada 0.5 K artışlarla 400 K sıcaklığına çıkarılıp 1 gece sıcaklık kontrollü vakumda bekletilerek aktive edilmiştir. 12 saat süreyle vakum altında tutulan numunelerin gözeneklerinde bulunması muhtemel adsorplanmış olan su ve diğer uçucu maddeler uzaklaştırılarak tekrar tartım alınıp aktif hale getirilen gözenekli katıların kütlesi belirlenmiştir. Yüksek vakum sistemine bağlı olarak kurulmuş Micromeritics HPVA II 200 gaz depolama cihazı kullanılarak tüm komplekslerin 298 K ve 200 bar koşullarında maksimum hidrojen gazı depolama çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemine 200 bar basıncına çıkılana kadar devam edilmiş daha sonra adsorpsiyonda yapılan işlemler tersine yürütülerek desorpsiyon işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.24. Micromeritics Yüksek Basınç Hacimsel Analizör (HPVA II 200) ve Siste9m şeması

3.2.2.2.(1). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin H₂ Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.25 verilmiştir.

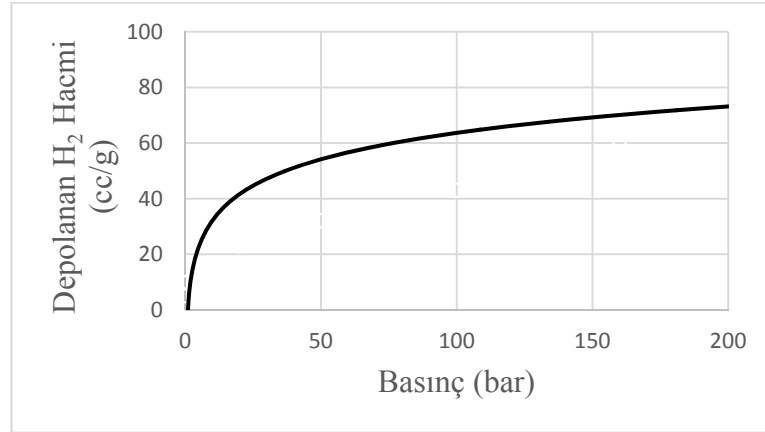


Şekil 3.25. L₁W kompleksinin H₂ gazı depolama eğrisi

L₁W kompleksi üzerinde depolanan H₂ gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 98 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H₂ gazı ağırlıkça 1.88 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(2). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin H₂ Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.26 verilmiştir.

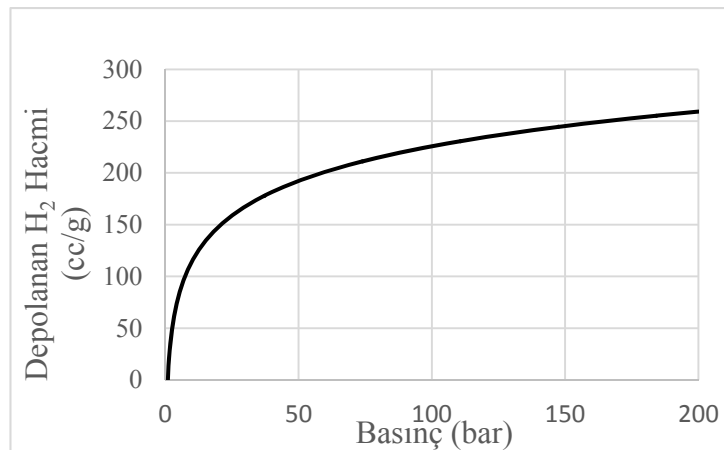


Şekil 3.26. L₁Mo kompleksinin H₂ gazı depolama eğrisi

L₁Mo kompleksi üzerinde depolanan H₂ gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 72 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H₂ gazı ağırlıkça 1.74 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(3). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin H₂ Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.27 verilmiştir.

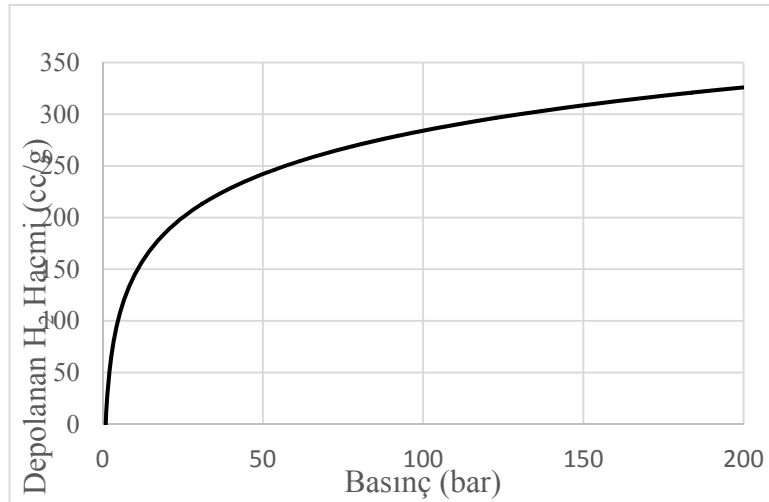


Şekil 3.27. L₁Ce kompleksinin H₂ gazı depolama eğrisi

L_1Ce kompleksi üzerinde depolanan H_2 gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 261 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H_2 gazı ağırlıkça 2.72 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(4). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksinin H_2 Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.28 de verilmiştir.

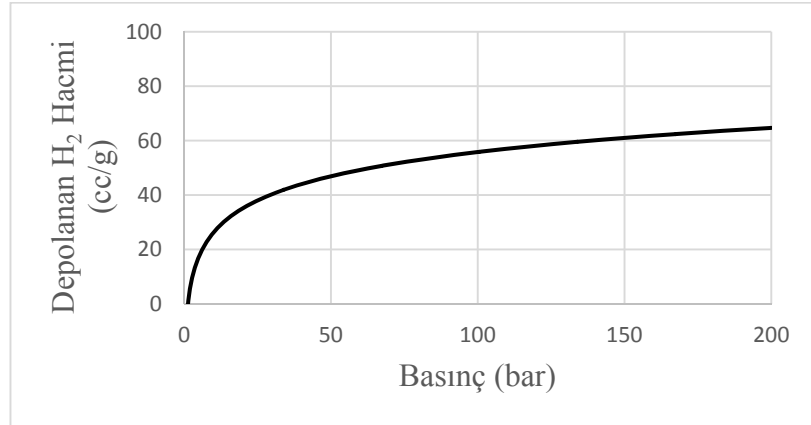


Şekil 3.28. L_1Sm kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi

L_1Sm kompleksi üzerinde depolanan H_2 gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 334 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H_2 gazı ağırlıkça 2.85 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(5). 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksinin H_2 Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.29 da verilmiştir.

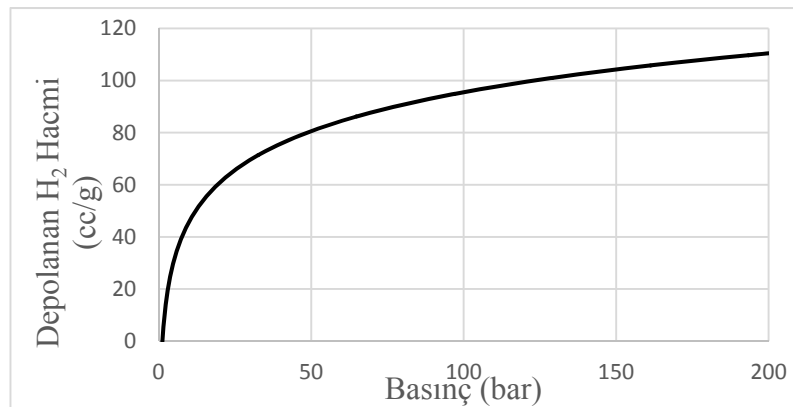


Şekil 3.29. L₁Sn kompleksinin H₂ gazı depolama eğrisi

L₁Sn kompleksi üzerinde depolanan H₂ gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 64 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H₂ gazı ağırlıkça 1.66 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(6). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksinin H₂ Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.30 verilmiştir.

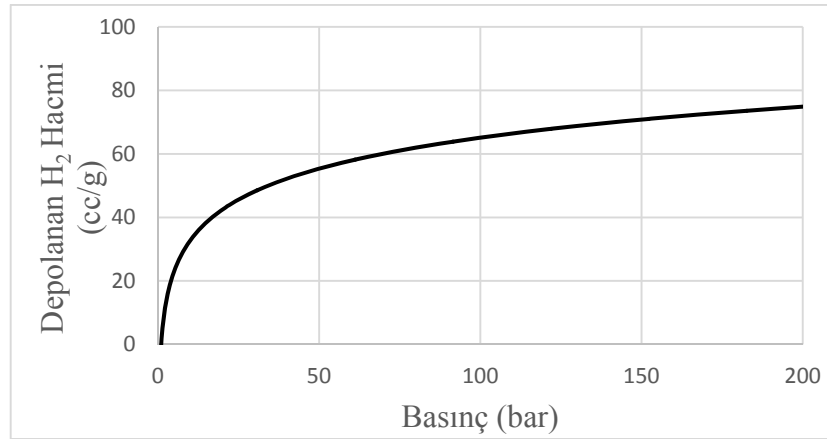


Şekil 3.30. L₂W kompleksinin H₂ gazı depolama eğrisi

L_2W kompleksi üzerinde depolanan H_2 gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 115 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H_2 gazı ağırlıkça 1.97 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(7). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksinin H_2 Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.31 verilmiştir.

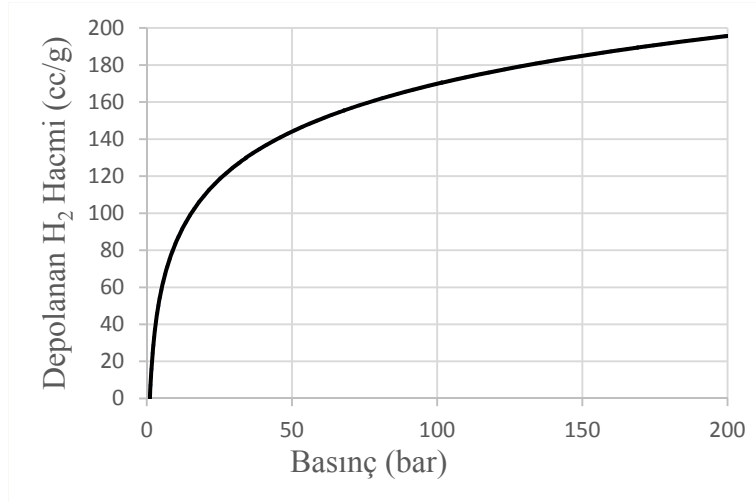


Şekil 3.31. L_2Mo kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi

L_2Mo kompleksi üzerinde depolanan H_2 gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 75 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H_2 gazı ağırlıkça 1.73 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(8). Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksinin H_2 Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.32 verilmiştir.

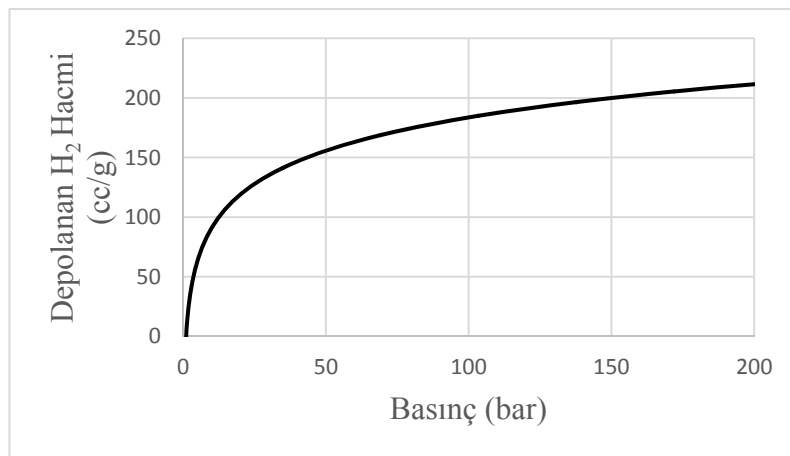


Şekil 3.32. L₂Ce kompleksinin H₂ gazı depolama eğrisi

L₂Ce kompleksi üzerinde depolanan H₂ gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 198 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H₂ gazı ağırlıkça 2.35 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(9). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksinin H₂ Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H₂ gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.33 verilmiştir.

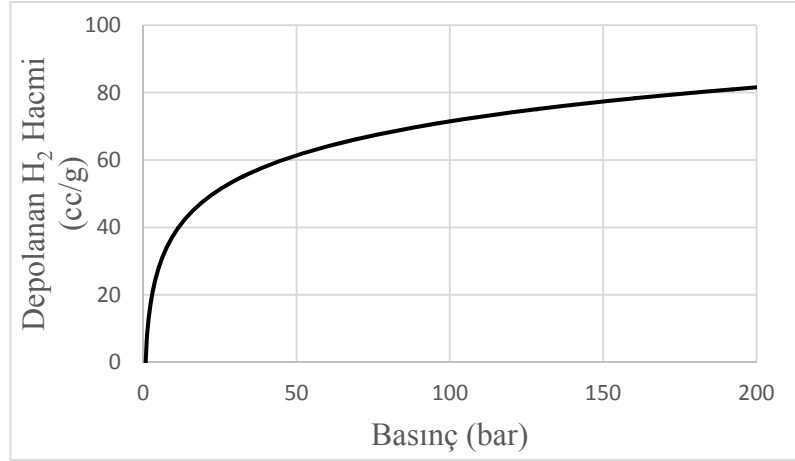


Şekil 3.33. L₂Sm kompleksinin H₂ gazı depolama eğrisi

L_2Sm kompleksi üzerinde depolanan H_2 gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 215 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H_2 gazı ağırlıkça 2.44 (%wt) depolanmıştır.

3.2.2.2.(10). Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin $Sn(IV)$ Kompleksinin H_2 Depolama Çalışması

298 K sıcaklığında, 200 bar basıncına kadar ölçülen H_2 gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.34 verilmiştir.



Şekil 3.34. L_2Sn kompleksinin H_2 gazı depolama eğrisi

L_2Sn kompleksi üzerinde depolanan H_2 gazı hacmi maks. 200 bar basıncında 82 cc/g olarak ölçülmüştür. Bu koşullarda kompleks üzerinde H_2 gazı ağırlıkça 1.79 (%wt) depolanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları;

- Ligandların metal komplekslerinin sentezi ve yapı karakterizasyonları (4.1.)
- Komplekslerin gaz (N_2 ve H_2) depolamadaki performanslarının belirlenmesi (4.2.) olmak üzere iki ana başlıkta aşağıda sunulmuştur.

4.1. Ligandların Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapı Karakterizasyonları

Tez kapsamında sentezlenen metal komplekslerinin karakterizasyonunda; Elementel analiz, FT-IR, 1H -NMR, LC-MS, ICP-MS ve DTA/TG gibi analitik ve spektroskopik yöntemlerden yararlanılarak komplekslerin yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapısal karakterizasyonuna ait değerlendirmeler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

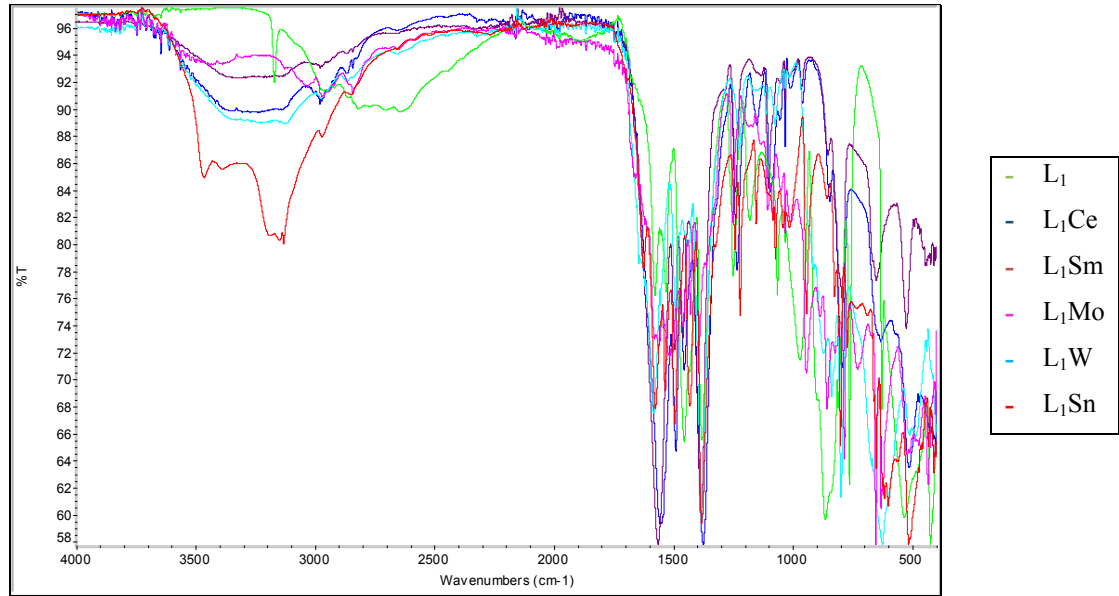
4.1.1. 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonları

4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile geçiş metallerinden olan Tungsten (W^{6+}) ve Molibden (Mo^{3+}), lantanit grubundan Seryum (Ce^{3+}) ve Samaryum (Sm^{3+}), A grubu metaliolarak kalay (Sn^{4+}) tuzları kullanılarak beş tane kompleksin sentezi gerçekleştirilmiştir. Metallerin farklı karakterde olmalarından dolayı her bir kompleksleşme reaksiyonu farklı pH koşullarında çalışılarak gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamalarında NaOH'ın farklı konsantrasyonlardaki çözeltisi kullanılmıştır. Genel olarak, ligand çözeltisinin başlangıçta pH=2.5 olan çözeltisi kompleksleşmenin olabilmesi için pH=8-9 arasına yükseltilmesi gerekmiştir. Kompleks oluşum reaksiyonunda bu yüksek pH değerlerinde komplekslerin karboksilik asit uç grubuna sodyumun bağlandığı düşünülmüş ve ICP-MS analizlerinde sonuçlarında sodyumun varlığı gözlemlenmiştir.

Sentezlenen komplekslerin yapıları incelendiğinde; elementel analiz verilerinde elde edilen deneysel sonuçlar teorik sonuçlarla uyum içerisinde bulunmuştur. FT-IR spektrumlarında kompleksleşmenin olduğunu gösteren en önemli bulgular; ligandın spektrumundaki 3171 cm^{-1} 'deki karakteristik N-H pikinin komplekslerin FT-IR spektrumunda kaybolması, onun yerine $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H yayvan pikinin görülmesidir. Ayrıca, ligandın 1578 ve 1532 cm^{-1} 'deki C=O piklerinin, komplekslerin spektrumunda $1564\text{-}1546$ aralıklarına kayma göstermesi metalin, ligandın amin ve karbonil grubundan bağlandığını desteklemektedir. (Çizelge 4.1). Ligandın metale koordine olduğunu bir başka göstergesi de ICP-MS'de belirlenen kompleksin içerisindeki metallerin varlığının gözlemlenmesidir. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandının FT-IR spektrumu Ek 1.1'de verilmiştir. Bu ligand ile sentezlenen tüm komplekslerin birleştirilmiş FT-IR spektrumu da Şekil 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit komplekslerinin elementel analiz ve FT-IR dataları

Kompleks	Elementel Analiz (%)			FT-IR data/ cm^{-1}				
	Karbon	Hidrojen	Azot	$\bar{\nu}$ (O-H)	$\bar{\nu}$ (C=O)	$\bar{\nu}$ (M-O)	$\bar{\nu}$ (M-N)	$\bar{\nu}$ (M-Cl)
L₁	38.47	2.58	17.95	3171 (N-H), 1578-1532 (C=O)				
L₁Sm	17.29	1.48	8.25					-
	16.94	1.92	7.68	3336	1565	651	526	
L₁Ce	19.17	0.97	8.94	3200-	1557	648	521	-
	18.59	1.59	8.13	3500				
L₁W	12.91	0.91	6.03	3217	1646	639	514	426
	13.58	1.24	6.25					
L₁Mo	15.80	1.59	7.37	3200-	1563	631	521	435
	16.63	1.37	7.43	3500				
L₁Sn	15.25	0.97	7.30	3200-	1557	622	510	433
	14.95	1.23	6.72	3500				



Şekil 4.1. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentezlenen tüm metal komplekslerin FT-IR spektrumları

Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kondenzasyonu ve kondenzasyonun tamamlandığını gösteren bulgu 13 ppm’de amine (H-N) ait singlet pikin civarında gözlenmesi gereken amin protonlarına ait piklerin kaybolmasıdır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen diğer pikler ise; 12 ppm civarında singlet olarak gözlenen –OH pikleri, 8-7 ppm aralığında gözlenen aromatik imidazol halkasındaki protonlara ait piklerdir. Yapısında su bulunan komplekslerin DTA/TG spektrumunda ilk kütle kaybı olarak 100-150°C aralığında yapıdan uzaklaşmaktadır. LC-MS spektrumunda da moleküler iyon pikleri beklendiği gibi önerilen yapıların molekül ağırlıklarını göstermektedir (Ek.1-2-3-4).

4.1.2. Dimetil-4,5-İmidazol Dikarboksilik Asit Ligandının Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonları

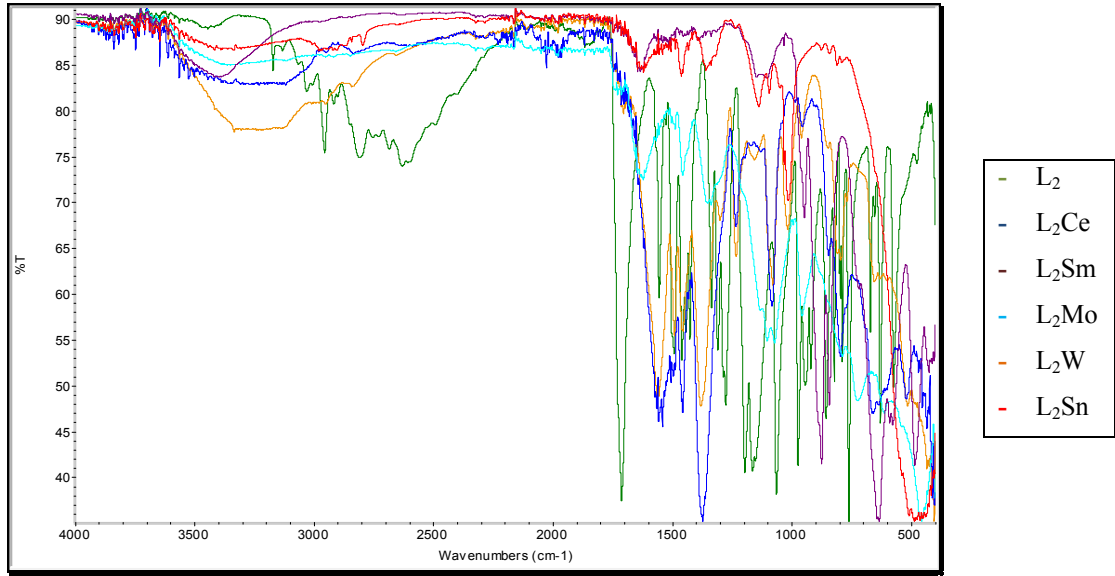
Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile geçiş metallerinden olan Tungsten (W^{6+}) ve Molibden (Mo^{3+}), Seryum (Ce^{3+}), Samaryum (Sm^{3+}) ve kalay (Sn^{4+}) metallerinin tuzları kullanılarak beş tane metal kompleks sentezi gerçekleştirilmiştir. Ligand çözeltisinin başlangıçta pH=2.0 olan çözeltisi

kompleksleşmenin olabilmesi için NaOH'ın farklı konsantrasyonlardaki çözeltisi ile pH=5-9 a ayarlanmıştır.

Sentezlenen komplekslerin yapıları incelendiğinde; elementel analiz verilerinde elde edilen deneysel sonuçlar teorik sonuçlarla uyum içerisinde bulunmuştur. FT-IR spektrumlarında kompleksleşmenin olduğunu gösteren en önemli bulgular; ligandın spektrumundaki 3172 cm^{-1} 'deki karakteristik N-H pikinin komplekslerdeki FT-IR spektrumunda kaybolması, onun yerine $2900\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H yayvan pikinin görülmesidir. Ayrıca, ligandın 1514 cm^{-1} 'deki C=O piklerinin, komplekslerin spektrumunda kayma göstermesi bu bulguyu desteklemektedir. Dolayısıyla metalin, ligandın amin ve karbonil grubundan bağlandığı anlaşılmaktadır (Çizelge 4.2). Metalin liganda koordine olduğunu bir başka göstergesi de ICP-MS'de belirlenen kompleksin içerisindeki metal yüzdelерinin gözlemlenmesidir. Dimetil-4,5-Imidazol dikarboksilik asit ligandının FT-IR spektrumu Ek 1.7'de verilmiştir. Bu ligand ile sentezlenen tüm komplekslerin birleştirilmiş FT-IR spektrumu da Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Dimetil-4,5-Imidazol dikarboksilik asit komplekslerinin elementel analiz ve FT-IR dataları

Kompleks	Elementel Analiz (%)			FT-IR data/ cm^{-1}				
	Karbon	Hidrojen	Azot	$\bar{\nu}$ (O-H)	$\bar{\nu}$ (C=O)	$\bar{\nu}$ (M-O)	$\bar{\nu}$ (M-N)	$\bar{\nu}$ (M-Cl)
L₂	45.66	4.38	15.21	3172 (N-H), 1714-1556(C=O)				
L₂Sm	17.48	1.89	4.78	3231	1688	660	523	434
	17.95	2.21	5.56					
L₂Ce	17.61	2.17	5.73	3335	1704	588	515	461
	18.32	1.74	6.17					
L₂W	16.97	1.79	5.52	3390	1627	575	478	450
	17.63	1.62	6.21					
L₂Mo	21.78	2.07	7.26	3364	1627	586	510	456
	21.42	1.50	6.81					
L₂Sn	21.55	1.73	6.86	2980	1621	587	512	486
	22.19	1.88	7.55					



Şekil 4.2. Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı ile sentezlenen tüm metal komplekslerin FT-IR spektrumları

Ayrıca ¹H-NMR spektrumunda kondenzasyonun gerçekleştiğini gösteren bulgu 13 ppm’de amine (H-N) ait singlet pikin civarında gözlenmesi gereken amin protonlarına ait piklerin kaybolmasıdır. Kompleksleşme esnasında ¹H-NMR spektrumunda 7.89 ppm’de gözlenen aromatik imidazol halkasındaki protona ait piklerde de kaymalar gözlenmiştir. 3.8 ppm civarında gözlenen singlet pikler de yapıdaki -OCH₃ grubuna ait olan piklerdir. Yapısında su bulunan kompleksler, DTA/TG spektrumunda ilk kütle kaybı olarak 100-150°C aralığında yapıdan uzaklaşmaktadır. LC-MS spektrumunda da moleküler iyon pikleri önerilen yapıların molekül ağırlıklarını gösterir yerlerde çıkmışlardır (Ek 1-2-3).

4.2. Komplekslerin Gaz Depolama Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.1. Komplekslerin Gözenek Boyutunun Belirlenmesi

Gözenekli katıların tanımlama ve belirlenmesinde adsorpsiyon ölçümleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon verilerinin analizi için kullanılan hemen hemen tüm hesaplama yöntemlerinde gözeneklerin iyi tanımlanmış şekillere sahip oldukları ve eğilmedikleri varsayımından hareket edilmiştir. Gözenekli adsorplayıcıların çoğu

düzensiz şekilli, birbirine bağlı karmaşık bir gözenek yapısına sahiptirler. Mikro-mezo-makro gözenek boyut analizi için “azot adsorpsiyon yöntemi” kullanılarak elde edilen tüm komplekslerin gözenek çapları ve gözenek boyutları Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Komplekslerin gözenek çapları ve gözenek hacimleri

Adsorbant	Ortalama gözenek çapı (nm)	Toplam gözenek hacmi (cc/g)	Gözenek hacimleri (cc/g)	
			Mikro	Mezo
L ₁ Sm	2.6	0.610	0.06	0.550
L ₁ Ce	2.8	0.380	0.01	0.370
L ₁ W	2.8	0.130	0.01	0.120
L ₁ Mo	2.8	0.087	0.01	0.077
L ₁ Sn	2.8	0.073	0.01	0.063
L ₂ Sm	3.0	0.330	0.02	0.310
L ₂ Ce	3.4	0.410	0.00	0.410
L ₂ W	3.8	0.014	0.00	0.014
L ₂ Mo	3.8	0.011	0.00	0.015
L ₂ Sn	3.8	0.160	0.00	0.160

Çizelge 4.3 de görüldüğü gibi komplekslerin ortalama gözenek çapı “The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC” uluslararası sınıflandırmaya göre 2–50 nm arasındadır. Bu değer komplekslerin genel olarak gözenek boyutunun mezo gözenekli olduğunu göstermektedir. Gözeneklerin genişliklerine (açıklıklarına) göre uluslararası sınıflandırılması Çizelge 4.4.’de verilen gözenek hacimleri değerlerine bakıldığında ilk 5 kompleksin mikrogözenek tipine yakın olduğu da görülmektedir (Collins, 1972).

Çizelge 4.4. Gözeneklerin genişliğinin IUPAC a göre sınıflandırılması

Gözenek Tipi	Genişlik (Açıklık)
Mikrogözenek	< 2 nm
Mezogözenek	[^] 2–50 nm arasında
Makrogözenek	> 50 nm

4.2.2. Azot Gazı (N₂) Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu

Komplekslerin azot gazı adsorpsiyon ve desorpsiyonu yüzey alanı ölçüm cihazında 77 K ve 0.6 atm basıncında gerçekleştirilmiş olup, gaz hacmi-bağıl basınç izotermi elde edilmiş, BET tekniği ile özgül yüzey alanları hesaplanmıştır.

4.2.2.1. Brunauer, Emmett and Teller (BET) Teorisi ve Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Adsorplayıcının özgül yüzey alanı, katının yüzeyindeki gazın fiziksel adsorpsiyonuyla ve katının yüzeyindeki bir monomoleküler düzeye karşılık gelen adsorplama yapan gazın miktarının hesaplanmasıyla belirlenir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplama yapılan gaz molekülleriyle adsorplayıcı yüzey alanı arasındaki zayıf van der Waals çekim kuvvetleri sonucunda oluşur. BET cihazı ile bu belirleme genellikle azotun sıvılaşma sıcaklığında (77 K) gerçekleştirilir. Komplekslerin adsorpladıkları gazın miktarı çok noktalı (11 noktada) ölçümler sonucunda volumetrik olarak gerçekleştirildikten sonra özgül yüzey alanları da aşağıdaki denklem vasıtasıyla düzenlenerek elde edilmektedir.

Veriler BET adsorpsiyon izoterm denkleminde; göre düzenlendiğinde;

$$\frac{1}{[V_a(\frac{P_0}{P} - 1)]} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (4.1)$$

P = Adsorplanan gazın kısmi buhar basıncı (77.4 K'deki, sıvı azot), Pa

P_0 = Adsorplanan gazın doygunluk basıncı, Pa

V_a = Standart sıcaklık ve basınçtaki adsorplanan gazın hacmi (273.15 K ve 1.013*10⁵ Pa), ml

V_m = Numune yüzeyinde görünür bir tek tabaka oluşturmak için gereken adsorplanmış gazın standart sıcaklık ve basınçtaki hacmi, ml

C = Toz taneciğindeki adsorplanan gazın adsorpsiyonunun entalpisine bağlı olan boyutsuz sabit

Va 'nın bir değeri, P/P_0 'ın 3'ten küçük olmayan her bir değeri için ölçülmektedir. Bu durumda Eşitlik (1)'e göre BET değerinin:

$$\frac{1}{Va(\frac{P_0}{P} - 1)} \quad (4.2)$$

P/P_0 değerine karşılık grafiği çizilir. Bu grafik, genellikle 0.05 ile 0.3 relatif basınç aralığında düzgün bir çizgisel eğilim göstermelidir. Çizgisel grafiğin eğimi $(C-1)/Vm \cdot C$ ye eşittir ve grafik üzerinde $1/Vm \cdot C$ ye eşit olan değeri keser. Bu değerler lineer regresyon analizi ile hesaplanır. Bu değerlerden Vm , $1/(\text{eğim} + \text{kesişim})$ 'den hesaplanırken, C (eğim/kesişim)'den hesaplanır. Belirlenen Vm 'in değerinden özgül yüzey alanı (S , m^2/g) aşağıdaki denkleme göre hesaplanılarak cihaz vasıtasıyla izoterm eğrileri ve yüzey alanları bulunur.

$$S = \frac{Vm \cdot Na}{m \times 22400} \quad (4.3)$$

N = Avogadro sayısı ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a = Bir adsorplanan molekülün efektif kesit yüzey alanı, m^2 (azot için $0,162 \text{ nm}^2$ ve kripton için $0,195 \text{ nm}^2$)

m = tozun kütlesi, g

22400 = standart sıcaklık ve basınçta adsorplanan gazının 1 molünün kapladığı hacim, ml

BET teorisine göre komplekslerin fiziksel adsorpsiyon ile adsorplanan gazın hacmi ve gözeneklerin özgül yüzey alanları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Komplekslerin adsorpladıkları N₂ gaz hacimleri ve yüzey alanları

Kompleks	Ortalama çap(nm)	Hacim (cc/g)	Yüzey Alanı (m ² /g)
L ₁ Sm	2.6	39.6894	90.339
L ₁ Ce	2.8	24.6093	52.266
L ₁ W	2.8	8.4955	18.540
L ₁ Mo	2.8	5.6460	11.927
L ₁ Sn	2.8	4.7276	10.136
L ₂ Sm	3.0	22.3137	41.541
L ₂ Ce	3.4	22.0800	40.228
L ₂ W	3.8	12.0639	25.012
L ₂ Mo	3.8	11.6252	23.969
L ₂ Sn	3.8	10.7219	23.258

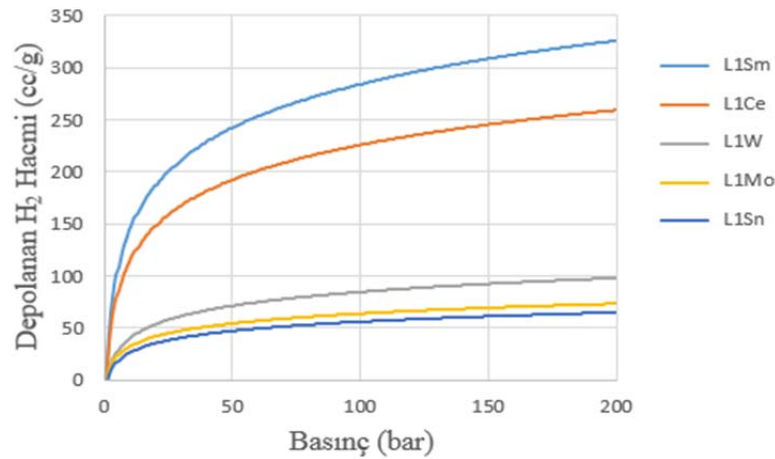
Çizelge 4.5'te komplekslerin gözenekleri küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artmıştır. Yani, yüzey alanının büyüklüğü gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne yani boyutuna bağlıdır. Komplekslerin adsorplama gücü komplekslerin doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Sonuç olarak; yüzey alanında yapının ortalama gözenek çapı oldukça etkili olmaktadır. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı (L₁) ile sentezlenen kompleksler içinde L₁Sm gözenek çapı en küçük olmandır. Gaz adsorpsiyonu gerçekleşirken gaz önce en küçük gözeneklerde depo olmaktadır. Gaz desorpsiyonu gerçekleşirken de gaz önce en küçük gözeneklerde desorbe olmaktadır. Dolayısıyla, gözenek çapı küçük olduğu için gazın temas edeceği duvar sayısı artacağından en büyük yüzey alanı da L₁Sm'da görülmektedir. Gözenek çapının küçük olmasının yanı sıra lantanit grubu metallerin kompleksleri diğer komplekslere göre koordinasyon sayısının fazla olması, komplekslerin yüzey alanını arttıran bir diğer önemli etken olmaktadır. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki van der Waals etkileşiminden dolayı temas yüzeyi arttıkça etkileşim de artmaktadır. Dolayısıyla L₁Sm'nin 90.339 m²/g gibi oldukça yüksek yüzey alanına sahip olması gaz adsorpsiyon özelliğini de arttırmıştır (39.6894 cc/g).

Tüm bu bulgular, dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı (L_2) ile sentezlenen kompleksler için de geçerli olmaktadır. Ancak, ligandların yapılarına bakıldığında ligandın fonksiyonel grupları arttırıldığı takdirde yapının uç gruplarında gerçekleşebilecek van der Waals etkileşimleri arttığından metoksi grupları L_2 nin aktif yüzey alanını arttırmış ve gaz depolama yüzdeleri lantanit kompleksleri hariç artmıştır. Diğer yandan bu grupların yarattığı sterik etki sonucunda lantanit grubu metallerinin kompleks oluşturma reaksiyonunda koordinasyon sayısını arttırıcı etkisi ve dolayısıyla bağ sayısı azalmıştır. Bu yüzden L_2 ile sentezlenen lantanit kompleksleri L_1 ile sentezlenen lantanit komplekslerine göre yüzey alanı azaldığı için daha az gaz depolamışlardır (L_2Sm 41.541 m^2/g , 22.3137 cc/g). Fakat, diğer metal komplekslerin koordinasyon sayıları aynı olduğu için L_2 ile sentezlenen diğer kompleksler L_1 ile sentezlenenlere göre daha yüksek sonuç vermiştir (Çizelge 4.5).

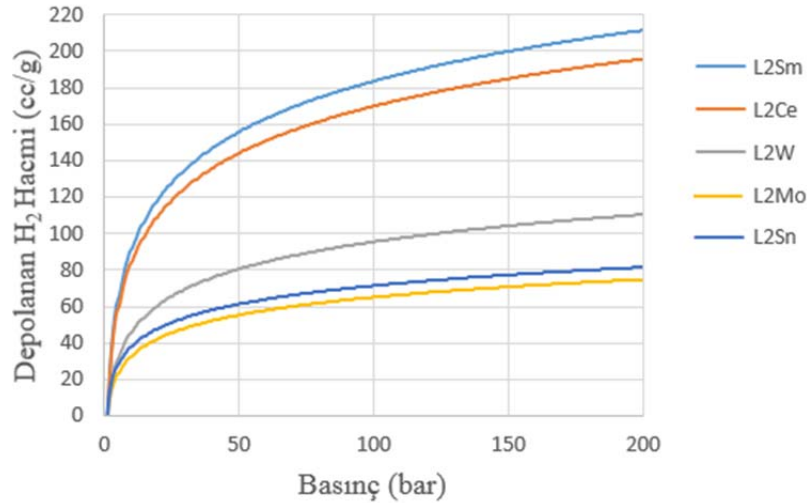
4.2.3. Hidrojen (H_2) Gazı Depolama

Sentez ürünlerinin azot gazı ile gaz adsorpsiyon çalışmalarına pozitif cevap vermesinden sonra, oda sıcaklığında ve 200 bar basıncında maksimum hidrojen adsorpsiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. 4,5-İmidazol dikarboksilik asitin (L_1) farklı karakterdeki metal komplekslerinin depolama çalışmalarında lantanit grubu metallerinin oluşturduğu kompleksler diğerleri ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek sonuçlar göstermiştir (L_1Sm = 334 cc/g, ağırlıkça % 2.85). (Şekil 4.5).



Şekil 4.3. 4,5-İmidazol-dikarboksilik asit komplekslerinin H_2 depolama çalışmaları

Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asitin (L_2) farklı karakterdeki metal komplekslerinin depolama çalışmalarında, yine lantanit grubu metallerinin oluşturduğu kompleksler diğerleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek sonuçlar göstermiştir ($L_2Sm= 215 \text{ cc/g}$, ağırlıkça % 2.44).



Şekil 4.4. Dimetil-4,5-İmidazol-dikarboksilik asit komplekslerinin H_2 depolama çalışmaları

Hidrojen depolama çalışmaları da azot depolama gibi fizisorpsiyon esasına dayanarak gerçekleştirilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon ile adsorplayıcı kompleksler ile adsorplanan hidrojen gazı arasındaki zayıf van der Waals etkileşimi sayesinde depolama sağlanmıştır.

Komplekslerin hidrojen depolama potansiyeli komplekslerin yüzey alanlarına göre yüksek sonuçlanmıştır. Bunun sebebi, hem gözenekli kompleksin yüzey alanı ölçümleri yapılırken kullanılan azot gazına göre daha küçük bir molekül olan hidrojenin küçük boşluklara daha fazla girmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Hem de azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ölçümü 0.6 bar basıncında yapılırken, hidrojen depolama çalışmasında 200 bara çıkılması adsorbe olan hidrojen gazı miktarını arttırmıştır. Bu çalışmada 200 bar gibi yüksek bir basınca çıkılmasının nedeni, sentezlenen gözenekli komplekslerin maksimum hidrojen depolama miktarını görebilmek içindir.

Komplekslerin hidrojen depolama kapasiteleri karşılaştırıldığında, en büyük yüzey alanına sahip olan L_1Sm ve L_1Ce beklenildiği gibi yüksek H_2 depolama performansı göstermiştir. Diğer metal kompleksler de L_2 ile oluşturulanlar, L_1 ile oluşturulanlara göre daha yüksek H_2 depolamıştır. Bunun nedeni, L_2 'deki metoksi gruplarının kompleksin temas yüzeyini arttırmasından dolayıdır. Yalnız L_2Sm ve L_2Ce H_2 depolama çalışmasında da yine beklenildiği gibi yüksek sonuçlanmamıştır (Çizelge 4.6). Bunu da hem yapısının küçük gruplardan meydana gelmesi dolayısıyla temas yüzeyinin, L_1 lantanit metal komplekslerine göre azalmasına bağlanabilir. Ayrıca, hidrojen depolama sonuçları, azot adsorpsiyon sonuçları ile karşılaştırıldığında değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu da göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.6. Komplekslerin adsorpladıkları (H_2) gaz hacimleri ve yüzey alanları

L_1 Kompleksleri			L_2 Kompleksleri		
	Hacim (cc/g)	Ağırlıkça % (g)		Hacim (cc/g)	Ağırlıkça % (g)
L_1Sm	334	2.85	L_2Sm	215	2.44
L_1Ce	261	2.72	L_2Ce	198	2.35
L_1W	98	1.88	L_2W	115	1.97
L_1Mo	72	1.74	L_2Mo	75	1.73
L_1Sn	64	1.66	L_2Sn	82	1.79

Bu çalışma, literatürlerdeki gaz depolama ile ilgili iyi bilinen diğer yapılarla kıyaslandığında diğer nano kompozit fiber ($2-3 \text{ m}^2/\text{g}$) ve zeolitlerden ($32-99 \text{ m}^2/\text{g}$) daha yüksek yüzey alanı sağlamıştır (Hasan, 2014 ve Pham, 2014). Ayrıca çoğu karbon nanofiber ve nano gözenekli (% 0.7- 1.0 g) yapılara göre de daha yüksek hidrojen depolamıştır (Gunay, 2013). Bu sonuçlara göre, L_1Sm ve L_1Ce komplekslerinin hidrojen depolayıcısı olarak sentezlenen diğer komplekslerden daha iyi ve kullanıma uygun olduğu ancak mobil uygulamalar ve arabalarda yakıt olarak kullanılabilmesi için hedeflerin biraz altında olduğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında ilk aşamada, 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ve Dimetil-4,5-İmidazol-dikarboksilik asit ligandları ile Seryum (III) klorür (CeCl_3), Samaryum(III) klorür (SmCl_3), Molibden(III) klorür (MoCl_3), Tungsten(VI) oksiklorür (WOCl_4) ve Kalay (IV) klorür (SnCl_4)'un tuzları kullanılarak özgün nitelikte on farklı metal kompleksin sentezi farklı pH koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, LC-MS, ICP-MS ve DTA/TG gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmış olup, elde edilen data lar önerilen yapılarla yaklaşık olarak uyum içinde bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında, öncelikle, gözenekli katıların ve tozların yüzey alanlarını ölçmek için kullanılan metotların çoğu adsorpsiyon ölçümüne bağlı olduğu için sentezlenen komplekslerin gözenek boyutları tayin edildi. Komplekslerin çoğunlukla mezo gözenekli yapılar olduğunun anlaşılması üzerine gaz adsorpsiyon kapasitelerini incelemek amacıyla N_2 ve H_2 gazlarının depolama miktarları Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET) ile analiz edilmiştir.

Adsorpsiyon izoterm leri 77 K sıcaklığında ve 0.6 atm basıncında azot gazı ile, gaz depolama çalışması da 298 K ve 200 bar basıncında alınmış olup, bu izoterm leri ve BET teorisi ile komplekslerin yüzey alanı, gözenek hacimleri, ağırlıkça % oranları, gözenek boyutları ve gözenek dağılımları incelenmiştir.

BET teorisine göre gerçekleştirilen adsorpsiyon türü fizisorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan ile adsorplayıcı yüzeyi arasında van der Waals etkileşimi ile sağlanmaktadır. Yapıdaki temas yüzeyi arttıkça van der Waals etkileşimi artmakta ve dolayısıyla gaz adsorpsiyonu da artmaktadır. Yapıdaki temas yüzeyini arttıran diğ er bir etken de komplekslerin ortalama gözenek boyutlarıdır. Gözenek çapı küçüldükçe duvar sayısı arttığından özgül yüzey alanı artmaktadır. Ayrıca, yapıda gerçekleş en van der Waals etkileşimleri ve gözenek boyutlarının yapının yüzey alanlarını arttırmasının yanı sıra komplekslerin doğal yapısı da adsorpsiyonda etkili olan bir başka faktördür. Çalışmada, farklı karakterde metallerin seçilmesinin nedeni; sentezlenen komplekslerin yapısı gereği adsorpsiyon

kapasitelerini karşılaştırmalı olarak incelemektir. Lantanit grubu metalleri diğer metallere göre komplekslerinin gözenek çapları küçük ve yüzey alanları da daha yüksek sonuçlanmıştır. 4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı (L_1) ile sentezlenen komplekslerin gaz depolama aktiviteleri incelendiğinde, özellikle L_1Sm , gözenek çapı küçük (2.6 nm) olduğu için adsorbe edilen gazın temas ettiği duvar sayısı arttığından 90.339 m^2/g gibi oldukça yüksek yüzey alanına sahip olması gaz depolama özelliğini de arttırmıştır. Aynı durum, Dimetil-4,5-İmidazol dikarboksilik asit ligandı (L_2) ile sentezlenen kompleksler içinde de depolama aktivitesi en yüksek olan L_2Sm olmuştur (Yüzey Alanı=41.541 m^2/g). Komplekslerin gaz depolama çalışmaları da adsorpsiyon çalışmalarıyla benzer sonuçlanmıştır. Maksimum hidrojen gazı depolamak için yüksek basınçlara çıkıldığı için daha fazla gaz kompleksin yüzeyine adsorplanmış ve lantanit metal kompleksleri oldukça yüksek oranda gaz depolanmışlardır ($L_1Sm=334$ cc/g, ağırlıkça % 2.85 g; $L_1Ce= 261$ cc/g ağırlıkça % 2.72).

Bu çalışmada, komplekslerin gaz adsorpsiyon özelliği göstermeleri ve hidrojen depolama kapasitelerinin yüksek olması bu komplekslerin iyi adsorplayıcılar olarak nitelendirilebileceğinin bir ölçütü olmuştur. Sonuçlar sentezlenen gözenekli komplekslerin hidrojen depolama performansına sahip yapılar olduğunu göstermesi sadece hidrojen değil, CO_2 ve diğer gazları da absorplayabilir özellikte olduğu da düşünülebilir. Hava kirliliği ve sera etkisi gösteren gazların temizlenmesinde MOF yapıları kullanılabilir. MOF yapısı içinde kafes denilen molküller arası gözeneklere zararlı gaz moleküllerini de hapsetmek mümkün olabilmektedir. Ayrıca, farklı metal iyonları, farklı organik bağlayıcılar farklı yöntemler kullanılarak metal organik iskelet yapıları geliştirilebilir ve bunların hidrojen depolama performansları da daha iyiye çekilebilir. Bu çalışma, günümüz temiz ve taşınabilir hidrojen enerjisi problemlerine çözüm olabilecek en büyük problemlerden olan güvenli depolama için MOF'ların uygun olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- AKERBOOM S., FU W. T., LUTZ M., BOUWMAN E., 2012. Crystal structure and luminescence of complexes of Eu(III) and Tb(III) with furan-2,5-dicarboxylate, *Inorganica Chimica Acta* 387, 289–293.
- ARIKAN, N. 1991. Sudaki Bazı Kirleticilerin Aktif Karbonla Giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, 110 s., Bursa.
- BERGER, B. J., SWISHER, J. H., 1980. “Division of Energy Storage Systems”, U.S. Department of Energy, ACS Symposium Series, Vol. 116.
- BERKEM, A.R., BAYKUT, S. 1984. Fizikokimya- Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- BROOM, D.P., 2007. “The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials.” *Int. J Hydrogen Energy*, 32(18):4871–88.
- BÜNZLI J.G., CHARBONNIÈRE L.J., ZIESSEL R.F., 2000. Structural and photophysical properties of Ln(III) complexes with 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid: surprising formation of a H-bonded network of bimetallic entities. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1917.
- CALEFI P.S., RIBEIRO A.O., PIRES A.M., SERRA O.A., 2002. J. Characterization and spectroscopic studies of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes with 2, 2'-bipyridine-4, 4'-dicarboxylic acid. *Alloy Compd.* 344, 285.
- CAO R., SHI Q., SUN D.F., HONG M.C., BI W.H., ZHAO Y.J., 2002. Syntheses and characterizations of copper(II) polymeric complexes constructed from 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic acid. *Inorg. Chem.* 41, 6161.
- CHEN J.X., LIU S.X., GAO E.Q., 2004. Syntheses, structures and fluorescence of three novel 3D coordination polymers $[\text{Cd}-3(\text{TMA})(2)(\text{H-PRZ})(\text{H}_2\text{O})(3)(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_2\text{Na}_2(\text{TMA})(2)(\text{H}_2\text{O})(4)$ and $[\text{Cd}_2\text{Co}(\text{TMA})(2)(\text{H}_2\text{O})(4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TMA = trimesic acid, PRZ = piperazine). *Polyhedron* 23, 1877.

- COLLINS, G.L., JAMESON, G.J. 1972. Experiments on the flotation of fine particles. The influence of particle size and charge. *Colloid and Surface Chemistry Pure App. Chem.*, 31, 578.
- DIAS A. D. B., VISWANATHAN S., 2004. Luminescent Ln^{3+} nitrobenzoato complexes: first examples of sensitization of green and red emission. *Chem. Commun.* 1024.
- DILLON, A.C., JONES, K.M., BEKKEDAH, T.A., KIANG, C.H., BETHUNE, D.S., HEBEN M.J., 1997. "Storage of hydrogen in singlewalled carbon nanotubes." *Nature*, 386:377–9.
- DUBININ, M.M., GREGG, S.J., SING, K.S.W., STOECKLI, H.F. 1979. In *Characterisation of Porous Solids*. Society of Chemical Industry.
- DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V. 1947. Equation of the Characteristic Curve of Activated., *Charcoal Proc. Acad. Sci. USSR*, 55, 331.
- DYBTSEV D.N., CHUN H., YOON S.H., KIM K. 2004. Microporous Manganese Formate: A Simple Metal–Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 32.
- FESSENDEN R.J., FESSENDEN J.S., 1992. *Organik Kimya*, 485-488, 662-667.
- FEYZIOĞLU A., TÜRKYILMAZ M., ALTUN Ö., 2002. Karboksilli asitlerin ve karboksilatların sentezi, özellikleri ve uygulama alanları, *T.Ü. Bilimsel Araştırma Dergisi*, 3,1.
- FREUNDLICH, H.Z. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57; 385-470.
- GREG, S.J., SING, K.S.W. 1982. *Adsorption. Surface Area and Porosity*. 2 nd ed. Academic Press, London.
- GÜNAY G., YESİLEL O. Z., DARCAN C., KESKİN S., BÜYÜKGÜNGÖR O., 2013. Synthesis, crystal structures, molecular simulations for hydrogen gas adsorption, fluorescent and antimicrobial properties of pyrazine-2,3-dicarboxylate complexes, *Inorganica Chimica Acta* 399, 19–35.

- GÜRTEN İ. I., 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Ankara.
- HASAN M., BANERJEE A. N., LEE M., 2014. Enhanced thermo-optical performance and high BET surface area of graphene@PVC nanocomposite fibers prepared by simple facile deposition technique: N₂ adsorption study, Journal of Industrial and Engineering Chemistry xxx, xxx-xxx.
- HFCIT, 2004. Hydrogen Production and Delivery. Photolytic, U.S. Department of Energy.
- HILL, R.J., LONG, D.L., HUBBERSTEY, P., SCHROEDER, M. & CHAMPNESS, N. R. 2005. Lanthanide co-ordination frameworks: Opportunities and diversity. Journal of Solid State Chemistry 178: 2414-2419.
- HINES, A.L., MADDOX, R.N. 1985. Mass Transfer Fundamentals and Applications. Prentice-Hall, 463, New Jersey.
- HUANG F.-P., TIAN J.-L., CHEN G.-J., LI D.-D., GU W., LIU X., YAN S.-P., LIAO D.-Z., P., 2010. Cheng, Cryst. Eng. Comm. 12, 1269.
- İBRAHİM, H., İLİNCA, A., PERRON, J., 2008, “Energy storage systems- Characteristics and Comparisons”. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(5):1221–1250.
- JAMES, S.L., 2003. “Metal-organic frameworks”, Chem. Soc. Rev., Cilt 32, 276-288.
- KARAMAN İ., 2010. soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği, Ankara.
- KERVAN S., 2003. Improving Hydrogen Energy Knowledge Around European Union - KnowledgeH₂ 2011-1-TR1-LEO05-27996.
- KESKİN A., GÜRÜ M., ALTIPARMAK D., 2011. Influence of metallicbasedfueladditives on performanceandexhaustemissions of diesel engine, Energy Conversion and Management, 52(1), 60-65.
- KITAGAWA, S., MATSUDA, R., 2007. “Chemistry of coordination space of porous coordination polymers”, Coordination Chemistry Reviews, Cilt 251, 2490-2509.

- LAN Y.Q., LI S.L., WANG X.L., SHAO K.Z., DU D.Y., ZANG H.Y., SU Z.M., 2008. Self-assembly of polyoxometalate-based metal organic frameworks based on octamolybdates and copper-organic units: from Cu(II), Cu(I,II) to Cu(I) via changing organic amine, *Inorg. Chem.* 47, 8179.
- LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- LENINGER S., OLENYUK B., STANG, 2000. *P. J. Chem. Rev.* 100, 853.
- LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., VENTURELLI, B. 1998. Surface and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219.
- LI T-T., CAI S-L., ZENG R-H., ZHENG S-R. 2014. Structures and luminescent properties of two new main group coordination polymers based on 2-(hydroxymethyl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid, *Inorganic Chemistry Communications* 48,40–43.
- LU J.Y., GE Z.H., 2005. Synthesis and structures of two new metal-organic polymers containing imidazoldicarboxylate ligands for hydrogen bonding
- MAJI, T.K., KITAGAWA, S., 2007. “Chemistry of porous coordination polymers”, *Pure Appl. Chem.*, Cilt 79, No 12, 2155-2177.
- MATSUDA R., KITAURA R., KITAGAWA S., KUBOTA Y., KOBAYASHI T.C., HORIKE S., TAKATA M., 2004. Guest shape-responsive fitting of porous coordination polymer with shrinkable framework. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14063.
- MONSER, L., ADHOUM, N. 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cynaide from wastewater. *Seperation and Purification Technology* 26, 137-146.
- MORI W., SATO T., OHMURA T., KATO C. N., TAKEI T., 2005. Functional microporous materials of metal carboxylate: Gas-occlusion properties and catalytic activities, *Journal of Solid State Chemistry* 178, 2555–2573.
- MORI W., TAKAMIZAWA S., NAKAMURA A., UYEYAMA N., YAMAGUCHI K. (Eds.), 2002. *Organometallic Conjugation*, Kodansha Springer, Tokyo, p. 179.

- MORRISON R.T., BOYD R.N. 1992. Organic Chemistry, 6th Ed. (ISBN 0-13-643669-2).
- networks, one with a covalent pleated sheet conformation. *Inorg. Chim. Acta* 358, 828.
- OCNNOR C.J., KLEIN C.L., MAJESTE R.J., TREFONAS L.M., 1982. Magnetic properties and molecular structure of complexes of substituted pyrazine ligands co-ordinated to iron(II) and copper(II) low dimensional antiferromagnetic interactions in diaquabis(pyrazinecarboxylato)iron(II), *Inorg. Chem.* 21, 64.
- ÖZTÜRK Z., KÖSE D. A., ÖZTÜRK B., ASAN A., 2013. Bazı Metal Organik Kafes Yapılı Bileşiklerin Hidrojen Depolama Performanslarının İncelenmesi, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Vol 28, No 2, 333-337.
- PANG, J., HAMPSEY, J.E., WU, J., LU, Y., 2004. "Hydrogen adsorption in mesoporous carbons." *Appl Phys Lett*, 85(21):4887-9.
- PATRICK B.O., STEVENS C.L., STORR A., THOMPSON R.C., 2003. Structural And Magnetic Properties Of Three Copper(I) Pyridine-2,3-Dicarboxylate Coordination Polymers Incorporating The Same Chain Motif., *Polyhedron* 22, 3025.
- PETOUD S., COHEN S.M., BÜNZLI J.-C. G, RAYMOND K.N., 2003. Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 13324.
- PHAM T. D., XIONG R., SANDLER S. I., LOBO R. F., 2014. Experimental and computational studies on the adsorption of CO₂ and N₂ on pure silica zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 185, 157-166.
- POLANYI, M. 1914. *Verb. Deutsch. Physik. Ges.*, 16, 1012.
- ROSSEINSKY, M.J., 2004. "Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 73, 15-30.

- ROWSELL, J.L.C., YAGHI, O.M., 2004. "Metal– organic frameworks: a new class of porous materials" *Microporous And Mesoporous Materials*, Vol:73, 3-14.
- ROWSELL, J.L.C., YAGHI, O.M., 2004. "Metal-organic frameworks: a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt 73, 3-14.
- RUDZINSKI, W., EVERTT, D.H. 1992. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Pres, London.
- SAHA, D., WEI, Z., VALLURI, S., DENG S., 2010. "Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in ordered mesoporous carbon synthesized by soft- template approach." *J Porous Media*, 30(1), 102.
- SANDERSON, K., 2007. "Space Invaders", *Nature*, Cilt 448, 746-748.
- SARIKAYA, Y. 1997. *Fizikokimya*.
- SAWYER, C.N., MCCARTY, P.L. 1978. *Chemistry for enviromental engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, p.519.
- SCHLAPBACH, L., ZUTTEL, A., 2001. "Hydrogen storage materials for mobile applications.", *Nature*, 414:353–8.
- TAKAMIZAWA S., MOIL W., FURIHATA M., TAKEDA S., YAMAGUCHI K., 1998. Synthesis and gas-occlusion properties of dinuclear molybdenum (II) dicarboxylates (fumarate, terephthalate, trans-trans-muconate, pyridine-2,5 dicarboxylate, and trans- 1,4-cyclohexanedicarboxylate), *Inorganica Chimica Acta* 283, 268-274.
- WANG C., WANG Z., GU F., GUO G., 2010. Five novel metal–organic framework constructed by lanthanide metals and 2,20-bipyridine-6,60-dicarboxylate: Hydrothermal synthesis, crystal structure, and thermal properties, *Journal of Molecular Structure* 979, 92–100.
- WANG C.F., GAO E.Q., HE Z., YAN C.H., 2004. A novel mixed-valence complex containing Co(II)(2)Co(III)(2) molecular squares with 4,5-imidazoledicarboxylate bridges. *Chem. Commun.*, 720.
- WANG Y., ZHAO X.Q., SHI W., CHENG P., LIAO D.Z., YAN S.P., 2009. *Cryst. Growth Des.* 9, 2137.

- WU J.Y., YE H T.T., WEN Y.S., TWU J., 2006. Unusual Robust Luminescent Porous Frameworks Self-Assembled from Lanthanide Ions and 2,2'-Bipyridine-4,4'-dicarboxylate, *Cryst. Growth Des.* 6, 467.
- YAGHI, O.M., LI, H., 1995. "Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels" *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10401-10402.
- YANG L., ZENG L., GU W., TIAN J., LIAO S., ZHANG M., WEI X., XIN L., LIU X. 2013. Synthesis, characterization and properties of chiral and non-chiral coordination polymers in a zinc 2-(pyridine-3-yl)-1H-imidazole-4, 5-dicarboxylic acid system, *Inorganic Chemistry Communications*, 29, 76–81.
- YENER, J. 1997. Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, 108 s., Ankara.
- YILDIZ A., 2007. Bazı ağır metallerle sikloheksan karboksilat ve abietat sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi.
- ZACHER D., SHEKHAH O., WÖLL C., FISCHER, R.A., 2009. Thin films of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38, 1418.
- ZALUSKA, A., ZALUSKI, L., 2001. Strom-Olsen J.O., "Method of fabrication of complex alkali metal hydrides." US Patent 625349B1.
- ZHAO Y-H, SU Z-M, FU Y-M, SHAO K-Z, LI P., WANG Y., HAO X.-R., ZHU D.-X., LIU S-D., 2008. Syntheses and characterizations of four metal coordination polymers constructed by the pyridine-3,5-dicarboxylate ligand, *Polyhedron* 27, 583–592.
- ZHENG B., DONG H., BAI J., LI Y., LI S., SCHEER M., 2008. Temperature controlled reversible change of the coordination modes of the highly symmetrical multitopic ligand to construct coordination assemblies: experimental and theoretical studies, *J. Am. Chem. Soc.* 130.

ÖZGEÇMİŞ

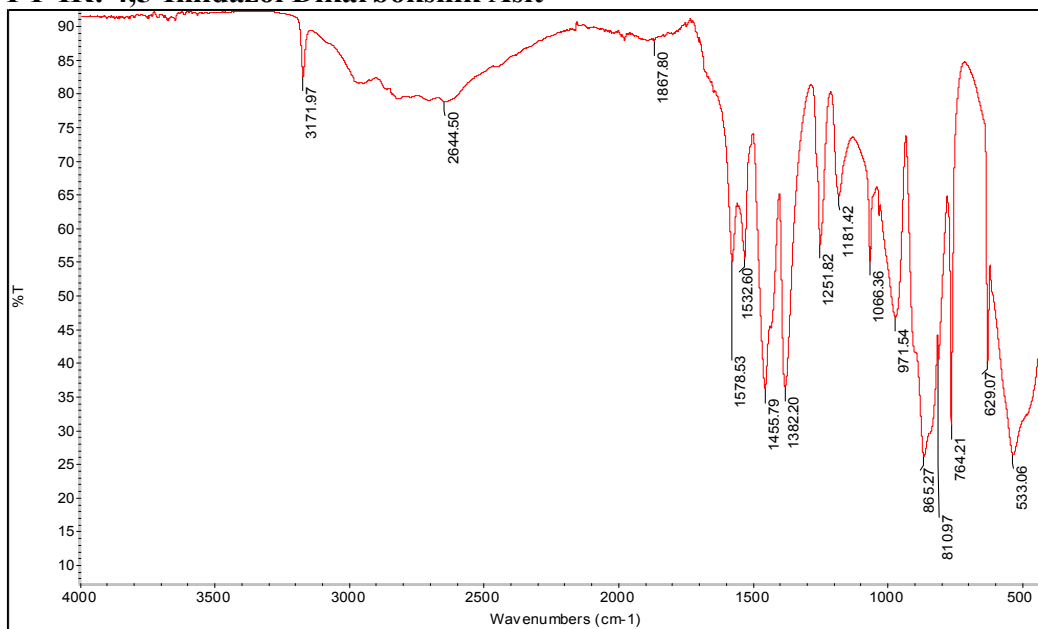
03/07/1984 yılında Adana’da doğdu. İlkokulu Celaleddin Seyhan İlköğretim Okulu’nda, orta öğrenimini Gazi İlköğretim Okulu’nda ve lise eğitimini Seyhan Rotary Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde başladığı lisans eğitimini 2007 yılında tamamlayıp aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans çalışmaları sırasında iki yıl süreyle TÜBİTAK destekli araştırma projesinde araştırmacı olarak görev aldı. 2007 yılında Adana’da I. Ulusal Anorganik Kimya Günleri’ne, 2008 yılında İtalya’da International Symposium on Homogeneous Catalysis ISHC- XVI kongresine, 2008 yılında İspanya’da 11th European Meeting on Supercritical Fluids kongresine, 2009 yılında Elazığ’da 2. Ulusal Anorganik Kimya Kongresine, 2010 yılında Malatya’da Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayına ve 2010 yılında Avusturya’da 12th European Meeting on Supercritical Fluids kongresine poster bildirileri ile katıldı. 2010 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında doktora öğrenimine başladı. 2010-2014 yıllarında J. of Supercritical Fluids, Inorganica Chimica Acta ve J. Inorganic Organometallic Polymer (SCI indeksli) uluslararası hakemli dergilerde makaleler yayınladı. 2014 yılında Antalya’da International Conference on Advanced Technology and Sciences (ICAT’14) kongresine “Investigation of Gas Storage Properties of Metal Complexes Including Dicarboxylic Acid Moieties” başlıklı bildirisi ile katıldı. Son olarak, “Synthesis of Metal Complexes Including Dicarboxylic Acid Derivatives and Investigation of Gas Adsorption Properties” konusu ile Microporous and Mesoporous Materials (SCI indeksli) dergisinde makale yayınladı.

EKLER

Ek 1. FT-IR SPEKTRUMLARI

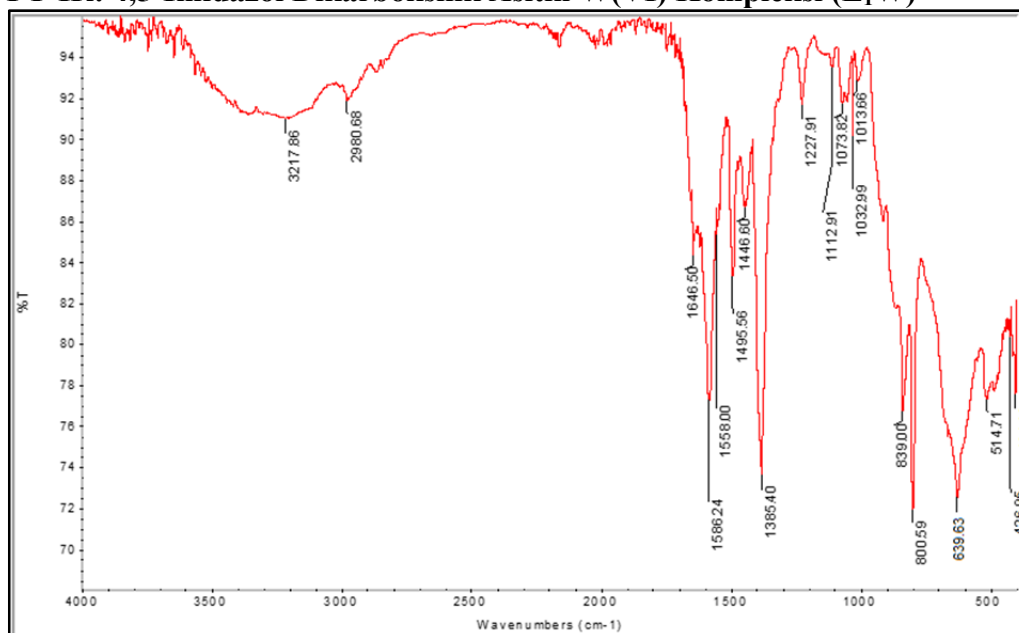
Ek 1.1.

FT-IR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asit



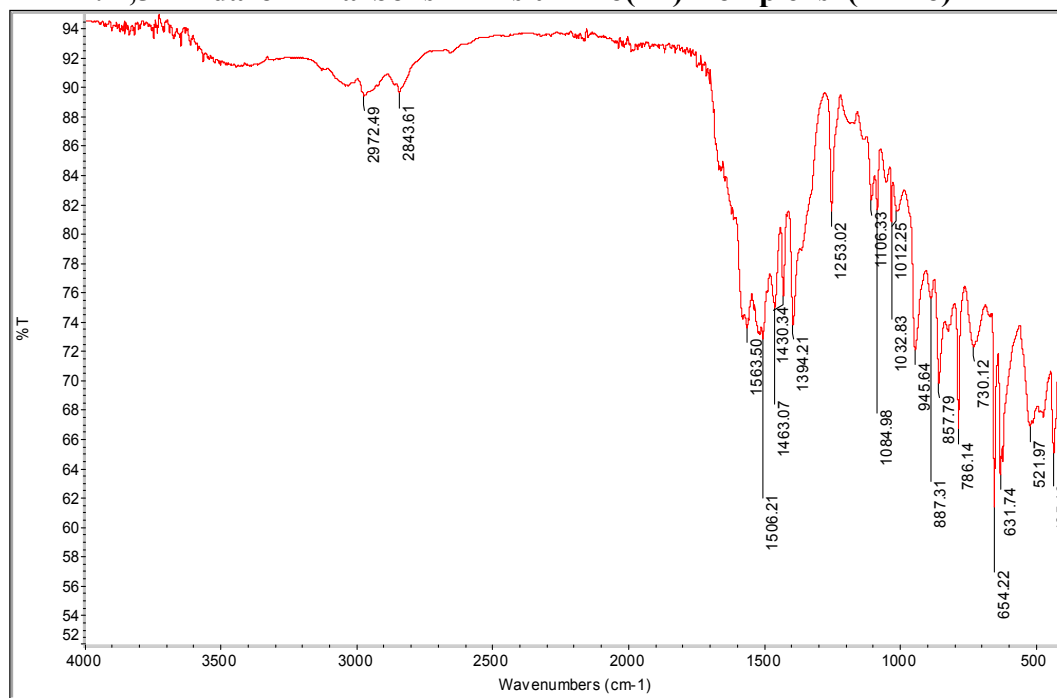
Ek 1.2.

FT-IR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L₁W)



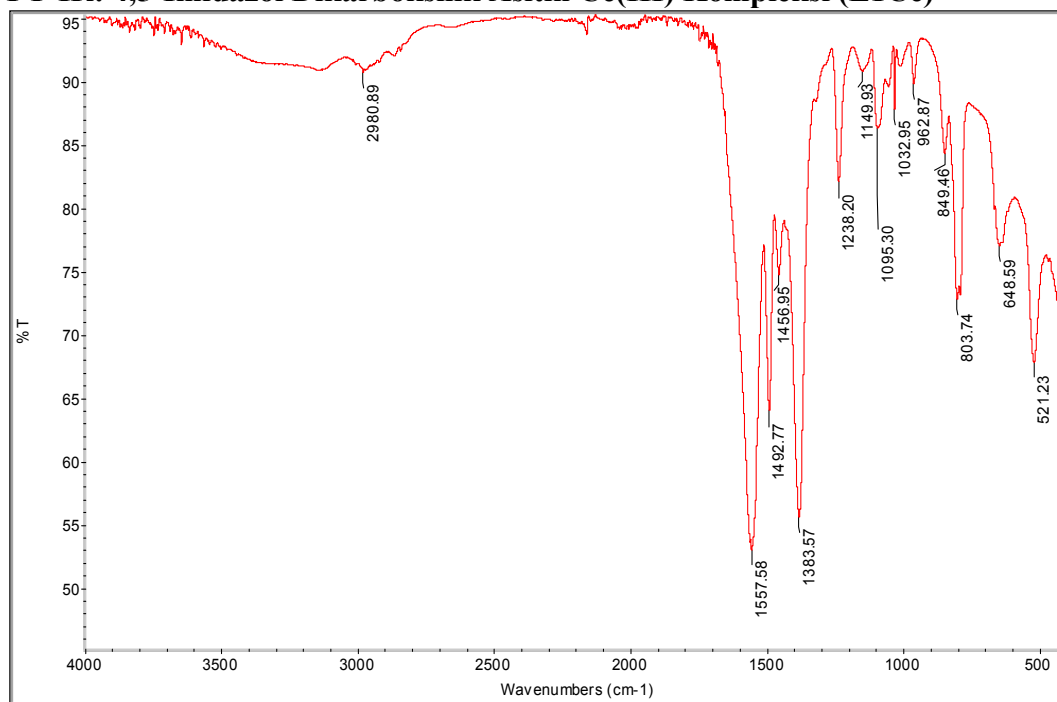
Ek 1.3.

FT-IR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L1Mo)



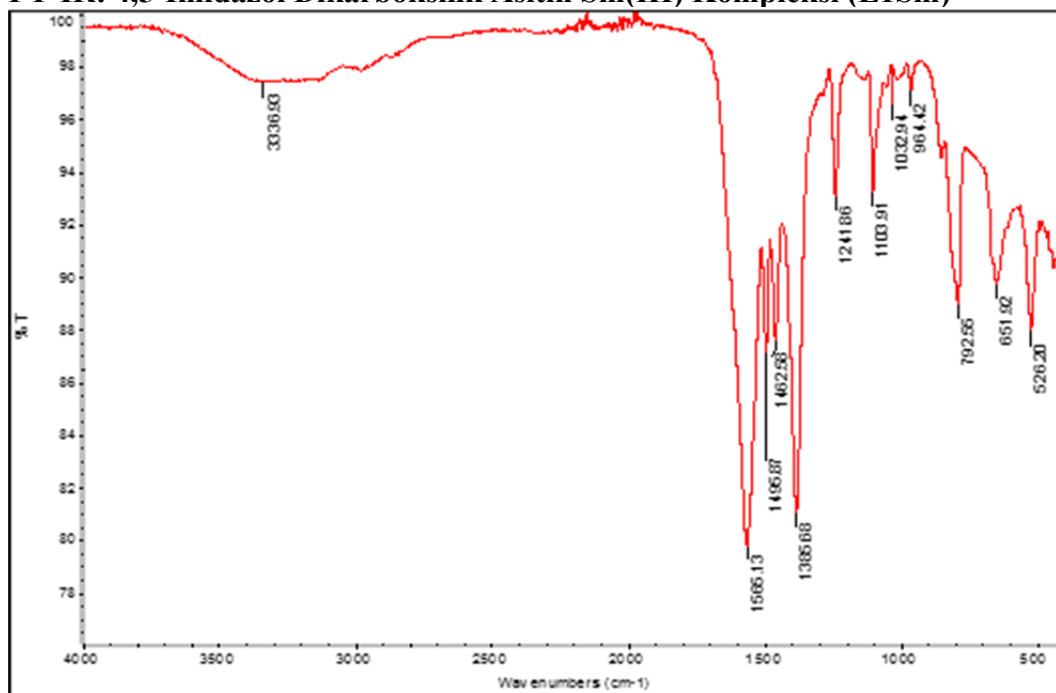
Ek 1.4.

FT-IR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L1Ce)



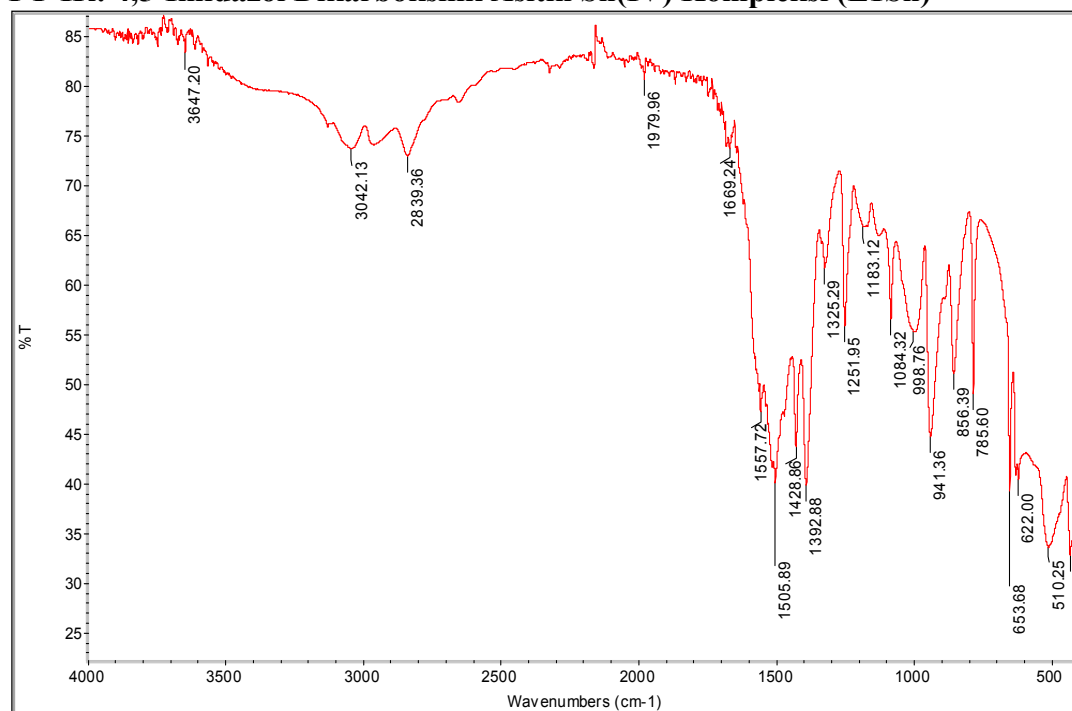
Ek 1.5.

FT-IR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L1Sm)



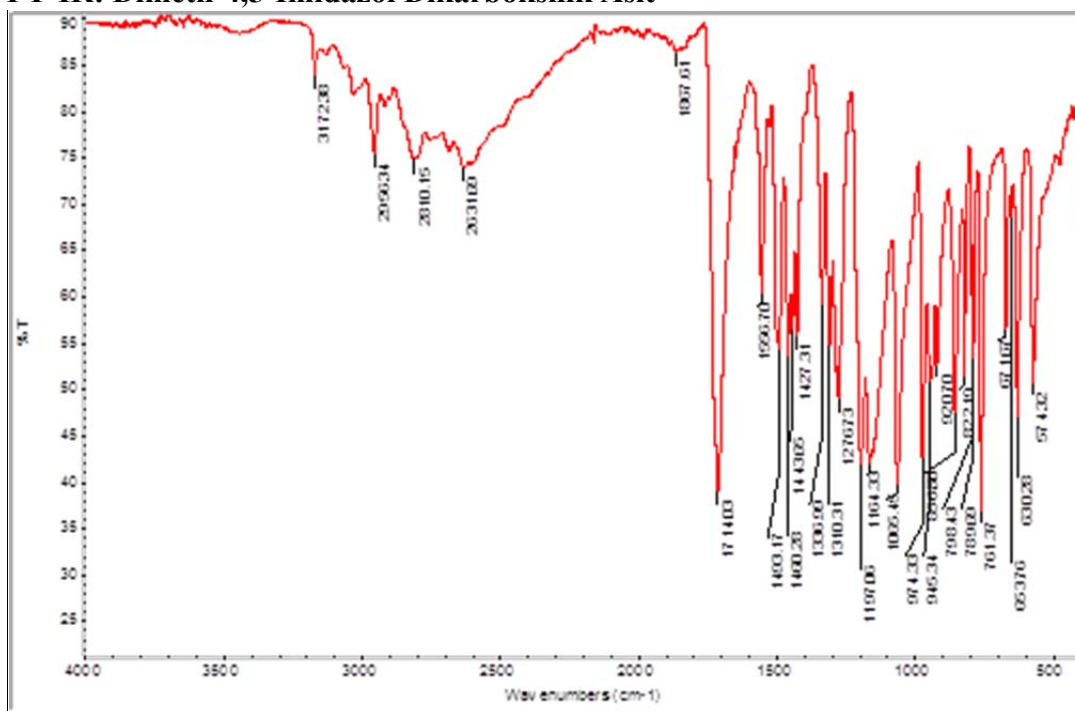
Ek 1.6.

FT-IR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L1Sn)



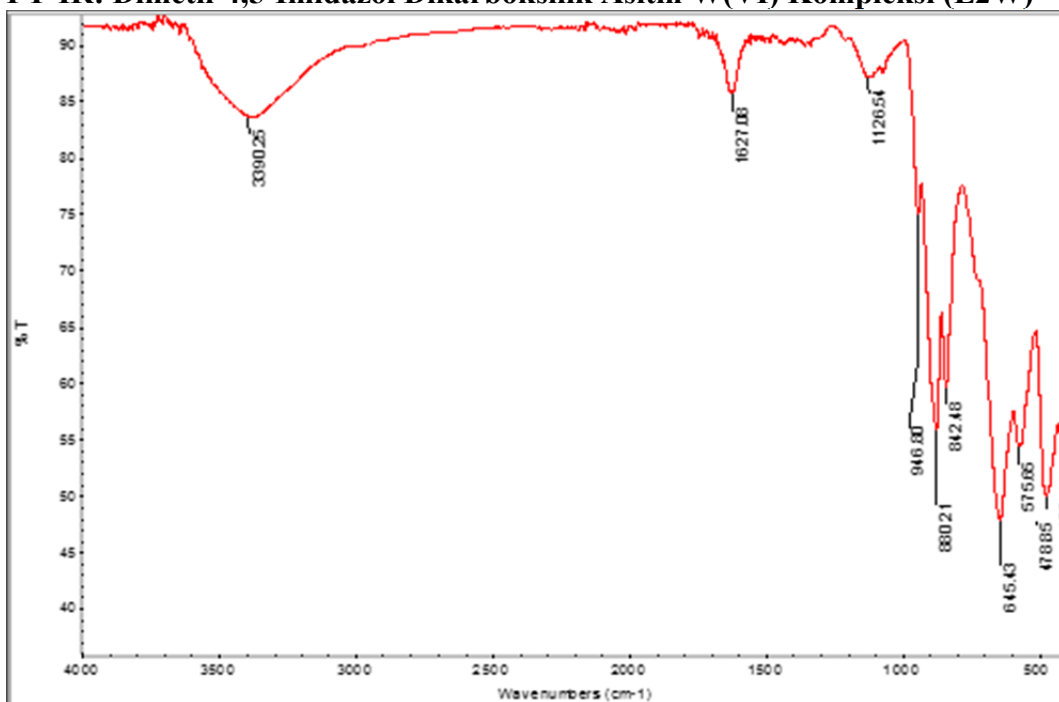
Ek 1.7.

FT-IR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asit



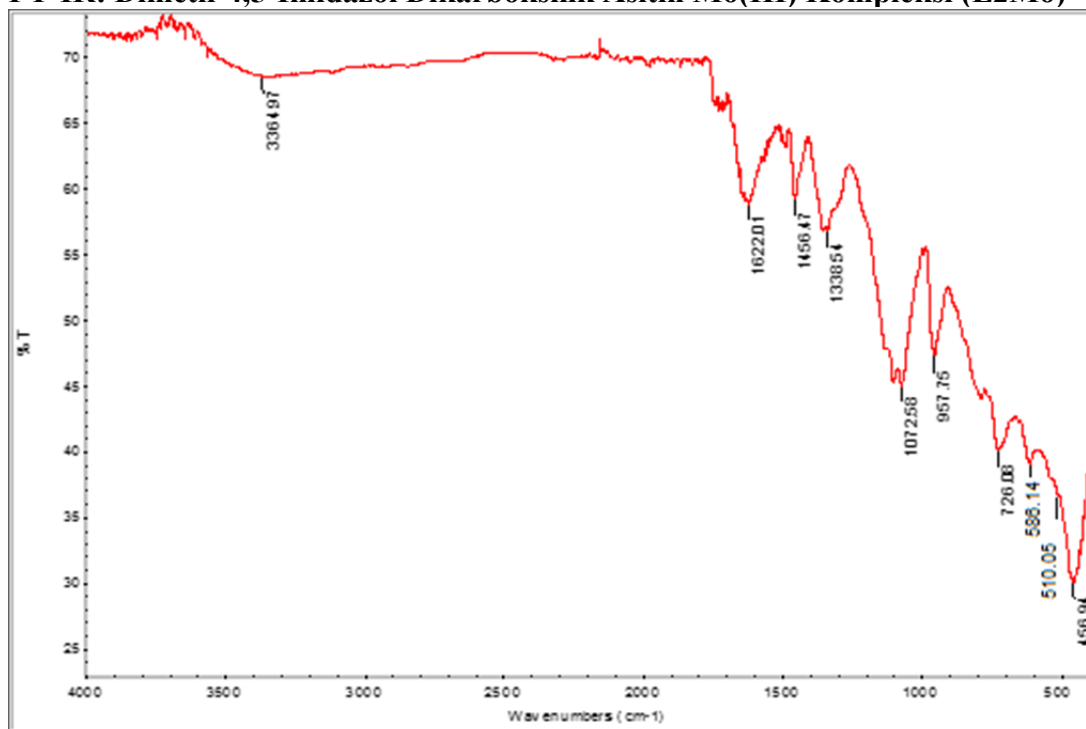
Ek 1.8.

FT-IR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L2W)



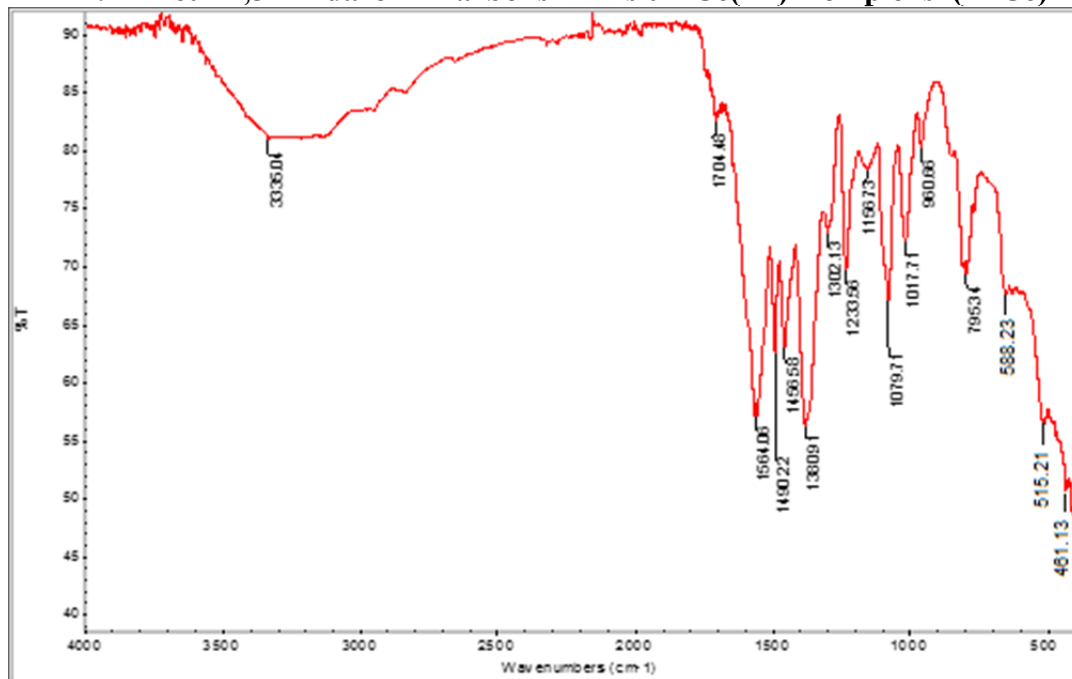
Ek 1.9.

FT-IR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L2Mo)



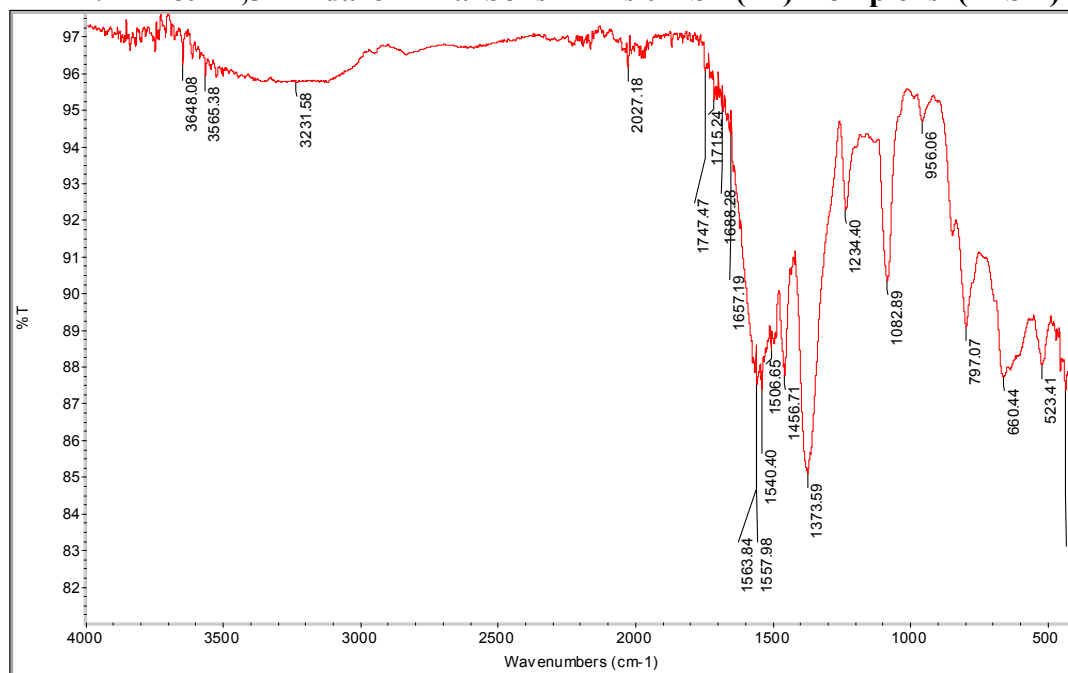
Ek 1.10.

FT-IR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L2Ce)



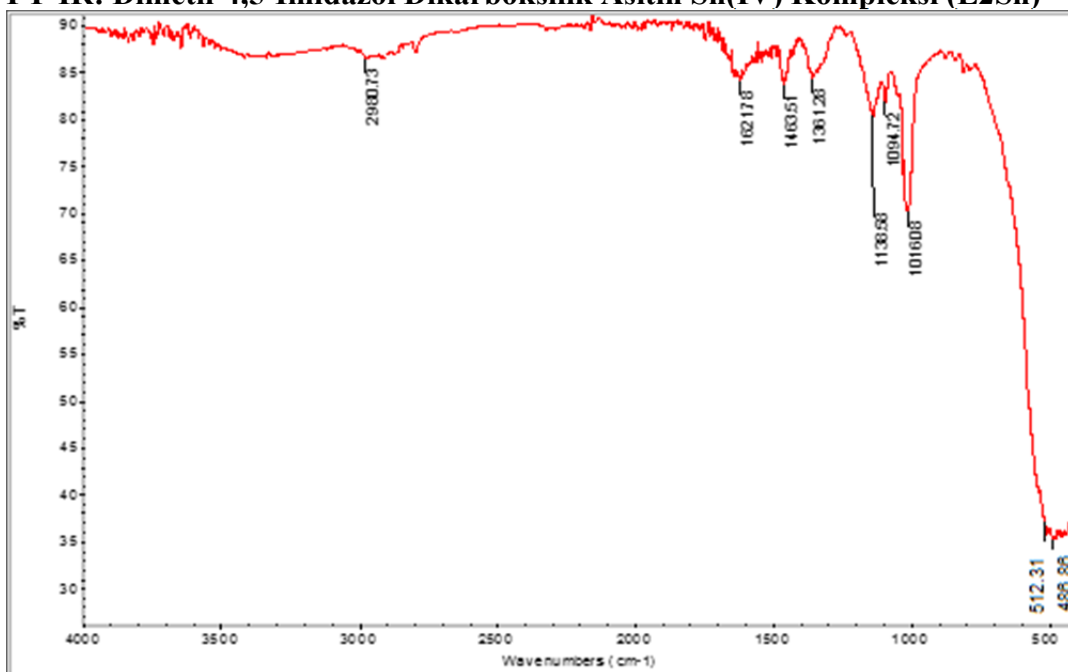
Ek 1.11.

FT-IR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L2Sm)



Ek 1.12.

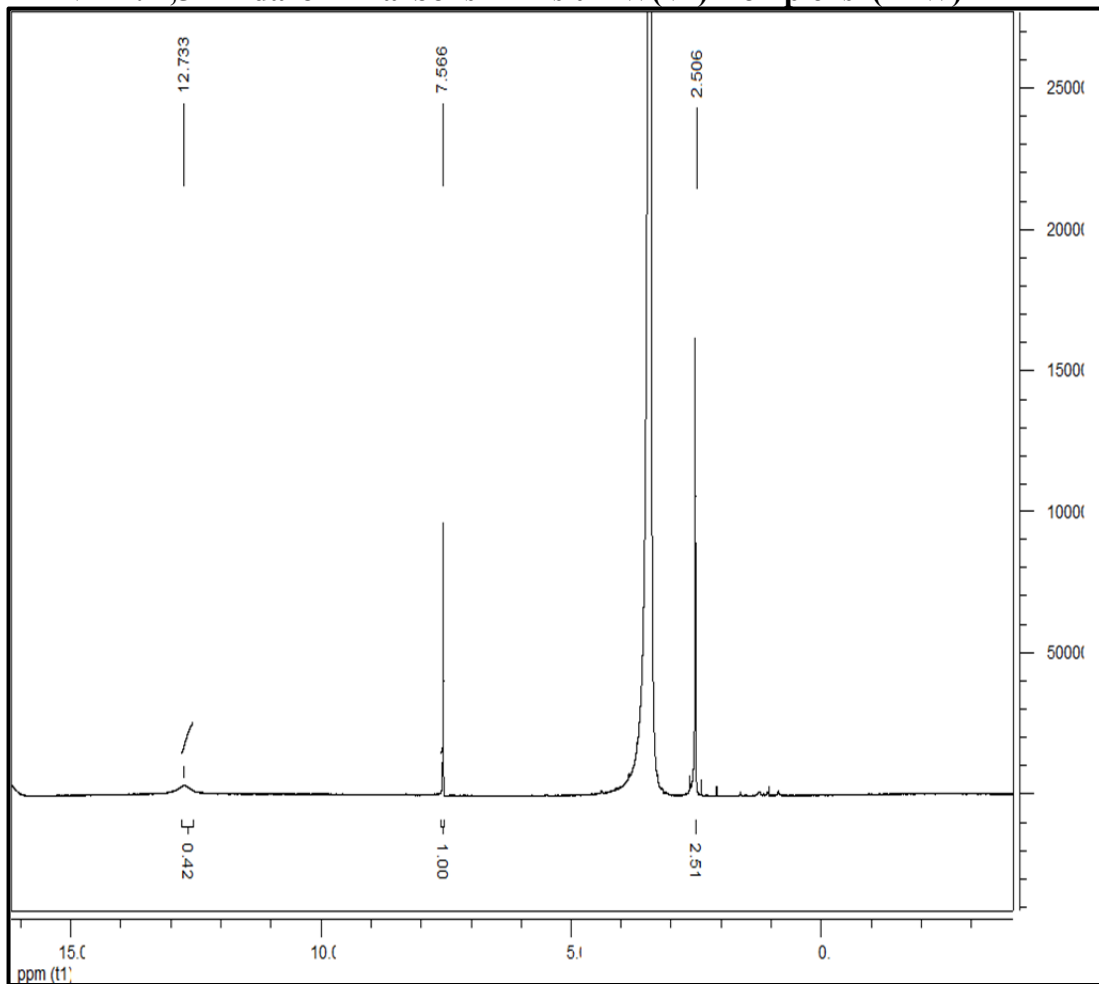
FT-IR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L2Sn)



EK 2. ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

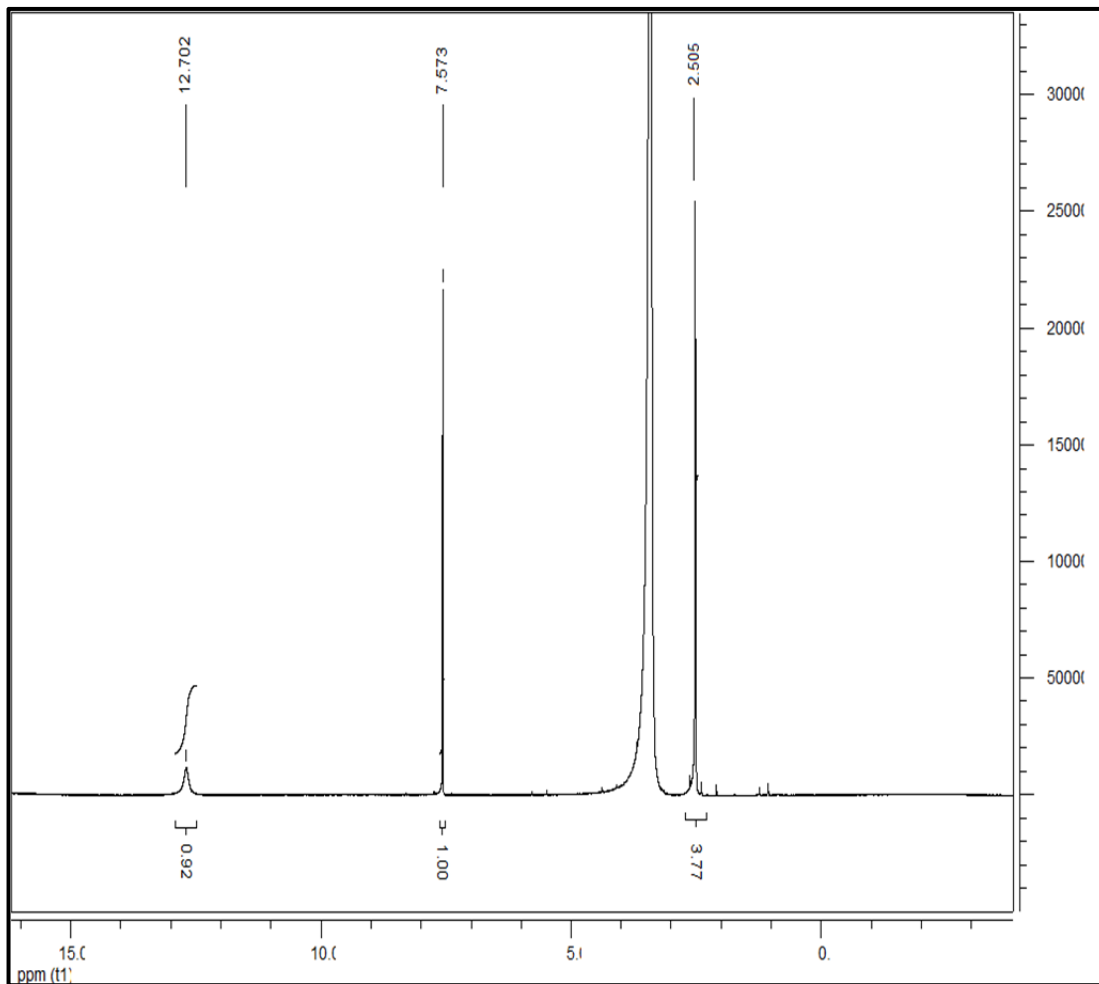
Ek 2.1.

^1H -NMR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L1W)



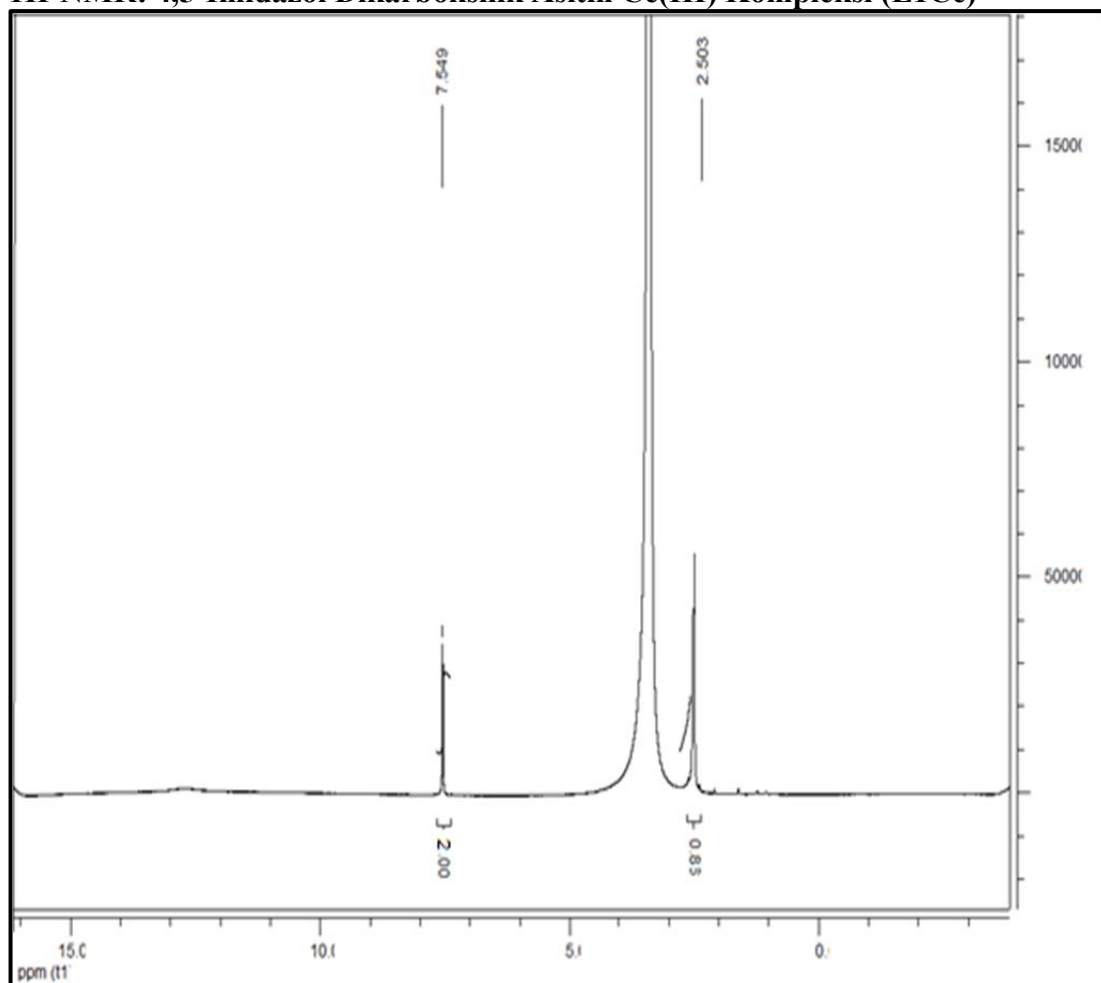
Ek 2.2.

¹H-NMR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L1Mo)



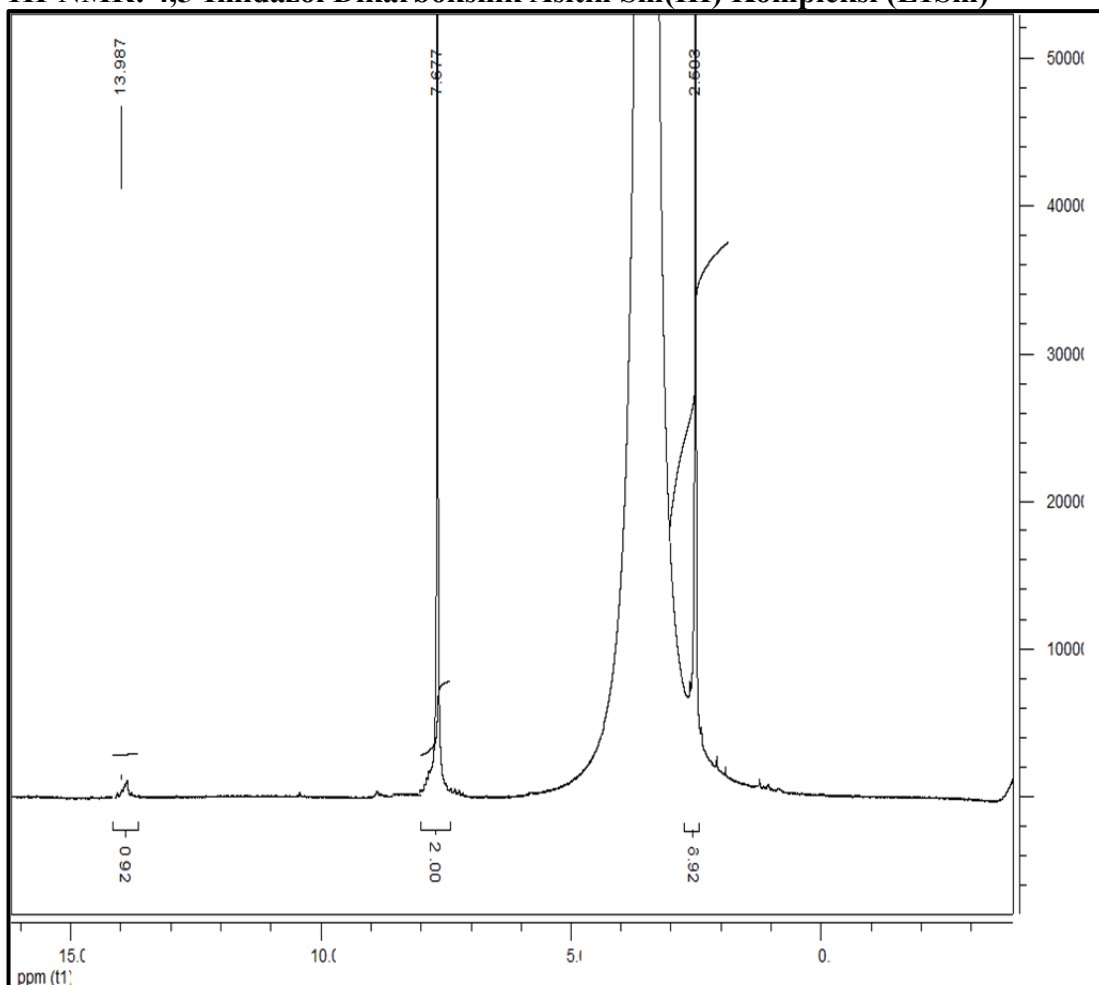
Ek 2.3.

^1H -NMR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L1Ce)



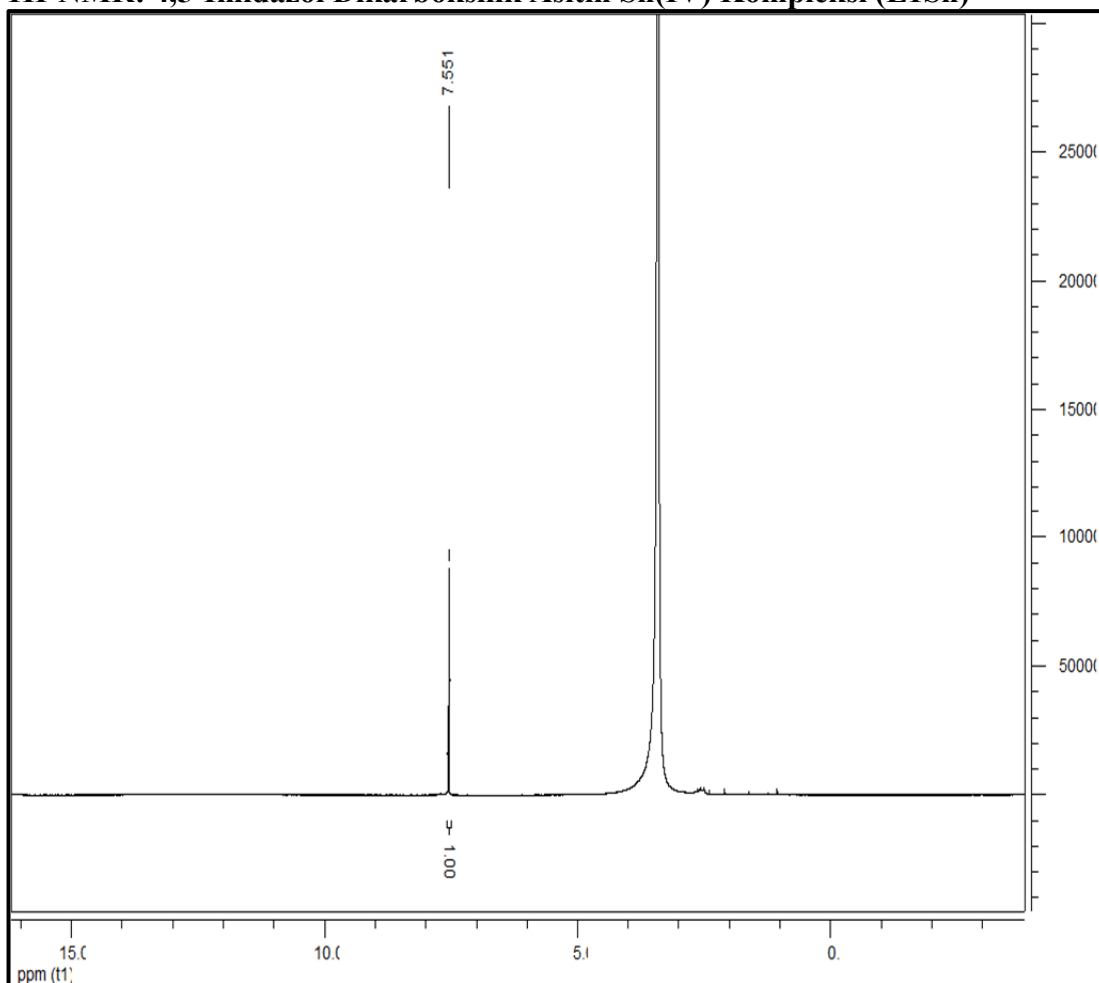
Ek 2.4.

^1H -NMR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L1Sm)



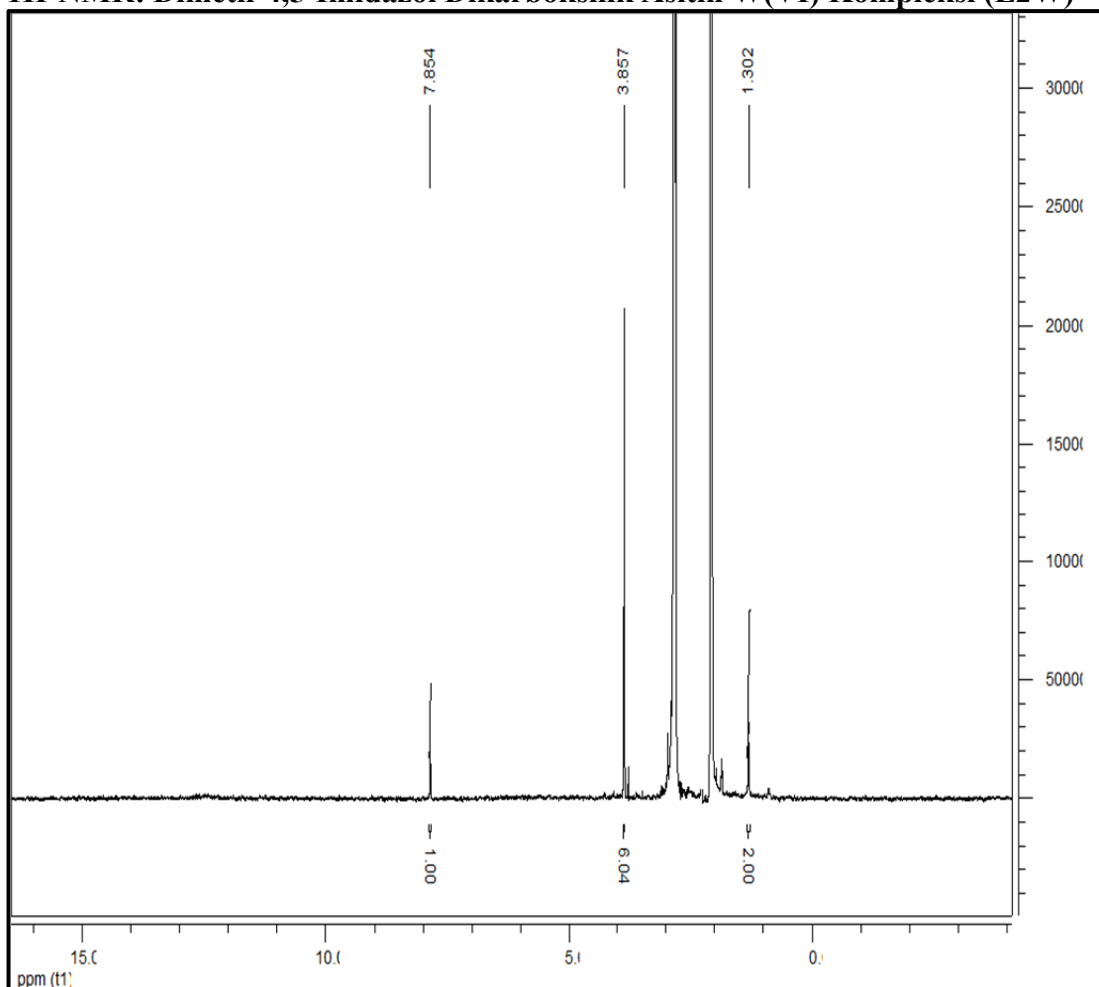
Ek 2.5.

^1H -NMR: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L1Sn)



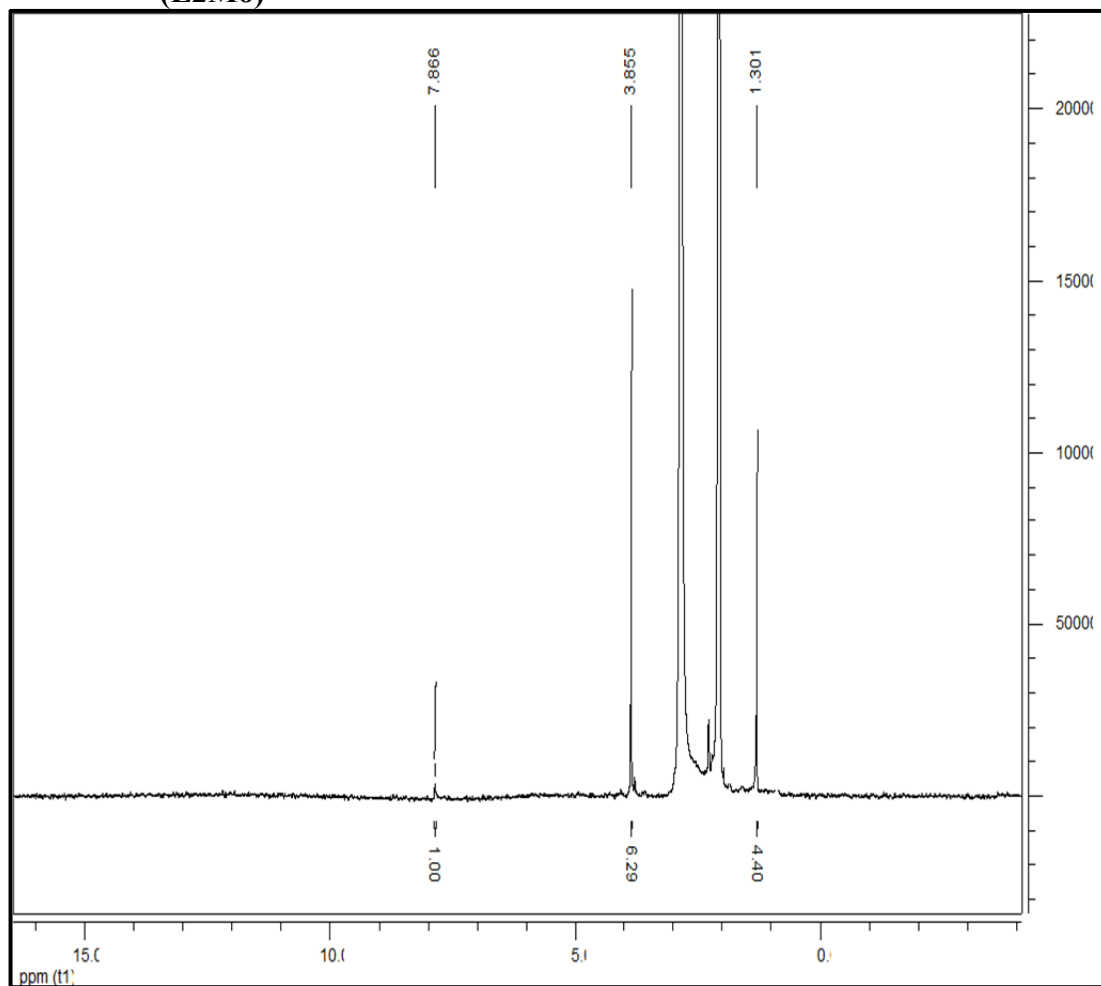
Ek 2.6.

¹H-NMR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L2W)



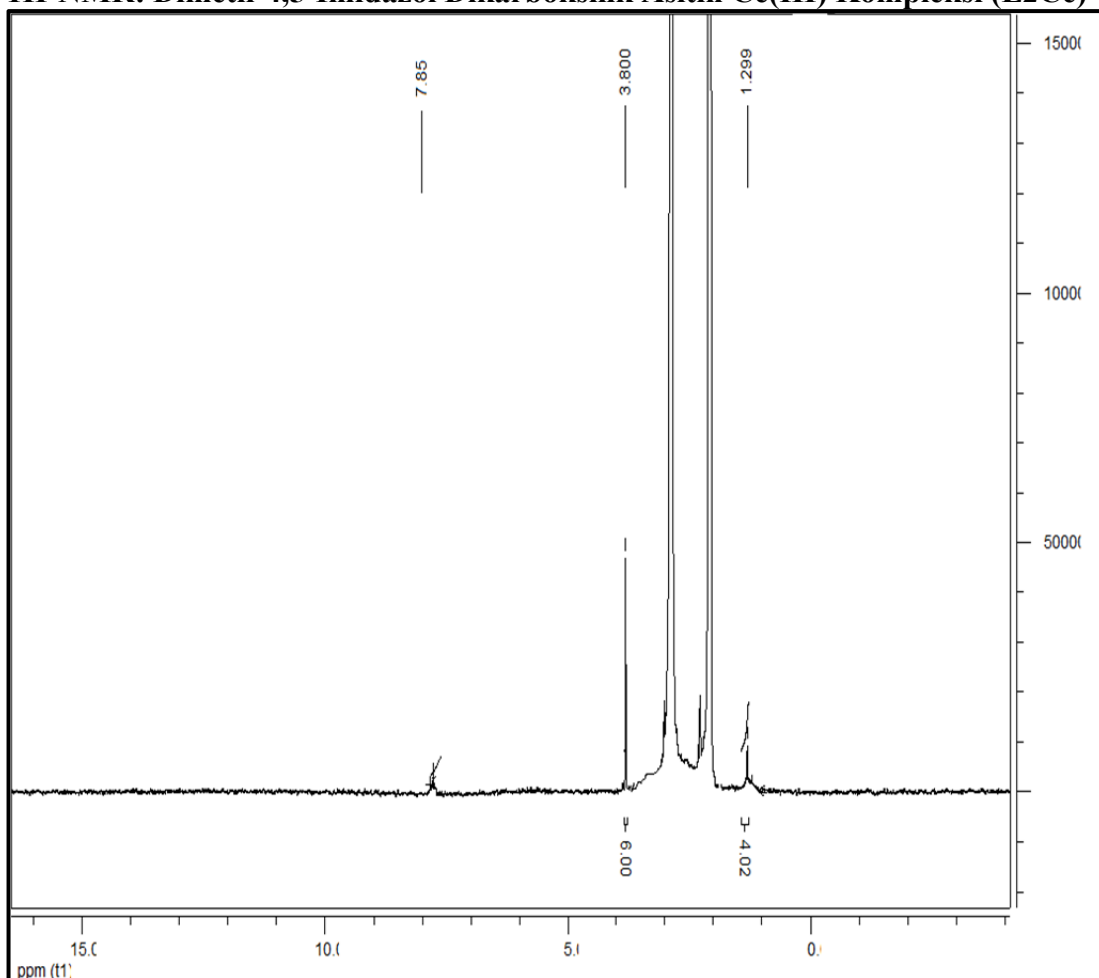
Ek 2.7.

**^1H -NMR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi
(L2Mo)**



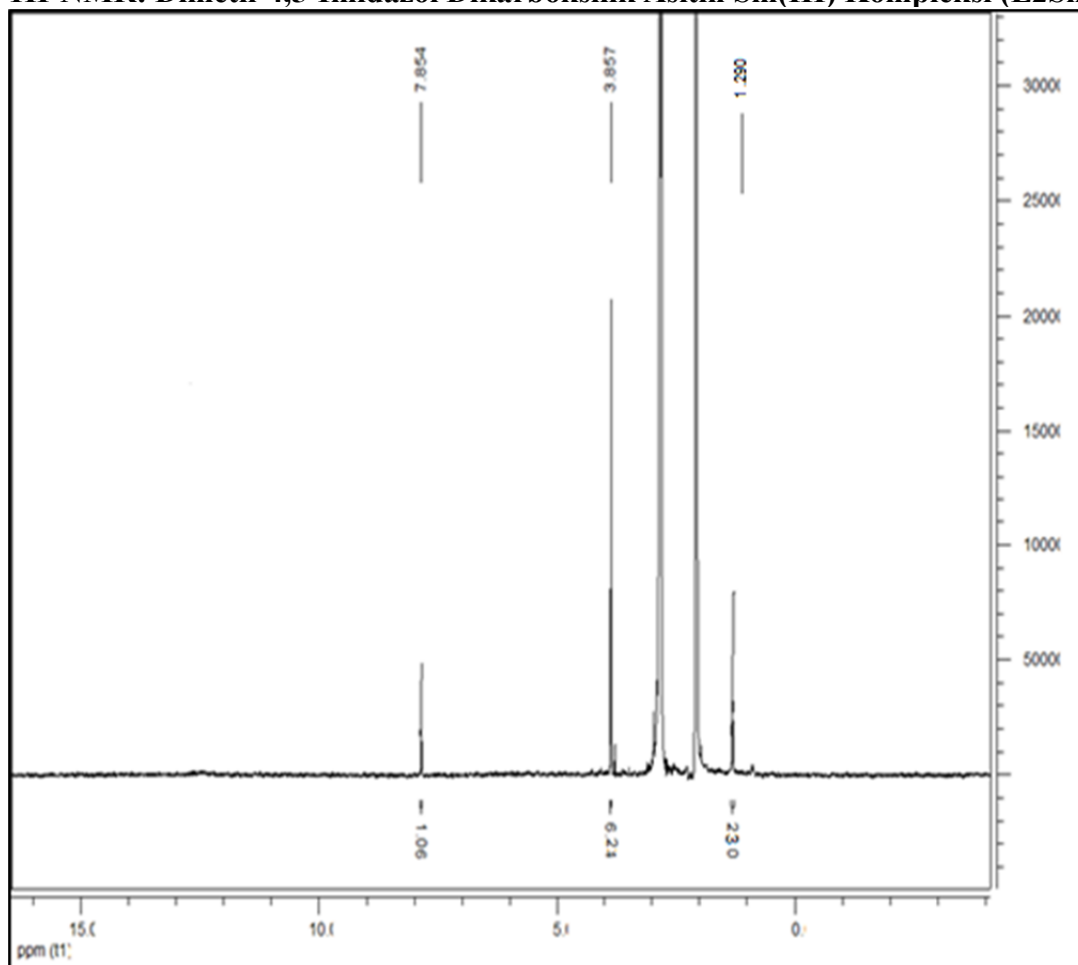
Ek 2.8.

^1H -NMR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L2Ce)



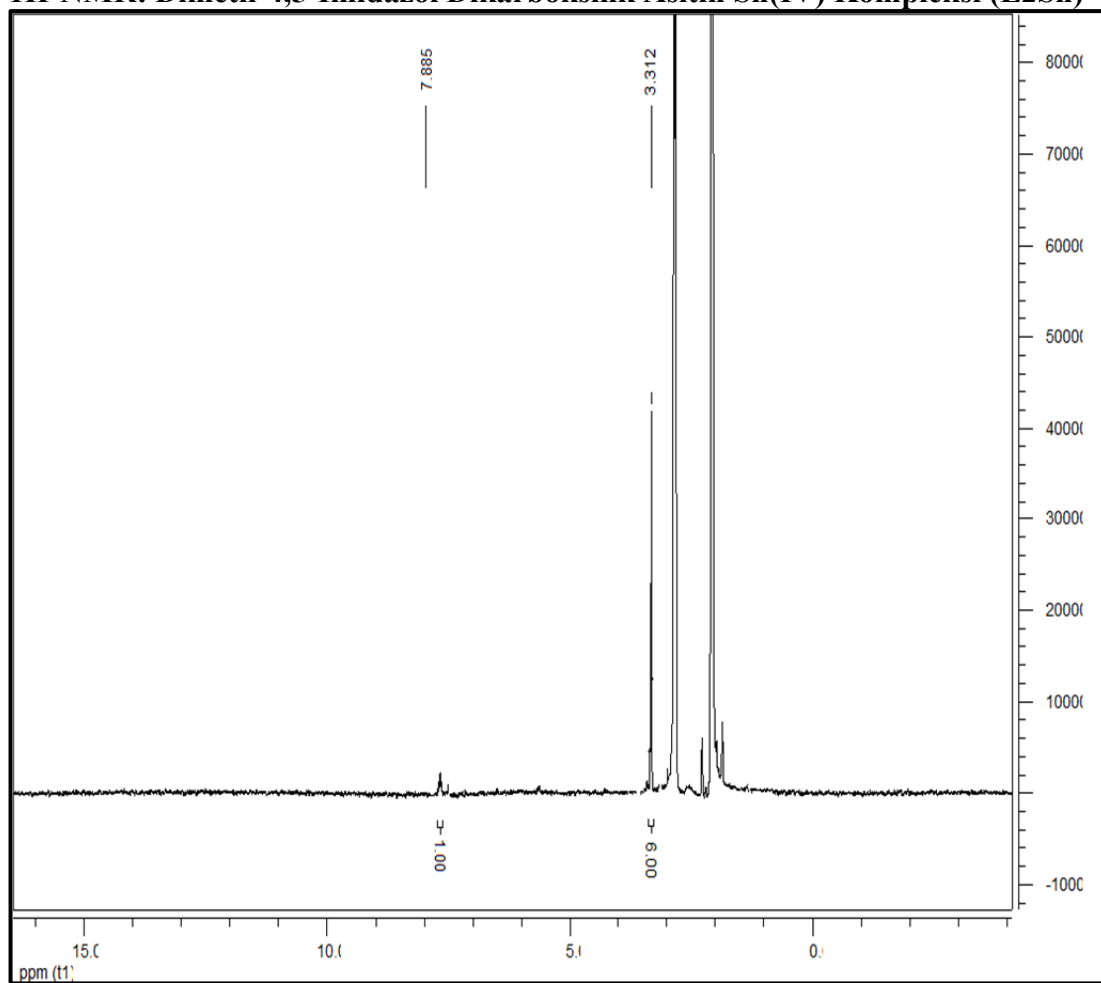
Ek 2.9.

^1H -NMR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L2Sm)



Ek 2.10.

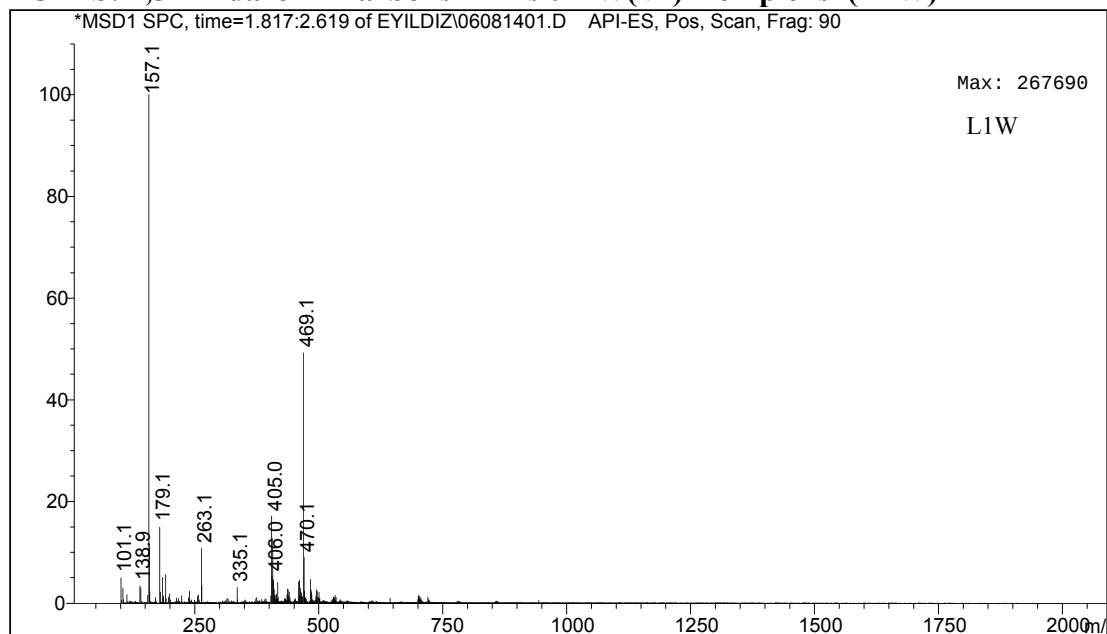
^1H -NMR: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L2Sn)



Ek 3. LC-MS SPEKTRUMLARI

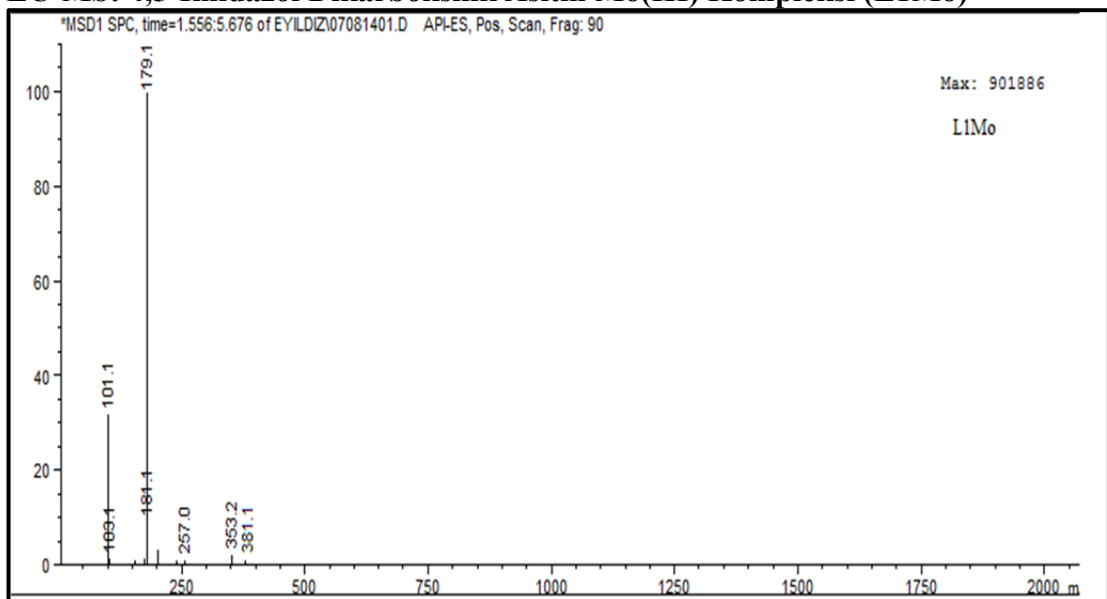
Ek 3.1.

LC-MS: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L1W)



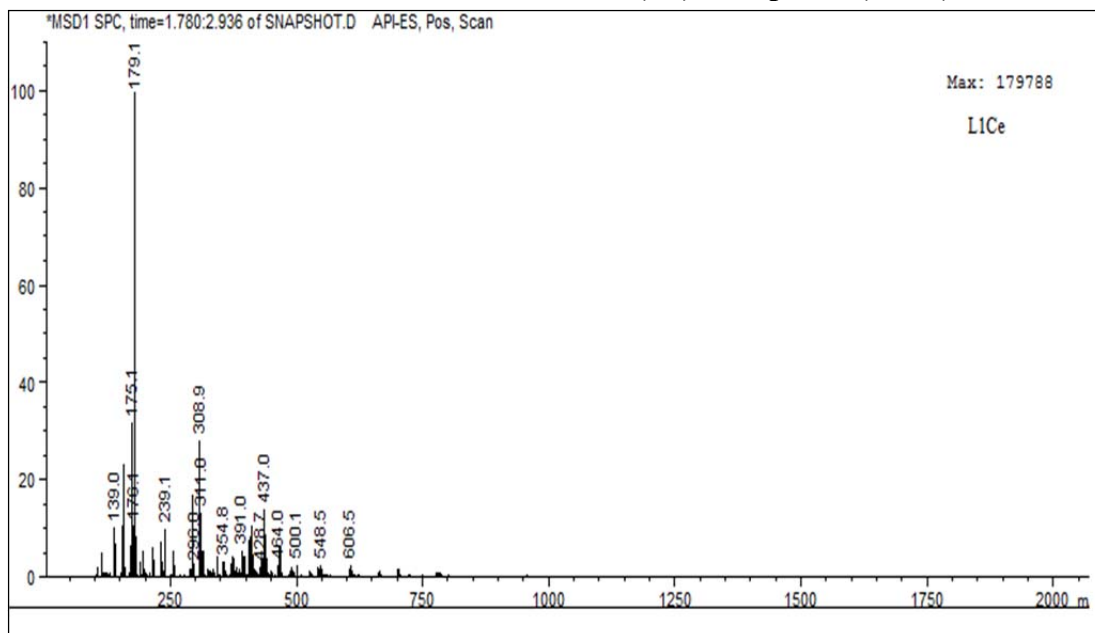
Ek 3.2.

LC-MS: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L1Mo)



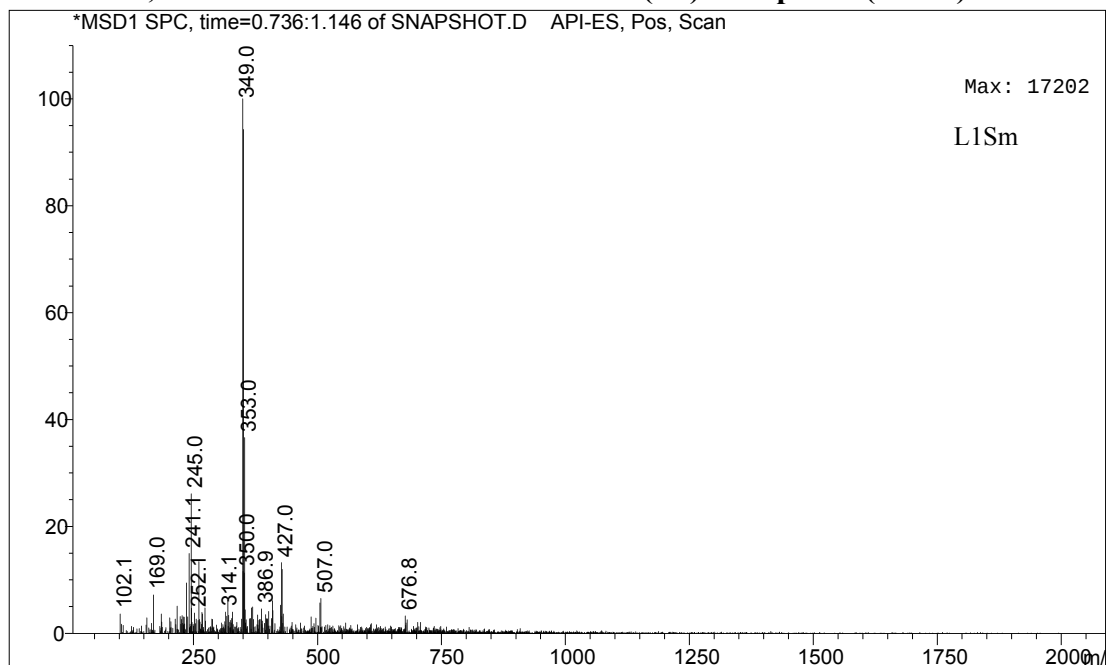
Ek 3.3.

LC-MS: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L1Ce)



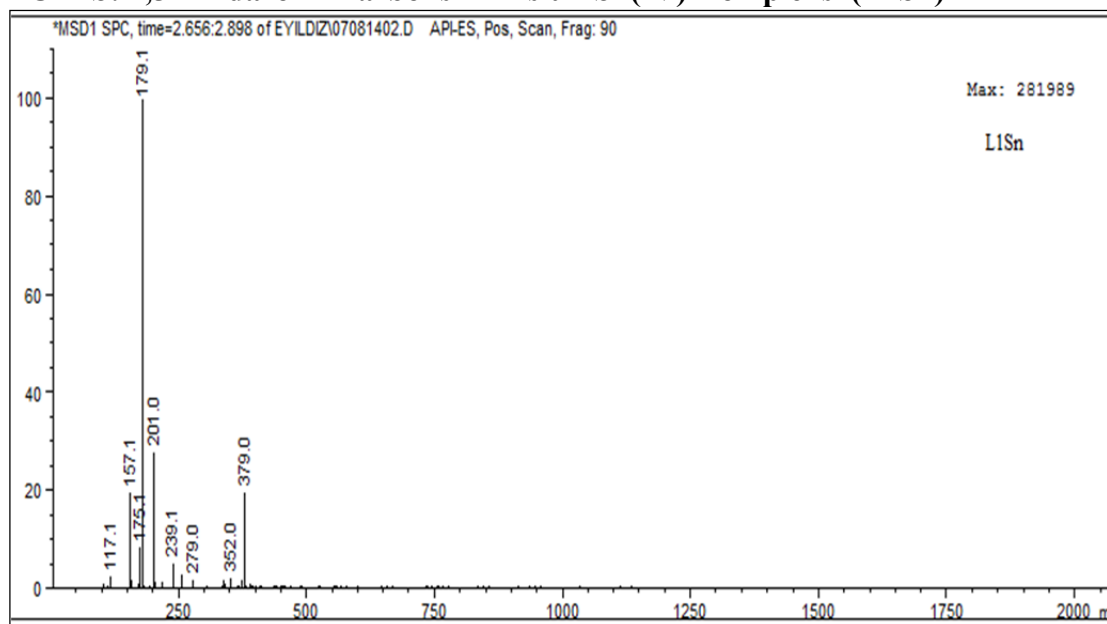
Ek 3.4.

LC-MS: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L1Sm)



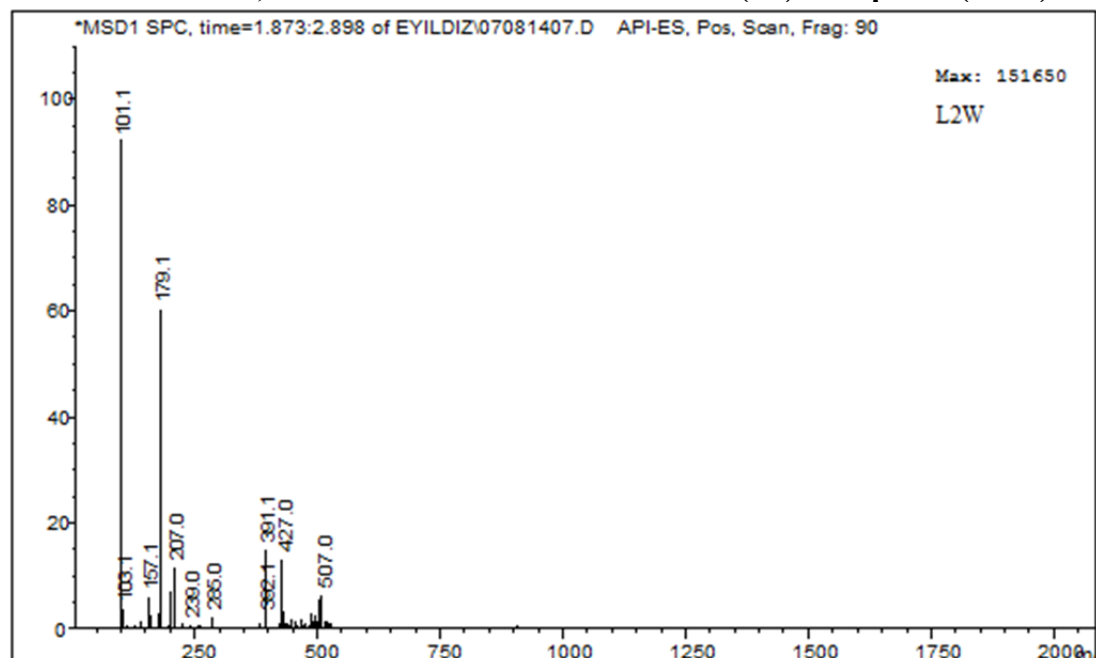
Ek 3.5.

LC-MS: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L1Sn)



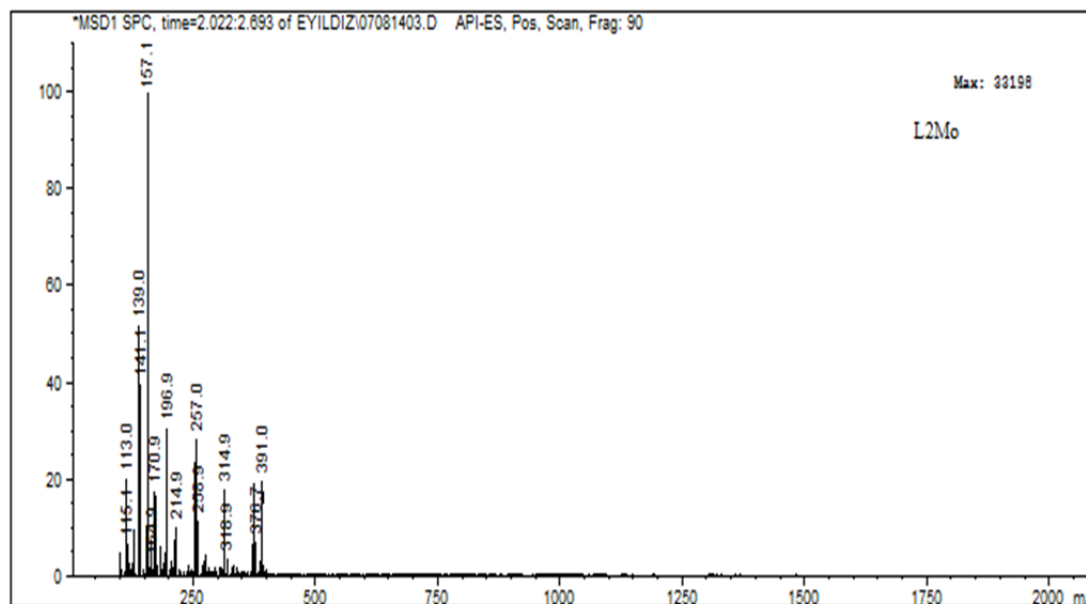
Ek 3.6.

LC-MS: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L2W)



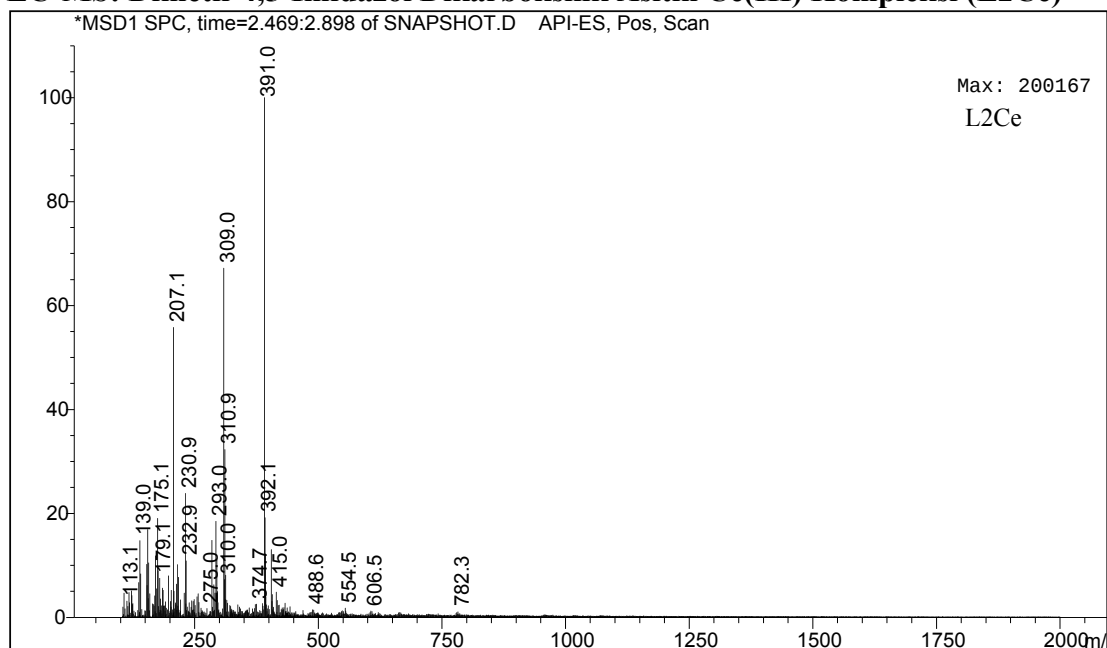
Ek 3.7.

LC-MS: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L2Mo)



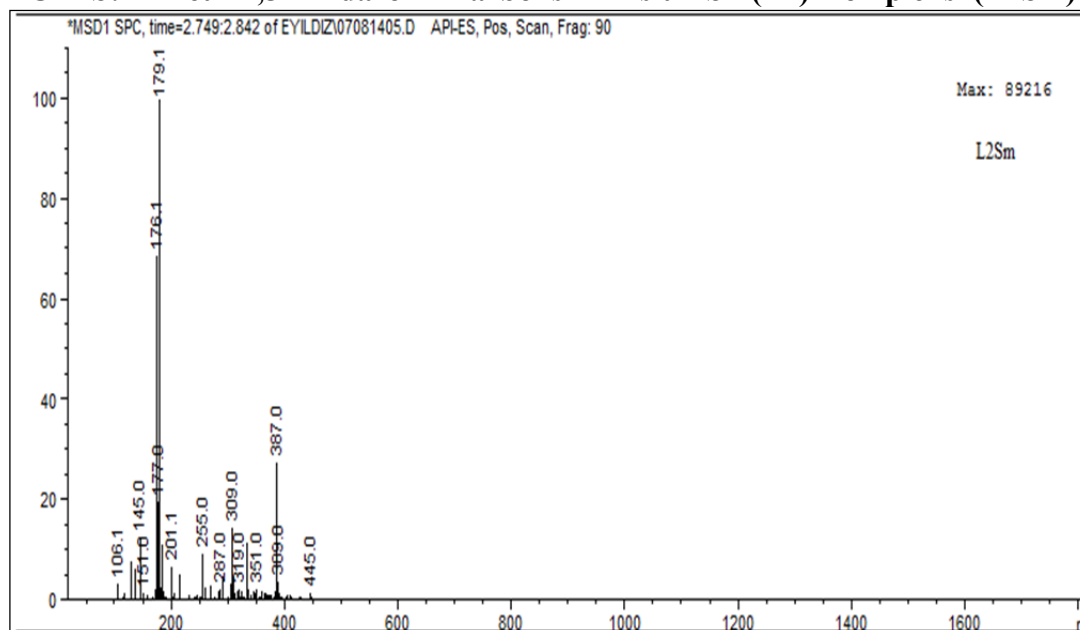
Ek 3.8.

LC-MS: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L2Ce)



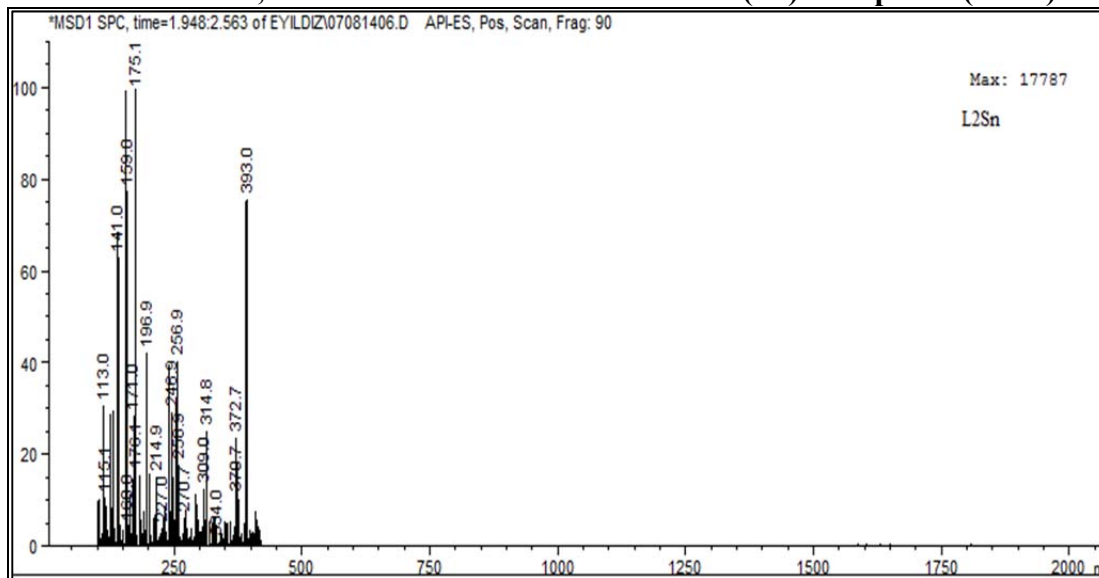
Ek 3.9.

LC-MS: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L2Sm)



Ek 3.10.

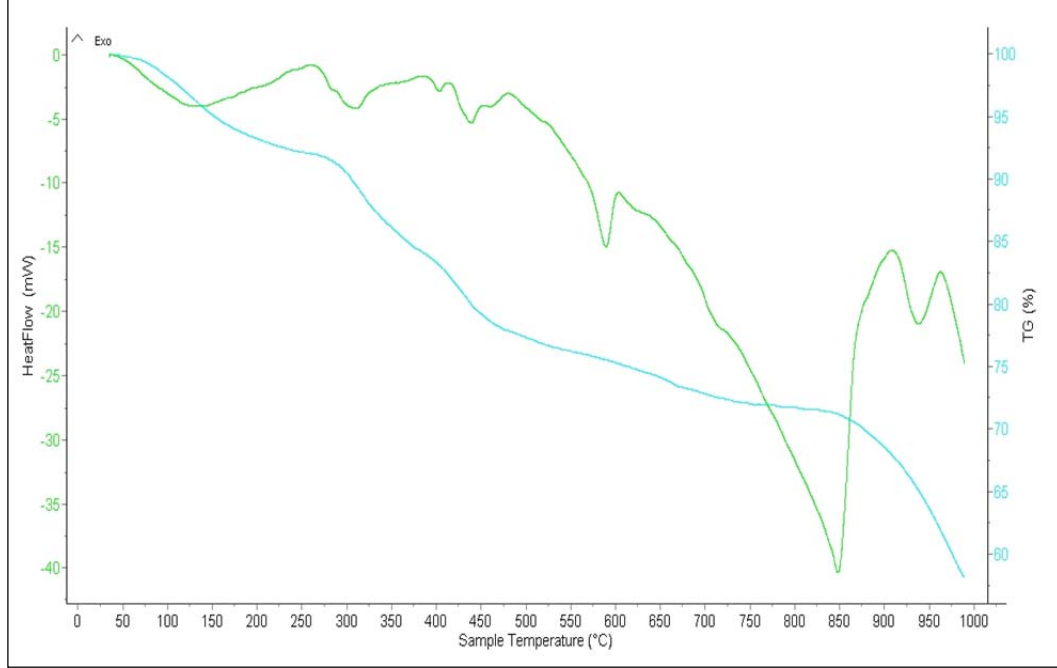
LC-MS: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L2Sn)



Ek 4. DTA/TG EĞRİLERİ

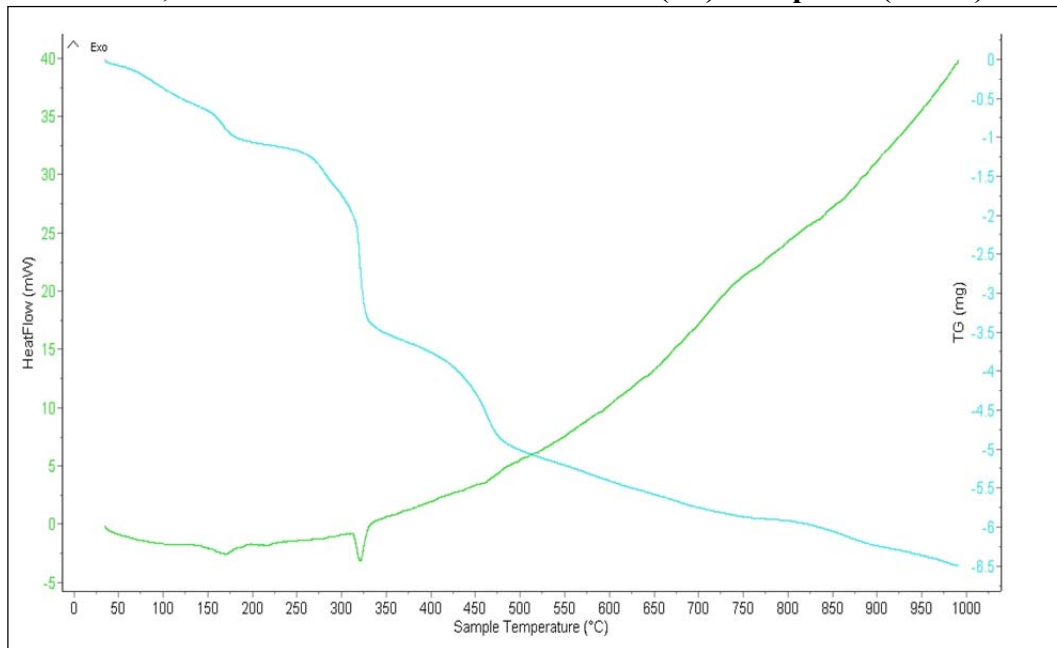
Ek 4.1.

DTA/TG: 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L₁W)



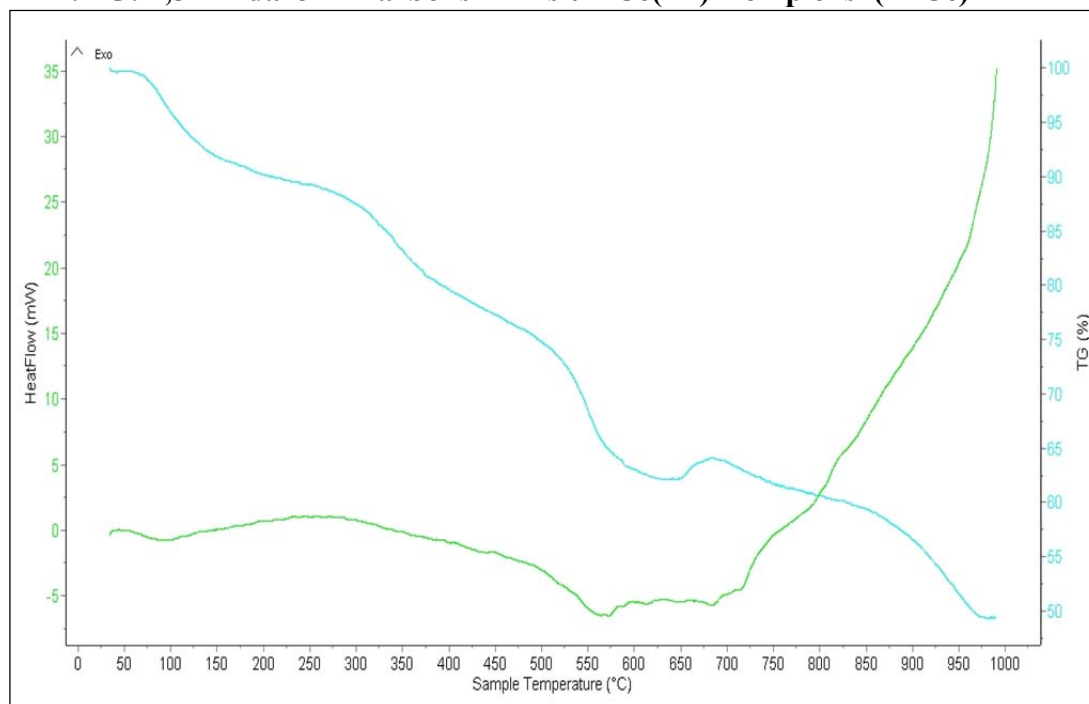
Ek 4.2.

DTA/TG: 4,5-İmidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L₁Mo)



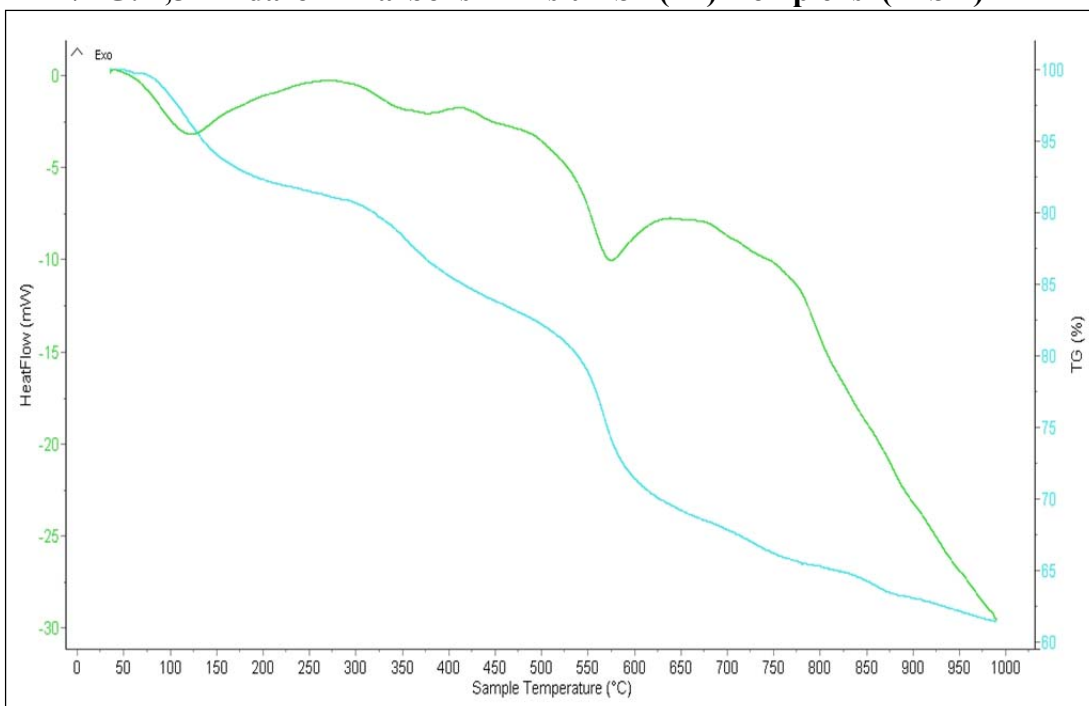
Ek 4.3.

DTA/TG: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L1Ce)



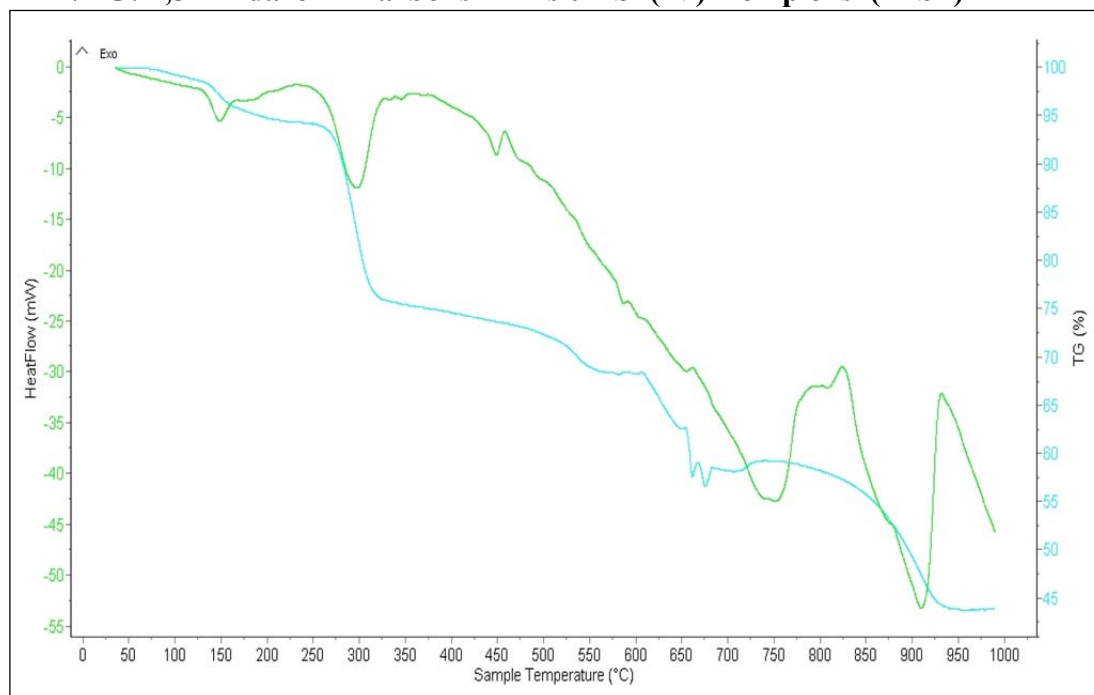
Ek 4.4.

DTA/TG: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L1Sm)



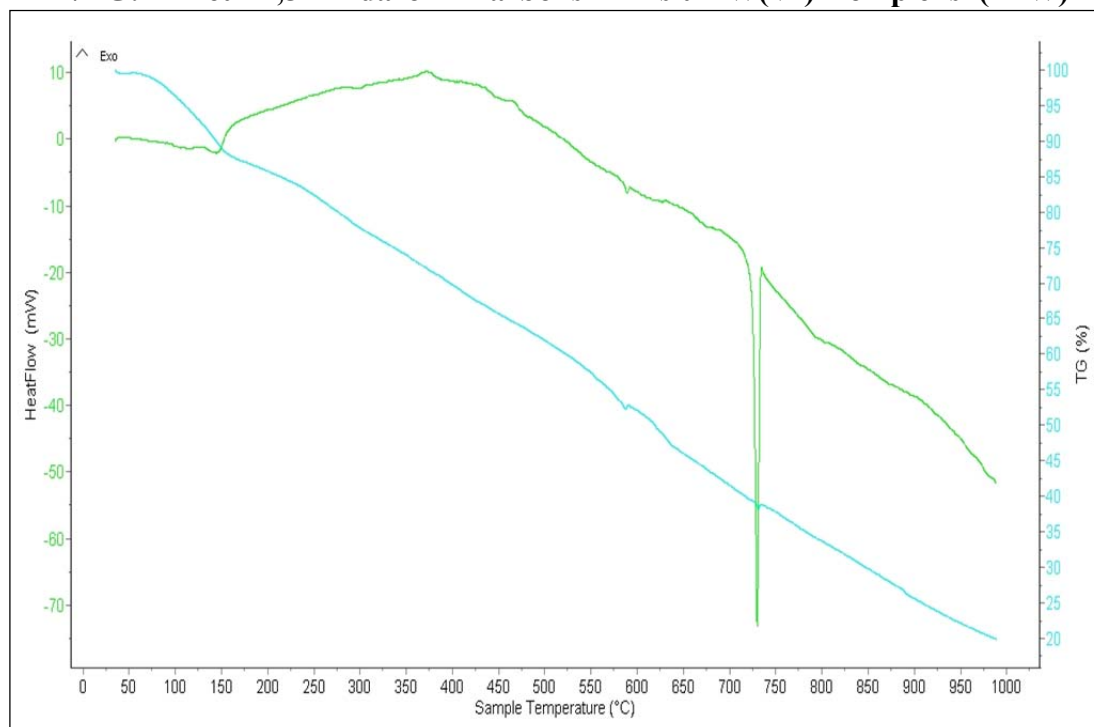
Ek 4.5.

DTA/TG: 4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L1Sn)



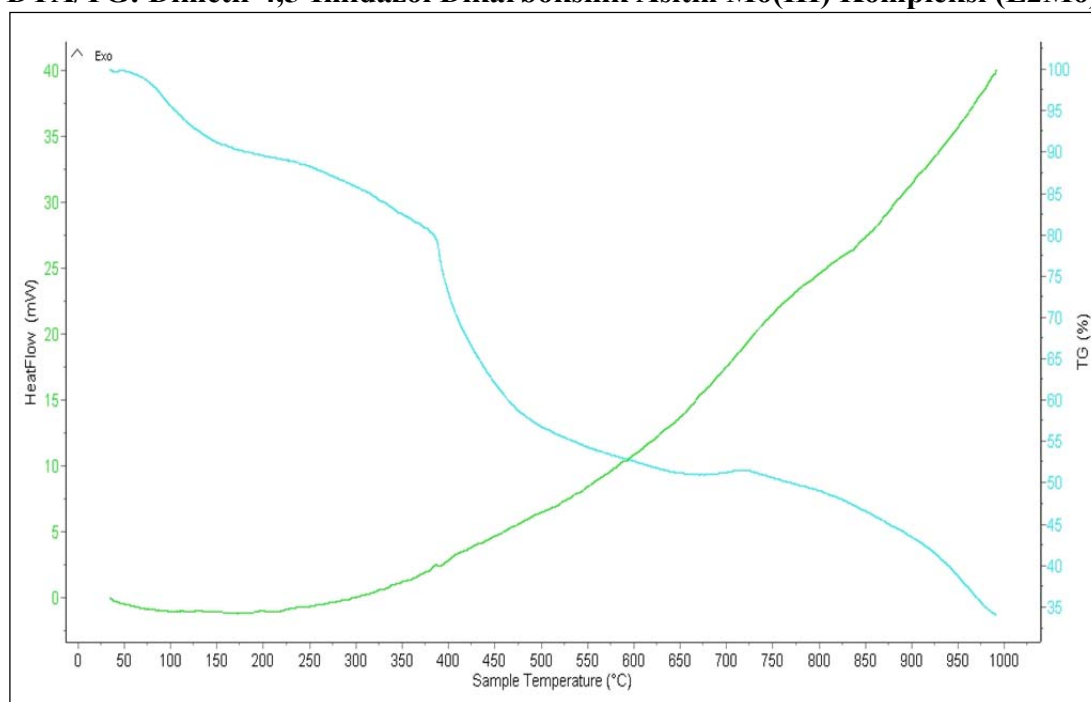
Ek 4.6.

DTA/TG: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin W(VI) Kompleksi (L2W)



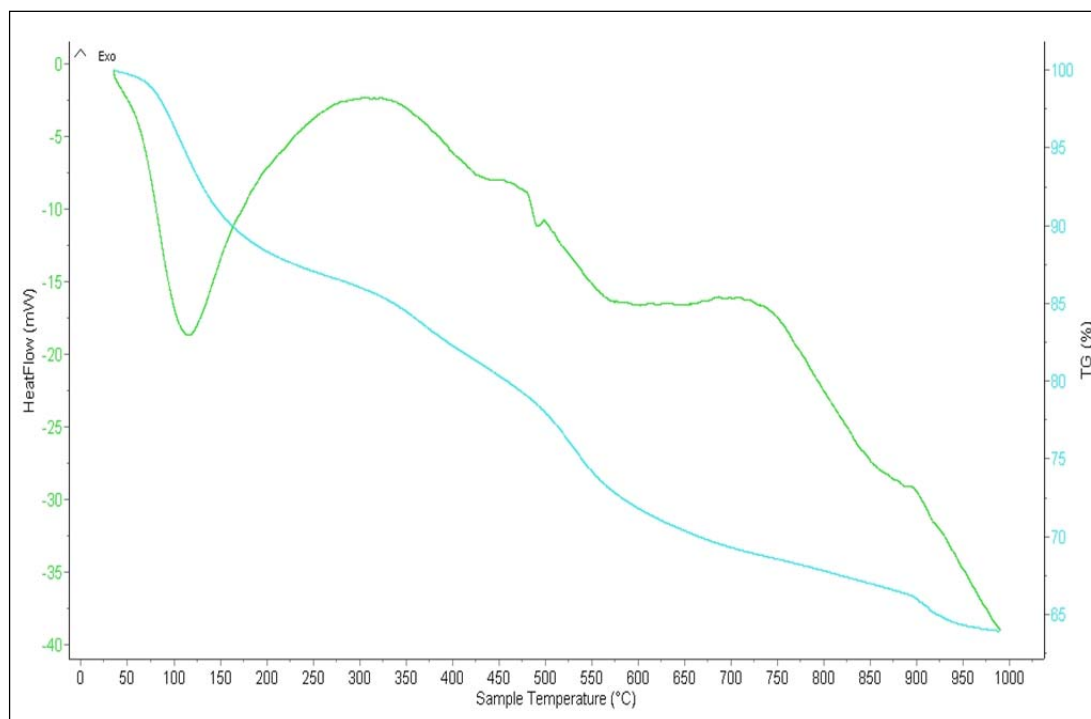
Ek 4.7.

DTA/TG: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Mo(III) Kompleksi (L₂Mo)



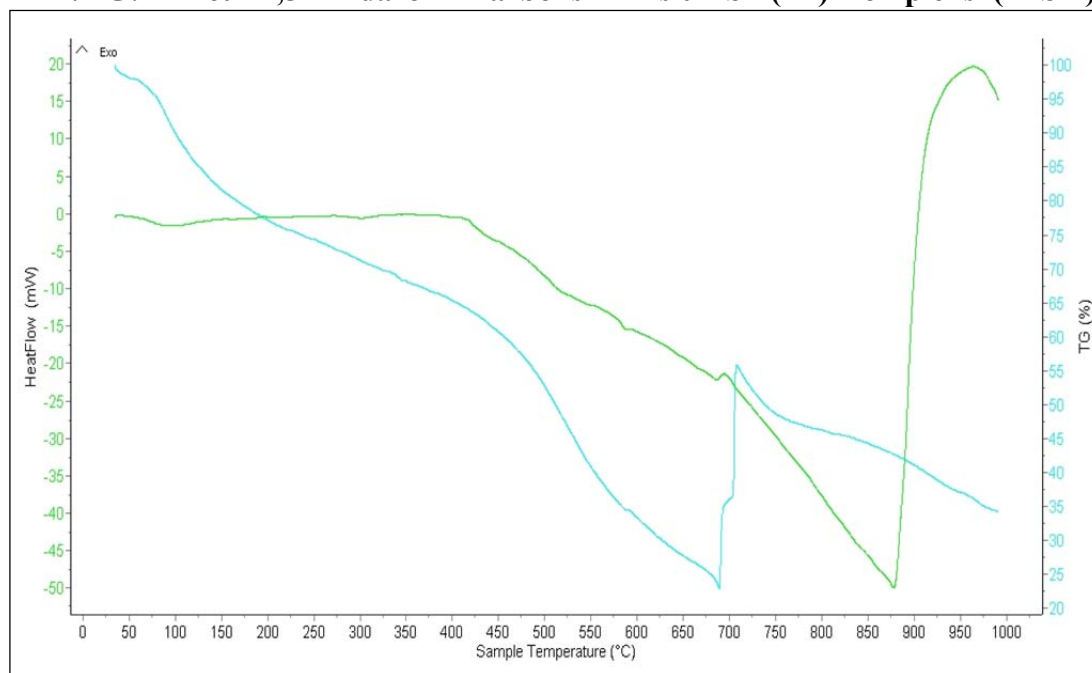
Ek 4.8.

DTA/TG: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Ce(III) Kompleksi (L₂Ce)



Ek 4.9.

DTA/TG: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sm(III) Kompleksi (L2Sm)



Ek 4.10.

DTA/TG: Dimetil-4,5-Imidazol Dikarboksilik Asitin Sn(IV) Kompleksi (L2Sn)

