



BAZI YENİ POLİOKZOMETALATLARIN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Erdem BEŞLİ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2017

BAZI YENİ POLİOKZOMETALATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Erdem BEŞLİ

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Eylül-2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Erdem BEŞLİ'nin YÜSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı BAZI YENİ POLİOKZOMETALATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

22/09/2017

Üye : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK (danışman)

Üye : Doç. Dr. Filiz YILMAZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %22 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

Erdem BEŞLİ

İmza

İmza

BAZI YENİ POLİOKZOMETALATLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Erdem BEŞLİ

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2017

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

ÖZET

Bu çalışmada, etilendiamin (en), dietilentriamin (dta), trietilamin (trea) ligandlarını içeren polioksometalat (POM) yapıları sentezlendi. Komplekslerin yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi, FT-IR ve termal analiz (TG/DTA/DTG) teknikleri ile karakterize edildi. Kompleks yapılarının kapalı formüllerinin $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ (**1**), $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ (**2**), $(Htrea)_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ (**3**), $Na_7[H_{1.5}BW_{12}O_{40}]_2 \cdot 6en$ (**4**) şeklinde olduğu X-ışınları tek kristal metodu ile belirlendi. **1**, **2** ve **4** bileşikleri hidrotermal metodla, **3** bileşiği ise oda sıcaklığında sentezlendi. Kristal yapı analizlerinde **1** ve **2** bileşiklerinin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, **3** ve **4** bileşiklerinin ise $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ heteropolianyonları içeren supramoleküler Keggin tipi POM kümelenmeleri olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dietilentriamin, Etilendiamin, Heteropolianyon, Keggin, Polioksometalat, Trietilamin.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME NEW POLYOXOMETALATES

Erdem BEŞLİ

Chemistry, M.S Thesis, 2017

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alper Tolga ÇOLAK

SUMMARY

In this study, polyoxometalate (POM) structures containing ligands of ethylenediamine (en), diethylenetriamine (dta), triethylamine (trea) were synthesized. The structure of the complexes was characterized by X-ray single crystal method, FT-IR and thermal analysis (TG/DTA/DTG) techniques. The closed formulas of the complex structures can be represented by the formulas $\{\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{dta})_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**2**), $(\text{Htrea})_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{Na}_7[\text{H}_{1.5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{en}$ (**4**) were determined by X-ray single crystal method. Compounds **1**, **2** and **4** were synthesis by hydrothermal method and compound **3** was synthesis at the room conditions. In the crystal structure analysis, supramolecular Keggin-type POM clusters containing $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ for compound **1** and **2**, and $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ heteropolyions for compounds **3** and **4** were observed.

Keywords: Diethylenetriamine, Ethylenediamine, Heteropolyanion, Keggin, Polyoxometalate, Triethylamine.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince bilgilerini ve deneyimlerini aktaran, doğru bilgiye ulaşmam için bana yol gösteren, literatür araştırması sırasındaki yardımlarından dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK'a teşekkür ediyorum.

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında, komplekslerin X-ışınları tek kristal verilerinin değerlendirilmesinde, çözümünde ve yorumlanmasında büyük katkısı olan Sinop Üniversitesi SUBİTAM araştırmacısı Sayın Dr. Onur ŞAHİN'e;

Komplekslerin IR spektrumlarının çekiminde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Zeki KARTAL'a;

Komplekslerin TGA/DTG/DTA analizinin yapılmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e;

Yüksek Lisans çalışmam boyunca her türlü desteğinden dolayı çalışma arkadaşım Dr. Handan GÜNAY'a ve manevi anlamda destek olan Sevim ÇELİKER'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca bugüne kadar beni her zaman destekleyen ve tez çalışmam süresince yardımlarını ve varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim babam Ruşen BEŞLİ'ye, annem Birsen BEŞLİ'ye, kardeşlerim Didem BEŞLİ, Meltem BEŞLİ ve Ayşe BEŞLİ'ye teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu çalışma, 214Z093 numaralı TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Polioksometalatlar	1
1.1.1. Polioksometalatların sınıflandırılması	3
1.1.2. Sentez yöntemleri.....	6
1.2. POM Bazlı Moleküller ve Kompozit Malzemeler.....	7
1.2.1. POM kümelerinin modifikasyonu.....	7
1.2.1.1. POM–bazlı malzemelerin kovalent olmayan etkileşimleri.....	9
1.2.1.2. POM–bazlı malzemelerin kovalent etkileşimleri	9
1.2.2. POM içeren malzemeler için yüzey bilimi.....	10
1.2.2.1. Kendi kendine toplanan tek tabakalar (SAM)	10
1.2.2.2. LbL ve LB filmler:.....	11
1.3. POM–Bazlı Katalitik Malzemeler	12
1.3.1. Suyun yükseltgenmesi.....	12
1.3.2. Desülfürizasyon işlemlerinde POM katalizörleri	13
1.3.3. Li-iyon pillerde POM’lar	15
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	17
2.1. Bazı Keggin Tipi POM’ların Önceki Çalışmaları	32
2.1.1. [Cu(H ₂ bdpm) ₂ (H ₂ O) ₂ (HPW ₁₂ O ₄₀)] kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması.....	32
2.1.2. [Co ₂ ^{II} (proline)(H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy)(OH)(H ₄ ,4'-bipy) ₂][BW ₁₂ O ₄₀].3H ₂ O kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması	32
2.1.3. [Cu(pz) ₃][PW ₁₂ O ₄₀] kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması.....	33
2.1.4. [Cu ^{II} (phen) ₂ (H ₄ ,4'-bipy)][PW ₁₂ O ₄₀].H ₂ O kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması.....	34
2.1.5. [Cu ^{II} (phen) ₂ (4,4'-bipy)(BW ₁₂ O ₄₀)(H ₂ O) ₂](H ₂ ,4,4'-bipy) _{0.5} .3H ₂ O kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması	34

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Materyal.....	36
3.2. Yöntem	36
3.3. Komplekslerin Sentezleri	37
3.3.1. Na ₉ [PW ₉ O ₃₄]·7H ₂ O sentezi	37
3.3.2. K ₈ [HBW ₁₁ O ₃₉]·13H ₂ O sentezi	37
3.3.1. {Na ₂ [Na ₄ (dta) ₂ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂]·2H ₂ O} _n kompleksinin sentezi	37
3.3.2. [Na ₃ (H ₂ O) ₄ (PW ₁₂ O ₄₀)] kompleksinin sentezi.....	38
3.3.3. (Htrea) ₅ [BW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O kompleksinin sentezi.....	38
3.3.4. Na ₇ [H _{1.5} BW ₁₂ O ₄₀] ₂ ·6en kompleksinin sentezi.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. FT-IR Spektroskopisi Çalışmaları	40
4.1.1. {Na ₂ [Na ₄ (dta) ₂ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂]·2H ₂ O} _n kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu	40
4.1.2. [Na ₃ (H ₂ O) ₄ PW ₁₂ O ₄₀] kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu.....	41
4.1.3. (Htrea) ₅ [BW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu	42
4.1.4. Na ₇ [H _{1.5} BW ₁₂ O ₄₀] ₂ ·6en kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu	43
4.2. X-ışınları Kırınımı Tek Kristal Analizi	44
4.2.1. {Na ₂ [Na ₄ (dta) ₂ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂]·2H ₂ O} _n kompleksinin kristal yapısı.....	44
4.2.2. [Na ₃ (H ₂ O) ₄ PW ₁₂ O ₄₀] kompleksinin kristal yapısı	47
4.2.3. (Htrea) ₅ [BW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O kompleksinin kristal yapısı	50
4.2.4. Na ₇ [H _{1.5} BW ₁₂ O ₄₀] ₂ ·6en kompleksinin kristal yapısı	52
4.3. Termal Analiz Çalışmaları.....	55
4.3.1. {Na ₂ [Na ₄ (dta) ₂ (PW ₁₂ O ₄₀) ₂]·2H ₂ O} _n kompleksinin termal analiz çalışması.....	55
4.3.2. [Na ₃ (H ₂ O) ₄ PW ₁₂ O ₄₀] kompleksinin termal analiz çalışması	56
4.3.3. (Htrea) ₅ [BW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O kompleksinin termal analiz çalışması	57
4.3.4. Na ₇ [H _{1.5} BW ₁₂ O ₄₀] ₂ ·6en kompleksinin termal analiz çalışması	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
5.1 Sonuçlar	59
5.2 Öneriler.....	59
KAYNAKLAR DİZİNİ	61
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. POM'ların periyodik tablosu.....	2
1.2. POM altkümelerinin genel gösterimi	3
1.3. (a) Lindqvist, (b) Anderson, (c) Keggin, (d) Wells-Dawson ve (e) Preyssler polioksoanyonlarının gösterimi.....	4
1.4. Bazı klasik POM yapıları.....	5
1.5. POM komplekslerin pH'a bağlı sentez yollarının genel gösterimi	6
1.6. POM kümelerinden 0D, 1D ve 2D elde edilen yapılar	7
1.7. POM'ların çeşitli gruplarla yaptığı fiziksel ve kimyasal etkileşimler.....	8
1.8. POM yapılarına organik aşılamanın şematik görünümü.....	9
1.9. Nano birimler için yapı taşları olarak kullanılan ve kendiliğinden toplanma tekniği ile üretilen POM kümeleri.....	10
1.10. LbL ve LB film gösterimi	11
1.11. Co bağlı POM kümesi ($[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$) katalizör olarak kullanılarak yapılan su oksidasyonu.....	13
1.12. POM tabanlı bir nano koninin şematik gösterimi ve sülfidlerin sülfonlara oksidasyonu ..	14
1.13. H_2O_2 varlığında, LaW_{10} 'un katalizör olarak kullanılarak kükürt giderme işlemi için önerilen mekanizma	14
1.14. Elektro-aktif maddelerle POM hibritlerinin şematik görünümü	15
1.15. Li-iyon pil prototipi.....	16
2.1. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{bdpm})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})]$ kompleksinin kristal görüntüsü	32
2.2. $[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{proline})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{OH})(\text{H}4,4'\text{-bipy})_2][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal görüntüsü.....	33
2.3. $[\text{Cu}(\text{pz})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin kristal görüntüsü	33
2.4. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{H}4,4'\text{-bipy})][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal görüntüsü	34
3.1. DTA ligandının yapısı.....	38
3.2. trea ligandının yapısı.	38
3.3. en ligandının yapısı.	39
4.1. $\{\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{dta})_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	40
4.2. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin FT-IR spektrumu.....	41
4.3. $(\text{Htre})_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin FT-IR spektrumu.	42
4.4. $\text{Na}_7[\text{H}_{1,5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{en}$ kompleksinin FT-IR spektrumu	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı.....	44
4.6. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı.....	45
4.7. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin (a) polihedral, (b) paket görüntüsü.....	45
4.8. $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ kompleksinin yapısı.....	48
4.9. $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ kompleksinin 2D görüntüsü.....	48
4.10. $(Htrea)_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ kompleksinin kristal yapısı.....	50
4.11. $(Htrea)_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ kompleksinin 3D görüntüsü.....	51
4.12. $Na_7[H_{1.5}BW_{12}O_{40}]_2 \cdot 6en$ kompleksinin yapısı.....	53
4.13. $Na_7[H_{1.5}BW_{12}O_{40}]_2 \cdot 6en$ kompleksinin 3D görüntüsü.....	53
4.14. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin TG/DTA/DTG analizi.....	55
4.15. $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ kompleksinin TGA/DTG/DTA analizi.....	56
4.16. $(Htrea)_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ kompleksinin TGA/DTG/DTA analizi.....	57
4.17. $Na_7[H_{1.5}BW_{12}O_{40}]_2 \cdot 6en$ kompleksinin TGA/DTG/DTA analizi.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri.	17
4.1. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin kristal verileri.	46
4.2. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin H-bağı parametreleri.	47
4.3. $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ kompleksinin kristal parametreleri.	49
4.4. $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ kompleksinin H-bağı parametreleri.	49
4.5. $(Htrea)_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ kompleksinin kristal verileri.	51
4.6. $(Htrea)_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ kompleksinin H-bağı parametreleri.	52
4.7. $Na_7[H_{1.5}BW_{12}O_{40}]_2 \cdot 6en$ kompleksinin kristal verileri.	54
4.8. $Na_7[H_{1.5}BW_{12}O_{40}]_2 \cdot 6en$ kompleksinin H-Bağı parametreleri (Å).	54

KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
4,4'-bipy	4,4'-bipiridin
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzentiyofer
[bmim]BF ₄	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
BT	Benzentiyofer
BWO ₂	K ₈ [BW ₁₁ O ₃₉ H]·13H ₂ O
CNT	Karbon Nanotüp
DBT	Dibenzentiyofer
DODA ⁺	Dimetildioktadesilamonyum
DTA	Dietilentriamin
en	Etilendiamin
H ₂ bdpm	Bis(3,5-dimetil-1H-pirazol-4-yl)metan
HOPG	Yüksek Oranda Yönlendirilmiş Pirolitik Grafit
HPA	Heteropoliasit
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	Layer by Layer
phen	1,10-fenantrolin
POM	Polioksometalat
PWO	Na ₉ [PW ₉ O ₃₄]·xH ₂ O
pz	Pirazin
SAM	Kendiliğinden Toplanan Tek Tabaka
SMM	Tek Moleküllü Miknatıslar
SWNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TM	Geçiş Metali
trea	Trietilamin
VDW	Van Der Waals Etkileşimleri

1. GİRİŞ

1.1. Polioksometalatlarda

Polioksometalatlarda (POM), fonksiyonel materyallerin hazırlanmasında kullanılabilen anyonik metal oksitlerden oluşan bir sınıftır. POM yapıları iki yüzyıldan fazla süredir bilinmesine rağmen çok değişik uygulama alanları sebebiyle günümüzde büyük ilgi görmektedir (Song ve Tsunashima, 2012).

POM'lar (POM), XIX. yüzyıldan beri bilinmektedir. İlk olarak 1826 yılında Berzelius tarafından amonyum tuzu içeren $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ elde edilmiştir (Putaj ve Lefebvre 2011).

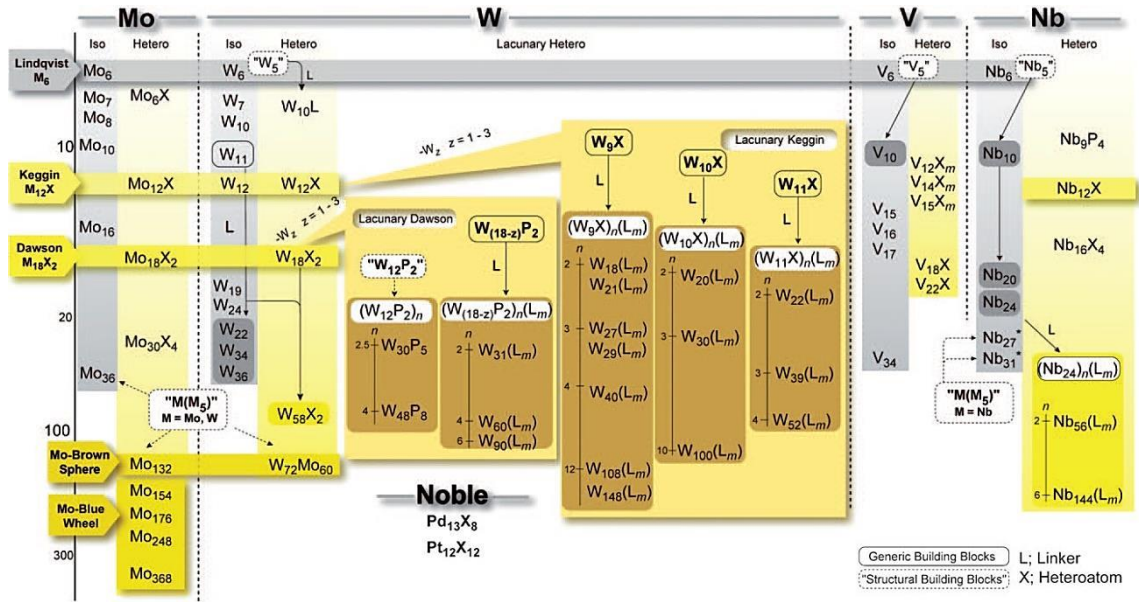
İlk heteropolitungstat 1862 yılında Marignac tarafından sentezlenerek karakterize edilmiştir (Pope ve Müller, 1991).

1934 yılında Keggin tarafından fosfotungstik anyonun ilk yapısal tayini yapılmış ve uzun yıllar boyunca bu bileşikler sadece laboratuvar çalışması olarak kalmıştır. 1970'li yılların sonuna kadar dünyada birçok grup tarafından katalitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Keggin, 1934; Putaj ve Lefebvre 2011).

POM'ların kristal yapıları 1991 yılında Pope ve Müller tarafından açıklanmış, 1998 yılında Hill tarafından Chemical Reviews dergisinde yayınlanan çalışmalar ile POM literatürüne yeni bilgiler eklenmiştir (Pope ve Müller, 1991; Hill, 1998).

Yeni kümelerin keşfi ile yeni POM tabanlı fonksiyonel malzemelerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Birçok çalışmada kataliz, moleküler iletkenlik, POM kimyasında kiralite, hibrit organik ve inorganik POM türevleri gibi polioksometalat kimyasının farklı etkileri özetlenmiştir (Song ve Tsunashima, 2012).

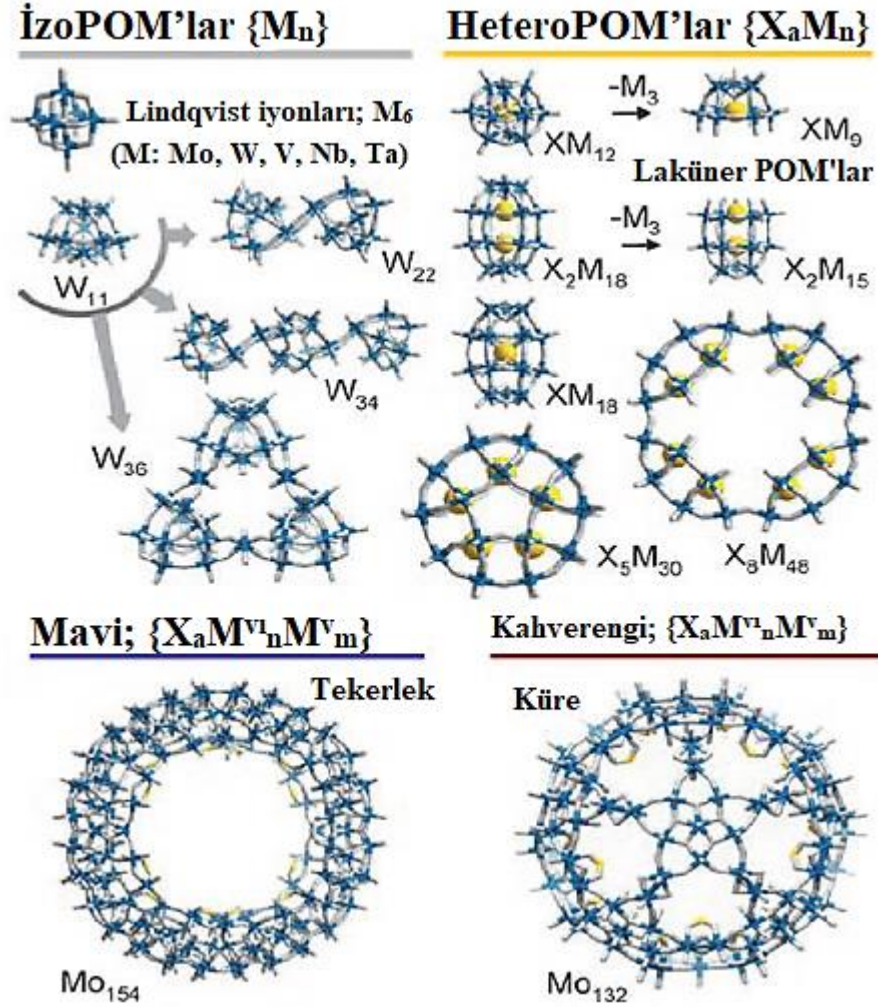
X-ışını tek kristal teknikleri ve sentetik yaklaşımlar eşliğinde, polioksometalat kimyasının büyümesi, çok sayıda yeni POM yapısının keşfedilmesine ve farklı kompozit materyallerin geliştirilmesine yol açtı. POM'ların termal ve oksidasyon kararlılıkları, elektronik ve manyetik özellikleri, yapısal şekilleri, bileşimleri ve molekül büyüklüklerinden dolayı kataliz, tıp, ilaç, biyokimya, analitik kimya, malzeme bilimi gibi birçok alanda uygulamalarının bulunmasıdır (Song ve Tsunashima, 2012).



Şekil 1.1. POM'ların periyodik tablosu (Long vd., 2010).

POM'lar, katyonlardan ve yapısal çeşitliliğe sahip olan polianyon kümelerinden oluşur ve temel yapısı polihedral MO_x ($x = 5, 6$) birimidir. Burada M, genel olarak yüksek oksidasyon durumunda olan W, Mo, V, Nb, Ta gibi geçiş metallerini içerebilir. POM'lar, Şekil 1.2'de gösterildiği gibi yapılarında özelliklerini büyük ölçüde etkileyen heteroatomlar bulundurabilir ve bu heteroatomlar genellikle POM kümelerinin merkezindedir. POM'larda kullanılan heteroatomlar çoğunlukla Si, P, S, Ge, As, Se, B, Al ve Ga'dur (Wang vd., 2015). Periyodik cetvelin d-blok orta kısmında bulunan bazı metaller (Fe ve Co gibi) POM'lara heteroatom olarak bağlanabilirler (Chai vd., 2013). POM'lar büyük bir yapıya ve yüzeylerinde oldukça büyük bir negatif yüke sahiptir. Polianyonların yüzeyinde elektron alıcılara, elektron sağlayıcı oksijen atomları mevcuttur. Bu durumda polianyonlar yumuşak bazlar olarak davranır. Polianyonların iskeletindeki metaller, elektronları kabul edebilen boş d-orbitallerine sahiptir. Bu durumda ise polianyonlar Lewis asidi gibi davranır. Böylece polianyonlar, farklı koşullar altında hem Lewis asidi hem de Lewis bazı gibi davranabilmektedir. Buna ek olarak polianyonlar genellikle elektron depoları olarak kabul edilebilir. Çünkü POM'lar elektron taşıyabilen, elektronları serbest bırakan ve redoks özellikleri gösteren güçlü bir kapasiteye sahiptirler (Wang vd., 2015). Ayrıca, POM kümelerinde metal atomlarının bir kısmı kaldırılarak laküner (boşluklu) yapılar oluşturabilirler. Bu da POM'ların katalizör olarak kullanılabilmesine olanak sağlar. Şekil 1.1, bilinen polioksometalat formüllerinin bir sınıflandırmasını sunar ve aynı zamanda yapıların nasıl birbirleriyle ilişkili olduğunu gösterir (Long vd., 2010).

1.1.1. Polioksometalatlarnın sınıflandırılması

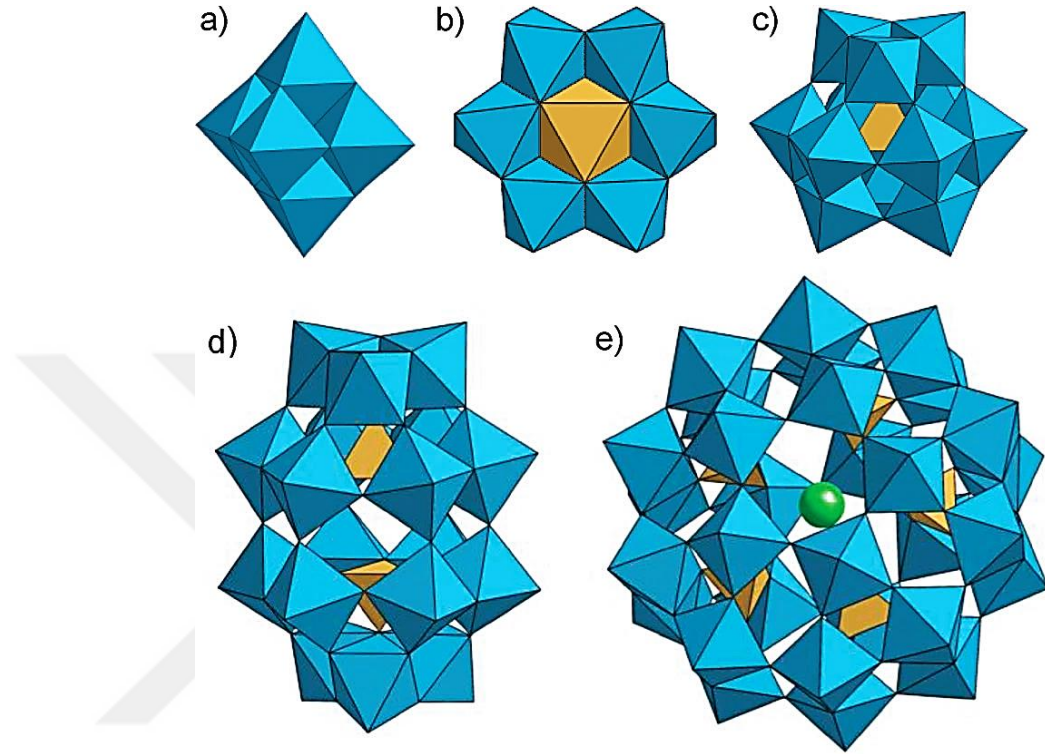


Şekil 1.2. POM altkümelerinin genel gösterimi (Long vd., 2010).

1) Heteropolianyonlar, SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi heteroanyonları içeren metal oksit kümeleridir. Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ve Wells-Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ anyonları (M: W veya Mo; X: heteroatom) POM kümelerinin keşfedilmiş alt kümeleridir ve araştırmaların büyük kısmında POM'ların katalitik özellikleri incelenmiştir. Tungsten esaslı POM'lar kararlı yapılar olup tungsten temelli Keggin ve Dawson anyonlarının sentezlenmesinde kullanılmıştır. Bu yapılar elektrofillerle birbirine bağlanarak daha büyük yapıların oluşturulduğu görülmüştür. Laküner POM'lar Keggin $[\text{M}_{12}]$ ve Dawson $[\text{M}_{18}]$ yapılarına göre daha az M atomu içermektedir.

2) İzopolianyonlar, metal-oksit kümelerinin birleşimidir. Fakat merkezlerinde heteroatom/heteroanyon içermezler. Sonuç olarak, diğer heteropolianyon benzerlerine göre daha

karasızdırlar. Bununla birlikte ilginç fiziksel özellikleri, yüksek yük taşımaları ve güçlü bazik oksijen yüzeyleri sebebiyle dikkat çeken birimlerdir (Long vd., 2010).

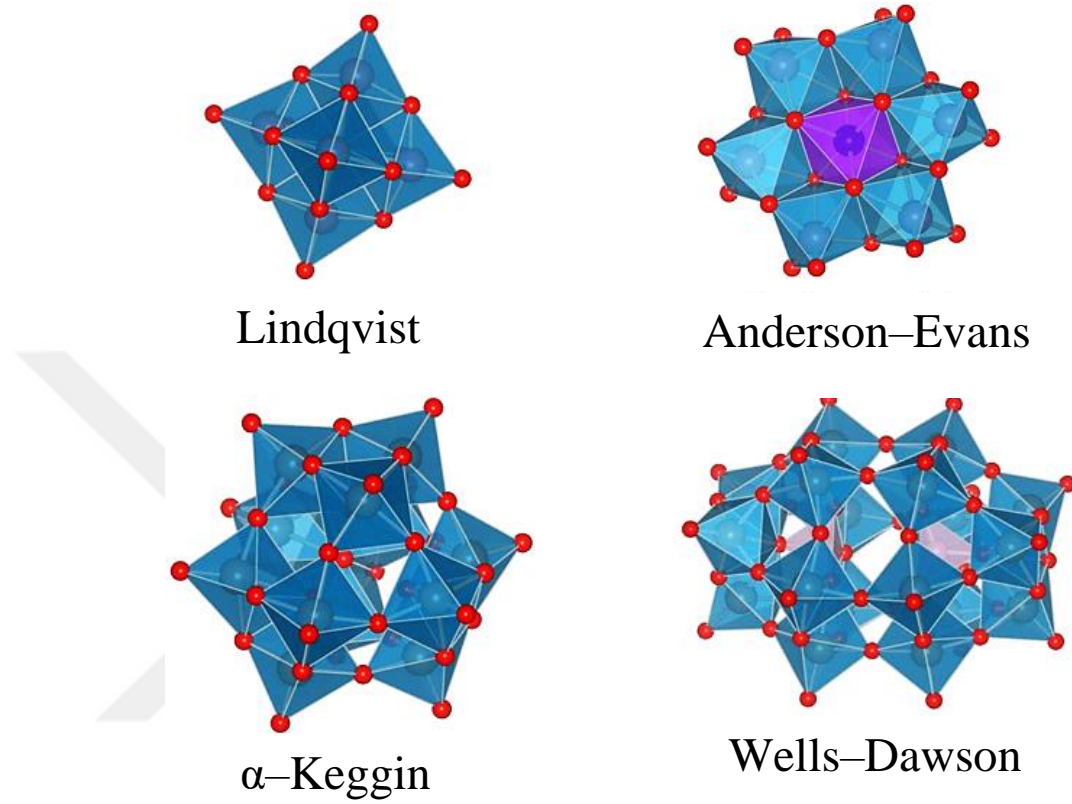


Şekil 1.3. (a) Lindqvist, (b) Anderson, (c) Keggin, (d) Wells-Dawson ve (e) Preyssler polioksoanyonlarının gösterimi (Lopez vd., 2012).

Yapısal bir bakış açısından poliokso metalatlar, genellikle bir veya daha fazla köprü oluşturan oksijen atomlu, okso tipli geçiş metali türleri tarafından oluşturulmuş bir yapıya sahip anyonik olan kümeler olarak düşünülebilir. Bu yapılar genellikle en fazla üç metal atomu içerecek şekilde heteroatom yapılarındadır ve çoğu durumda +5 veya +6 gibi yüksek oksidasyon basamağına sahip heteroatom içeren (heteropoliokso metalat) ya da heteroatom içermeyen (izopoliokso metalat) yapılarına sahiptirler. Birçok POM yapısı aydınlatılmış olup bunların en çok bilinenleri Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te görüldüğü gibi Lindqvist, Anderson–Evans, α -Keggin, Wells–Dawson şeklinde adlandırılmıştır (Putaj ve Lefebvre, 2011). Bu yapılar Şekil 1.3'te görüldüğü gibi Preyssler adı verilen ve formülü $[P_5W_{30}O_{110}]^{5-}$ olan bir yeni yapı daha katılmıştır (Lopez vd., 2012).

Birçok farklı element, çeşitli koordinasyon sayılarıyla heteropoliyanon kompleksinde heteroatom görevi görebilir; 4 koordinasyon sayısına sahip Keggin ve Wells-Dawson yapıları

(PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-}); 6 koordinasyon sayısına sahip Anderson-Evans yapısı ($\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, TeO_6^{6-}) (Omwoma vd., 2014) gibi.



Şekil 1.4. Bazı klasik POM yapıları (Putaj ve Lefebvre, 2011).

POM'ların yapısal tasarım ilkeleri, tamamen deneysel yollara dayalıdır ve Şekil 1.5'te gösterildiği gibi metalatların pH'a bağımlılığı, sentezindeki en önemli başlangıç noktasıdır. Genellikle, başlangıçta ilgili molibdat ve tungstat okso anyonlarını içeren bir sulu çözeltinin asitleştirilmesi ile POM yapıları oluşur (Vanadatların sentezi için yüksek pH gereklidir). POM sistemleri, her bir yapı taşının kendi potansiyel izomerlerini oluşturduğu kabul edildiğinden, olası yapıların tahmini zordur. POM yapıları, genellikle bir veya birden fazla basamak gerektiren değişkenlerden üretilmesi mümkündür. Örneğin, asitleştirme sodyum molibdat çözeltisine yapıldığında metal oksit çökmelerine yol açmakla birlikte, çözeltinin pH değeri azaldıkça çekirdekleşmeye etkisi yükselecektir. Bu kümeleri sentezlemede en büyük önemi olan faktörler sentetik değişkenlerdir. Bu değişkenler; metal oksit anyonunun konsantrasyonu/tipi, pH, iyonik kuvvet, heteroatom tipi/konsantrasyonu, ek ligandların varlığı, indirgeme maddesi ve sıcaklıktır. POM'ların sentezindeki yeni gelişmeler, yeni POM sistemleri için kullanılabilir.

1) Protonlanmış organik amonyum kationlarının kullanılması, yeni POM kümelerini, oluşturmak için kullanılan ters katyon etkisiyle sonuçlanabilir.

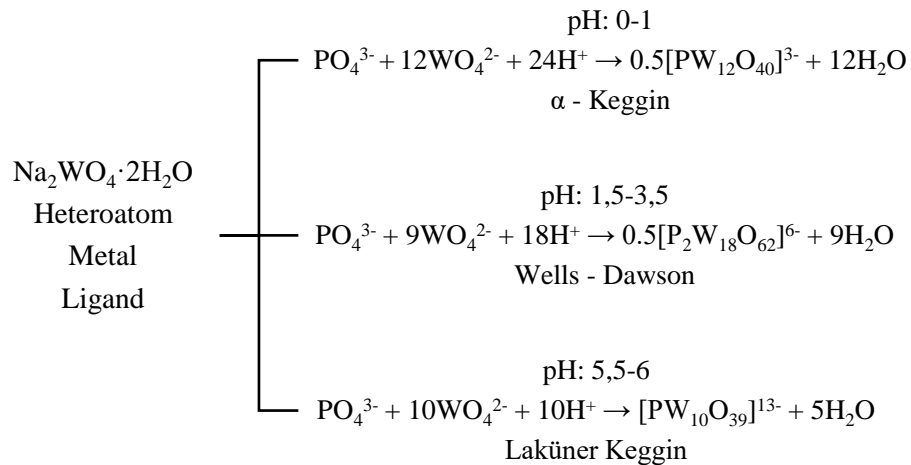
2) Karışık çözücü stratejileri uygulaması yeni kümelerin elde edilmesine yol açabilir.

3) Özellikle POM–bazlı koordinasyon polimerlerinin sentezinde hidrotermal işlemler daha kontrol edilebilir ve popüler hale gelmektedir.

4) POM’ların kendiliğinden oluşabilmesi için çözücü/katyon ve iyonik sıvılar gibi yönlendirici değişkenler POM’un oluşumunu yönlendirmede kullanılabilir (Long vd., 2010).

1.1.2. Sentez yöntemleri

Bilindiği gibi, POM/metal/ligandın uygun kombinasyonu, POM–bazlı melezlerin tasarım ve yapımında ana faktördür. Eşsiz yapısal özelliklere ve çeşitli elektronik yapılarla sahip, çok çeşitli oksijen köprülü metal kümeleri olan POM’lar, belirli alanlarda özellikle kataliz, tıp, biyoloji, elektrokromizm, manyetizma ve malzeme biliminde çok yönlü uygulamalar sergilerler. POM’lar, yüksek elektronik yoğunluğu nedeniyle çeşitli geçiş metali iyonlarını koordine etmek için etkili ligandlar gibi davranabilirler. Keggin, Wells-Dawson, Anderson ve Lindquist tipi POM kümelerinden ve metal koordinasyon bileşiklerinden oluşan birçok kompleks sentezlenmiştir (Yang vd., 2010).

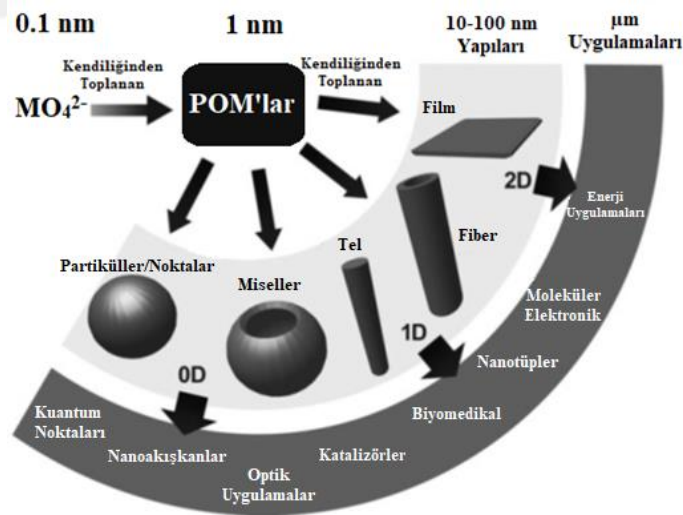


Şekil 1.5. POM komplekslerin pH’a bağlı sentez yollarının genel gösterimi (Yang vd., 2010).

1.2. POM Bazlı Moleküller ve Kompozit Malzemeler

POM'ların yüksek yüklü ve iyi tanımlanmış yapılara sahip olması ve sağlam yapı taşlarına dayanıyor olması ve kendiliğinden oluşumu 0D, 1D, 2D ve 3D yapıları oluşturabilmesine olanak sağlar. Örneğin, Na_2MoO_4 'tan indirgeme koşulları altında düşük pH'da kendi kendine toplanan ve Şekil 1.2'de gösterilen $\{\text{Mo}_{154}\}$ tekerlek kümesi, çözeltideki yaklaşık 1200 $\{\text{Mo}_{154}\}$ tekerlek şeklinde kümelerden oluşan küre benzeri yapılar oluşturmak için bir başka kendi kendine yönlendirme işlemine tabi tutulabilir.

Benzer şekilde, $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ küme topu aynı zamanda, çapı 50-60 nm olan tek katmanlı kürelere dönüşen küresel heteropoliokso metalat $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ bazlı makroiyonlar oluşturmak üzere kendi kendine oluşma işleminden geçer. Elektrostatik olarak bir araya getirilmiş yapılarla birlikte, birçok nanometre boyutlarına sahip laküner yapılar, geçiş metali bağlayıcıları kullanılarak elde edilebilir ve nanopartikül oluşumuna POM'lar aracılığı ile ulaşılabilir. Mononükleer metalat iyonlarından bir araya getirilen POM kümeleri Şekil 1.6'da gösterildiği gibi 0D parçacıklardan ve misellerden, 1D tüp ve tel yapılardan, 2D ince filmlere kadar uzanır (Long vd., 2010).



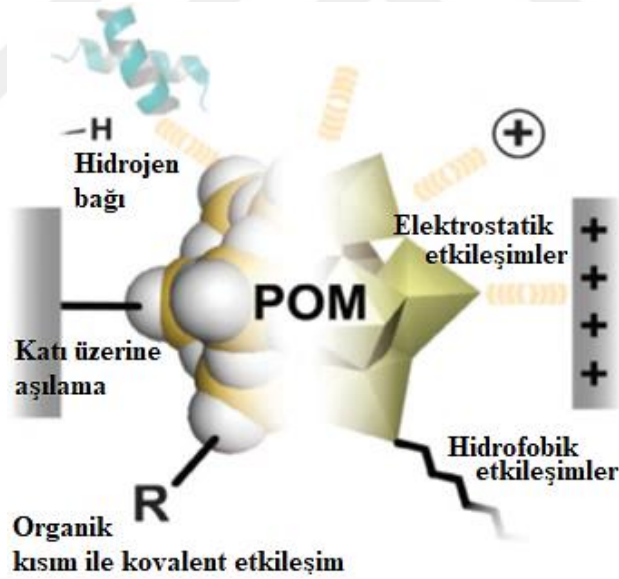
Şekil 1.6. POM kümelerinden 0D, 1D ve 2D elde edilen yapılar (Long vd., 2010).

1.2.1. POM kümelerinin modifikasyonu

POM'lar genellikle fonksiyonel materyallerin geliştirilmesi için iyi tanımlanmış yapılar olarak düşünülür ve çeşitli moleküllerin elde edilmesinde avantajlara sahiptir. Klasik organik–

inorganik melezler, organik ve inorganik kısımlar arasındaki etkileşimlere göre tanımlanabilen Sınıf-I ve Sınıf-II şeklinde iki kategoriye ayrılabilir.

POM'lar, Şekil 1.7'de gösterildiği gibi, Van Der Waals kuvvetlerinin özel bir türü olan hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerle, hidrofilik ve hidrofobik maddelerle etkileşime girebilmektedir ve organik gruplarla kovalent bağ oluşturabilmektedir. Sınıf-I, organik-inorganik melezler, elektrostatik etkileşimler, Van Der Waals etkileşimleri ve Hidrojen bağları şeklinde sınıflandırılabilir. Organik parçaları POM'lara aşılıyarak kovalent işlevselleştirme, Sınıf-II hibritlerinin oluşumuyla sonuçlanır. Sınıf-I hibrit materyallerde görüldüğü gibi, ilginç supramoleküler oluşumların yapılması için uygun bir ortam oluşturan, kovalent olarak değiştirilen POM'ların çeşitli etkileşimler yoluyla daha fazla entegrasyon/işlevsellik kapasitesine sahip oldukları dikkati çekmektedir. POM kümelerinin orjinal modifikasyonlarının işlevleri geliştirebilir, bu da yeni POM esaslı moleküler ve kompozit malzemelerin oluşumuna neden olur (Song ve Tsunashima, 2012).



Şekil 1.7. POM'ların çeşitli gruplarla yaptığı fiziksel ve kimyasal etkileşimler (Song ve Tsunashima, 2012).

Bununla birlikte, POM anyonları ile ilgili varsayımların yalnızca genel bağlamlarda geçerli olduğu bilinmelidir. Çünkü POM'lar; çözücü, POM-kasyon etkileşimleri ve POM anyonlarına kovalent bağlı organik ilaveler gibi birçok parametreden etkilenirler. Bu parametreler esas olarak POM anyonlarıyla etkileşim yoluyla işlev görür. POM anyonlarının elektronik özellikleri bu etkileşimlerle değiştirilebilir (Wang vd., 2015).

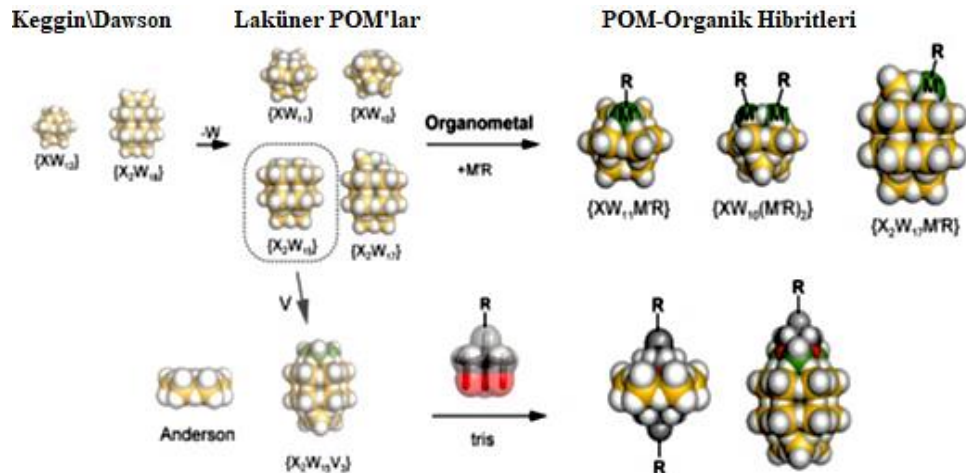
1.2.1.1. POM–bazlı malzemelerin kovalent olmayan etkileşimleri

POM kümelenmelerinin en önemli özelliklerinden birisi de POM'ları moleküler metal oksitler olarak benzersiz konuma getiren, çeşitli çözücülerdeki yüksek çözünme kabiliyetidir. Karşıt iyonlar Na^+ veya K^+ gibi inorganik iyonlar olsa bile, POM'lar diğer organik çözücüler içinde çözünebilirler. Bu durum diğer metal oksit malzemelerinden çok farklıdır. POM'lar çözüldükten sonra, kümeler elektrostatik olarak katyonik türlerle etkileşime girer ve bu içsel itici güç, POM'lar ile katyonik iyonlar, moleküller, kompleksler ve polimerler ile pozitif yüklü katı yüzeyler arasındaki ilişkileri mümkün kılar. Elektrostatik etkileşimlere ilaveten, POM'lar hidrojen bağlanması; örneğin, amonyum iyonu ve proteinler gibi proton vericileriyle etkileşebilir. Kovalent olmayan etkileşimler yoluyla elde edilen POM esaslı fonksiyonel malzemeler, LbL veya LB filmler gibi kendi kendine toplanan filmlerin imal edilmesini mümkün kılar (Song ve Tsunashima, 2012).

1.2.1.2. POM–bazlı malzemelerin kovalent etkileşimleri

POM kümeleri, metal iyonları ($M = \text{W}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}, \text{vb.}$) ve okso ligantlarından oluşur. Organik kısımlar, boşluklu POM kümelerine organometalik bileşikler ilave edilerek oluşturabilir.

Örneğin; Keggin veya Well–Dawson esaslı boşluklu kümelerin organo–kalay, organo–silisyum ve organo–germanyum bileşikleri ile reaksiyonu sonucunda Şekil 1.8'de gösterildiği gibi POM ve organik kısım arasında kararlı kovalent bağ oluşumu gözlenir (Song ve Tsunashima, 2012).

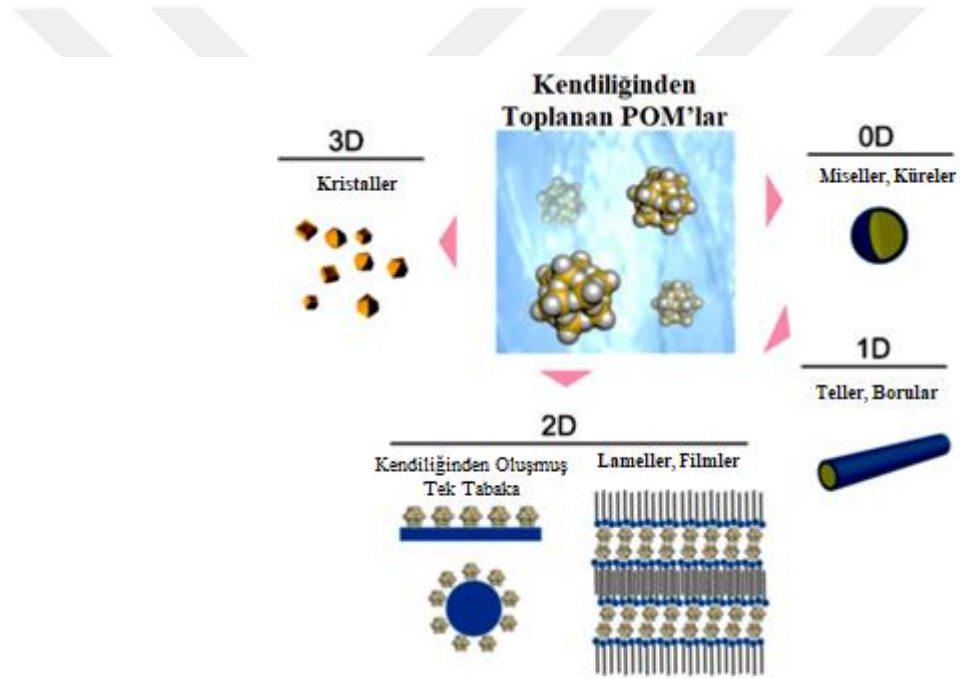


Şekil 1.8. POM yapılarına organik aşılamanın şematik görünümü (Song ve Tsunashima, 2012).

1.2.2. POM içeren malzemeler için yüzey bilimi

Bugüne kadar çok sayıda POM-bazlı 2D filmler, 1D lifler, tüpler, şeritler ve 0D kapsüller, misel ve kürelerin kendiliğinden birleştirilmiş tek tabaka (SAM), LbL ve LB filmler gibi farklı üretim teknikleriyle kendiliğinden bir araya getirilmiş yapılar kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla sentezlenmiştir.

POM'ların yapısal boyutlarını 3D yığın katılardan düşük boyutlu yapılara indirgenmesi ile POM kümeleri, Şekil 1.9'daki gibi fonksiyonel elektrotlar, heterojen katalizörler, elektronik devrelerde ve yumuşak malzemeler olarak kullanılabilmesine olanak sağlar (Song ve Tsunashima, 2012).



Şekil 1.9. Nano birimler için yapı taşları olarak kullanılan ve kendiliğinden toplanma tekniği ile üretilen POM kümeleri (Song ve Tsunashima, 2012).

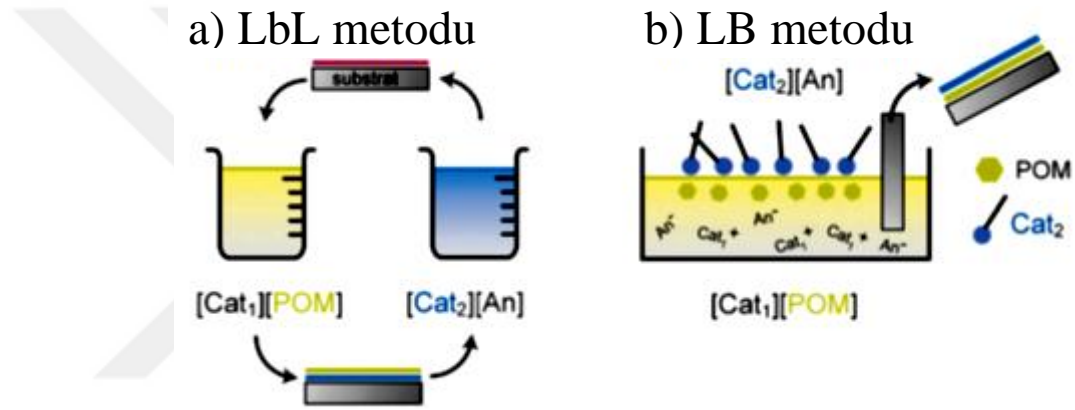
1.2.2.1. Kendi kendine toplanan tek tabakalar (SAM)

Substratların, Ag ve Au gibi moleküler ölçekte düz olması ve POM çözeltilerine daldırılması sonucu substratın POM kümelerinin katı yüzeylerine tek tabaka şeklinde tutunması SAM oluşumunu sağlar. Son zamanlarda basit ve hızlı bir mikro-temaslı baskı tekniği ile bir POM kümesinin SAM'lere modellenmesi geliştirilmiştir (Song ve Tsunashima, 2012).

1.2.2.2. LbL ve LB filmler:

İyi düzenlenmiş filmlerin üretimi için itici güç, elektrostatik etkileşimdir. Her iki yöntem de yüzeyde veya hava-su arayüzünde katyon değişimi üzerine kuruludur.

Şekil 1.10' da Cat_1 , Cat_2 ve An sırasıyla başlangıçtaki POM karşı katyonunu ve organik hidrofobik katyonu ve onun karşı anyonunu temsil etmektedir. LbL tekniği, herhangi bir özel enstrümantasyon gerektirmez ve çok katmanlı filmlerin hızlı ve geleneksel oluşturulmasını sağlar. LbL filmlerinde, çeşitli katyonik türler POM'ların karşı iyonları olarak uygulanabilir (Song ve Tsunashima, 2012).



Şekil 1.10. LbL ve LB film gösterimi (Song ve Tsunashima, 2012).

LB tekniği, sulu teknikler kullanarak çok tabakalı filmlerin oluşumunu sağlar ve katmanların sayısı bir tek katmandan birkaç düzine katmana ayarlanabilir. Bir hava-su arayüzünde, Langmuir (L) filmdeki tek tabaka fiziksel olarak bir bariyer tarafından sıkıştırılır ve daha sonra L filminin uygun alanında bir alt tabakaya aktarılır. LB yöntemini kullanarak POM'lar üretmenin iki yolu vardır (Clemente-Leon vd., 2005). Birinci yöntemde, katyonik yüzey aktif maddeden oluşan bir tek tabaka, polioksometalatların alt fazdan adsorbe edilmesi için kullanılır ve buna yarı amfifilik yöntem denir. Keggin, Dawson kümeleri dâhil olmak üzere çeşitli POM türlerine kadar çeşitli POM'lar, LB filmlerin hazırlanmasına uygulanmıştır. İkinci yöntemde, amfifilik POM'lar, organik amfifiller ile katyon-değişim reaksiyonları ile hazırlanır. LB tekniği sadece film yapmak için bir üretim metodu değil aynı zamanda hava-su arayüzünde tek tabakaların oluşumu için de uygun bir yöntemdir (Song ve Tsunashima, 2012).

1.3. POM–Bazlı Katalitik Malzemeler

Genellikle, POM/HPA katalizörleri uygun termal kararlılıklara sahiptirler. Bazı Keggin tipi HPA katalizörleri, termal olarak kararlı oldukları için, yüksek sıcaklıklarda yürütülen gaz-faz reaksiyonlarına uygundur. Doymuş Keggin tipi HPA ailesinde, termal kararlılık dizisi $H_3PW_{12}O_{40}$ (H_3PW_{12}), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (H_4SiW_{12}), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (H_3PMo_{12}), $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (H_4SiMo_{12}) şeklindedir. Keggin tipi H_3PW_{12} , Dawson tipi $H_6P_2W_{18}O_{62}$ 'den ($H_6P_2W_{18}$) daha kararlıdır. Bununla birlikte, POM'ların/HPA'lerin yüksek termal kararlılıkları görecelidir. Örneğin; H_3PW_{12} , protonlarını 723–743 K'de kaybederek $\{PW_{12}O_{38.5}\}$ oluşturur ve yapı yaklaşık 873 K'de tamamen bozunur. Dolayısıyla, uygun reaksiyon sıcaklıkları, POM/HPA'nın Brønsted asit bölgelerini kullanan sistemler için çok önemlidir. Katalizörler, özellikle yüksek sıcaklıklarda yürütülen gaz fazlı sistemlerde aktif proton kaybına neden olur. Ek olarak, termal kararlılıklar katalizör yenileme işlemleri için de önemlidir. Yüksek sıcaklık genellikle tepkime sırasında POM/HPA katalizörün deaktive edilmesine neden olur (Long vd., 2010).

POM'lar/HPA'ler genellikle organik ligandların bulunmaması nedeniyle kayda değer hidrolitik stabilite ve oksidatif kararlılıklara sahiptir. Anyonlarının polihedral altbirimleri su varlığında iskeletten ayrılabilmelerine rağmen, belirli bir pH aralığında kararlıdırlar. POM/HPA katalizörleri ile yapılan birçok reaksiyon saf suda bile yapılabilir. Dahası, POM anyonları oksidanlara karşı güçlü dayanıklılığa sahiptir. Bu nedenle, bu tip katalizör birçok organometalik katalizör için gerekli olan inert gazların koruması olmadan su ve oksijen açısından zengin sistemlerde kullanılabilir (Wang vd., 2015).

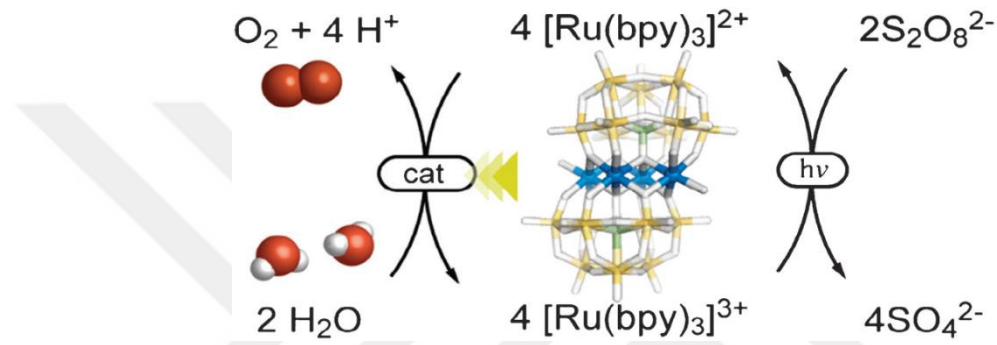
POM'lar endüstriyel katalizörlerde yaygın olarak uygulanmaktadır. POM'ların kataliz özellikleri son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Bunun nedeni:

- HPA'lar çok güçlü bir Brønsted asitliğine sahiptir.
- HPA'lar normal koşullar altında hızlı tersinir redoks dönüşümü sergiler.
- HPA'ların asit–baz ve redoks özellikleri geniş bir aralıkta ayarlanabilir.
- POM bileşikleri, polar çözücülerde iyi çözünürlük göstermektedir.
- POM bileşikleri, organometalik komplekslerin çoğuna kıyasla, termal ve oksidatif olarak kararlıdır. İşte bu özelliklerinden ötürü POM'lar katalitik malzeme olarak kullanılabilir.

1.3.1. Suyun yükseltgenmesi

Günümüzde en büyük zorluklardan biri, yenilenebilir temiz enerji üretmektir. Bu nedenle, su oksidasyonu için moleküler katalizörlerin araştırılması büyük önem taşımaktadır.

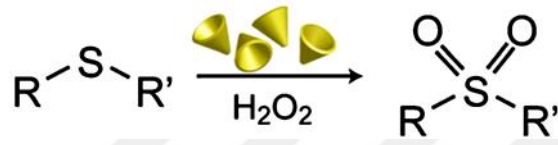
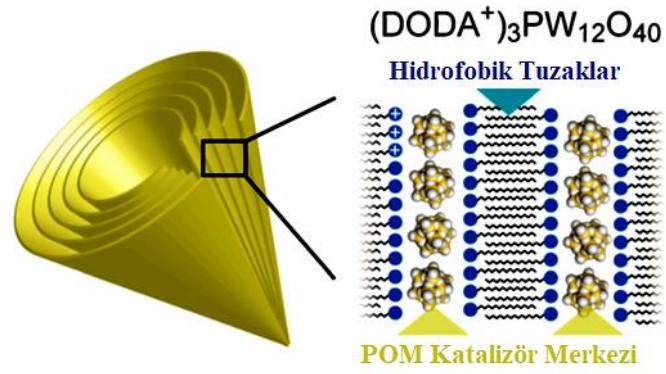
Bir takım çok çekirdekli geçiş metali bileşiklerinin, farklı katalitik su oksidasyon aktivitesi gösterdiği bilinmesine rağmen, bu bileşiklerdeki organik ligandların varlığı onları deneysel koşullar altında oksidatif olarak kararsız hale getirir. Şekil 1. 11’de Co bağlı POM kümesi $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ katalizör olarak kullanılarak su oksidasyonunun birinci adımında $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ varlığında $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ’nın ışık ile indüklenen oksidasyonu gösterilmektedir. İkinci adımda ise $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ile katalize edilen su oksidasyonu ve oksitlenmiş $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ için elektron transferi gösterilmektedir (Song ve Tsunashima, 2012).



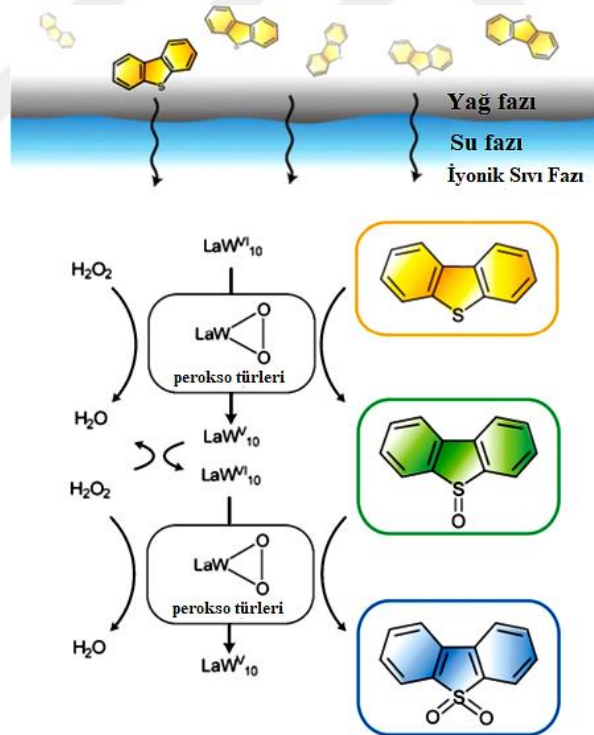
Şekil 1.11. Co bağlı POM kümesi ($[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$) katalizör olarak kullanılarak yapılan su oksidasyonu (Song ve Tsunashima, 2012).

1.3.2. Desülfürizasyon işlemlerinde POM katalizörleri

Kükürt içeren bileşikler yanma işlemleri sırasında sadece asit yağmurunun oluşumuyla sonuçlanmaz. Aynı zamanda da asal metal katalizörlerini zehirleyen SO_x 'e dönüştürülebilir. Bu nedenle aşırı kükürt giderme, petrol arıtma endüstrisi için önemli bir görev haline gelmiştir. Etkin kükürt giderme için kullanılan farklı yöntemler arasında, oksidatif kükürt giderme (ODS), organik kükürt bileşiklerinin seçici olarak ilgili sülfoksitler ve sülfonlara Şekil 1.12'deki gibi yükseltgenebileceği en umut verici işlemlerden biri olduğu düşünülmektedir. H_2O_2 varlığında $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (LaW_{10})/[bmim] BF_4 'ün çok etkili bir kükürt giderme sistemi ise Şekil 1.12' de gösterilmektedir (Song ve Tsunashima, 2012).



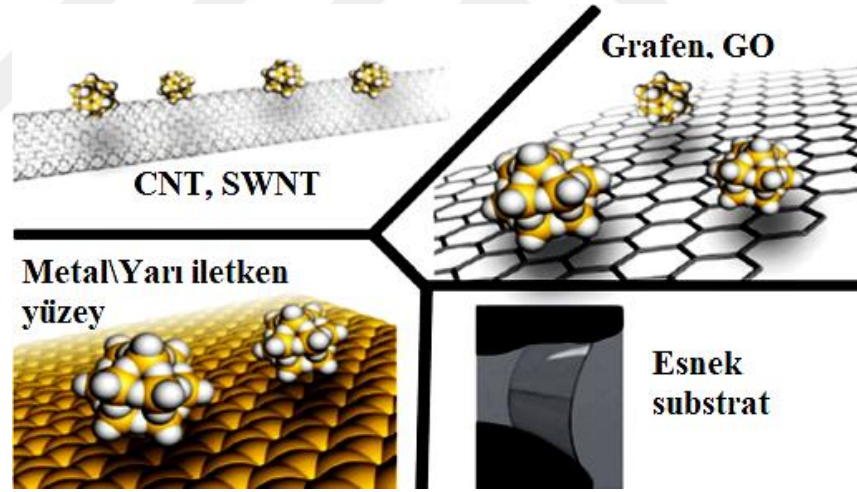
Şekil 1.12. POM tabanlı bir nano koninin şematik gösterimi ve sülfidlerin sülfonlara oksidasyonu (Song ve Tsunashima, 2012).



Şekil 1.13. H₂O₂ varlığında, LaW₁₀'un katalizör olarak kullanılarak kükürt giderme işlemi için önerilen mekanizma (Song ve Tsunashima, 2012).

1.3.3. Li-iyon pillerde POM'lar

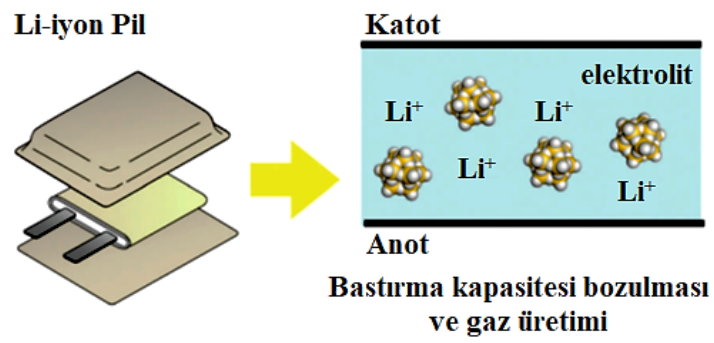
POM kümelenmelerinin elektronik yapıları sırasıyla metalin boş d-orbitallerinin ve oksijenin dolu p-orbitalleri ile temsil edilir. Bir POM'un M-O kafesindeki bu gösterimler, bir metal oksitin sonsuz M-O kafesindeki iletim ve valans bantlarına karşılık gelir. POM kümelerinin komşu kümeler ile güçlü yörünge çakışmaları olmadığından, elektronlar bir küme içinde sıkışmış olma eğilimindedir. Bunun bir sonucu olarak, POM kümeleri kendi kendine oluşum yoluyla sulu bir teknikle imal edilen metal-oksit nanoyapıları olarak görülebilir. POM kümeleri; metaller, yarıiletkenler ve metal oksitler de dâhil olmak üzere diğer kolloidal nanoparçacıklarla karşılaştırıldığında tanımlanmış bir morfoloji (boyut, şekil ve bileşim), hem sulu hem de sulu olmayan çözücülerdeki iyi çözünürlük ve redoks aktivitesinin avantajlarına sahiptir. POM'ların bu özelliklerini CNT'ler, grafenler, metaller, yarı iletkenler ve polimerler gibi elektriksel olarak aktif malzemelerle birleştirilerek Şekil 1.14'te gösterildiği gibi çeşitli uygulamalar ortaya konulmuştur (Song ve Tsunashima, 2012).



Şekil 1.14. Elektro-aktif maddelerle POM hibritlerinin şematik görünümü (Song ve Tsunashima, 2012).

Li-iyon pillerin yüksek performansı, son yıllarda yoğun olarak araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, POM kümelerinin bu tür sistemlerde aktif bileşenler olabileceği gösterilmiştir. Genelde, POM'lar elektron transfer ortamları olarak işlev görür. POM'ların geri döndürülebilir çok aşamalı indirgemesine dayanan elektron depolama yetenekleri, daha yüksek Li-iyon pil kapasitelerini sağlar.

Susuz çözücülerdeki yüksek çözünme kabiliyeti POM kümelerinin Li-iyon pillerdeki organik jel elektrolitlerde dağılmasına ve POM'ların anyonik yapıya sahip olması nedeniyle şarj/deşarj işlemleri sırasında elektroda göç etmesine neden olmuştur. Kapasitenin bozulması ve gaz üretimi, yüksek sıcaklıklarda dahi şarj/deşarj sırasında engelleyebilir. Elektrot yüzeyi, şarj işlemleri sırasında Li dendritlerinin büyümesini engelleyerek POM kümeleri tarafından kaplanmaya eğilim gösterir. Şekil 1.15'te Li-iyon pillerin prototip yapısı gösterilmiştir. (Song ve Tsunashima, 2012).



Şekil 1.15. Li-iyon pil prototipi (Song ve Tsunashima, 2012).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çizelge 2.1 Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri.

BİLEŞİK	LİGAND	KAYNAK
$K_{10}[Co_4(H_2O)_2(\alpha-B-PW_9O_{34})_2]$	H ₂ O	(Weakly vd., 1973).
$[[K_5PW_9M_2(H_2O)O_{34} \cdot 10H_2O]_2 (M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+})]$	H ₂ O	(Finke vd., 1981).
$K_{12}[M_3(\alpha-A-PW_9O_{34})_2] (M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+})$	-	(Knoth vd., 1986).
$K_{10}[Mn_4(H_2O)_2(\alpha-B-PW_9O_{34})_2]$	H ₂ O	(Garcia vd., 1993).
$[K_6Na[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O] \cdot 12H_2O]$ $K_6Na_4[Ni_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 24H_2O$ $K_5Na_{11}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3] \cdot 52H_2O$	H ₂ O, OH ⁻	(Clemente-Juan vd., 1999).
$K_{12}[(M(OH)_2)_3(A-\alpha-PW_9O_{34})_2] (M=Mn(II) \text{ or } Co(II))$	H ₂ O	(Ritorto vd., 2004).
$[[Co(en)(\mu-OH)_2Co(en)]\{PW_{10}O_{37}Co(en)\}_2]^{8-}$ $[K-\{Co(en)WO_4\}\{WO(H_2O)\}(PW_9O_{34})_2]^{12-}$	en: etilendiamin, OH ⁻	(Bellai ve Pope, 2005).
$[Ni(enMe)_2(H_2O)_2][Ni_6(\mu_3-OH)_3(H_2O)_4(enMe)_3(CH_3COO)(B-\alpha-PW_9O_{34})]_2 \cdot 10H_2O$ $[Ni_6(\mu_3-OH)_3(H_2O)_2(dien)_3(B-\alpha-PW_9O_{34})] \cdot 4H_2O$	enMe: 1,2-diaminopropan, dien: dietilentriamin, H ₂ O	(Zheng vd., 2007b).
$[Zn(enMe)_2(H_2O)]_2\{[Zn(enMe)_2][Zn_4(HenMe)_2(PW_9O_{34})_2]\} \cdot 8H_2O$	enMe: 1,2-diaminopropan, H ₂ O	(Zheng vd., 2007a).
$[[Ni_7(\mu_3-OH)_3O_2(dap)_3(H_2O)_6](B-\alpha-PW_9O_{34})][Ni_6(\mu_3-OH)_3(dap)_3(H_2O)_6](B-\alpha-PW_9O_{34})][Ni(dap)_2(H_2O)_2] \cdot 4.5H_2O$ $(enH_2)_3H_{15}\{[Fe^{II}_{1.5}-Fe^{III}_{12}(\mu_3-OH)_{12}(\mu_4-PO_4)_4](B-\alpha-PW_9O_{34})_4\} \cdot 130H_2O$ $[[Cu_6(\mu_3-OH)_3(en)_3(H_2O)_3](B-\alpha-PW_9O_{34})] \cdot 7H_2O$ $[[Ni_6(\mu_3-OH)_3(en)_3(H_2O)_6](B-\alpha-PW_9O_{34})] \cdot 7H_2O$ $[[Ni_6(\mu_3-OH)_3(en)_2(H_2O)_8](B-\alpha-PW_9O_{34})] \cdot 7H_2O$ $[[Ni_6(\mu_3-OH)_3(dap)_2(H_2O)_8](B-\alpha-PW_9O_{34})] \cdot 7H_2O$	dap: 1,2-diaminopropan, en: etilendiamin, OH ⁻ , H ₂ O	(Jun vd., 2007).
$[Ni(tepa)(H_2O)]_4H_2[Ni_4(H_2O)_2(\alpha-B-PW_9O_{34})_2] \cdot 8H_2O$ $(enH_2)_3[Ni_2(H_2O)_{10}][Ni_4(H_2O)_2(\alpha-B-PW_9O_{34})_2] \cdot en \cdot 8H_2O$ $(enH_2)_{10}[Mn_4(H_2O)_2(\alpha-B-PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$	en: etilendiamin, tepa: tetraetilenpentaamin, H ₂ O	(Zhao vd., 2009).
$(H_2en)_{0.5}H[Cu(en)_2(H_2O)]_2\{[Cu(en)_2](\alpha-P_2W_{17}CuO_{61})\} \cdot 8H_2O$ $[4,4'-H_2bpy]_2\{[Cu(4,4'-bpy)_3][Cu(4,4'-bpy)_4(H_2O)_2]_2[Cu(4,4'-bpy)]\}[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]_2 \cdot 6H_2O$	4,4'-bipy: 4,4'-bipiridin, H ₂ O, en: etilendiamin	(Zhao vd., 2008).

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$[\{\text{Ni}(\text{dap})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2[\text{Ni}(\text{dap})_2]_2[\text{Ni}_4(\text{Hdap})_2(\text{B}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	dap: 1,2-diaminopropan, H_2O	(Zhao vd., 2007).
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})(2,2'\text{-bipy})]_3[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	en: etilendiamin, 2,2'-bipy: 2,2'-bipiridin	(Jin vd., 2007).
$[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Zn}(\text{phen})_2\}\{\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	phen: 1,10'-fenantrolin, H_2O	(Tian vd., 2007).
$[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Cd}(\text{phen})_2\}\{\text{Cd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Ni}(2,2'\text{-bipy})_3]_{1,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{Ni}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,2'-bipy, H_2O	(Xu vd., 2000).
$[\text{M}_2(\text{bpy})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]_2(\text{H}_2\text{-bpy}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M) Co(II),Ni(II)	4,4'-bipy, ox: okzalot, H_2O	(Zhao vd., 2008).
$\text{K}_4\text{Na}_{10}[\alpha\text{-CuP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{60}(\text{OH})]_2 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{en}][\text{H}_2\text{hn}]_{0,5}[\text{Cu}(\text{en})_2]_{4,5}[\alpha\text{-CuP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{60}(\text{OH})]_2 \cdot 43\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3[\text{H}_2\text{hn}]_{2,5}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{60}\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (3).	en, hn: 1,6-hekzametilendiamin, OH ⁻	(Zhang vd., 2008a).
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_7\text{H}_3[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$: Tetra-n-bütillamonyum, H_2O	(Balula vd., 2004).
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_7\text{H}_3[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$		
$[\text{Ag}_2(4,4'\text{-bpy})_2(4,4'\text{-Hbpy})(\text{H}_2\text{O})][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	4,4'-bipy, H_2O	(Yang vd., 2010)
$[\text{Ag}_4(4,4'\text{-bpy})_4][4,4'\text{-H}_2\text{bpy}][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Ag}_4(4,4'\text{-bpy})_4][\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Na}_8[\text{Ag}_3(4,4'\text{-bpy})_3][\text{PW}_{10}\text{Ag}_2\text{O}_{39}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{PW}_{10,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{40}][\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})_2]_{4,5}$	2,2'-bipy	(Xiao vd., 2011).
$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Phen})_2]_4[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Cl}_4(\text{Phen})_4][\text{PW}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	phen	
$[\{\text{Cu}_{0,5}(\text{imi})(\text{O}_{0,5}\text{H})\text{Cu}_{0,5}(\text{imi})_2\}_2\{\text{Cu}_{0,5}(\text{imi})\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	imi: imidazol, 2,2'-bipy,	(Yu vd., 2013).
$(\text{Himi})_2[\{\text{Mn}(2,2'\text{-bpy})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	phen,	
$(\text{Himi})_2[\{\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})_2\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	gly: glisin, H_2O	
$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{gly})\text{Cu}(\text{phen})\}(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Mn}(\text{phen})_3][\{\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$		
$(\text{H}_2\text{phen})[\text{Mn}(\text{phen})_3][\{\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Ag}_5(\text{btp})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	btp: 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)- propane, H_2O	(Zhang vd., 2012).
$[\{\text{Ag}_3\text{L}_3\}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{DMF})_{2,5}]_n$	L: N,N'-bis-piridin-2-ylmetilen- hidrazin	(Bai vd., 2011).

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

Na ₂ {MHbhep(H ₂ O) ₄ }[PW ₁₀ M ₂ O ₃₈ {Hbhep} ₂] M = Co ²⁺ , and Ni ²⁺ (H ₂ bhep) ₃ Na ₄ [Co ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂] · 15H ₂ O	bhep: N,N'-Bis(2-hidroksietil) piperazin, H ₂ O, OH ⁻ , HPO ₄ ⁻	(Ritchie vd., 2009).
Na ₁₈ (H ₂ bhep) ₁₅ {[Co ₉ (OH) ₃ (H ₂ O) ₃ (HPO ₄) ₂ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₃] ₂ {C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₂] ₃ }[Co ₉ (OH) ₃ (H ₂ O) ₆ (HPO ₄) ₂ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₃] · 80H ₂ O	bhep: N,N'-Bis(2-hidroksietil) piperazin, H ₂ O	(Ritchie vd., 2009).
(H ₂ BHEP) ₂ Na ₁₀ {(P ₄ W ₆ O ₃₄) ₂ Co ₂ Na ₂ (H ₂ O) ₂ }{Co(H ₂ O) ₄] ₂ · 1,25H ₂ O	dpdo: 4,4'-bipiridin-N,N'-dioksit PO ₄ ²⁻ , O ²⁻	(Han vd., 2012). (Wu vd., 2009).
{Zn ₃ (dpdo) ₇ }[PW ₁₂ O ₄₀] ₂ · 3H ₂ O	en, H ₂ O, OH ⁻	(Li vd., 2009).
K ₁₄ Na ₁₇ [(Mn ^{III} ₁₃ Mn ^{II} O ₁₂ (PO ₄) ₄ (PW ₉ O ₃₄) ₄] · 56H ₂ O		
[Cu(en) ₂] ₂ [Cu(en) ₂ (H ₂ O)] ₂ [Cu(H ₂ O) ₂][Cu ₄ (H ₂ O) ₂ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₂] · 2H ₂ O (1), [Cu ₆ (μ ₃ -OH) ₃ (en) ₃ (H ₂ O) ₅ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₃] · 6H ₂ O (2), Na ₆ {[Cu ₆ (μ ₃ -OH) ₃ (en) ₃ (H ₂ O) ₂ (B-R-PW ₉ O ₃₄) ₂][Cu ₄ (H ₂ O) ₂ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₂] · 2H ₂ en · 8H ₂ O (3), [Cu ₆ (μ ₃ -OH) ₃ (en) ₃ (H ₂ O) ₃ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₄] · 4H ₂ O (4), [Cu ^{II} ₆ Cu ^I ₄ (μ ₆ -O)(OH) ₁₈][Cu ₆ (μ ₃ -OH) ₃ (enMe) ₃ (H ₂ O) ₃ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₄] · 4H ₃ O · 2H ₂ O		
[Fe ^{II} (bpy) ₃][PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III} (OH)-(bpy) ₂] · 12H ₂ O	bpy=bipiridin, dmpby	(Pichon vd., 2008).
(hdmbpy) ₂ [Fe ^{II} (dmbpy) ₃] ₂ (PW ₁₁ O ₃₉) ₂ Fe ^{III} ₄ O ₂ (dmbpy) ₄] · 12H ₂ O		
H ₂ [Fe ^{II} (dmbpy) ₃] ₂ (PW ₁₁ O ₃₉) ₂ Fe ^{III} ₄ O ₂ (dmbpy) ₄] · 10H ₂ O		
[N(CH ₃) ₄] ₁₀ [PW ₁₁ O ₃₉) ₂ Fe ^{III} O] · 12H ₂ O		
KRb ₅ [(PW ₁₀ O ₃₇)(Ni(H ₂ O)) ₂ (μ-N ₃)] · 19H ₂ O	H ₂ O, azid	(Mialane vd., 2004).
K ₃₆ Na ₁₁ {[a-P ₂ W ₁₅ O ₅₆] ₆ {Ce ₃ Mn ₂ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₂ -OH) ₂] ₃ (μ ₂ -OH) ₂ (H ₂ O) ₂ (PO ₄)] · 106H ₂ O	O ²⁻ , OH ⁻ , PO ₄ ²⁻	(Fang ve Kögerler, 2008).
Na ₉ (CH ₃ -hmta) ₄ (hmta) ₂ {[Fe _{10-x} W _x H _{15-3x} O ₁₅ (hmta) ₂](P ₂ W ₁₃ O ₅₁) ₂] · 70H ₂ O (x:0.18)	hmta: heksametilentetramin	(Shi vd., 2009).
Na ₁₆ [Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] · 51H ₂ O	H ₂ O	(Ruhlmann vd., 2007).
Na ₁₆ [MnCo ₃ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] · 51H ₂ O		
Na ₁₆ [NiCo ₃ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] · 49H ₂ O		
Na ₁₆ [ZnCo ₃ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] · 49H ₂ O		
Na ₁₆ [CdCo ₃ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] · 47H ₂ O		

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$\text{Li}_4\text{K}_{16}[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\text{Fe}_{16}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 66\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{KCl}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$	(Mal vd., 2008).
$\text{Na}_9\text{K}_{11}[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\text{Fe}_{16}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 100\text{H}_2\text{O}$		
$\text{K}_{12}\text{Li}_{13}[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$	(Mal ve Kortz, 2005).
$\text{K}_{56}\text{Li}_{74}\text{H}_{14}[(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})\{(\text{P}_2\text{W}_{14}\text{Mn}_4\text{O}_{60})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mn}_3\text{O}_{58})_2\}_4] \cdot 680\text{H}_2\text{O}$	O^{2-}	(Fang vd., 2011).
$\text{Li}_2\text{K}_4[\text{H}_4\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Fe}_9\text{O}_{56}(\text{OAc})_7] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	Ac^-	(Godin vd., 2005).
$\text{Na}_{16}\text{K}_{12}[\text{H}_{56}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{Fe}_{28}\text{O}_{248}] \cdot \text{ca.}90\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Na}_{17}[\text{NaNi}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$	H_2O	(Schaming vd., 2009).
$\text{Na}_{16}[\text{CoNi}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$		
$[\text{Ni}(\text{enMe})_2]_{13}[\text{H}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_4\text{W}_{34}(\text{OH})_4\text{O}_{136}(\text{enMe})_8(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{dap en}, \text{OH}^-$	(Zheng vd., 2009).
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{H}_8\text{Ni}_{20}\text{P}_4\text{W}_{34}(\text{OH})_4\text{O}_{136}(\text{en})_9(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Na}_{21}[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_8\{\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{B-a-PW}_9\text{O}_{34})(\text{B-b-PW}_8\text{O}_{31})_2\}]_2$	H_2O	(Chu vd., 2010).
$\text{Na}_{11}[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	H_2O	(Mbomekalle vd., 2003).
$\alpha_2\text{-K}_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Mn}^{+3}\text{OH}_2) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{Br}^-$	(Lyon vd., 1991).
$\alpha_2\text{-K}_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Fe}^{+3}\text{OH}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
$\alpha_2\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co}^{+2}\text{OH}_2) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		
$\alpha_2\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{2+}\text{OH}_2) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$		
$\alpha_2\text{-K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Cu}^{2+}\text{OH}_2) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		
$\alpha_2\text{-}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_{7,3}\text{H}_{0,7}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Mn}^{3+} \cdot \text{Br})$		
$\alpha_2\text{-}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_{6,75}\text{H}_{0,5}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{L})$ (L=0.75 H_2O , 0.25 Br^-)		
$\alpha_2\text{-}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_9\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co}^{2+}\text{Br}) \cdot \alpha_2\text{K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Co} \cdot \text{OH}_2) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$		
$\alpha_2\text{-}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_9\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni}^{2+} \cdot \text{Br}) \cdot \alpha_2\text{K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Ni} \cdot \text{OH}_2) \cdot 17\text{H}_2\text{O}$		
$\alpha_2\text{-}[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_9\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Cu}^{2+} \cdot \text{Br}) \cdot \alpha_2\text{K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Cu} \cdot \text{OH}_2) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{5,5}(\text{H})_{1,5}[(\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3)_{0,9}(\text{WO})_{0,1}\{\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}] \text{Cl} \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$	Dimethylamin L-malik asit	(Sokolov vd., 2009).
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2(\text{H})_4\{[(\text{H}_2\text{O})_2\text{ZrP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\} \cdot 8,67\text{H}_2\text{O}$		
$(\text{NH}_2\text{Me}_2)_8[\text{Zr}(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$		
$\text{NH}_2\text{Me}_2)_8[\text{Hf}(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{15}\{[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55}(\text{H}_2\text{O})]\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{l-tartH})[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]\} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	$\text{l-tartH}, \text{d-tartH}, \text{O}^{2-}, \text{H}_2\text{O}$	(Fang vd., 2005).
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{15}\{[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55}(\text{H}_2\text{O})]\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{d-tartH})[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]\} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

[Ag ₈ (btp) ₄ (H ₂ O) ₂ (HPW ^{VI} ₁₀ W ^V ₂ O ₄₀) ₂].H ₂ O	btp = 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propan,	(Wang vd., 2013).
[Ag ₄ (btb) ₂ (HPW ^{VI} ₁₀ W ^V ₂ O ₄₀)]	btb = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)bütan,	
[(btb)(H ₃ PW ₁₂ O ₄₀)].6H ₂ O	btx = 1,6-bis(1,2,4-triazol-1-yl)heksan, H ₂ O	
[Ag ₅ (btx) ₄ (PW ^{VI} ₁₀ W ^V ₂ O ₄₀)]		
Li ₄ K ₁₆ [P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄ Fe ₁₆ (OH) ₂₈ (H ₂ O) ₄].66H ₂ O.2KCl	H ₂ O, OH ⁻	(Mal vd., 2008).
Na ₉ K ₁₁ [P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄ Fe ₁₆ (OH) ₂₈ (H ₂ O) ₄].100H ₂ O		
K ₁₂ Li ₁₃ [Cu ₂₀ Cl(OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂ (P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)].22H ₂ O	Cl ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O	(Mal ve Kortz, 2005).
K ₅₆ Li ₇₄ H ₁₄ [(P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄){(P ₂ W ₁₄ Mn ₄ O ₆₀)(P ₂ W ₁₅ Mn ₃ O ₅₈) ₂ }] ₄].680H ₂ O	O ²⁻	(Fang vd., 2011).
Li ₂ K ₄ [H ₄ P ₂ W ₁₂ Fe ₉ O ₅₆ (OAc) ₇].34H ₂ O	Ac ⁻	(Godin vd., 2005).
Na ₁₆ K ₁₂ [H ₅₆ P ₈ W ₄₈ Fe ₂₈ O ₂₄₈].ca.90H ₂ O		
Na ₁₇ [NaNi ₃ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	H ₂ O	(Schaming vd., 2009).
Na ₁₆ [CoNi ₃ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]		
[Ni(enMe) ₂] ₃ [H ₆ Ni ₂₀ P ₄ W ₃₄ (OH) ₄ O ₁₃₆ (enMe) ₈ (H ₂ O) ₆].12H ₂ O	dap en, OH ⁻	(Zheng vd., 2009).
[Ni(en) ₂ (H ₂ O)] ₂ [H ₈ Ni ₂₀ P ₄ W ₃₄ (OH) ₄ O ₁₃₆ (en) ₉ (H ₂ O) ₄].16H ₂ O		
Na ₂₁ [Na ₃ (H ₂ O) ₈ {Ni ₃ (H ₂ O)(B-a-PW ₉ O ₃₄)(B-b-PW ₈ O ₃₁)} ₂]	H ₂ O	(Chu vd., 2010).
Na ₁₁ [Ni ₃ Na(H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂].14H ₂ O	H ₂ O	(Mbomekalle vd., 2003).
α ₂ -K ₇ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Mn ⁺³ OH ₂).12H ₂ O	H ₂ O, Br ⁻	(Lyon vd., 1991).
α ₂ -K ₇ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Fe ⁺³ OH ₂).8H ₂ O		
α ₂ -K ₈ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Co ⁺² OH ₂).16H ₂ O		
α ₂ -K ₈ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Ni ⁺² OH ₂).17H ₂ O		
α ₂ -K ₈ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Cu ⁺² OH ₂).16H ₂ O		
α ₂ -[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] _{7,3} H _{0,7} P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Mn ³⁺ .Br)		
α ₂ -[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] _{6,75} H _{0,5} P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Fe ³⁺ .L) (L=0.75 H ₂ O, 0.25Br ⁻)		
α ₂ -[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₉ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Co ²⁺ Br). α ₂ K ₈ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Co.OH ₂).15H ₂ O		
α ₂ -[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₉ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Ni ²⁺ .Br). α ₂ K ₈ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (NiOH ₂).17H ₂ O		
α ₂ -[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₉ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (Cu ²⁺ .Br). α ₂ K ₈ P ₂ W ₁₇ O ₆₁ (CuOH ₂).16H ₂ O		

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{5.5}(\text{H})_{1.5}[(\text{Hf}(\text{H}_2\text{O})_3)_{0.9}(\text{WO})_{0.1}\{\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}]\text{Cl}\cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$	Dimethylamin	(Sokolov vd., 2009).
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2(\text{H})_4[\{(\text{H}_2\text{O})_2\text{ZrP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\}]\cdot 8.67\text{H}_2\text{O}$	L-malik asit	
$(\text{NH}_2\text{Me}_2)_8[\text{Zr}(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 7.9\text{H}_2\text{O}$		
$\text{NH}_2\text{Me}_2)_8[\text{Hf}(\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$		
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{15}\{[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55}(\text{H}_2\text{O})]\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{l-tartH})[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]\}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$	l-tartH, d-tartH, O^{2-} , H_2O	(Fang vd., 2005).
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{15}\{[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{55}(\text{H}_2\text{O})]\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{d-tartH})[\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]\}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Ag}_8(\text{btp})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPW}^{\text{VI}}_{10}\text{W}^{\text{V}}_{2}\text{O}_{40})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$	btp = 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)propan,	(Wang vd., 2013).
$[\text{Ag}_4(\text{btb})_2(\text{HPW}^{\text{VI}}_{10}\text{W}^{\text{V}}_{2}\text{O}_{40})]$	btb = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)bütan,	
$[(\text{btb})(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	btx = 1,6-bis(1,2,4-triazol-1-yl)heksan, H_2O	
$[\text{Ag}_5(\text{btx})_4(\text{PW}^{\text{VI}}_{10}\text{W}^{\text{V}}_{2}\text{O}_{40})]$		
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}_4(\text{enMe})_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}_4(\text{enMe})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	1,6-hekzandiamin	(Zhang vd., 2008b).
$\text{Na}_2[\text{H}_6\text{N}_2(\text{CH}_2)_6]_2\{\text{Ni}_4[\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2)_6]_2(\text{H}_2\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2),	enMe: 1,2'-diaminopropan	
$\text{Na}_{14}[(\text{a-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6]_{14}\cdot 68\text{H}_2\text{O}$	H_2O	(Fang vd., 2012).
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{5.33}\text{H}_2\text{Mn}^{\text{II}}_{0.33}[(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{8-}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Dimetilamin Ac ⁻	(Fang vd., 2010).
$\{[\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{enMe})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})](1,3\text{-bdc})\}[\text{Ni}(\text{enMe})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,3-H ₂ bdc = 1,3-benzendikarboksilik asit	(Zheng vd., 2008).
$\{[\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})](\text{Htda})\}\cdot \text{H}_3\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	H ₂ tda = hiophene-2,5-dicarboxylic acid	
$\{[\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})][\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})](1,4\text{-bdc})_{1.5}\}[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{H}_3\text{O}$	1,4-H ₂ bdc = 1,4-benzendikarboksilik asit	
$\{[\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{en})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})](1,3,5\text{-Hbtc})\}[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3,5-H ₃ btc = 1,3,5-benzentrikarboksilik asit	
$\{[\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5(\text{PW}_9\text{O}_{34})](1,2,4\text{-Hbtc})\}\cdot \text{H}_2\text{enMe}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,2,4-H ₃ btc = 1,2,4-benzentrikarboksilik asit enMe: 1,2-Diaminopropan, en: etilendiamin, OH ⁻	

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$K_6Na_{10}[H_{12}P_4W_{28}Fe_8O_{120}] \cdot 28H_2O$	H_2O	(Godin vd., 2005).
$K_{12}[\{M(H_2O)_4\}_2\{H_{12}P_4W_{28}Fe_8O_{120}\}] \cdot 30H_2O$		
$Na_{10}K_6[H_{12}P_4W_{28}Fe_8O_{120}] \cdot 28H_2O$		
$Na_{21}K_2[K(P_2W_{16}Co_2O_{60})_3]$	-	(Mitchell vd., 2009).
$[(CH_3)_2NH_2]_6H_2[\{a-P_2W^{VI}_{16}O_{57}(OH)_2\}\{Ce^{IV}Mn^{IV}_6O_9(O_2CCH_3)_8\}] \cdot 20H_2O$	Dimetilamin, OH^-	(Fang ve Kögerler, 2008).
$K_{21}Na_8[KFe_{12}(OH)_{18}(\alpha-1,2,3-P_2W_{15}O_{56})_4] \cdot 70H_2O$	OH^-	(Paradeep vd., 2007).
$(C_2N_2H_{10})_{11}[(PW_9O_{34}Fe_3(OH)_3(PO_4)_4Fe] \cdot 38H_2O$	en, hydroxo	(Pichon vd., 2008).
$K_4(C_2N_2H_{10})_{12}[(PW_{10}Fe_2O_{39})_4] \cdot 30H_2O$		
$[\{Cu_5(2,2'-bpy)_5(H_2O)(HPO_4)(PO_4)\}PW_{11}CuO_{39}] \cdot 6H_2O$	2,2'-bipy	(Lisnard vd., 2005).
$[4,4'-Hbpy][\{Cu_2(2,2'-bpy)_2(4,4'-bpy)_{2,5}\}PW_{11}CuO_{39}] \cdot 16H_2O$	4,4'-bipy	
$Na_3[4,4'-Hbpy]\{Cu_4(4,4'-$	H_2O	
$bpy)_8(H_2O)_8\}[PW_{11}CuO_{39}(H_2O)] [PW_{10}Cu_2O_{38}(H_2O)_2] \cdot 38H_2O$		
$Na_2[\{Cu_8(2,2'-bpy)_8\}(PW_8O_{31})_2] \cdot 15H_2O$		
$Na_{15}[Na_3\{M(H_2O)_4\}_6\{WO(H_2O)\}_3(P_2W_{12}O_{48})_3] \cdot xH_2O$	H_2O	(Yao vd., 2010).
$K_3Na_{17}[\{W_2Co_2O_8(H_2O)_2\}(P_2W_{12}O_{46})_2] \cdot 30H_2O$	H_2O	(Zhang vd., 2008d).
$K_4Na_{15}[K_3C\{Mn(H_2O)_4\}_2\{WO_2(H_2O)_2\}_2\{WO(H_2O)\}_3(P_2W_{12}O_{48})_3] \cdot xH_2O$	H_2O	(Zhang vd., 2008c)
K_3Na_7-		
$Li_{5,5}Ni_{0,25}[Na_3C\{Ni_{3,5}(H_2O)_{13}\}\{WO_2(H_2O)_2\}_2\{WO(H_2O)\}_3(P_2W_{12}O_{48})_3] \cdot xH_2O$		
$K_6Na_{11}[Na_3C\{Cu_3(H_2O)_9\}\{WO_2(H_2O)_2\}_2\{WO(H_2O)\}_3(P_2W_{12}O_{48})_3] \cdot xH_2O$		
$K_8Na_{10}[(a-P_2W_{16}O_{59})Zr_2(m_3-O)(mal)]_2$	mal: Malik asit	(Fang vd., 2005).
$K_7Na_7[Co_7(H_2O)_2(OH)_2P_2W_{25}O_{94}]Co(H_2O) \cdot 13H_2O$	H_2O, OH^-	(Clemente-Juan vd., 2004).
$Na_{17}[(NaOH)_2Co_3(H_2O)(P_2W_{15}O_{56})_2]$	H_2O	(Clemente-Juan vd., 2005).
$Na_{18}[Na_2Co_2(P_2W_{15}O_{56})] \cdot 57H_2O$	-	(Ruhlmann vd., 2002).
$Na_{17}[NaCo_3(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 48H_2O$		

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$K_{12}Li_{16}Co_2[Co_4(H_2O)_{16}P_8W_{48}O_{184}] \cdot 60H_2O$	H_2O	(Bassil vd., 2010).
$K_{12}Li_{10}Mn_3[Mn_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2] \cdot 67H_2O$		
$K_{14}Li_8Ni_3[Ni_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2] \cdot 44H_2O$		
$K_{20}Li_{16}[(VO_2)_4(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 48H_2O$		
$LiK_{14}Na_9[P_8W_{48}O_{184}Cu_{20}(N_3)_6(OH)_{18}] \cdot 60H_2O$	Azit, OH ⁻	(Pichon vd., 2007).
$Na_{14}[SiW_9O_{34}Cu_3(N_3)_2(OH)(H_2O)]_2 \cdot 24H_2O$		
$[Cu_2(Phen)_4Cl][Cu_2(Phen)_3(H_2O)Cl][P_2W_{18}O_{62}] \cdot H_2O$	Phen, H ₂ O	(Zhang vd., 2009).
$[Cu_7(Phen)_7(H_2O)_4Cl_8][P_2W_{18}O_{62}] \cdot 6H_2O$		
$Na_{16}[Cu^{II}(OH)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})(P_2Cu^{II}_2(OH)_4W_{13}O_{52})$	TBA: tetrabutilamonyum,	(Anderson vd., 2001).
$TBA[Cu^{II}(OH)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})(P_2Cu^{II}_2(OH)_4W_{13}O_{52})$	H ₂ O	
$Na_{16}[Co^{II}(OH)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})(P_2Co^{II}_2(OH)_4W_{13}O_{52})]$		
$TBA[Co^{II}(OH)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})(P_2Co^{II}_2(OH)_4W_{13}O_{52})]$		
$\alpha-Na_{11}[(FeCl)_2(FeOH)_2P_2W_{15}O_{59}] \cdot 14H_2O$	TBA, H ₂ O	(Anderson vd., 2002).
$\alpha-Na_9[(FeOH)_3P_2W_{15}O_{59}] \cdot 19H_2O$		
$Na_{14}[\alpha\alpha\beta\alpha-(NaOH)_2(FeOH)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 20H_2O$		
$[(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N]_{15}[\alpha\alpha\beta\alpha-Fe_3(P_2W_{15}O_{56})_2]$		
$Na_{14}[\alpha\alpha\beta\alpha-(NiOH)_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 24H_2O$		
$[(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N]_{14}[\alpha\alpha\beta\alpha-Ni_2Fe_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$		
$\alpha\alpha\alpha\alpha-Na_{16}[(NaOH)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 54H_2O$ (Fe ₂ X ₄),	Cl ⁻ , H ₂ O	(Keita vd., 2004).
$\alpha\alpha\beta\alpha-Na_{14}[(NaOH)_2(Fe^{III}OH)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 20H_2O$ (Fe ₃ X ₄),		
$\alpha\beta\beta\alpha-Na_{12}[(Fe^{III}OH)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 54H_2O$ (Fe ₄ X ₄),		
$\alpha\beta\beta\alpha-Na_{14}[(Mn^{II}OH)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2] \cdot 18H_2O$ (Mn ₂ -Fe ₂ X ₄),		
$\alpha-Na_{11}[(X_2(Fe^{III}Cl)_2(Fe^{III}OH)_2W_{15}O_{59})] \cdot 14H_2O$ (Fe ₃ X ₂) (X: P(V) ya da As(V))		
$H_2Na_{14}[Fe^{III}_2(NaOH)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$	H ₂ O	(Zhang vd., 2001).
$(NBu_4)_4H[PZ(H_2O)W_{11}O_{39}]$ (Z = Mn, Co, Ni, Cu, and Zn)	TBA, H ₂ O	(Coronado vd., 1998).
$[\alpha_2-P_2Mn^{III}(L)W_{17}O_{61}](P_2W_{17}Mn^{III})$	L: H ₂ O	(Khenkin vd., 2006).
$[Mn(salen)(CH_3OH)(H_2O)]_2[Mn(salen)(CH_3OH)](PW_{12}O_{40})]$	Salen: C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ , metanol	(Meng vd., 2011).

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$K_8Na_4[Na_2Co_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 28H_2O$		(Hou vd., 2010).
$K_8Na_4[Na_2Ni_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 30H_2O$		
$Na_{12}[Na_2Mn_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 36H_2O$		
$K_8Na_4[Na_2Zn_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 31H_2O$		
$K_6Li_6[Li_2Co_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 38H_2O$		
$K_6Li_6[Li_2Ni_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 28H_2O$		
$K_3Na_3Li_6[Li_2Mn_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 40H_2O$		
$K_6Na_2Li_4[Li_2Zn_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 25H_2O$		
$Na_{17}[Ni_4Mn_2P_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2]$	H_2O	(Mbomekalle vd., 2003).
$Na_9[AsW_9O_{34}] \cdot 13H_2O$		
$Na_{16.5}Ni_{0.25}[Ni_6As_3W_{24}O_{94}(H_2O)_2] \cdot 54H_2O$		
$Na_{11}[Ni_3Na(H_2O)_2(AsW_9O_{34})_2]_3 \cdot 0.5H_2O$		
$Na_{25}\{Ni_{12}(OH)_9WO_4[W_7O_{26}(OH)][PW_9O_{34}]_3\} \cdot 86H_2O$	OH^-	(Zhang vd., 2009).
$Na_{22}K_2[(H_2Fe_2P_2W_{16}O_{60})_3] \cdot 67H_2O$	-	(Boyd vd., 2010).
$Na_{28}K_2[(Ni_2P_2W_{16}O_{60})_3] \cdot 91H_2O$		
$[Cu_6(qx)_9(PW_{12}O_{40})_2]$	qx : Kinoksalin, H_2O	(Chi vd., 2012).
$[Cu_3(qx)_5(PW_{12}O_{40})(H_2O)]$		
$Cu_4(qx)_4(HPCu^{II}W_{11}O_{39})] \cdot 1.5H_2O$		
$K_7Na_3P_2W_{23}O_{80}\{Re(CO)_3\}_2 \cdot 38H_2O$	Trimetilamonyumbromit, CO	(Zhao vd., 2014).
$(C_3H_{10}N)_8Na_2P_2W_{23}O_{80}\{Re(CO)_3\}_2 \cdot 10H_2O$		
$(C_3H_{10}N)_6KNa_3P_2W_{23}O_{80}\{Mn(CO)_3\}_2 \cdot 7H_2O$		
$[Ni(enMe)_2(H_2O)_2]_2[Ni(enMe)_2PWVI_9WV_3O_{40}] \cdot H_2O$	$enMe$: 1,2-diaminopropan, H_2O	(Zhang vd., 2009).
$[Ni(enMe)_2][Ni(enMe)_2(H_2O)_2][PW_9^VIW_3^VO_{40}] \cdot H_2O$		
$[Ni(enMe)_2]_4[Ni(enMe)_2][Ni(enMe)_2(H_2O)AsW_6^VIW_4^VO_{42}] \cdot 6H_2O$		
$[PW_{12}O_{40}][Cu(bpy)_2]_4$	Phen, bipy, H_2O	(Wang vd., 2012).
$[PW_{11}CuO_{39}][Cu(bpy)_2]_5$		
$[BW_{12}O_{40}][Cu(bpy)_2]_5$		
$[BW_{12}O_{40}][Cu(Phen)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$		

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

(ET) ₈ [PMnW ₁₁ O ₃₉] _n ·2nH ₂ O	ET:	(Galín-Mascaros vd., 1995).
(ET) ₈ [XW ₁₂ O ₄₀](solv) _n (X=Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , (H ⁺) ₂ , B ³⁺ , Si ⁴⁺)	bis(ethyenedithio)tetrathiafulvalene.	
(H ₂ TED) ₂ Cs ₄ [Co ₄ (H ₂ O) ₂ (B-a-HPW ₉ O ₃₄) ₂]·28H ₂ O	(TED = triethylenediamine)	(Li vd., 2014).
K ₁₂ (α-H ₂ P ₂ W ₁₂ O ₄₈)·24H ₂ O		
KNa ₃ [Fe ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O) ₂] ₃ [α-P ₂ W ₁₇ Fe(H ₂ O)O ₆₁]·32.5H ₂ O	Ac ⁻ , H ₂ O	(Izarova vd., 2005).
(Cs ₅ [PMnW ₁₁ O ₃₉])	-	(Patel vd., 2011).
[Ni(phen) ₃] ₂ H ₆ [Ni ₄ (H ₂ O) ₂ (B-α-PW ₉ O ₃₄) ₂]·4H ₂ O	phen, H ₂ O	(Chen vd., 2011).
K ₂₄ [P ₄ W ₅₂ O ₁₇₈]·47H ₂ O	H ₂ O	(Pradeep vd., 2008).
K ₂₀ [P ₄ W ₄₄ O ₁₅₂]·48H ₂ O		
K ₁₄ [P ₂ W ₁₉ O ₆₉ (OH ₂) ₂]·24H ₂ O		
K ₁₉ [P ₃ W ₃₉ O ₁₃₄]·30H ₂ O		
K ₇ [H ₄ P ₁ W ₁₈ O ₆₂]·18H ₂ O		
PW ₁₁ O ₃₉ Co	H ₂ O	(Shringarpure vd., 2011).
Cs ₅ [PCo(H ₂ O)W ₁₁ O ₃₉]·6H ₂ O		
(H ₂ bpp) ₄ [PW ₁₁ CuO ₃₉][PW ₁₂ O ₄₀]	[bpp = 1,3-Di(4-piridil)propan]	(Zhao vd., 2014).
H ₅ (bpe) ₃ [SiW ₁₁ CoO ₃₉]·2H ₂ O	[bpe = 1,2-Di(4-piridil)etilen]	
[Ni(en) ₂] ₂ [{Ni ₃ (en) ₆ (H ₂ O) ₂ Ni ₄ (H ₂ O) ₂ (-PW ₉ O ₃₄) ₂ }]·7H ₂ O	en, H ₂ O	(Ma vd., 2011).
Na ₇ [α-PW ₁₁ O ₃₉]·nH ₂ O		
Na ₉ [A-α-PW ₉ O ₃₄]·nH ₂ O		
[Ni(H ₂ O)(en) ₂] ₂ [Ni(en) ₂] ₃	en, H ₂ O	(Xu vd., 2014).
Na ₉ [α-A-PW ₉ O ₃₄]·7H ₂ O		
[Ni ₄ (H ₂ O) ₂ (α-B-HPW ₉ O ₃₄) ₂]·12H ₂ O		
{[Ag(bipy)] ₂ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂]}·2[H ₂ bipy]·4H ₂ O	4,4'-bipy	(Sha vd., 2008).
{[Ag(bipy)] ₄ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂]}·2[Hbipy]		
K[P ₂ W ₁₈ O ₆₂]·2.5[H ₂ bipy]·2H ₂ O		
[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ₂ ·[H ₂ bipy] ₄ ·[Hbipy] ₄ ·3H ₂ O		
K ₁₄ [(α ₂ -P ₂ W ₁₇ TiO ₆₁) ₂ (μ-O)]·17H ₂ O	O ²⁻	(Yoshida vd., 2008).
H ₁₃ [(α ₂ -P ₂ W ₁₇ TiO ₆₁)(α ₂ -P ₂ W ₁₇ TiO ₆₁ H)(μ-O)]·55H ₂ O		
K ₈ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ TiO ₆₂]·18H ₂ O		

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$[\text{Cu}_{12}(\text{BTC})_8][\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	1,3,5-benzentrikaroksilat	(Sun vd., 2009).
$\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{68}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	H_2O	(Alizadeh vd., 2003).
$(\text{NH}_4)_{10}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{68}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2][\text{H}_2\text{en}][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{P}_2\text{CuW}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,	en, H_2O ,	(Yan vd., 2001).
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2][\text{Cu}(\text{en})_2]_{0.5}[\text{H}_2\text{en}]_{0.5}-[\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_2\text{P}_2\text{CuW}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	dpa: di-2-piridilamin	
$[\text{Co}(\text{dpa})_2(\text{OH}_2)_2][\text{Hdpa}][\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}]_3$		
$[\text{Cu}^1_2(\text{tbz})_3][\text{Cu}^1(\text{tbz})_2](\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$	tbz = thiabendazol	(Wang vd., 2013).
$\text{Li}_3[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12.5\text{H}_2\text{O}$		(Sokolov vd., 2013).
$\text{K}_7[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}] \cdot 11.37\text{H}_2\text{O}$	Ac^-	
$\text{K}_7[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Br}] \cdot 11.1\text{H}_2\text{O}$		
$[(4,4'-\text{bpyH}_2)_2(4,4'-\text{bpyH})][\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,4'-bipy	(Emirdag-Eanes vd., 2015).
$[(4,4'-\text{bpyH}_2)(\text{pyH})_3][\text{PCuW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	py: Piridin	
$[\text{Cu}_2(\mu_1-\text{bipy})_2(\mu_2-\text{bipy})(\mu_1-\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2-\text{OH})_2(\text{HPW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,4'-bipy, OH^-	(Li vd., 2014).
$\{[\text{Zn}(\text{HPPA})_2\text{H}_2\text{O}]_2[\text{H}_2\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	HPPA = pipemidic acid	(Zhang vd., 2013).
$[\text{Co}(\text{phen})_3]_3[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)	phen	(Aoto vd., 2014).
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]_2[\text{FeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)		
$\text{Na}_{10}(\text{NH}_4)_4[\{\text{(B-a-PW}_9\text{O}_{34})\text{Ni}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HAle})\}_2\text{Ni}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	HAle: Alendronic acid	(Liu vd., 2015).
$[\text{HDCCD}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	HDCCD: 2-siyamoguanidin	(Ma vd., 2015).
$[\text{M}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{10-}$ (M = Zr, 1 ve M = Hf, 2)		(Guo vd., 2013).
$[\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-OH})_3(\mu\text{-OH})_2](\alpha\text{-1,2-PW}_{10}\text{O}_{37})_2]^{7-}$ (M = Zr, 3 ve M = Hf, 4)		
$[\{\text{M}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{8-}$ (M = Zr, 5 ve M = Hf, 6)		
$[\text{Zr}_3(\mu_2\text{-OH})_3(\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$ (7)		
$\text{KNa}_3[\text{HPro}]_7[\text{Sm}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{Pro} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Pro= d-proline	(Wu vd., 2013).
$[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})]^{4-}$	H_2O	(Yang vd., 2014).
$[\text{Cu}_3(\text{bbi})_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})]$	bbi=1,1'-(1,4-butanediyl) bis(imidazol)	(Farsani vd., 2014).
$\{\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{dta})_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$	dta:Dietilentriamin	(Çolak vd., 2016).
$\text{K}_{16}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$	H_2O	(Olgun vd., 2017).

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$[\text{Cu}_3(\text{L})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2)	L = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-ylmetil)-benzen	(Zhang vd., 2014).
$[\text{Cu}(\text{pz})]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	pz = pirazin	(Liu vd., 2015).
$\text{Na}_4\text{K}_5[\text{K}_3\text{Cu}_3(\text{NO}_3)(\text{A}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]$	-	(Zhang vd., 2013).
$[\text{K}_3\text{Cu}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$		
$[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}_2(\text{Hbpy})][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	4,4'-bpy	(Zhang vd., 2010).
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2][\text{WO}_4]\{\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_3(\text{Im})_2\}(\text{B}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	en, Im = imidazole, H_2O	(Chi vd., 2013).
$\text{Na}_{12}\text{H}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPW}_7\text{O}_{28})_2] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ (1)		(Wang vd., 2012).
$\text{Na}_{14}[\text{M}(\text{HPW}_7\text{O}_{28})_2] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$ {M = Co^{II} (2), Cd^{II} (3), Mn^{II} (4)}		
$(\text{H}_3\text{btb})[\text{Fe}(\text{btb})_3(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	btb = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)bütan	(Tian vd., 2008).
$[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-O})_2(4,4'\text{-bpo})_4(\text{INA})_2(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,4'-bpo = 2,5-bis(4-piridil)-1,3,4-okzadiazol	(Wang vd., 2010).
	INA = piridin-4-karboksilik asit	
$(\text{bix})[\text{Cu}(\text{bix})][\text{Cu}_2(\text{bix})_2(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	bix = 1,4-bis(imidazol-1-ylmetil)benzen	(Zhang vd., 2009).
$\text{Na}_{14}[\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	H_2O	(Bai vd., 2008).
$[\text{Cu}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]_3[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pz})_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})_2]$	H_2O , 2,2'-bipy, pz = pirazin	(Zhu vd., 2011a).
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{14}[\{a_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Hf}(\text{l-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	$\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$	(Saku vd., 2010).
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{14}[\{a_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Zr}(\text{l-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	H_2O , OH^-	
$[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\text{H}_6[\text{Ce}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	en, dap = 1,2-diaminopropane, H_2O	(Shi vd., 2011).
$[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{dap})_2]_{4,5}[\text{Dy}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Cu}(\text{en})_2] \{[\text{Cu}_2(\text{en})_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}_6(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	en, H_2O	(Li vd., 2014).
$[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{dap})_2]_{3,5}[\text{La}(\alpha\text{-HPW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	dap = 1,2-diaminopropane, H_2O	(Shang vd., 2012).
$[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0,5}[\text{Cu}(\text{dap})_2]_4[\text{Nd}(\alpha\text{-HPW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Cu}(\text{dap})_2]_{3,5}[\text{Eu}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
$(\text{H}_2\text{bpy})_2\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	(Shu vd., 2012).
$\alpha\text{-K}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$		(Rocchiccioli-Deltcheff vd., 1983).
$\{\text{K}_3\text{H}_2[\text{Cu}(\text{Gly})_2]_3\text{BW}_{12}\text{O}_{40}\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	gly	(Liu vd., 2007).

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

$H_8[Cu(en)_2H_2O]_4[Cu(en)_2]\{[Cu(en)_2][La(PW_{11}O_{39})_2]\}_2 \cdot 18H_2O$	en, H ₂ O	(Du vd., 2010).
$H_6[Na_2(en)_2(H_2O)_5][Cu(en)_2H_2O]_4[Cu(en)_2]\{[Cu(en)_2][Ce(PW_{11}O_{39})_2]\}_2 \cdot 16H_2O$		
$H_6[Na_2(en)_2(H_2O)_5][Cu(en)_2H_2O]_4[Cu(en)_2]\{[Cu(en)_2][Pr(PW_{11}O_{39})_2]\}_2 \cdot 18H_2O$		
$H_6[Na_2(en)_2(H_2O)_4][Cu(en)_2H_2O]_4[Cu(en)_2]\{[Cu(en)_2][Nd(PW_{11}O_{39})_2]\}_2 \cdot 14H_2O$		
$H_6[Na_2(en)_2(H_2O)_5][Cu(en)_2H_2O]_4[Cu(en)_2]\{[Cu(en)_2][Sm(PW_{11}O_{39})_2]\}_2 \cdot 20H_2O$		
$H_7[Cu(en)_2]_2[Sm(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 10H_2O$		
$K_{13}[Eu(SiW_{11}O_{39})_2]$	-	(Ballardini vd., 1984).
$K_{15}[Eu(BW_{11}O_{39})_2]$		
$K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 15H_2O$	-	(Yamase ve Watanabe, 1986).
$K_{15}[Ce(BW_{11}O_{39})_2] \cdot nH_2O$	-	(Haraguchi vd., 1994).
$K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$	H ₂ O	(Yamase ve Ishikawa, 1996).
$K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13,5H_2O$		
$H_{21}[B_3W_{39}O_{132}] \cdot 69H_2O$	-	(Teze vd., 1997).
$K_8[BW_{11}O_{39}H] \cdot 13H_2O$		
$K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$	-	(Fletcher vd., 2001).
$(TBA)_4H_2[Mn(H_2O)BW_{11}O_{39}] \cdot H_2O$ (I)	TBA, H ₂ O,	(Santos vd., 2003).
$(HDTMA)_4H_2[Mn(H_2O)BW_{11}O_{39}] \cdot 10H_2O$ (II)	HDTMA: hegzadesiltrimetilamonyum	
$(dmaH)_2[Nd(dmf)_4(H_2O)][\alpha-BW_{12}O_{40}] \cdot H_2O$	Dma= dimetilamin, dmf =N,N-dimetilformamit, H ₂ O	(Niu vd., 2004).
$H_2(NH_4)_{10}[Ce_2(BW_{11}O_{39})_2(H_2O)_6] \cdot 21H_2O$	H ₂ O	(Sousa vd., 2005).
$KH_2[(d-C_5H_8NO_2)_4(H_2O)Cu_3][BW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$	d-Proline, l-proline, H ₂ O	(An vd., 2006).
$KH_2[(l-C_5H_8NO_2)_4(H_2O)Cu_3][BW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$		
$[Ce(DMF)_4(H_2O)][\alpha-BW_{12}O_{40}] \cdot H_2O \cdot (HDMA)_2$	DMA: dimethylamine, DMF, H ₂ O	(Wang vd., 2006).
$H_4[Na(H_2O)_2][Cu_6Na(gly)_8(H_2O)_2][BW_{12}O_{40}]_2 \cdot 13H_2O$	gly=glisin, H ₂ O	(An vd., 2007).
$CS_5(NH_4)_{0.94}[H_3BW_{14}O_{48}]_{0.94}[BW_{12}O_{40}]_{0.06} \cdot 10H_2O$	-	(Leclerc-Laronze vd., 2007).
$CS_6(NH_4)_6H_6B_2W_{26}O_{90} \cdot 12H_2O$		
$Na_3H_{18}B_3W_{39}O_{132} \cdot 56H_2O$		

Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

[Cu(En) ₂ (H ₂ O)][Cu(En) ₂] ₂ H ₃ [BW _{11.75} Cu _{0.25} O ₄₀] · 3.75H ₂ O	En, H ₂ O	(Liu vd., 2008).
[Mn(2,2'-bipy) ₃] _{1.5} [BW ₁₂ O ₄₀ Mn(2,2'-bipy) ₂ (H ₂ O)]·0.25H ₂ O (1), [Fe(2,2'-bipy) ₃] _{1.5} [BW ₁₂ O ₄₀ Fe(2,2'-bipy) ₂ (H ₂ O)]·0.5H ₂ O (2)	2,2'-bipy, H ₂ O, phen	(Wang vd., 2008).
[Cu ₂ (phen) ₂ (OH) ₂] ₂ H[Cu(H ₂ O) ₂ {BW ₁₂ O ₄₀ Cu _{0.75} (phen)(H ₂ O)} ₂]·1.5H ₂ O (3), {[Ni(phen) ₂ (H ₂ O)] ₂ H(α-BW ₁₂ O ₄₀)}·4H ₂ O	phen, 2,2'-bipy, 4,4'-bipy, H ₂ O	(Zhao vd., 2009).
[Cu ^I (2,2'-bipy)(4,4'-bipy) _{0.5}] ₂ {[Cu ^I (2,2'-bipy)] ₂ Cu ^I (4,4'-bipy) ₂ (α-BW ₁₂ O ₄₀)} {[Cu ^I (4,4'-bipy)] ₃ H ₂ (α-BW ₁₂ O ₄₀)}·3.5H ₂ O		
[Zr(α-BW ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹⁴⁻	-	(Niu vd., 2009).
[(BW ₁₂ O ₄₀)Cd(2,2'-bpy) ₂ (H ₂ O)][Cd(2,2'-bpy) ₃] _{1.5} ·0.5H ₂ O	2,2'-bpy, H ₂ O	(Wang vd., 2010).
[Cu(bpp)][Cu _{2.5} (bpp) ₃ (Hbpp)]H _{0.5} [BW ₁₂ O ₄₀]·1.5H ₂ O	bpp = 1,3-bis(4-piridil)propan, en, H ₂ O	(Chen vd., 2010).
[Cu(en) ₂ (H ₂ O)]{[Cu(bpp)] ₃ [AlW ₁₂ O ₄₀]}·H ₂ O		
[Cu(En)(Phen)(H ₂ O)] ₄ [α-BW ₁₂ O ₄₀]{[Cu(En)(Phen)] ₂ [Cu(En) ₂ (H ₂ O)] ₂ [Cu(En)(Phen)(H ₂ O)] ₂ [α-BW ₁₂ O ₄₀] ₃ }·10H ₂ O	Phen, En, H ₂ O	(Wu vd., 2011).
K _{10.5} H _{0.5} [Np(BW ₁₁ O ₃₉)(W ₅ O ₁₈)]·15H ₂ O	-	(Sokolova vd., 2011).
[Cu ^I ₅ (pz) ₆ Cl][HPMo ^{VI} ₁₀ Mo ^V ₂ O ₄₀]	Pz: pirazin	(Zhu vd., 2011b).
[Ag ₅ (pz) ₇ (BW ₁₂ O ₄₀)]		
[Cu ^I ₅ (pz) ₆ H(H ₂ W ₁₂ O ₄₀)]·4H ₂ O		
CS ₇ [BW ₁₂ O ₄₀][Rh ₂ (CH ₃ COO) ₄ Cl] ₂ ·8H ₂ O	Ac ⁻	(Sokolov vd., 2011).
[BW ₁₂ O ₄₀] ₂ [Cu ₂ (Phen) ₄ Cl](H ₂ 4,4'-bpy) ₄ ·H ₃ O·5H ₂ O	Phen, 2,2'-bipy	(Wang vd., 2012).
[HPW ₁₂ O ₄₀][Cd ₂ (Phen) ₄ Cl ₂](4,4'-bpy)		
[Cu ₂ (bipy) ₃ (μ ₁ -H ₂ O) ₂ (μ ₂ -H ₂ O)(μ ₂ -OH)(H ₂ BW ₁₂ O ₄₀)]·4 H ₂ O	4,4'-bipy, H ₂ O	(Pang vd., 2013).
{K[Ln(H ₂ O) ₄ (pdc)] ₄ }[BW ₁₂ O ₄₀]·2H ₂ O (Ln=La (1) and Ce (2))	H ₂ pdc = piridin-2,6-dikarboksilat,	(Li vd., 2013).
{K[Ln(H ₂ O) ₃ (pdc)] ₄ }[BW ₁₂ O ₄₀]·6H ₂ O (Ln=Tb (3), Dy (4) and Er (5))	H ₂ O	
[Cu(phen) ₂] ₄ [GeW ₁₂ O ₄₀]	phen, 2,2'-bipy	(Hu vd., 2013).
[Cu(bpy)(phen)] ₂ [Cu(bpy) ₂] ₃ [BW ₁₂ O ₄₀]		
[Cu(bpy)(phen)][Cu(bpy) ₂] ₃ [SiW ₁₂ O ₄₀]		
[Cu(bpy) ₂] ₄ [GeW ₁₂ O ₄₀]		
CS ₆ K ₂ {[Fe ^{III} (H ₂ O) ₃] ₂ (WO ₂)(HBW ₁₁ O ₃₉) ₂ }·ca.16H ₂ O	H ₂ O	(Reinoso vd., 2013).

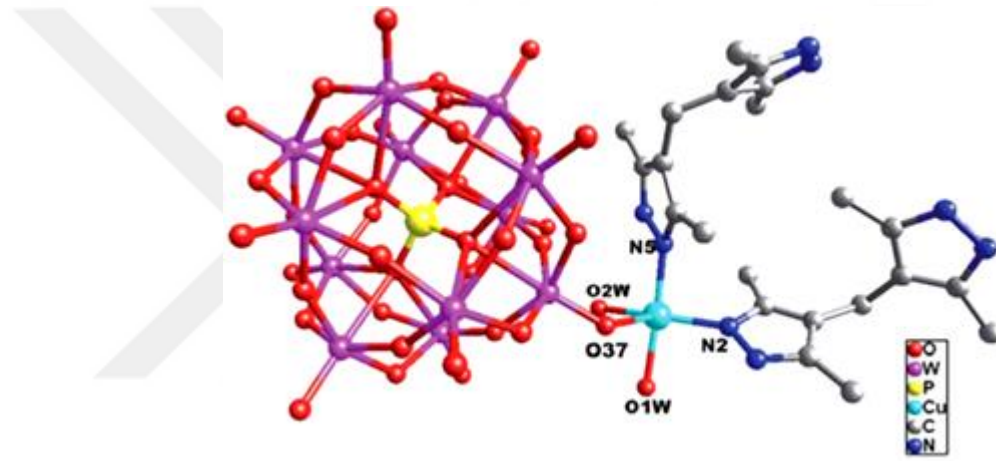
Çizelge 2.1. Günümüze kadar sentezlenmiş POM kompleksleri (devamı).

[Ag(2,2'-bpy) ₃] ₃ {[H _{2.5} BW ₁₂ O ₄₀][Ag(2,2'-bpy) ₂ (H ₂ O)] ₂	2,2'-bipy, phen, H ₂ O	(Wang vd., 2014).
[Ag(2,2'-bpy) ₃] ₃ [Ag(2,2'-bpy) ₂][H ₂ P ₂ W ₁₈ O ₆₂].6H ₂ O		
[Ag(2,2'-bpy) ₃] ₂ [Ag(2,2'-bpy) ₂][H ₃ PW ₁₁ AgO ₃₉ (H ₂ O)].4.75H ₂ O		
[Ag(1,10-phen) ₂] ₂ {[Mo ₈ O ₂₆][Ag(1,10-phen) ₂]		
[Ag(2,2'-bpy) ₃] ₃ [Ag(2,2'-bpy) ₂] ₂ [H _{2.5} BW ₁₂ O ₄₀] ₂ .(4,4'-bpy) ₃		
[Ag(1,10-phen) ₂] ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]		
[Ag(2,2'-bpy) ₃] ₂ [H ₄ P ₂ W ₁₈ O ₆₂].(2,2'-bpy) ₂ .2H ₂ O		
(NH ₄) ₂ [Cu ₅ (H ₂ O) ₁₀ (DCTA) ₂][b-Mo ₈ O ₂₆].4H ₂ O	DCTA = 1,2-	(Zhang ve Chen, 2014).
Cu ₂ [Cu ₃ K ₂ (H ₂ O) ₁₀ (DCTA) ₂ (HBW ₁₂ O ₄₀)].14H ₂ O	diaminosikloheksantetraasetat, H ₂ O	
[Cu ^{II} ₃ Cl(BBTZ) ₅ (BW ₁₂ O ₄₀)(H ₂ O) ₂].6H ₂ O	BBTZ = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-	(Lu vd., 2015).
[Cu ^I ₃ Cu ^{II} (BBTZ) ₅ (BW ₁₂ O ₄₀)(H ₂ O)].H ₂ O	lmetil)benzen H ₂ O	

2.1. Bazı Keggin Tipi POM'ların Önceki Çalışmaları

2.1.1. [Cu(H₂bdpm)₂(H₂O)₂(HPW₁₂O₄₀)] kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması

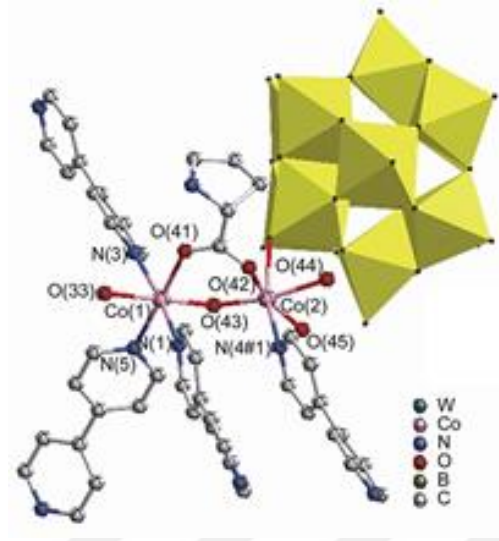
10 mL saf su içerisine 100 mg H₃PW₁₂O₄₀, 80 mg CuCl₂ ve 20 mg H₂bdpm ilave edildi ve 40 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. 1 M HCl ile pH 2,5'e ayarlandı ve karışım 25 mL'lik teflon kaplı otoklava aktarıldı ve 160 °C'de 5 gün tutuldu. Oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutuldu ve yeşil renkli kristaller elde edildi (Tian vd., 2017). Elde edilen kristalin X-ışını tek kristal analizi sonucunda Şekil 2.1'de gösterildiği gibi bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2.1. [Cu(H₂bdpm)₂(H₂O)₂(HPW₁₂O₄₀)] kompleksinin kristal görüntüsü (Tian vd., 2017).

2.1.2. [Co^{II}(proline)(H₂O)₂(4,4'-bipy)(OH)(H4,4'-bipy)₂][BW₁₂O₄₀]₃·3H₂O kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması

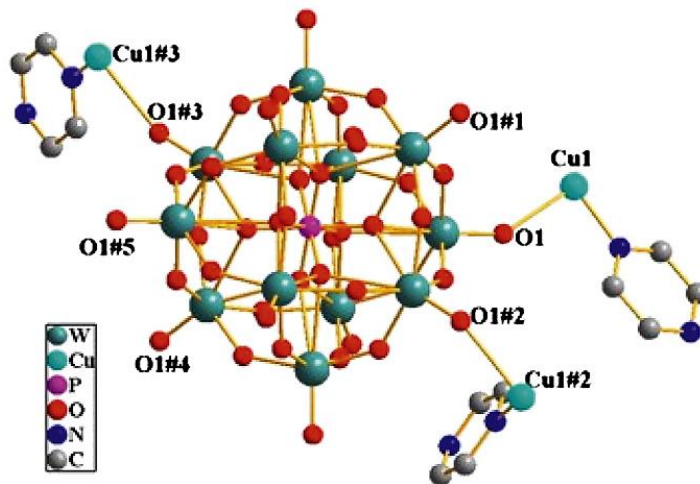
10 mL saf su içerisine 2 damla etanol, 0,332 g K₅[BW₁₂O₄₀]₃·15H₂O, 0,050 g Co(CH₃COO)₂·H₂O, 0,104 g L-prolin ve 0,016 g 4,4'-bipy ilave edildi ve 30 dakika karıştırıldı. Çözeltinin pH'ı 1 M HCl ile 3,5'e ayarlandı. Karışım 25 mL'lik teflon kaplı otoklava aktarıldı ve 120 °C'de 5 gün tutuldu. Oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutuldu ve kırmızı renkli kristaller elde edildi (Ren vd., 2017). Elde edilen kristalin X-ışını tek kristal analizi sonucunda Şekil 2.2'de gösterildiği gibi bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2.2. $[\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{proline})(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{OH})(\text{H}_4,4'\text{-bipy})_2][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal görüntüsü (Ren vd., 2017).

2.1.3. $[\text{Cu}(\text{pz})]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması

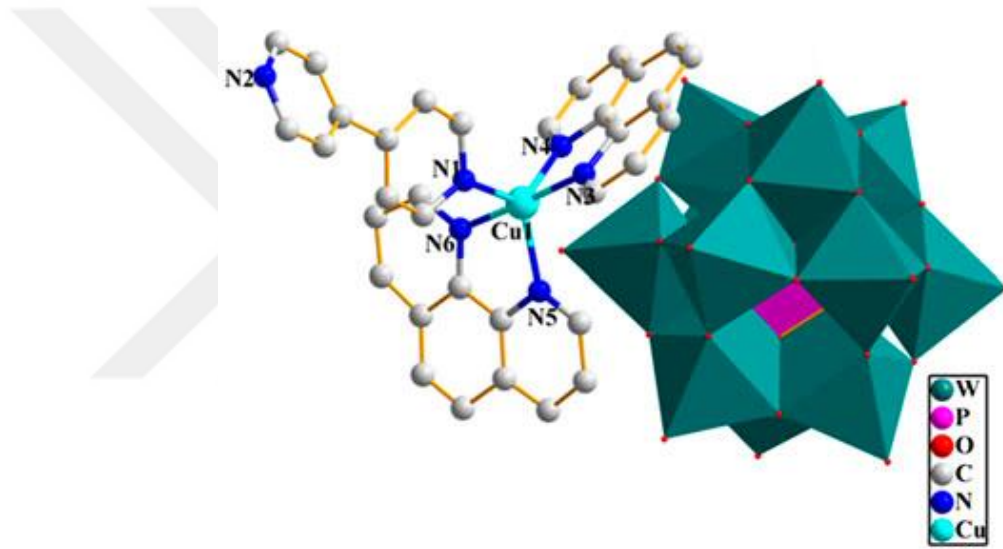
15 mL saf su içerisine 0,483 g $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,5 mL % 85'lik H_3PO_4 ; 0,056 g $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,027 g pirazin ilave edildi ve çözeltinin pH'ı 0,5'e 2 M NaOH ile ayarlandı. Karışım 25 mL'lik teflon kaplı otoklava aktarıldı ve 7 gün boyunca 160 °C'ye ısıtıldı ve oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutuldu. Kırmızı kristaller elde edildi. Kristaller saf su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu (Yang vd., 2014). Elde edilen kristalin X-ışını tek kristal analizi sonucunda Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2.3. $[\text{Cu}(\text{pz})]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin kristal görüntüsü (Yang vd., 2014).

2.1.4. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{H}4,4'\text{-bipy})][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması

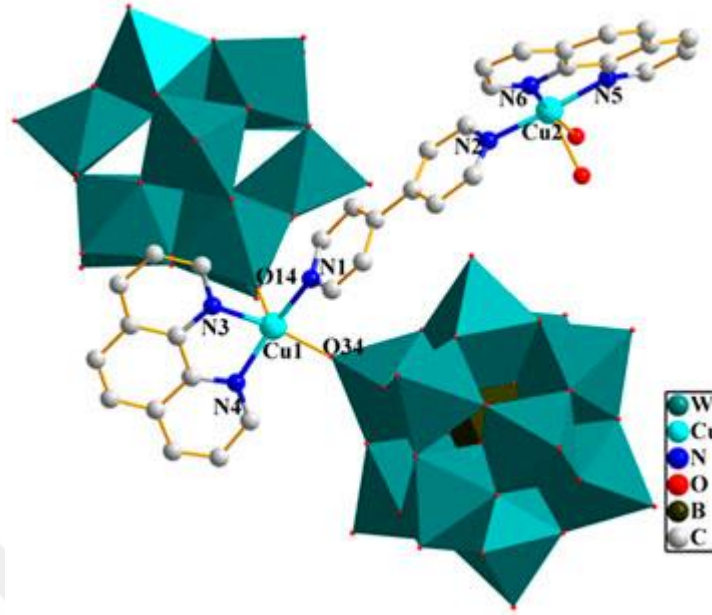
10 mL saf su içerisine 0,288 g $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; 0,024g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 0,02 g phen; 0,019 g 4,4'-bipy ilave edildi ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışımın pH'ı 1 M NaOH çözeltisi ile 5'e ayarlandı. Karışım 25 mL'lik teflon kaplı otoklava aktarıldı ve 160 °C'de 3 gün ısıtıldı. Oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutuldu ve mavi kristaller elde edildi (Yang vd., 2015). Elde edilen kristalin X-ışını tek kristal analizi sonucunda Şekil 2.4'te gösterildiği gibi bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2. 4. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{H}4,4'\text{-bipy})][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal görüntüsü (Yang vd., 2015).

2.1.5. $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{phen})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{BW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_24,4'\text{-bipy})_{0,5}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi ve x-ışını tek kristal çalışması

10 mL saf su içerisine 0,332 g $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$; 0,032 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; 0,02 g phen; 0,019 g 4,4'-bipy ilave edildi ve 30 dakika karıştırıldı. 1 M NaOH çözeltisi ile karışımın pH'ı 3,5'e ayarlandı. Karışım 25 mL'lik teflon kaplı otoklava aktarıldı ve 4 gün boyunca 160 °C'de bekletildikten sonra oda sıcaklığına yavaşça soğutuldu. Mavi kristaller elde edildi (Yang vd., 2015). Elde edilen kristalin X-ışını tek kristal analizi sonucunda Şekil 2.5'te gösterildiği gibi bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2.5. $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{phen})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{BW}_{12}\text{O}_{40})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_24,4'\text{-bipy})_{0.5}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal görüntüsü (Yang vd., 2015).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Dietilentriamin (dta), etilendiamin (en), trietilamin (trea), NiCl₂, H₃BO₃, HCl (m/m %37), HNO₃ (m/m %67), Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, MnSO₄·H₂O maddeleri Sigma Aldrich firmasından, Na₂WO₄·2H₂O maddesi MERCK firmasından temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmışlardır. Na₉(PW₉O₃₄)·7H₂O, K₈[BW₁₁O₃₉H]·xH₂O tarafımızdan sentezlenmiştir.

3.2. Yöntem

- FT-IR çalışmalarında Bruker Marka, Vertex 70 model (Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü) FT-IR cihazı kullanıldı. Sentezlenen kristalin spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.
- Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA termik analiz cihazı kullanıldı. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedildi.

Referans : Sinterleşmiş α -Al₂O₃,

Isıtma hızı : 10°C/dak.,

Kroze : Platin,

Atmosfer : Kuru hava.

Numune miktarı: 5-15 mg,

Sıcaklık aralığı : 30-1000°C.

- Kristallerin yapı çözümünde kullanılacak olan bağımsız yansımalar Sinop Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan BRUKER D8-QUEST kırınımometresi ile Mo K _{α} ışını kullanılarak toplandı. Kristallerden data toplama işleminde Bruker APEX2 programı kullanılırken yapı çözümü sırasında WinGX paket programı içindeki SHELXS 97 yazılımı, çözülen

yapıların arıtımında ise SHELXL 97 yazılımından yararlanıldı. Bulunan sonuçları görsel hale getirmek için Mercury yazılımı kullanıldı.

3.3. Komplekslerin Sentezleri

3.3.1. Na₉[PW₉O₃₄]·7H₂O sentezi



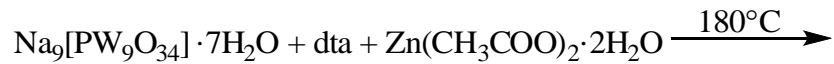
150 mL saf su içerisine (120 g; 0,36 mol) Na₂WO₄·2H₂O ilave edildi ve karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Çözeltiye % 85'lik H₃PO₄'ten damla damla pH 8,9 olana kadar (4 mL; 0,06 mol) ilave edildi ve çözelti hızlı karıştırılmaya başlandı. Glacial asetik asit (22,5 mL; 0,40 mol) ilave edildi. Son olarak pH 7,5 olarak ölçüldü. Çözelti 1 saat kadar karıştırıldı ve beyaz çökmelerin olduğu gözlemlendi. Çözelti süzüldü ve katısı oda sıcaklığında kurutuldu. % 71 verimle 110 g madde elde edildi (Ginsberg, 2007).

3.3.2. K₈[HBW₁₁O₃₉]·13H₂O sentezi



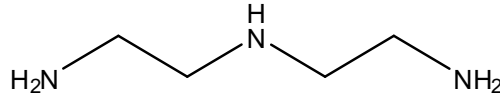
300 mL ısıtılmış saf suya 20 g H₃BO₃ ve 300 g Na₂WO₄·2H₂O ilave edildi ve karıştırıldıktan sonra çözeltinin pH' ı 7,8 olarak ölçüldü. 6 M HCl çözeltisi damla damla ilave edilerek (yaklaşık 190 mL) çözeltinin pH' ı 6.02 ye ayarlandı. Çözelti 1 saat ısıtılarak karıştırıldı ve beyaz çökmeler gözlemlendi ve ısıtıcı kapatıldı. 300 mL saf su ilave edilerek 60 saat karıştırıldı. Beyaz çökmeler gözlemlendi ve adi süzgeç kağıdı ile süzülüp atıldı. Çözelti 24 saat 4 °C'de bekletildi ve çökme gözlenmedi. 100 g KCl ilave edilerek 1,5 saat karıştırıldı ve beyaz çökmeler gözlemlendi. Çöken kısım süzülerek alındı ve kurutuldu. Süzüntü ise kristallenmeye bırakıldı. % 25 verimle 250 g madde elde edildi (Teze vd., 1997).

3.3.1. {Na₂[Na₄(dta)₂(PW₁₂O₄₀)₂]·2H₂O}_n kompleksinin sentezi



10 mL saf su içerisinde dta (0,361 g; 3,6 mmol), Zn(CH₃COO)₂·2H₂O (0,768 g; 3,6 mmol), Na₉PW₉O₃₄·7H₂O (0,3075 g; 0,12 mmol) 1 gün karıştırıldı. Derişik HNO₃ ile pH yaklaşık 1-2 aralığına getirildi. 1 gün daha karıştırıldıktan sonra çözelti basınca dayanıklı bir otoklava konuldu ve senteze 180 °C'de hidrotermal yöntem ile devam edildi. 7 gün ısıtıldıktan sonra 2 gün oda sıcaklığına yavaşça soğutuldu. Çözeltiden renksiz kristaller elde edildi ve saf su

ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. % 25 verimle 0,184 g madde elde edildi (Çolak vd., 2016).



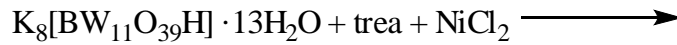
Şekil 3.1. DTA ligandının yapısı.

3.3.2. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})]$ kompleksinin sentezi

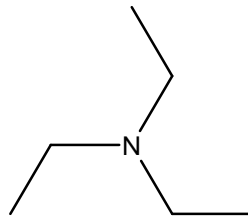


10 mL saf su içerisinde dta (0,361g; 3,6 mmol), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,768 g; 3,6 mmol), $\text{Na}_9\text{PW}_9\text{O}_{34} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,3075 g; 0,12 mmol) 1 gün karıştırıldı. Derişik HNO_3 ile pH yaklaşık 2'ye ayarlandı. 1 gün daha karıştırıldıktan sonra çözelti basınca dayanıklı bir otoklava konuldu ve senteze 180°C 'de hidrotermal yöntem ile devam edildi. 7 gün ısıtıldıktan sonra 2 gün oda sıcaklığına yavaşça soğutuldu. Çözeltiden renksiz kristaller elde edildi ve saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu. % 30 verimle 0,108 g madde elde edildi.

3.3.3. $(\text{Htrea})_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin sentezi

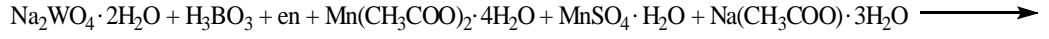


İçerisinde 80 mL saf su bulunan behere BWO_2 (19,430 g; 6,06 mmol), NiCl_2 (0,1115 g; 0,86 mmol), trea (1,88 mL; 13,5 mmol) karıştırıldı. Mavi-yeşil renge bir çökme meydana geldi. 6 M HCl ile pH yaklaşık 2,2'ye ayarlandı. Yeşil çökmeler gözlemlendi. Çözelti oda koşullarında yaklaşık 8 saat ısıtıldı. Mavi band süzgeç kağıdından süzüldü ve süzgeç kağıdında açık yeşil kristal olduğu gözlemlendi. Çözeltisinin ise yeşil renkli olduğu gözlemlendi. Yaklaşık 2 hafta sonra çözeltiden açık yeşil kristaller elde edildi. % 37 verimle 1,083 g madde elde edildi.



Şekil 3.2. trea ligandının yapısı.

3.3.4. $\text{Na}_7[\text{H}_{1.5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{en}$ kompleksinin sentezi



15 mL saf su bulunan bir behere $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,6607 g; 2 mmol), H_3BO_3 (0,7410 g; 12 mmol), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1222 g; 0,5 mmol), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0542 g; 0,3 mmol), en (20 μL ; 0,3 μmol), $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,1303 g; 1,5 mmol) ilave edildi ve 5 dakika karıştırıldığında beyaz çökmelerin olduğu gözlemlendi. Derişik HNO_3 ile pH yaklaşık olarak 2'ye ayarlandı ve çözeltinin renginde bir değişme olmadığı gözlemlendi. 1 gün daha karıştırıldıktan sonra çözelti basınca dayanıklı bir otoklava konuldu ve senteze 180 °C'de hidrotermal yöntem ile devam edildi. 7 gün ısıtıldıktan sonra 2 gün oda sıcaklığına yavaşça soğutuldu. Çözelti süzöldüğünde süzgeç kağıdında renksiz kristaller gözlemlendi. % 20 verimle 0,374 g madde elde edildi.

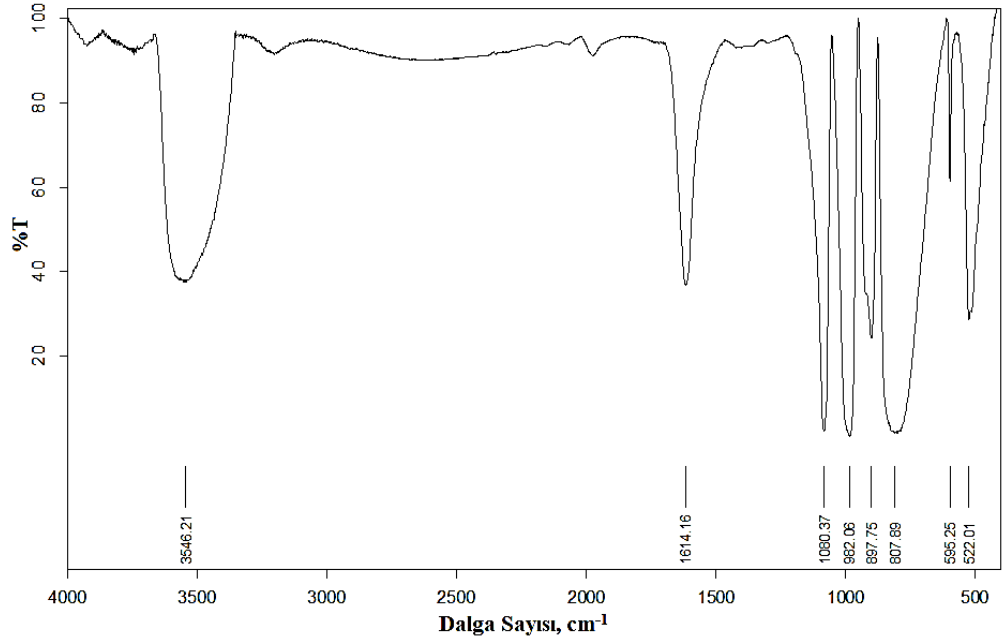


Şekil 3.3. en ligandının yapısı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. FT-IR Spektroskopisi Çalışmaları

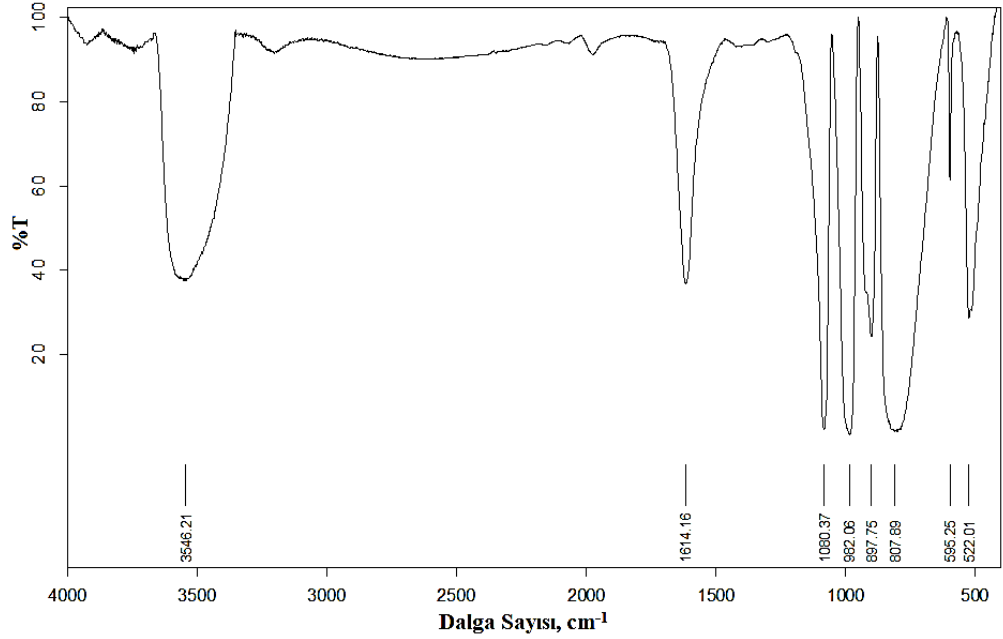
4.1.1. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu



Şekil 4.1. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Literatürde gösterildiği gibi fosfor-oksijen simetrik bağı $\nu(P-O_a)$, simetrik wolfram-terminal oksijen bağı $\nu(W-O)_t$, asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köprü bağı $\nu_{as}(W-O_b-W)$ ve asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köşe paylaşımli oktahedral bağı $\nu_{as}(W-O_c-W)$ olmak üzere Keggin POM kümesine ait 4 tane karakteristik gerilme piki sırasıyla 1073 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 884 cm^{-1} , 737 cm^{-1} ’de gözlenmektedir (Han vd., 2012; Wang vd., 2013). $3593\text{--}3464\text{ cm}^{-1}$ N–H bağının, 2980 cm^{-1} C–H bağının, $1596\text{--}1504\text{--}1406\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik ise C–N bağının pikidir.

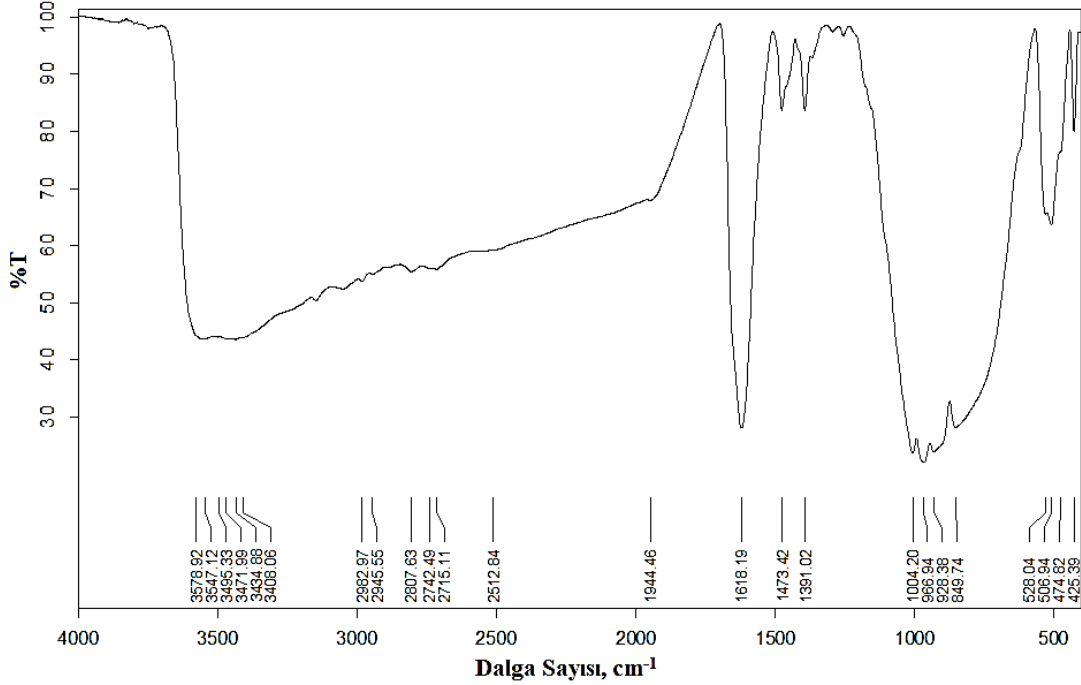
4.1.2. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu



Şekil 4.2. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir. 3546 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} ’de gözlenen bu bandlar sırasıyla O–H gerilme ve eğilme piklerine aittir. Literatürde görüldüğü üzere fosfor-oksijen simetrik bağı $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$, simetrik wolfram-terminal oksijen bağı $\nu(\text{W}-\text{O})$, asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köprü bağı $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ ve asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köşe paylaşımli oktahedral bağı $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ olmak üzere Keggin POM kümesine ait 4 tane karakteristik gerilme piki sırasıyla $\nu(\text{W}-\text{O}_t)$, $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b)$ ve $\nu(\text{W}-\text{O}_c)$ olmak üzere Keggin POM kümesine ait 4 tane karakteristik gerilme piki sırası ile 1080 cm^{-1} , 982 cm^{-1} , 898 cm^{-1} , 807 cm^{-1} de gözlenmiştir (Han vd., 2012; Wang vd., 2013).

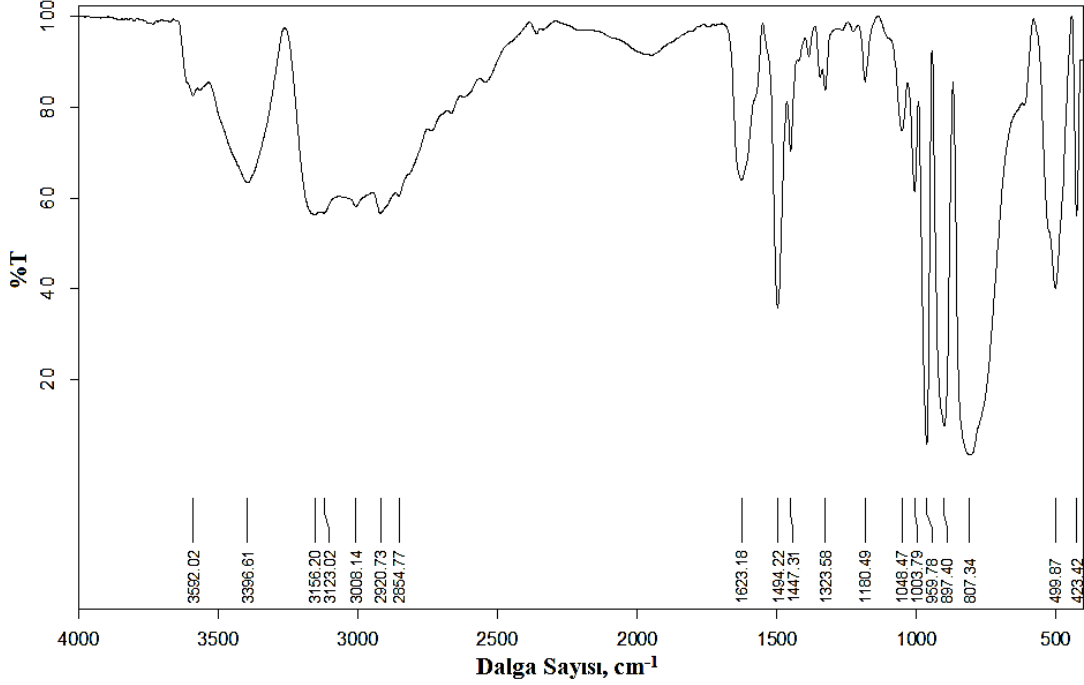
4.1.3. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀]·2H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu



Şekil 4.3. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀]·2H₂O kompleksinin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.3'te gösterilmiştir. 3578 cm⁻¹'de gözlenen pik O-H gerilmesine aittir. Bor-oksijen simetrik bağı $\nu(B-O_a)$, simetrik wolfram-terminal oksijen bağı $\nu(W-O)_t$, asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köprü bağı $\nu_{as}(W-O_b-W)$ ve asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köşe paylaşımli oktahedral bağı $\nu_{as}(W-O_c-W)$ olmak üzere Keggin POM kümesine ait 4 tane karakteristik gerilme piki sırası ile 1004 cm⁻¹, 966 cm⁻¹, 928 cm⁻¹, 849 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Rocchiccioli-Deltcheff vd., 1983; Pang vd., 2013). 3548 cm⁻¹ ve 1619 cm⁻¹'de gözlenen pikler protonlanmış trea ligandına ait N-H bağının gerilmesine aittir. 2985 cm⁻¹ ve 2810 cm⁻¹ pikleri sırasıyla trea ligandına ait simetrik ve asimetrik C-H gerilmesine aittir.

4.1.4. $\text{Na}_7[\text{H}_{1.5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{en}$ kompleksinin FT-IR spektrumu ve yorumu



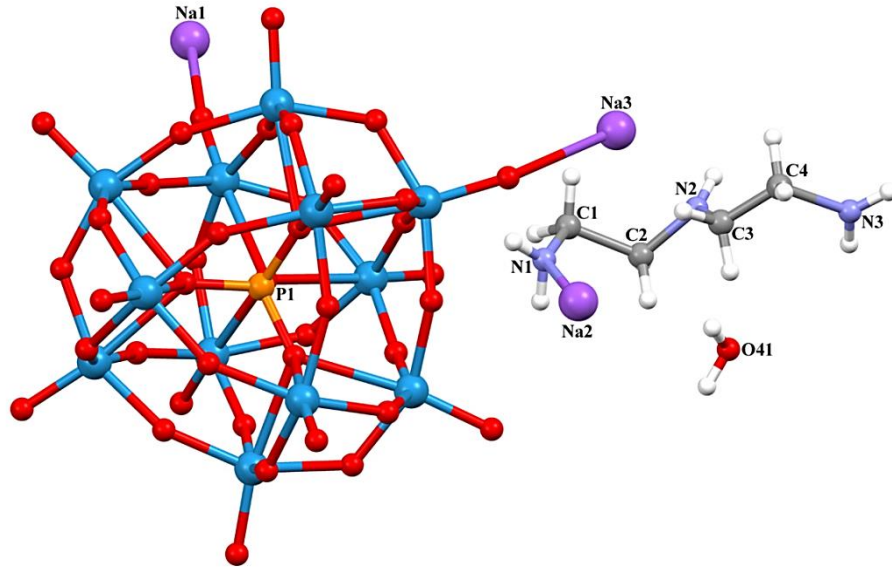
Şekil 4.4. $\text{Na}_7[\text{H}_{1.5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{en}$ kompleksinin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Bor-oksijen simetrik bağı $\nu(\text{B}-\text{O}_a)$, simetrik wolfram-terminal oksijen bağı $\nu(\text{W}-\text{O})_t$, asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köprü bağı $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ ve asimetrik wolfram-oksijen-wolfram köşe paylaşımli oktahedral bağı $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ olmak üzere Keggin POM kümesine ait 4 tane karakteristik gerilme piki sırasıyla 1004 cm^{-1} , 959 cm^{-1} , 897 cm^{-1} , 807 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Rocchiccioli-Deltcheff vd., 1983; Pang vd., 2013). 3592 cm^{-1} ve 3396 cm^{-1} 'de N-H bağına ait gerilme pikleri ve 1623 cm^{-1} 'de ise C-N bağına ait pikler gözlenmiştir. 3008 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} piklerinde ise alkanlar için simetrik ve asimetrik C-H gerilmesine aittir.

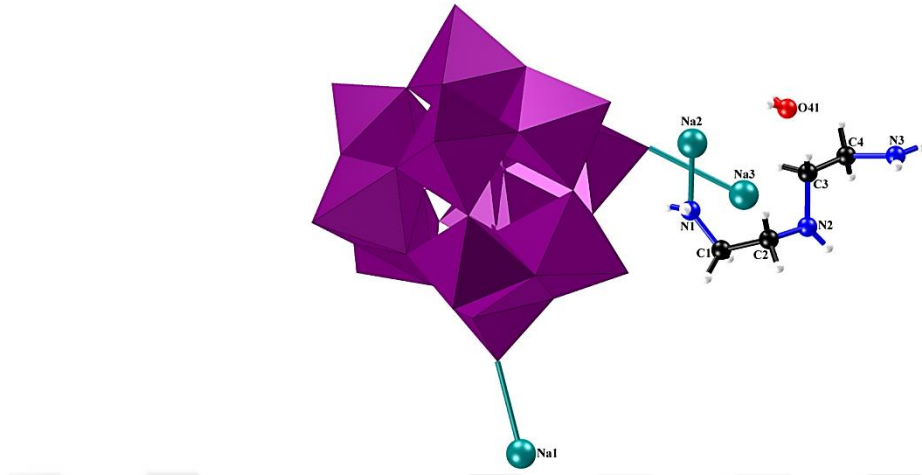
4.2. X-ışınları Kırınımı Tek Kristal Analizi

4.2.1. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin kristal yapısı

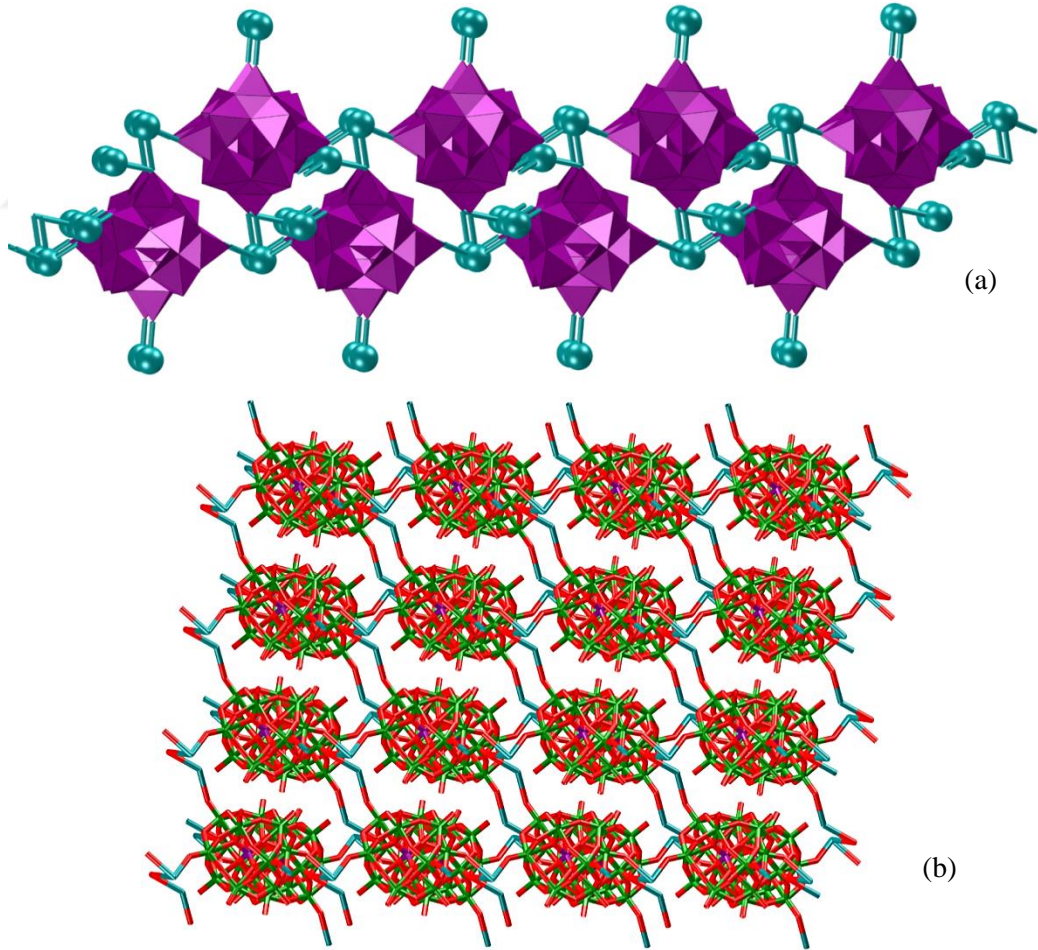
Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da, kristal verileri Çizelge 4.1'de, hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Kompleksin asimetrik birimi üç sodyum katyonu, bir $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ polianyonu, bir dietilentriamin ligandı ve su molekülünden oluşmaktadır. $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ anyonu Keggin yapısındadır. Anyonun merkezinde bulunan P(V) atomu çevresindeki dört W_3O_{13} grubuna oksijen atomları üzerinden bağlanarak tetrahedral yapı oluşturmaktadır. P–O bağ uzunlukları 1,52 (3)-1,55 (3) Å aralığında değişmektedir. O–P–O açıları 108,2 (18)-110,9 (19)° aralığında değişirken ideal PO_4 tetrahedral yapı açılarından maksimum 1,9° sapmaktadır. Bu sonuç polianyonun merkezindeki PO_4 tetrahedral yapının bir miktar bozulduğunu göstermektedir ki bunun nedeni de polianyon ve Na^+ katyonları arasındaki etkileşimlerdir. W–W etkileşim mesafeleri ortalama 3,42 Å' dır. Asimetrik birimdeki Na^+ katyonları iki farklı koordinasyona sahiptir. Bunlardan birincisinde Na1 ve Na3 atomları Na–O–W köprüleri ile $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ polianyonlarında ki üç adet terminal oksijen atomu ile bağ yapmaktadır. İkincisinde ise Na2 atomu iki terminal oksijen atomu ve dietilentriamin ligantındaki azot atomu ile bağ yapmaktadır. $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ polianyonları Na^+ katyonları ile birbirine bağlanarak Şekil 4.7'de olduğu gibi 3D koordinasyon polimeri oluşturmaktadır.



Şekil 4.5. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.6. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin 3D yapısı.



Şekil 4.7. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin (a) polihedral, (b) paket görüntüsü.

Çizelge 4.1. $\{\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{dta})_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksinin kristal verileri.

Deneyisel Formül	$\text{Na}_2\text{O}_{80}\text{P}_2\text{W}_{24} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}_2) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Molekül Ağırlığı	6134,66
Kristal sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	9,8739 (9)
<i>b</i> (Å)	13,7183 (12)
<i>c</i> (Å)	14,5388 (14)
α (°)	88,743 (4)
β (°)	82,256 (5)
γ (°)	83,112 (4)
<i>V</i> (Å³)	1937,2 (3)
<i>Z</i>	1
<i>D_c</i> (g cm⁻³)	5,258
<i>F</i>(000)	2648
θ aralığı (°)	3,2-28,4
Toplam Yansıma Sayısı	44272
Bağımsız Yansıma Sayısı	7577
Parametre Sayısı	271
<i>R</i>_{int}	0,107
<i>S</i>	1,05
<i>R1/wR2</i>	0,114/0,310

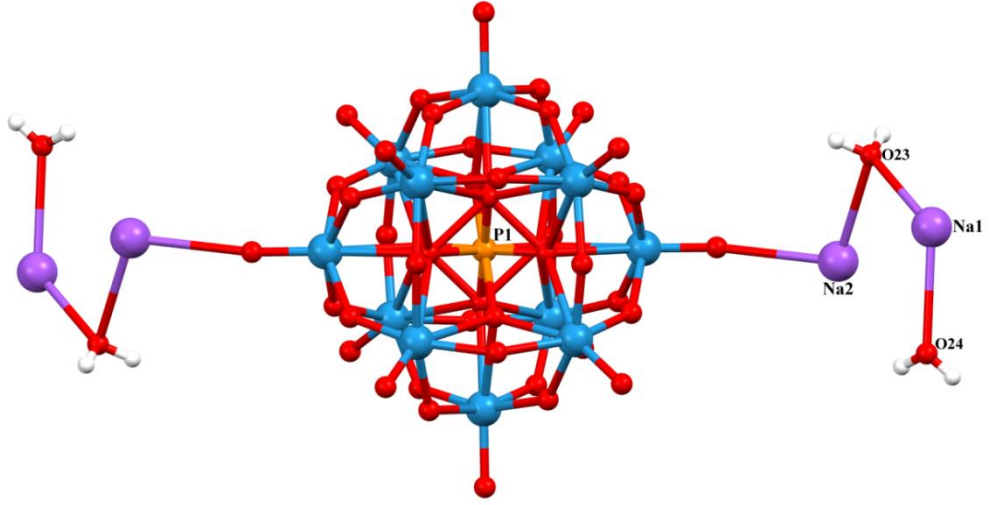
Çizelge 4.2. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin H-bağı parametreleri.

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
C1—H1A···O32 ^{vii}	0,97	2,25	2,79 (6)	114
C1—H1B···O31	0,97	2,21	2,79 (6)	117
C1—H1B···O32 ^v	0,97	2,29	3,15 (6)	147
C2—H2B···O14 ^{viii}	0,97	2,36	3,10 (6)	133
C3—H3A···O36 ⁱⁱⁱ	0,97	2,33	3,04 (6)	129
C3—H3B···O41	0,97	1,74	2,64 (7)	153
C4—H4B···O38 ^{vi}	0,97	2,38	3,10 (7)	131
N3—H3D···O29 ^{i^x}	0,86	2,50	3,26 (6)	147
O41—H41A···O33 ⁱⁱⁱ	0,83 (2)	2,4 (3)	3,14 (6)	148
O41—H41A···O37 ^x	0,83 (2)	2,29 (19)	2,83 (6)	124 (19)

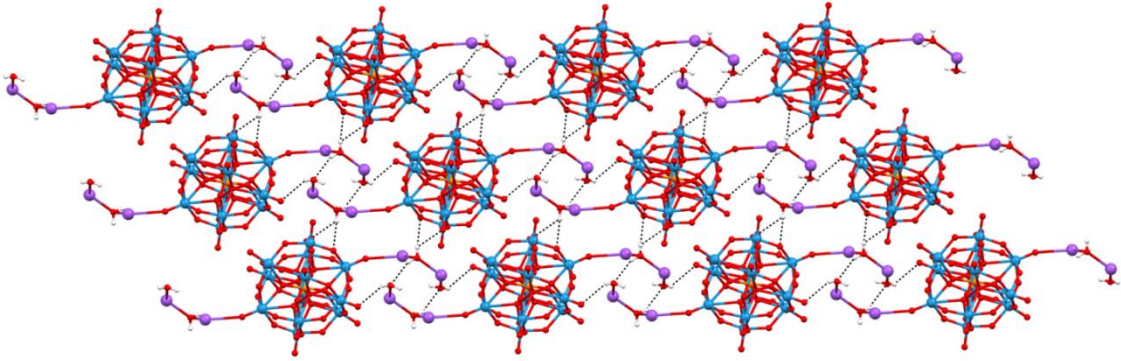
Simetri kodları: (iii) $-x+1, -y+1, -z$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $x, y, z-1$; (vii) $-x+1, -y+2, -z$; (viii) $-x, -y+2, -z$; (ix) $x-1, y, z-1$; (x) $-x, -y+1, -z$.

4.2.2. $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ kompleksinin kristal yapısı

$[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ kompleksin kristal yapısı Şekil 4.8’de, kristal verileri Çizelge 4.3’de, hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Molekülün asimetrik birimi yarı $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ polianyonlardan, iki Na1 kationundan ve iki su molekülünden oluşur. Molekülün merkezi sentrosimetrik olup, fosfor atomu molekülün inversiyon merkezinde (0,5; 0,5; 0,5) bulunmaktadır. Şekil 4.8’de gösterildiği gibi, $[Na_3(H_2O)_4PW_{12}O_{40}]$ polioksoanyonu, dört W_3O_{13} grubu ile çevrelenmiş merkezi bir PO_4 tetrahedronundan oluşan Keggin tipi bir polioksoanyondur. PO_4 grupları için, tüm oksijen atomları iki konum üzerinde bozulmuştur. P–O mesafeleri sırasıyla 1,55 (5) -1,77 (5) Å aralığındadır. Na2 kationu anyonun terminal oksijen atomu olan $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ Na–O–W köprüleriyle ve bir su molekülü oksijen atomuyla bağlantılı iken, Na1 kationu su moleküllerinin iki oksijen atomuyla birleştirilir. Şekil 4.9’da gösterildiği gibi bitişik $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ anyonlar, 2D supramoleküler ağı O–H···O hidrojen bağlarıyla oluşturmaktadır.



Şekil 4.8. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.9. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin 2D görüntüsü.

Çizelge 4.3. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin kristal parametreleri.

Deneysel Formül	$\text{O}_{44}\text{H}_8\text{PW}_{12}\text{Na}_3$
Molekül Ağırlığı	3018,20
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	9,864 (2)
<i>b</i> (Å)	9,921 (2)
<i>c</i> (Å)	10,102 (3)
α (°)	86,569 (12)
β (°)	86,466 (12)
γ (°)	86,551 (10)
<i>V</i> (Å³)	983,3 (4)
<i>Z</i>	1
<i>D_c</i> (g cm⁻³)	5,097
<i>F</i>(000)	1296
θ açısı (°)	3,2-28,1
Toplam Yansıma Sayısı	26675
Bağımsız Yansıma Sayısı	4071
Parametre Sayısı	2041
<i>R</i>_{int}	0,09
<i>S</i>	1,10
<i>R1/wR2</i>	0,116/0,342
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ⁻³)	7,72/-5,18

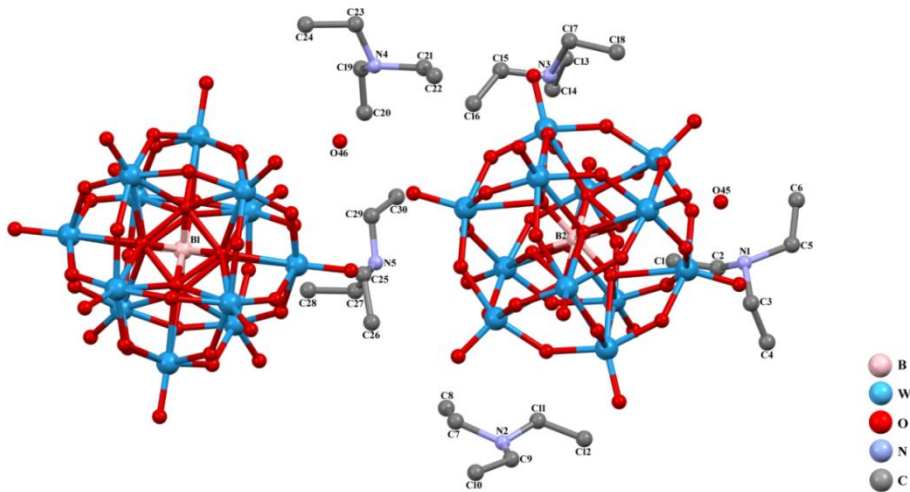
Çizelge 4.4. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin H-bağı parametreleri.

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
O23—H23A···O17 ⁱⁱⁱ	0,84	2,46	2,91 (11)	114
O23—H23A···O24 ⁱⁱ	0,84	2,31	2,91 (7)	128

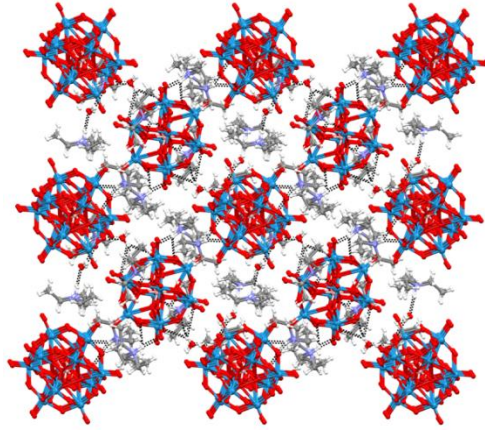
Simetri kodları: (ii) $-x, -y, -z+2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$.

4.2.3. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀] \cdot 2H₂O kompleksinin kristal yapısı

Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.10'da, kristal verileri Çizelge 4.5'te, hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Kristalografik analiz, bu bileşiğin triklinik uzay grubu P-1'de kristalleştiğini göstermektedir. Bileşiğin moleküler yapısı, iki yarım [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ polianyon, beş trietilamin ligandının protonlanmış kationu ve iki kristal suyu molekülünden oluşmuştur. Bileşiğin moleküler yapısı, merkez atomik simetrik olup, bor atomları B1 atomu için (0, 0, 0) ve B2 atomu için (0,5; 0,5; 0,5) inversiyon merkezlerinde bulunmaktadır. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi, yeni {[C₆H₁₆N)₅(H₂O)₂](BW₁₂O₄₀)} polioksanion, dört W₃O₁₃ grubu ile çevrelenmiş merkezi bir BO₄ tetrahedronundan oluşan Keggin tipi polioksaniondan oluşur (Liu vd., 2008; Wua vd., 2011; Jingping vd., 2006; Pang vd., 2013; An vd., 2007; Zhao vd., 2009; Lu vd., 2015; Wang vd., 2014). Özellikle merkezi BO₄ grupları karışıklık içindedir. BO₄ grupları için, tüm oksijen atomları iki konumda düzensizdir. Bu bozuk durumlar daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Lu vd., 2005; Xu vd., 2006). B-O mesafeleri 1,47 (6) -1,61 (7) Å aralığındadır. Farklı koordinasyon ortamlarına göre, W-O bağları üç gruba ayrılabilir. W-O (terminal oksijen atomu) uzaklıkları 1,64 (3) -1,70 (4) Å, W-O (köprülü oksijen atomları) uzaklıkları 1,82 (4)-1,96 (4) Å ve W-O (merkezi oksijen atomu) uzaklıkları 2,30 (7)-2,51 (7) Å arasında değişir. Şekil 4.11'de görüldüğü üzere bitişik [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ polioksanionlar, 3D supramoleküler yapıyı, N-H \cdots O, O-H \cdots O ve C-H \cdots O hidrojen bağı vasıtasıyla oluşturmaktadır.



Şekil 4.10. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀] \cdot 2H₂O kompleksinin kristal yapısı.



Şekil 4.11. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀]·2H₂O kompleksinin 3D görüntüsü.

Çizelge 4.5. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀]·2H₂O kompleksinin kristal verileri.

DeneySEL Formül	C ₃₀ H ₈₄ N ₅ O ₄₂ BW ₁₂
Molekül Ağırlığı	3404,03
Kristal Sistemi	Triclinic
Uzay Grubu	P-1
<i>a</i> (Å)	14,2830 (15)
<i>b</i> (Å)	14,3644 (15)
<i>c</i> (Å)	16,3448 (15)
<i>α</i> (°)	96,582 (4)
<i>β</i> (°)	92,605 (5)
<i>γ</i> (°)	92,479 (4)
<i>V</i> (Å³)	3323,9 (6)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> (g cm⁻³)	3,401
<i>F</i>(000)	3056
θ açısı (°)	3,1-28,4
Toplam Yansıma Sayısı	139559
Bağımsız Yansıma Sayısı	13075
Parametre Sayısı	581
<i>R</i>_{int}	0,074
<i>S</i>	1,31
<i>R1/wR2</i>	0,103/0,241
Δρ_{max}/Δρ_{min} (eÅ⁻³)	4,56/-4,37

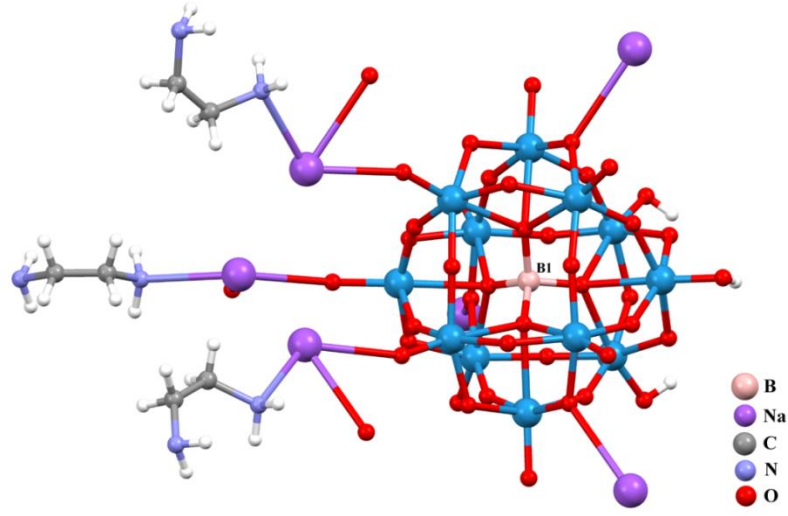
Çizelge 4.6. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀] \cdot 2H₂O kompleksinin H-bağı parametreleri.

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
C4—H4B \cdots O14 ⁱⁱ	0,96	2,58	3,44 (10)	149
C5—H5A \cdots O7 ⁱⁱ	0,97	2,53	3,50 (7)	177
C9—H9B \cdots O14 ⁱⁱⁱ	0,97	2,48	3,40 (10)	157
C13—H13B \cdots O40 ^{iv}	0,97	2,47	3,35 (13)	151
C16—H16A \cdots O5 ^{iv}	0,96	2,58	3,26 (9)	129
C16—H16B \cdots O38 ⁱⁱ	0,96	2,49	3,28 (8)	140
C17—H17B \cdots O37 ⁱⁱ	0,96	2,53	3,45 (12)	160
C21—H21B \cdots O13 ^{iv}	0,97	2,44	3,32 (5)	151
C25—H25B \cdots O10	0,97	2,60	3,55 (6)	167
C27—H27A \cdots O39 ^v	0,96	2,50	3,47 (6)	177
C29—H29B \cdots O17	0,97	2,42	3,17 (6)	134
N1—H1 \cdots O45	0,98	1,79	2,74 (5)	161
N3—H3 \cdots O34	0,98	1,98	2,96 (4)	170
N4—H4 \cdots O46	0,98	1,86	2,84 (5)	175
N5—H5 \cdots O39	0,98	1,91	2,89 (5)	175
O46—H46A \cdots O8	0,79	2,30	3,06 (5)	160
O45—H45A \cdots O31 ⁱⁱ	0,81	2,31	3,02 (5)	147

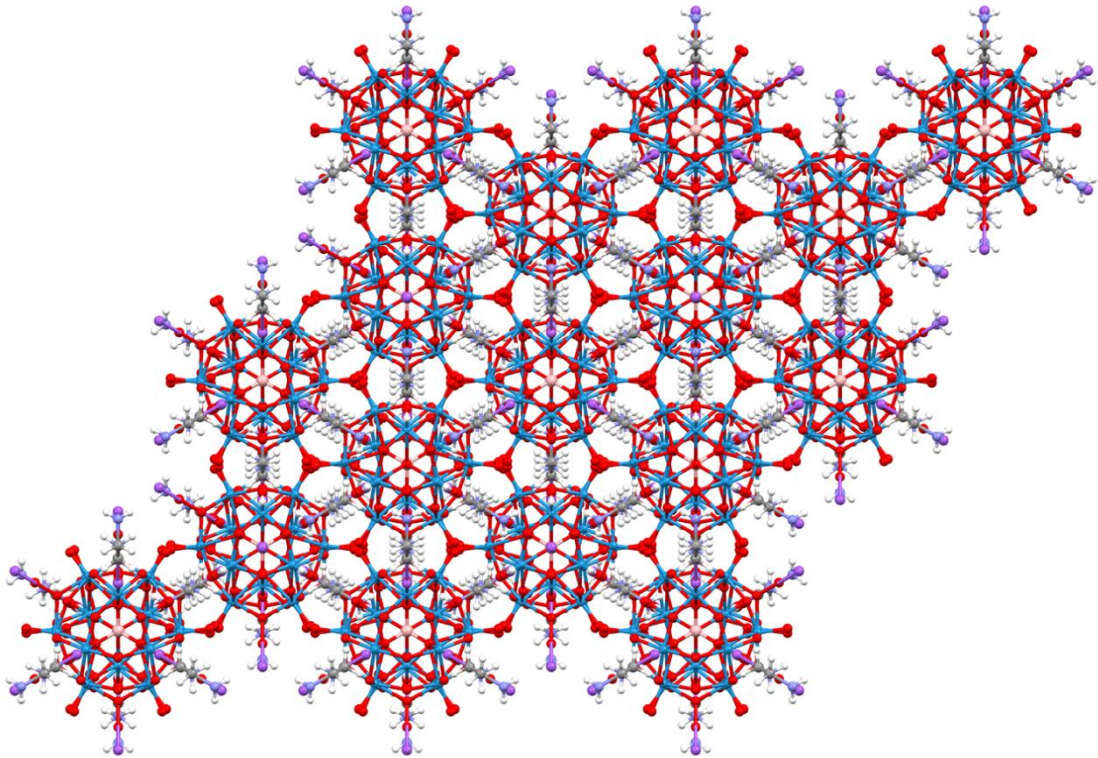
Simetri kodları: (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, y, z+1$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $-x+1, -y, -z+1$.

4.2.4. Na₇[H_{1,5}BW₁₂O₄₀]₂ \cdot 6en kompleksinin kristal yapısı

Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.12’de, kristal verileri Çizelge 4.7’de, hidrojen bağ geometrileri Çizelge 4.8’de verilmiştir. [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ anyonu, merkezde bir bor atomunu, dört tane kendi içerisinde bağlı O atomu tarafından çevrelenmiş ve tetrahedral BO₄ yapıda olup, merkezi BO₄ tetrahedronuna bağlanan üç kenar paylaşımlı oktahedral (W₃O₁₃ alt birimi) grubu ile gösterilmektedir. B–O bağ mesafeleri 1,54 Å (4) ve 1,526 Å (17) iken, O–B–O bağ açısı 108,6° (13)-110,3° (12) aralığındadır. W₃O₁₃ alt birimlerinin W–W mesafeleri ortalama 3,65 Å’dür. Na⁺ katyonu anyon [BW₁₂O₄₀]⁵⁻’in iki terminal oksijen atomuyla Na–O–W köprüleri ve etilendiamin ligandının azot ucu üzerinden bağlanır. Şekil 4.13’te bitişik [BW₁₂O₄₀]⁵⁻ anyonları 3D supramoleküler ağı N–H \cdots O ve C–H \cdots O hidrojen bağları ile oluşturmaktadır.



Şekil 4.12. $\text{Na}_7[\text{H}_{1.5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{en}$ kompleksinin yapısı.



Şekil 4.13. $\text{Na}_7[\text{H}_{1.5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 6\text{en}$ kompleksinin 3D görüntüsü.

Çizelge 4.7. Na₇[H_{1.5}BW₁₂O₄₀]₂·6en kompleksinin kristal verileri.

Deneysel Formül	B ₂ H ₃ O ₈₀ W ₂₄ ·6(C ₂ H ₈ N ₂)·7(Na)
Molekül Ağırlığı	6238,66
Kristal Sistemi	Trigonal
Uzay Grubu	R-3m:H
a (Å)	16,324 (7)
c (Å)	27,981 (14)
V (Å³)	6457
Z	3
D_c (g cm⁻³)	4,815
F(000)	8139
θ aralığı (°)	3,0-28,3
Toplam Yansıma Sayısı	23396
Bağımsız Yansıma Sayısı	1655
Parametre Sayısı	111
R_{int}	0,105
S	1,05
R1/wR2	0,044/0,118
Δρ_{max}/Δρ_{min} (eÅ⁻³)	4,94/-3,25

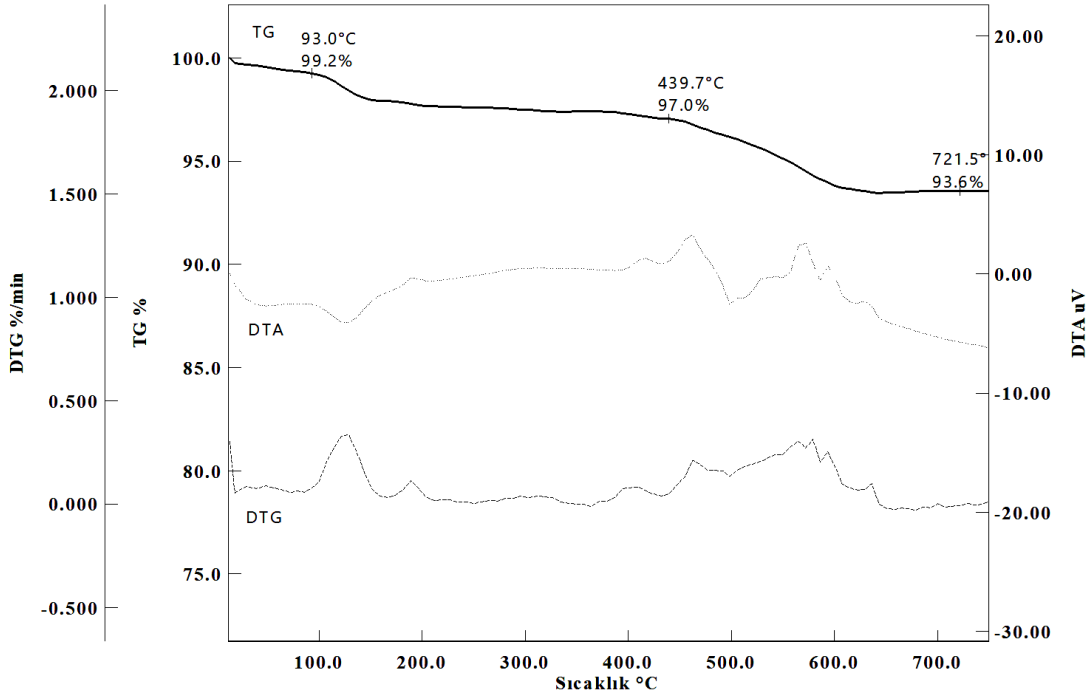
Çizelge 4.8. Na₇[H_{1.5}BW₁₂O₄₀]₂·6en kompleksinin H-Bağı parametreleri (Å).

D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
C2—H2A···O9 ^{vi}	0,97	2,46	3,368 (10)	155
N1—H1C···O3 ^{ix}	0,96	2,26	2,98 (3)	130
N1—H1C···O7 ^x	0,96	2,29	3,08 (3)	139
N2—H2D···O6 ^{xi}	0,90	2,24	2,758 (13)	116

Simetri kodları: (vi) y+1/3, x-1/3, -z-4/3; (ix) -y+4/3, -x+5/3, z-1/3; (x) -x+2, -x+y+1, -z-1; (xi) x-y+1, x, -z-1.

4.3. Termal Analiz Çalışmaları

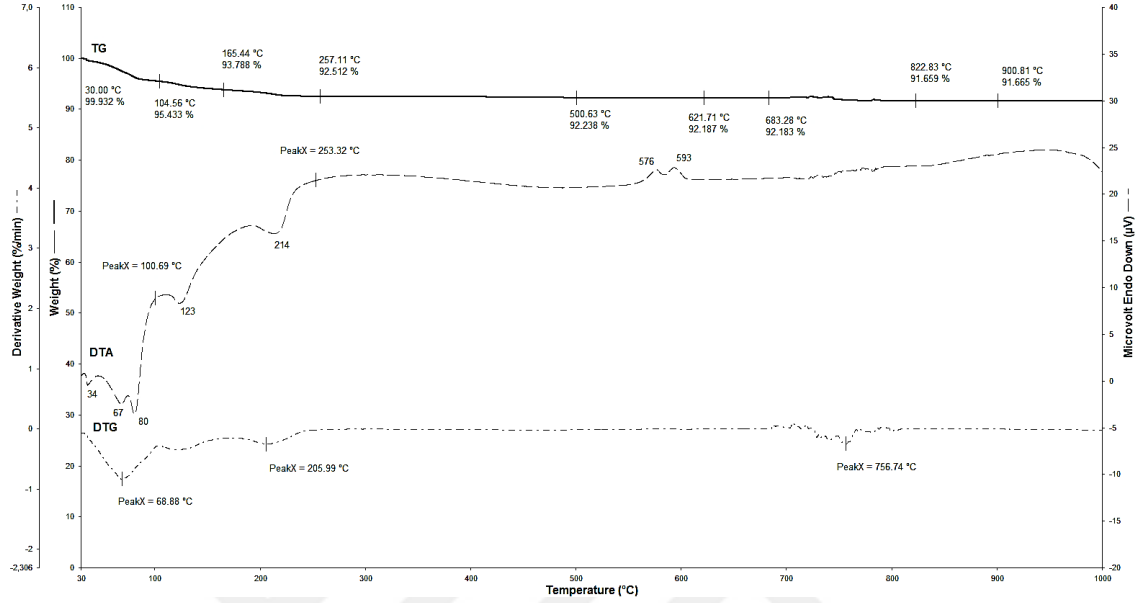
4.3.1. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin termal analiz çalışması



Şekil 4.14. $\{Na_2[Na_4(dta)_2(PW_{12}O_{40})_2] \cdot 2H_2O\}_n$ kompleksinin TGA\DTA\DTG analizi.

Bileşiğe ait TGA/DTA/DTG eğrileri Şekil 4.14'te verilmiştir. Kuru hava altında dakikada 10 °C artacak şekilde kompleksin sıcaklığa bağlı olarak bozunması 27-800 °C arası incelenmiş olup sentezlenen kompleksin sıcaklık ile bozunması 2 aşamada gerçekleşmiştir. Birinci aşamada 150 °C'de kompleksin yapısındaki 2 tane su, 2 endotermik aşamada ortamdan uzaklaşmıştır. Kompleksten ayrılan suyun yüzdesi % 0,8 (Teorik % 0,59) olarak bulunmuştur. İkinci aşamada ise polioksometalat kümesi bozunmaya başlamış olup P_2O_5 'in yapıdan 2 ekzotermik aşamada ayrıldığı düşünülmektedir. Yapıdan ayrılan P_2O_5 'in deneysel olarak % 2,2 olduğu saptanmıştır (Teorik % 2,3). Üçüncü aşamada ise 2 tane dta ligandı, 3 ekzotermik aşamada ortamdan 650 °C'de tamamen ayrılmış olup kompleksten ayrılan dta % 3,4 hesaplanmıştır (Deneysel % 3,4). Geriye kalan metal oksit (3 Na_2O ve $W_{24}O_{72}$) % 93,7 (Deneysel % 93,6) olarak hesaplanmıştır.

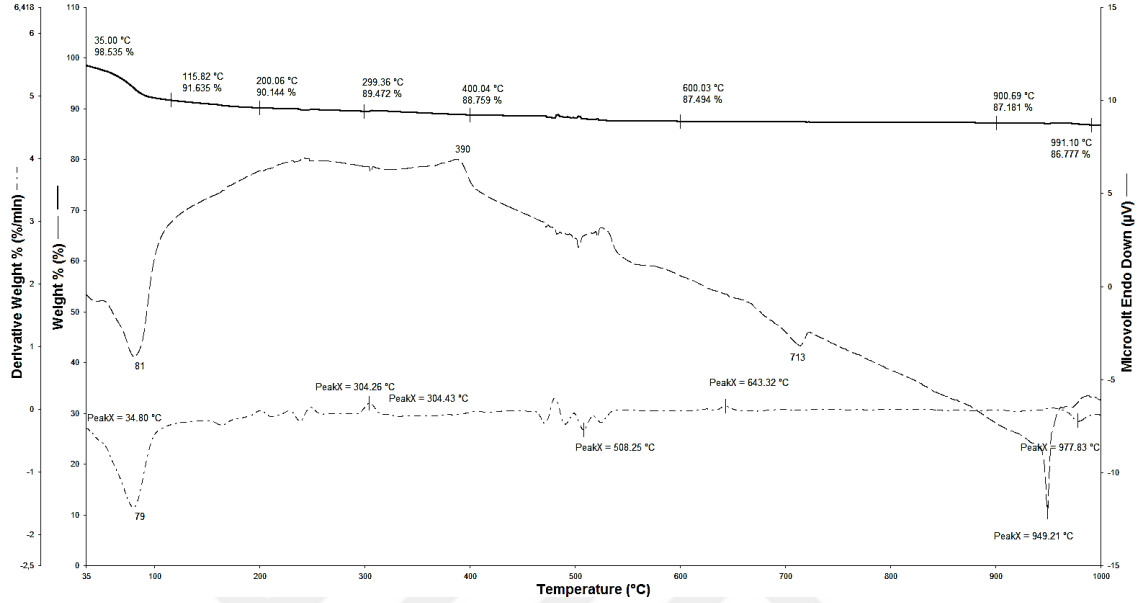
4.3.2. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin termal analiz çalışması



Şekil 4.15. $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kompleksinin TGA/DTG/DTA analizi.

Bileşiğe ait TGA/DTA/DTG eğrileri Şekil 4.15'te verilmiştir. Kuru hava altında dakikada 10 °C artacak şekilde kompleksin sıcaklığa bağlı olarak bozunması 30-1000 °C arası incelenmiştir. 4 tane su, 4 endotermik basamak ile yapıdan ayrılmıştır (Teorik % 2,4; Deneysel % 4,5; DTA₁: 67 °C; DTA₂: 80 °C; DTA₃: 123 °C; DTA₄: 214 °C; DTG₁: 68 °C; DTG₂: 205 °C). Yapıdan ikinci aşamada P₂O₅ çıkmıştır (Teorik ayrılan madde % 2,4; Deneysel % 2,9). Geriye 1,5 Na₂O ve W₁₂O₃₆ metal oksitlerinin kaldığı düşünülmektedir (Teorik % 95,3; Deneysel % 91,7).

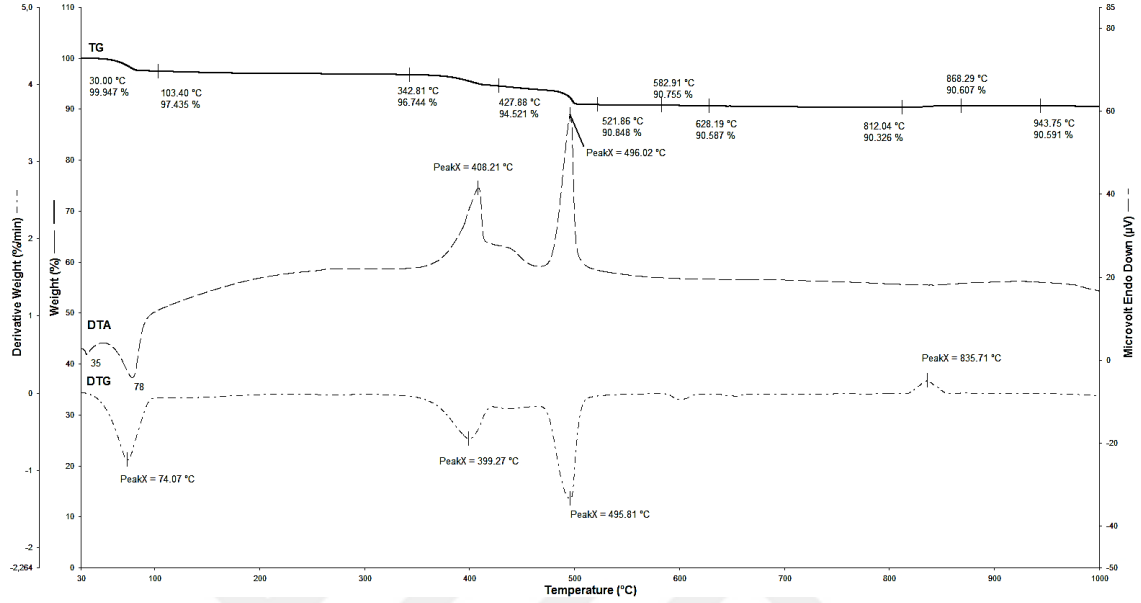
4.3.3. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀]·2H₂O kompleksinin termal analiz çalışması



Şekil 4.16. (Htrea)₅[BW₁₂O₄₀]·2H₂O kompleksinin TGA\DTG\DTA analizi.

Bileşiğe ait TGA/DTA/DTG eğrileri Şekil 4.16'da verilmiştir. Kuru hava altında dakikada 10 °C artacak şekilde kompleksin sıcaklığa bağlı olarak bozunması 30-1000 °C arası incelenmiştir. 2 tane H₂O yapıdan 1 endotermik aşamada ayrılmıştır (Teorik % 1,05; Deneysel % 1,50; DTA₁: 45 °C; DTG₁: 35 °C). 5 tane protonlanmış trea ligandı 2 endotermik 3 ekzotermik aşamada yapıdan ayrılmıştır (Teorik % 14,98; Deneysel % 11,32; DTA₂: 81 °C; DTA₃: 240 °C; DTA₄: 390 °C; DTA₅: 520 °C; DTA₆: 713 °C; DTG₂: 79 °C; DTG₃: 240 °C; DTG₄: 304 °C; DTG₅: 508 °C; DTG₆: 949 °C). Geriye 0,5 B₂O₃ ve W₁₂O₃₆ metal oksitleri kalmıştır (Teorik % 82,8; Deneysel % 86,8).

4.3.4. Na₇[H_{1.5}BW₁₂O₄₀]₂·6en kompleksinin termal analiz çalışması



Şekil 4.17. Na₇[H_{1.5}BW₁₂O₄₀]₂·6en kompleksinin TGA\DTG\DTA analizi.

Bileşiğe ait TGA/DTA/DTG eğrileri Şekil 4.17’de verilmiştir. Kuru hava altında dakikada 10 °C artacak şekilde kompleksin sıcaklığa bağlı olarak bozunması 30-1000 °C arası incelenmiştir. 30-100 °C arasındaki % 2,6’lık madde kaybının, nemden kaynaklandığı düşünülmektedir. 6 tane en ligandı yapıdan 2 ekzotermik aşamada ayrılmıştır (Teorik % 5,8; Deneysel % 6,2; DTA₁: 408 °C; DTA₂: 496 °C; DTG₁: 399 °C; DTG₂: 495 °C). Geriye 3,5 Na₂O; B₂O₃ ve W₂₄O₇₂ metal oksitleri kalmıştır (Teorik % 93,8; Deneysel % 90,6).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

1. Bu tez çalışmasında önceden sentezlenmiş olan $\text{Na}_9\text{PW}_9\text{O}_{34}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ POM kümeleri kullanılarak veya çözücü içerisinde POM kümesi oluşturularak 4 tane yeni POM yapısı sentezlenmiştir. Yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi, FT-IR ve TGA/DTG/DTA analizleri ile aydınlatılmıştır.

2. Sentezlenen yapıların formüllerinin $\{\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{dta})_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**2**), $(\text{Htrea})_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{Na}_7[\text{H}_{1.5}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 6\text{en}$ (**4**) olarak belirlendi.

3. Sentezlenen bileşiklerin, X-ışınları tek kristal analizindeki sonuçlarına göre polioksometalat çeşitlerinden Keggin yapısında olduğu saptandı. Kompleks 1'in 3D koordinasyon polimer yapısında olduğu, Kompleks 3 ve 4'ün supramoleküler 3D yapıda olduğu ve Kompleks 2'nin ise 2D supramoleküler yapıda olduğu saptanmıştır.

4. Sentezlenen komplekslerin cif dosyaları Cambridge Crystallographic Data Centre'dan bulunabilir. Komplekslerin CCDC numaraları 1-4 için sırasıyla 1411479, 1557248, 1480518 ve 1509345'tir.

5. Termal analizlerin sonuçlarına bakıldığında kompleks 1 ve 3'te yapıdan ilk aşamada kristal suyunun çıktığı, sonraki basamakta ligantların yapıdan uzaklaştığı ve en son yapıda metal oksit kaldığı gözlenmiştir. Kompleks 2'de ise yapıdan ilk aşamada kristal suyunun uzaklaştığı ve yapıda ligand olmadığından geri kalan maddenin yapılan hesaplamalar sonucunda metal oksit olduğu saptanmıştır. Son olarak Kompleks 4'te ise yapıda kristal suyu olmadığından ilk aşamada yapıdan ligandın uzaklaştığı ve geriye kalan maddenin ise metal oksit olduğu anlaşılmıştır.

6. FT-IR analizi sonuçlarına bakıldığında ise Kompleks 1 ve 3'te yapıda bulunan ligant moleküllerine ait gerilme pikleri gözlenmiş olup, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ve $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ kümelerine ait karakteristik titreşim pikleri de gözlenmiştir. Kompleks 2'de ise su ve $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ye ait pikler gözlenmiştir. Kompleks 4'te ise ligand ve $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ kümesine ait pikler gözlenmiştir.

5.2 Öneriler

1. Sentezlenen bu POM komplekslerinin aynı zamanda hem Lewis asidi hem de Lewis bazı gibi davranması sebebi ile ilaç sanayi, enerji alanı ve anti-tümör aktivitesi (Qu vd., 2017) başta olmak üzere kullanım alanları araştırılabilir.

2. pH, sıcaklık, çözücü, metal tuzu, ligand, farklı heteroatom içeren POM kümesi ve madde miktarı gibi parametreler değiştirilerek farklı POM kompleksleri sentezlenebilir.

3. Bor içeren POM yapılarının literatürde az olması sebebi ile bu alanda birçok metal ve ligant ile POM kompleksleri sentezlenebilir.
4. Farklı teknikler ile kristallendirme yapılabilir.
5. Lantanit metalleri kullanılarak yeni POM kompleksleri sentezlenebilir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

Alizadeh M. H., Razavi H., Zonoz F. M., Mohammadi M. R., (2003), Synthesis, single-crystal structural determination and solution characterization of a new sandwich-type cadmium-containing heteropolytungstate, *Polyhedron*, 22, 933-939.

An H., Wang E., Li Y., Zhang Z., Xu L., (2007), A functionalized polyoxometalate by hexanuclear copper–amino acid coordination complexes, *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 299–302.

An H., Wang E., Xiao D., Li Y., Su Z., Xu L., (2006), Chiral 3D Architectures with Helical Channels Constructed from Polyoxometalate Clusters and Copper–Amino Acid Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 904 –908.

Anderson T. M., Hardcastle K. I., Okun N., Hill C. L., (2001), Asymmetric Sandwich-Type Polyoxoanions. Synthesis, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Diferric Complexes $[\text{TM}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})(\text{P}_2\text{TM}^{\text{II}}\text{W}_{13}\text{O}_{52})]^{16-}$, TM = Cu or Co, *Inorg. Chem.*, 40, 6418-6425.

Aoto H., Matsui K., Sakai Y., Kuchizi T., Sekiya H., Osada H., Yoshida T., Matsunaga S., Nomiya K., (2014), Zirconium(IV)- and hafnium(IV)-containing polyoxometalates as oxidation precatalysts: Homogeneous catalytic epoxidation of cyclooctene by hydrogen peroxide”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394, 224–231.

Anderson T. M., Zhang X., Hardcastle K. I., Hill C. L., (2002), Reactions of Trivacant Wells-Dawson Heteropolytungstates. Ionic Strength and Jahn-Teller Effects on Formation in Multi-Iron Complexes, *Inorg. Chem.*, 41, 2477-2488.

Bai Y., Yang D., Wang J., Niu J., (2008), A new polyoxometalate based on mono-lacunary Dawson polyoxoanion: molecular structure of $[\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2]^{14-}$, *Journal Of Rare Earths*, 26, 4, 2008, 478-482.

Bai Y., Zhang G., Dang D., Ma P., Gao H., Niu J., (2011), Assembly of polyoxometalate-based inorganic–organic compounds from silver–Schiff base building blocks: synthesis, crystal structures and luminescent properties, *Cryst. Eng. Comm.*, 13, 4181–4187.

Ballardini R., Chiorboli E., Balzani V., (1984), Photophysical Properties of $\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2^{13-}$ and $\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})_2^{15-}$, *Inorganica Chimica Acta*, 95, 323-321.

Balula M. S., Gamelas J. A., Carapuc H. M., Cavaleiro A. M. V., Schlindwein W., (2004), Electrochemical Behaviour of First Row Transition Metal Substituted Polyoxotungstates: A Comparative Study in Acetonitrile, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 619-628.

Bassil B. S., Ibrahim M., Mal S. S., Suchopar A., Biboum R. N., Keita B., Nadjjo L., Nellutla S., Tol J. V., Dalal N. S., Kortz U., (2010), Cobalt, Manganese, Nickel, and Vanadium Derivatives of the Cyclic 48-Tungsto-8-Phosphate $[\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{33-}$, *Inorg. Chem.*, 49, 4949–4959.

Belai N., Pope M. T., (2005), Chelated heteroatoms in polyoxometalates and the topological equivalence of $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})\}$ to type II cis-dioxometal centers. Synthesis and structure of $[\{\text{Co}(\text{en})(\mu\text{-OH})_2\text{Co}(\text{en})\}\{\text{PW}_{10}\text{O}_{37}\text{Co}(\text{en})\}_2]^{8-}$ and $[\text{K}\{\text{Co}(\text{en})\text{WO}_4\}\{\text{WO}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, *Chem. Commun.*, 5760–5762.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Boyd T., Mitchell S. G., Miras H. N., Long D., Cronin L., (2010), Understanding and mapping the assembly of a family of trimeric polyoxometalates: transition metal mediated Wells-Dawson (M_{18})-trimers, Dalton Trans., 39, 6460–6465.

Chen G., Song Y., Zhao J., Ma P., Wang J., Niu J., (2011), A New Organic-Inorganic Composite Sandwich-Type Phosphotungstate: Synthesis, Crystal Structure and Properties of $[Ni(phen)_3]_2H_6[Ni_4(H_2O)_2(B-\alpha-PW_9O_{34})_2] \cdot 4H_2O$, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 56(7), 1075–1079.

Chai F., Chen Y., You Z., Xia Z., Ge S., Sun Y., Huang B., (2013), Two Keggin-type heteropolytungstates with transition metal as a central atom: Crystal structure and magnetic study with 2D-IR correlation spectroscopy, Journal of Solid State Chemistry, 202, 161–167.

Chen Y., Zhou B., Zhao J., Li Y., Su Z., Zhao Z., (2010), Two novel hybrid compounds based on $[MW_{12}O_{40}]^{5-}$ ($M = B, Al$) heteropolyanions and copper coordination polymer with bpp ligands, Inorganica Chimica Acta, 363, 3897–3903.

Chi Y., Cui F., Jia A., Ma X., Hu C., (2012), pH-Dependent syntheses of copper–quinoxaline–polyoxotungstate hybrids: variable role of Keggin-type polyanion in different pH conditions, Cryst. Eng. Comm., 14, 3183–3188.

Chu L., Zhou B., Wang C., Zhao Z., Su Z., Yu K., (2011), Synthesis, crystal structure and property of a novel Nickel-containing tungstophosphate $[Na_3(H_2O)_8\{Ni_3(H_2O)(B-a-PW_9O_{34})(B-b-PW_8O_{31})\}_2]^{21-}$, Solid State Sciences, 13, 488–491.

Chi Y., Cui Y., Lin Z., Xu Y., Ma X., Shen P., Huang K., Hu C., (2013), Assembly of Cu/Ag–quinoxaline–polyoxotungstate hybrids: Influence of Keggin and Wells–Dawson polyanions on the structure, Journal of Solid State Chemistry, 199, 230–239.

Clemente-Juan J. M., Coronado E., Forment-Aliaga A., Galan-Mascaros J. R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C. J., (2004), A New Heptanuclear Cobalt(II) Cluster Encapsulated in a Novel Heteropolyoxometalate Topology: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of $[Co_7(H_2O)_2(OH)_2P_2W_{25}O_{94}]^{16-}$, Inorg. Chem. 2004, 43, 2689–2694.

Clemente-Juan J. M., Coronado E., Gaita-Arino A., Gimenez-Saiz C., Gudel H., Sieber A., Bircher R., Mutka H., (2005), Magnetic Polyoxometalates: Anisotropic Exchange Interactions in the Co_3^{II} Moiety of $[(NaOH)_2Co_3(H_2O)(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$, Inorg. Chem. 2005, 44, 3389–3395.

Clemente-Juan J. M., Coronado E., Galan-Mascaros J. R., Gomez-Garcia C. J., (1999), Increasing the Nuclearity of Magnetic Polyoxometalates. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Salts of the Heteropoly Complexes $[Ni_3(H_2O)_3(PW_{10}O_{39})H_2O]^{7-}$, $[Ni_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$, and $[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$, Inorg. Chem., 38, 55–63.

Clemente-Leon M., Coronado E., Gomez-Garcia C. J., Mingotaud C., Ravaine S., Romualdo-Torres G., Delhas P., (2005), Polyoxometalate Monolayers in Langmuir–Blodgett Films, Chem. Eur. J., 11, 3979–3987.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Coronado E., Galan-Mascaros J. R., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C. J., Triki S., (1998), "Hybrid Molecular Materials Based upon Magnetic Polyoxometalates and Organic δ -Electron Donors: Syntheses, Structures, and Properties of Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene Radical Salts with Monosubstituted Keggin Polyoxoanions, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4671-4681.

Çolak A. T., Eren T., Yola M. L., Beşli E., Şahin O., Atar N., (2016), 3D Polyoxometalate-Functionalized Graphene Quantum Dots with Mono-Metallic and Bi-Metallic Nanoparticles for Application in Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 163(10), F1237-F1244.

Du D., Qin J., Li S., Wang X., Yang G., Li Y., Shao K., Su Z., (2010), A series of inorganic-organic hybrid compounds constructed from bis(undecatungstophosphate) lanthanates and copper-organic units, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 3823-3831.

Emirdag-Eanes M., Önen B., McMillen C. D., (2015), Hydrothermal synthesis and characterization of one dimensional chain structures of monolacunary Keggin polyoxoanions substituted with copper, *Inorganica Chimica Acta*, 427, 219-225.

Fang X., Anderson T. M., Hill C. L., (2005), Enantiomerically Pure Polytungstates: Chirality Transfer through Zirconium Coordination Centers to Nanosized Inorganic Clusters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3540-3544.

Fang X., Anderson T. M., Hou Y., Hill C. L., (2005), Stereoisomerism in polyoxometalates: structural and spectroscopic studies of bis(malate)-functionalized cluster systems, *Chem. Commun.*, 5044-5046.

Fang X., Kögerler P., (2008), A polyoxometalate-based manganese carboxylate cluster, *Chem. Commun.*, 3396-3398.

Fang X., Kögerler P., (2008), PO_4^{3-} -Mediated Polyoxometalate Supercluster Assembly, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 8123-8126.

Fang X., Kögerler P., Furukawa Y., Speldrich M., Luban M., (2011), Molecular Growth of a Core-Shell Polyoxometalate, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 5212-5216.

Fang X., Kögerler P., Speldrich M., Schilder H., Luban M., (2012), A polyoxometalate-based single-molecule magnet with an $S = 21/2$ ground state, *Chem. Commun.*, 48, 1218-1220.

Fang X., Speldrich M., Schilder H., Cao R., O'Halloran K. P., Hill C. L., Kögerler P., (2010), Switching slow relaxation in a $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}$ cluster: an example of grafting single-molecule magnets onto polyoxometalates, *Chem. Commun.*, 46, 2760-2762.

Farsani M. R., Yadollahi B., Rudbari H. A., Amini A., Caradoc-Davis T., Price J. R., (2014), First stable nitrate-encapsulated sandwich type polyoxometalate: Synthesis, structural characterization, and catalytic performance, *Inorganic Chemistry Communications*, 43, 39-44.

Farrugia L. J., (1999), *J. Apply., Cryst.*, 32, 837.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Finke R. G., Droege M., Hutchinson J. R., Gansow O., (1981), Trivacant Heteropolytungstate Derivatives: The Rational Synthesis, Characterization, and ^{183}W NMR Spectra of $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{68}^{10-}$ (M = Co, Cu, Zn), *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1587-1589.

Fletcher H., Allen C. C., Burns R. C., Craig D. C., (2001), Pentapotassium dodecatungstoborate(III) hexadecahydrate, *Acta Cryst.*, C57, 505-507.

Galin-Mascaros J. R., Gimenez-Saiz C., Triki S., Gomez-Garcia C. J., Coronado E., Ouahab L., (1995), A Novel Chainlike Heteropolyanion Formed by Keggin Units: Synthesis and Structure of $(\text{ET})_{8n}[\text{PMnW}_{11}\text{O}_{39}]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34(13/14), 1460-1462.

Ginsberg A. P., (2007), *Inorganic Syntheses*, Cilt 27, Sayfa 100.

Godin B., Chen Y., Vaissermann J., Ruhlmann L., Verdaguer M., Gouzerh P., (2005), Coordination Chemistry of the Hexavacant Tungstophosphate $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ with Fe^{III} Ions: Towards Original Structures of Increasing Size and Complexity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3072–3075.

Godin B., Vaissermann J., Herson P., Ruhlmann L., Verdaguer M., Gouzerh P., (2005), Coordination chemistry of the hexavacant tungstophosphate $[\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$: synthesis and characterization of iron(III) complexes derived from the unprecedented $\{\text{P}_2\text{W}_{14}\text{O}_{54}\}$ fragment, *Chem. Commun.*, 5624–5626.

Gomez-Garcia C. J., Coronado E., Ghez-Romero P., Casafi-Pastor N., (1993), A Tetranuclear Rhomblike Cluster of Manganese(II). Crystal Structure and Magnetic Properties of the Heteropoly Complex $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 32, 3378-3381.

Guo H., Yu K., Su Z., Wang C., Wang C., Zhou B., (2013), A novel 2D organic–inorganic hybrid based on $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ polyoxoanion and Cu–bbi coordination polymers, *Inorganic Chemistry Communications*, 27, 43–46.

Han Q., Zhang L., He C., Niu J., Duan C., (2012), Metal–Organic Frameworks with Phosphotungstate Incorporated for Hydrolytic Cleavage of a DNA-Model Phosphodiester, *Inorg. Chem.*, 51, 5118–5127.

Haraguchi N., Okaue Y., Isobe T., Matsuda Y., (1994), Stabilization of Tetravalent Cerium upon Coordination of Unsaturated Heteropolytungstate Anions, *Inorg. Chem.*, 33, 1015-1020.

Hill C. L., (1998), Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems, *Chem. Rev.*, 98 (1), 1–2.

Hou Y., Xu L., Cichon M. J., Lense S., Hardcastle K. I., Hill C. L., (2010), A New Family of Sandwich-Type Polytungstophosphates Containing Two Types of Metals in the Central Belt: $\text{M}'_2\text{M}_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2^{12-}$ ($\text{M}' = \text{Na}$ or Li , $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+}), *Inorg. Chem.*, 49, 4125–4132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hu Y., Xiao L., Wang Y., Zhao D., Wang L., Guo H., Cui X., Xu J., (2013), New compounds based on polyoxometalates and transition metal complexes with a lower positive charge, *Polyhedron*, 56, 152–159.

Izarova N. V., Sokolov M. N., Virovets A. V., Platas H. G., Fedin V. P., (2005), SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{KNa}_3[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{61}]\cdot 32.5\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Structural Chemistry*, 46(1), 147-153.

Jin H., Qi Y., Xiao D., Wang X., Chang S., Wang E., (2007), Two novel inorganic–organic hybrids based on saturated Wells–Dawson polyoxoanion and copper–organonitrogen coordination polymer, *Journal of Molecular Structure*, 837, 23–29.

Jingping W., Jie L., Jingyang N., (2006), Synthesis, crystal structure and characterization of a 2-D network organic-inorganic hybrid polymer with $[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ as building blocks, *Science in China Series B: Chemistry*, 49, 437-444.

Keggin J. F., (1934), The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid, *R. Soc. Lond.*, 144, 75-100.

Keita B., Mbomekalle I. M., Nadjo L., Anderson T. M., Hill C. L., (2004), Multi-Iron Wells-Dawson Heteropolytungstates. Electrochemical Probing of Siderophoric Behavior in Sandwich-Type Complexes, *Inorg. Chem.*, 43, 3257-3263.

Khenkin A. M., Kumar D., Shaik S., Neumann R., (2006), Characterization of Manganese(V)-oxo Polyoxometalate Intermediates and Their Properties in Oxygen-Transfer Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15451-15460.

Knoth W. H., Domaille P. J., Harlow R. L., (1986), Heteropolyanions of the Types $\text{M}_3(\text{W}_9\text{PO}_{34})_2^{12-}$ and $\text{MM}'\text{M}''(\text{W}_9\text{PO}_{34})_2^{12-}$ Novel Coordination of Nitrate and Nitrite, *Inorg. Chem.*, 25, 1577-1584.

Leclerc-Laronze N., Marrot J., Herv G., Thouvenot R., Cadot E., (2007), The Heteropolytungstate Core $\{\text{BW}_{13}\text{O}_{46}\}^{11-}$ Derived as Monomer, Dimer, and Trimer, *Chem. Eur. J.*, 13, 7234 – 7245.

Li B., Zhao J., Zheng S., Yang G., (2009), Combination Chemistry of Hexa-Copper-Substituted Polyoxometalates Driven by the CuII-Polyhedra Distortion: From Tetramer, 1D Chain to 3D Framework, *Inorg. Chem.*, 48, 8294–8303.

Li S., Ma H., Pang H., Zhang L., Zhang Z., (2014), Synthesis and electrochemical properties of an interdigitated architecture based on Keggin phosphotungstates, *Journal of Molecular Structure*, 1063, 351–355.

Li W., Lin F., Li X., Zhang L., You W., Jiang Z., (2013), Hydrothermal syntheses and crystal structures of crystalline catalysts based on 3-D $\text{Ln}^{3+}\text{-pdc}^{2-}$ frameworks and $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ and their heterogeneous photocatalytic oxidation of thiophene, *Journal of Coordination Chemistry*, 66(16), 2829–2842.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Li Y., Zhao J., Wei Q., Yang B., Yang G., (2014), A 3D Polyoxometalate Network Based on the Tetra-Co^{II} Sandwiched Phosphotungstate Units Linked by Cs⁺ Cations, *J. Clust. Sci.*, 25, 549–557.

Li Y., Zhao J., Wei Q., Yang B., Yang G., (2014), Synthesis and characterization of a 1D chain-like Cu₆ substituted sandwich-type phosphotungstate with pendant dinuclear Cu–azido complexes, *Journal of Solid State Chemistry*, 210, 166–170.

Lisnard L., Dolbecq A., Mialane P., Marrot J., Codjovi E., Secheresse F., (2005), Molecular and multidimensional polyoxotungstates functionalized by {Cu(bpy)}²⁺ groups, *Dalton Trans.*, 3913–3920.

Liu J., Liu Y., He H., Yang B., Yang G., (2015), Novel organic–inorganic hybrid monomeric Keggin-type phosphotungstate containing heterometallic {Ni₆WNi} clusters, *Inorganic Chemistry Communications*, 53, 60–63.

Liu J., Zhang J., Xiao D., Wang E., (2007), Synthesis and Characterization of a Novel 3D Organic–Inorganic Hybrid Framework Templated by Keggin Anions, *J. Clust. Sci.*, 18, 909–920.

Liu Y., Li H., Zhang J., Zhao J., Chen L., (2015), Synthesis, structure, spectroscopic and ferroelectric properties of an acentric polyoxotungstate containing 1:2-type [Sm(α -PW₁₁O₃₉)₂]¹¹⁻ fragment and D-proline components, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 101–108.

Liu Y. H., Guo G. L., Wang J. P., (2008), Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a Composite Complex Constructed from Keggin-Type Tungstoborate and Copper1, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 34(10), 762–765.

Long D., Tsunashima R., Cronin L., (2010), Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 1736–1758.

Lopez X., Carbo J. J., Bo C., Poblet J. M., (2012), Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7537-7571.

Lu X., Luo Y., Zhang H., (2015), Temperature-dependent assembly of two 3D [BW₁₂O₄₀]⁵⁻-based coordination polymers with visible light driven photocatalytic properties, *Cryst. Eng. Comm.*, 17, 1631–1636.

Lu Y., Wang E., Guo Y., Xu X., Xu L., (2005), Hydrothermal synthesis and crystal structure of a hybrid material based on [Cu₄(bpy)₄(H₂O)₂(PO₄)₂]²⁺ and an α -Keggin polyoxoanion, *J. Mol. Struct.*, 737, 183-187.

Lyon D. K., Miller W. K., Novet T., Domaille P. J., Evitt E., Johnson D. C., Finke R. G., (1991), Highly Oxidation Resistant Inorganic-Porphyrin Analogue Polyoxometalate Oxidation Catalysts. 1. The Synthesis and Characterization of Aqueous-Soluble Potassium Salts of α_2 -P₂W₁₇O₆₁(Mⁿ⁺·OH₂)⁽ⁿ⁻¹⁰⁾ and Organic Solvent Soluble Tetra-n-butylammonium Salts of α_2 -P₂W₁₇O₆₁(Mⁿ⁺·Br)⁽ⁿ⁻¹¹⁾ (M = Mn³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺), *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7209-7221.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ma P., Si Y., Wan R., Zhang S., Wang J., Niu J., (2015), Synthesis, crystal structure, and properties of a 1-D terbium-substituted monolacunary Keggin-type polyoxotungstate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138, 579–584.

Ma P., Wang Y., Chen H., Wang J., Niu J., (2011), A new 1-D chain-like organic–inorganic hybrid phosphotungstate constructed by sandwich-type clusters and $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ linkers, *Journal of Coordination Chemistry*, 64(14), 2497–2505.

Mal S. S., Dickman M. H., Kortz U., Todea A. M., Merca A., Bögge H., Glaser T., Müller A., Nellutla S., Kaur N., Tol J. V., Dalal N. S., Keita B., Nadjö L., (2008), Nucleation Process in the Cavity of a 48-Tungstophosphate Wheel Resulting in a 16-Metal-Centre Iron Oxide Nanocluster, *Chem. Eur. J.*, 14, 1186 – 1195.

Mal S. S., Kortz U., (2005), The Wheel-Shaped Cu_{20} Tungstophosphate $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ Ion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3777 –3780.

Mbomekalle I. M., Keita B., Nadjö L., Berthet P., (2003), Direct and improved synthesis of the tri-nickel sandwich-type polyoxoanion $[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$, *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 435–438.

Mbomekalle I. M., Keita B., Nierlich M., Kortz U., Berthet P., Nadjö L., (2003), Structure, Magnetism, and Electrochemistry of the Multinickel Polyoxoanions $[\text{Ni}_6\text{As}_3\text{W}_{24}\text{O}_{94}(\text{H}_2\text{O})_2]^{17-}$, $[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AsW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$, and $[\text{Ni}_4\text{Mn}_2\text{P}_3\text{W}_{24}\text{O}_{94}(\text{H}_2\text{O})_2]^{17-}$, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 5143-5152.

Meng X., Qin C., Wang X., Su Z., Li B., Yang Q., (2011), Chiral salen-metal derivatives of polyoxometalates with asymmetric catalytic and photocatalytic activities, *Dalton Trans.*, 40, 9964-9966.

Mialane P., Dolbecq A., Riviere E., Marrot J., Secheresse F., (2004), A Polyoxometalate Containing the $\{\text{Ni}_2\text{N}_3\}$ Fragment: Ferromagnetic Coupling in a Ni^{II} μ -1,1 Azido Complex with a Large Bridging Angle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2274 –2277.

Mitchell S. G., Khanra S., Miras H. N., Boyd T., Long D., Cronin L., (2009), The trinity of polyoxometalates: connecting $\{\text{M}_{12}\}$ Keggin and $\{\text{M}_{18}\}$ Dawson clusters to triangles, *Chem. Commun.*, 2712–2714.

Müller A., Krickemeyer E., Meyer J., Bögge H., Peters F., Plass W., Diemann E., Dillinger S., Nonnenbruch F., Randerath D. M., Menke D. C., (1995), $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2122–2126.

Niu J., Zhao J., Wang J., Ma P., (2004), Synthesis, property and crystal structure of a novel two-dimensional network organic–inorganic hybrid compound based on the neodymium^{III} center and Keggin-type heteropolyanion of $[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, *Journal of Molecular Structure*, 699, 85–92.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Niu Y., Liu B., Xue G., Hu H., Fu F., Wang J., (2009), A new sandwich polyoxometalate based on Keggin-type monolacunary polyoxotungstoborate anion, $[\text{Zr}(\alpha\text{-BW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{14-}$, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 853–855.

Olgun A., Çolak A. T., Gübbük I. H., Şahin O., Kanar E., (2017), A new Keggin-type polyoxometalate catalyst for degradation of aqueous organic contaminants, *Journal of Molecular Structure*, 1134, 78-84.

Omwoma S., Chen W., Tsunashima R., Song Y., (2014), Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 258, 58–71.

Pang H., Yang M., Kang L., Ma H., Liu B., Li S., Liu H., (2013), An unusual 3D interdigitated architecture assembled from Keggin polyoxometalates and dinuclear copper(II) complexes, *Journal of Solid State Chemistry*, 198, 440–444.

Pang H., Yang M., Kang L., Ma H., Liu B., Li S., Liu H., (2013), Synthesis, crystal structure and characterization of a 2-D network organic-inorganic hybrid polymer with $[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ as building blocks, *Journal of Solid State Chemistry*, 198, 440–444.

Patel K., Shringarpure P., Patel A., (2011), One-step synthesis of a Keggin-type manganese(II)-substituted phosphotungstate: structural and spectroscopic characterization and non-solvent liquid phase oxidation of styrene, *Transition Met. Chem.*, 36, 171–177.

Pichon C., Dolbecq A., Mialane P., Marrot J., Riviere E., Goral M., Zynek M., McCormac T., Borshch S. A., Zueva E., Secheresse F., (2008), Fe_2 and Fe_4 Clusters Encapsulated in Vacant Polyoxotungstates: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties, and DFT Calculations, *Chem. Eur. J.*, 14, 3189–3199.

Pichon C., Dolbecq A., Mialane P., Marrot J., Riviere E., Secheresse F., (2008), Square versus tetrahedral iron clusters with polyoxometalate ligands, *Dalton Trans.*, 71–76.

Pichon C., Mialane P., Dolbecq A., Marrot J., Riviere E., Keita B., Nadjjo L., Secheresse F., (2007), Characterization and Electrochemical Properties of Molecular Icosanuclear and Bidimensional Hexanuclear Cu(II) Azido Polyoxometalates, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5292-5301.

Pope M. T., Müller A., (1991), Polyoxometalate Chemistry : An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 34–48 .

Pradeep C. P., Long D., Kögerler P., Cronin L., (2007), Controlled assembly and solution observation of a 2.6 nm polyoxometalate ‘super’ tetrahedron cluster: $[\text{KFe}_{12}(\text{OH})_{18}(\alpha\text{-}1,2,3\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4]^{29-}$, *Chem. Commun.*, 4254–4256.

Pradeep C. P., Long D., Streb C., Cronin L., (2008), Bottom-Up” Meets “Top-Down” Assembly in Nanoscale Polyoxometalate Clusters: Self-Assembly of $[\text{P}_4\text{W}_{52}\text{O}_{178}]^{24-}$ and Disassembly to $[\text{P}_3\text{W}_{39}\text{O}_{134}]^{19-}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14946–14947.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Putaj P., Lefebvre F., (2011), Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms, *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1642–1685.

Qu X., Feng H., Ma C., Yang Y., Yu X., (2017), Synthesis, crystal structure and anti-tumor activity of a novel 3D supramolecular compound constructed from Strandberg-type polyoxometalate and benzimidazole, *Inorganic Chemistry Communications*, 81, 22–26.

Reinoso S., Vitoria P., Felices L. S., Gutierrez-Zorrilla J. M., (2013), Diiron(III)-Containing 23-Tungsto-2-Borate: First Evidence of 3d Metal Substitution in the $\{BW_{13}\}$ Framework, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1644–1648.

Ren Y., Yang D., Li N., Huang R., (2017), Two New 2D POMs-Based Inorganic-Organic Hybrid Compounds Constructed from the Proline and 4,4'-Bipy Mixed Ligands, *Chin. J. Chem.*, 35, 347–353.

Ritchie C., Boyd T., Long D., Ditzel E., Cronin L., (2009), Grafting ligands to direct the self-assembly of Co/Ni²⁺ substituted polyoxometalate clusters, *Dalton Trans.*, 1587–1592.

Ritchie C., Li F., Pradeep C. P., Long D., Xu L., Cronin L., (2009), A functional hybrid polyoxometalate framework based on a ‘trilacunary’ heteropolyanion $[(P_4W_6O_{34})_2Co_2Na_2(H_2O)_2]^{18-}$, *Dalton Trans.*, 6483–6486.

Ritorto M. D., Anderson T. M., Neiwert W. A., Hill C. L., (2004), Decomposition of A-Type Sandwiches. Synthesis and Characterization of New Polyoxometalates Incorporating Multiple d-Electron-Centered Units, *Inorg. Chem.*, 43, 44-49.

Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R., (1983), Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure, *Inorg. Chem.*, 22, 207-216.

Ruhlmann L., Canny J., Contant R., Thouvenot R., (2002), Di- and Tricobalt Dawson Sandwich Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemical Behavior of $Na_{18}[(NaOH)_2Co_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$ and $Na_{17}[(NaOH)_2Co_3(H_2O)(P_2W_{15}O_{56})_2]$, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3811-3819.

Ruhlmann L., Costa-Coquelard C., Canny J., Thouvenot R., (2007), Mixed-Metal Dawson Sandwich Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization and Electrochemical Behaviour of $Na_{16}[M^{II}Co_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$ (M = Mn, Co, Ni, Zn and Cd), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1493–1500.

Saku Y., Sakai Y., Nomiya K., (2010), Relation among the 2:2-, 1:1- and 1:2-type complexes of hafnium(IV)/zirconium(IV) with mono-lacunary α_2 -Dawson polyoxometalate ligands: Synthesis and structure of the 2:2-type complexes $[\{\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}M(\mu-OH)(H_2O)\}_2]^{14-}$ (M = Hf, Zr), *Inorganica Chimica Acta*, 363, 967–974.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Santos I. C. M. S., Simoes M. M. Q., Pereira M. M. M. S., Martins R. R. L., Neves M. G. P. M. S., Cavaleiro J. A. S., Cavaleiro A. M. V., (2003), Oxidation of monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by Keggin-type tungstoborates, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 195, 253–262.

Schaming D., Canny J., Boubekur K., Thouvenot R., Ruhlmann L., (2009), An Unprecedented Trinuclear Dawson Sandwich Complex with Internal Lacuna: Synthesis and ^{31}P NMR Spectroscopic Analysis of the Symmetrical $[\text{NaNi}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$ and $[\text{CoNi}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ Anions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5004–5009.

Sha J., Peng J., Lan Y., Su Z., Pang H., Tian A., Zhang P., Zhu M., (2008), pH-Dependent Assembly of Hybrids Based on Wells-Dawson POM/Ag Chemistry, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 5145-5153.

Shang S., Zhao J., Chen L., Li Y., Zhang J., Li Y., Niu J., (2012), 2-D and 3-D phosphotungstate-based TM–Ln heterometallic derivatives constructed from dimeric $[\text{Ln}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ fragment and copper-organic complex linkers, *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 29–39.

Shi D., Chen L., Zhao J., Wang Y., Ma P., Niu J., (2011), Two novel 2D organic–inorganic hybrid lacunary Keggin phosphotungstate 3d–4f heterometallic derivatives: $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2\text{H}_6[\text{Ce}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{dap})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{dap})_2]_{4.5}[\text{Dy}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 324–329.

Shi Q., Zhang Z., Li Y., Wu Q., Yao S., Wang E., (2009), A new polynuclear Fe(III) cluster based on inorganic O-donor polyoxometalate and organic N-donor ligands, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 293–295.

Shringarpure P., Tripuramallu B. K., Patel K., Patel A., (2011), Synthesis, structural, and spectral characterization of Keggin-type mono cobalt(II)-substituted phosphotungstate, *Journal of Coordination Chemistry*, 64(22), 4016–4028.

Shu Q., Sun G., Wang X., Hu X., (2012), Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel rare-earth tungsten phosphate supramolecular compound, *Inorganic Chemistry Communications*, 21, 47–49.

Sokolov M. N., Adonin S. A., Peresyphkina E. V., Abramov P. A., Smolentsev A. I., Potemkin D. I., Snytnikov P. V., Fedin V. P., (2013), Reactions of rhodium (II) acetate with non-lacunary Keggin and Dawson polyoxoanions and related catalytic studies, *Inorganica Chimica Acta*, 394, 656–662.

Sokolova M. N., Andreev G. B., Yusov A. B., (2011), First transuranium mixed-ligand polyoxometalate complex, *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1089–1092.

Sokolov M. N., Korenev V. S., Peresyphkina E. V., Fedin V. P., (2011), Synthesis and Crystal Structure of $\text{Cs}_7[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 37(2), 133–136.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sokolov M. N., Izarova N. V., Peresyphina E. V., Mainichev D. A., Fedin V. P., (2009), Zirconium and hafnium aqua complexes $[(H_2O)_3M(P_2W_{17}O_{61})]^{6-}$: Synthesis, characterization and substitution of water by chiral ligand, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 3756–3762.

Song Y., Tsunashima R., (2012), Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7384–7402.

Sousa F. L., Paz F. A. A., Granadeiro C. M. C. E., Cavaleiro A. M. V., Rocha J., Klinowski J., Nogueira H. I. S., (2005), The first one-dimensional lanthanopolyoxotungstoborate, *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 924–927.

Sun C., Liu S., Liang D., Shao K., Ren Y., Su Z., (2009), Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal-Organic Framework and Polyoxometalates, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1883–1888.

Teze A., Michelon M., Herve G., (1997), Syntheses and Structures of the Tungstoborate Anions, *Inorg. Chem.*, 36, 505-509.

Tian A., Han Z., Peng J., Dong B., Sha J., Li B., (2007), Two novel hybrid inorganic–organic compounds based on Wells–Dawson polyanion and transition metal (TM) complex with one-dimensional structure: Hydrothermal synthesis and characterization, *Journal of Molecular Structure*, 832, 117–123.

Tian A., Ni H., Ji X., Tian Y., Liu G., Ying J., (2017), Using a flexible bis(pyrazol) ligand to construct four new Keggin-based compounds: syntheses, structures and properties, *RSC Adv.*, 7, 5774–5781.

Tian A., Ying J., Peng J., Sha J., Zhu D., Pang H., Zhang P., Chen Y., Zhu M., (2008), Assembly of a new Wells–Dawson polyoxometalate-templated compound based on Fe-btb complex, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 1132–1135.

Wang J., Guo G., Niu J., (2008), Hydrothermal syntheses, crystal structures of three new organic–inorganic hybrids constructed from Keggin-type $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ clusters and transition metal complexes, *Journal of Molecular Structure*, 885, 161–167.

Wang J., Li J., Niu J., (2006), Synthesis, crystal structure and characterization of a 2-D network organic-inorganic hybrid polymer with $[\alpha-BW_{12}O_{40}]^{5-}$ as building blocks, *Science in China Series B: Chemistry*, 49(5), 437-444.

Wang L., Fan Y., Wang Y., Xiao L., Hu Y., Peng Y., Wang T., Gao Z., Zheng D., Cui X., Xu J., (2012), First examples of hybrids based on polyoxometalates, metal halide clusters and organic ligands, *Journal of Solid State Chemistry*, 191, 257–262.

Wang S., Yang G., (2015), Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions, *Chem. Rev.*, 115 (11), 4893–4962.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang X., Hu H., Tian A., Lin H., Li J., Shi L., (2010), A new bitrack sinusoid-like chain templated by Wells–Dawson type polyoxometalate, *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 745–748.

Wang X., Peng J., Alimaje K., Zhang Z., Shi Z., (2013), Two Keggin polyoxoanion-based hybrids composed of CuI/tbz segments: Syntheses, structures and electrochemical properties, *Inorganic Chemistry Communications*, 36, 141–145.

Wang X., Xu C., Lin H., Liu G., Luan J., Tian A., Zhang J., (2012), A new Wells-Dawson polyoxometalate-based metal-organic hybrid decorated by the flexible bis-pyridyl-bis-amide ligand, *Inorganic Chemistry Communications*, 24, 43–46.

Wang X., Zhao D., Tian A., Ying J., (2013), A series of 3D $PW_{12}O_{40}^{3-}$ based Ag^I -bis(triazole) complexes containing different multinuclear loops: syntheses, structures and properties, *CrystEngComm*, 15, 4516–4526.

Wang Y., Peng Y., Xiao L., Hu Y., Wang L., Gao Z., Wang T., Wu F., Cui X., Xu J., (2012), New compounds constructed from polyoxometalates and transition metal coordination complexes with lower positive charge, *CrystEngComm*, 2012, 14, 1049-1056.

Wang Y., Wang L., Hu Y., Xiao L., Zhao D., Guo H., Gao Z., Wang T., Cui X., Xu J., (2014), The design, syntheses and characterizations of a series of compounds based on polyoxometalates and silver complexes, *Polyhedron*, 83, 2–9.

Wang Y., Xiao L., Ding H., Wu F., Ye L., Wang T., Shi S., Cui X., Xu J., Zheng D., (2010), Hydrothermal synthesis and crystal structure of the first Keggin polyoxometalate supported cadmium coordination complex, *Inorganic Chemistry Communications*, 13, 1184–1186.

Weakly T. J. R., Evans H., Showell J. S., Tourne G. F., Tourne C. M., (1973), 18-Tungstotetracobalto (11) diphosphate and Related Anions: a Novel Structural Class of Heteropolyanions, *J.C.S. Chem. Comm.*, 139 – 140.

Wu N., Qin Y., Wang X., Qin C., Wang E., (2013), Two layered copper-bis(triazole) assemblies with Keggin polyoxoanions as pendants: Syntheses, structures and photocatalytic properties, *Inorganic Chemistry Communications*, 37, 174–177.

Wu Q., Li Y., Wang Y., Wang E., Zhang Z., Clerac R., (2009), Mixed-Valent $\{Mn_{14}\}$ Aggregate Encapsulated by the Inorganic Polyoxometalate Shell: $[Mn^{III}_{13}Mn^{II}O_{12}(PO_4)_4(PW_9O_{34})_4]^{31-}$, *Inorg. Chem.*, 48, 1606-1612.

Wu Q., Ma P. T., Song Y. P., Wang J. P., Niu J. N., (2011), A Unique Borotungstate Containing a Discrete Keggin-Type Anion and a Trimeric Saturated Keggin-Type Anion, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 37(5), 399–403.

Wua Q., Ma P. T., Song Y. P., Wang J. P., Niu J. Y., (2011), A unique borotungstate containing a discrete Keggin-type anion and a trimeric saturated Keggin-type anion, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 37, 399–403.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xiao L., Wang Y., Pan C., Xu J., Wang T., Ding H., Gao Z., Zheng D., Cui X., Xu J., (2011), Three novel supramolecular hybrid compounds based on keggin polytungstates, *CrystEngComm.*, 13, 4878–4885.

Xu Y., Li Y., Zhao J., Shi D., Chen L., (2014), Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of a 1-D Inorganic-Organic Composite Tetra-Nickel Substituted Sandwich-Type Phosphotungstate, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44, 118–124.

Xu Y., Nie L., Zhang G., Chen Q., Zheng X., (2006), Hydrothermal synthesis, characterization and properties of bi-capping pseudo-Keggin type tungstovanadophosphate compound: $[\text{Co}_4(\text{HPO}_3)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_3\text{O})[\text{PW}_9^{\text{VI}}\text{V}_3^{\text{IV}}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem. Commun.*, 9, 329.

Xu Y., Xu J., Zhang K., Zhang Y., You X., (2000), Keggin unit supported transition metal complexes: hydrothermal synthesis and characterization of $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipy})_3]_{1.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{Ni}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(1,10'\text{-phen})_3]_{1.5}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{Co}(1,10'\text{-phen})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Commun.*, 153–154.

Yamase T., Ishikawa E., (1996), Structural characterization of the brown six-electron-reduced form of dodecatungstoborate, $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1619–1627.

Yamase T., Watanabe R., (1986), Photoredox Chemistry of Keggin Dodecatungstoborate $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ and Role of Heterogeneous Catalysis in Hydrogen Formation, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1669–1675.

Yan B., Xu Y., Bu X., Goh N. K., Chia L. S., Stucky G. D., (2001), Hydrothermal syntheses and structures of three one-dimensional heteropolytungstates formed by Dawson or Keggin cluster units, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2009–2014.

Yan Q. X., Shen Y., Niu J. Y., Wang J. P., (2009), The Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of $[2,2'\text{-bipyH}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(6), 930–934.

Yang D., Mu B., Lv L., Huang R., (2015), The assembly of POM-induced inorganic–organic hybrids based on copper ions and mixed ligands, *Journal of Coordination Chemistry*, 68(5), 752–765.

Yang H., Gao S., Lü J., Xu B., Lin J., Cao R., (2010), pH-Dependent Syntheses and Crystal Structures of a Series of Organic-Inorganic Hybrids Constructed from Keggin or Wells-Dawson Polyoxometalates and Silver Coordination Compounds, *Inorg. Chem.*, 49, 736–744.

Yang H., Meng J., Sun X., Chen L., Yang D., (2014), A new three-dimensional organic-inorganic hybrid constructed from Keggin polyoxometalates and Cu^{I} -pyrazine coordination polymers, *Inorganic Chemistry Communications*, 39, 43–46.

Yao S., Zhang Z., Li Y., Wang E., (2010), Two hexa-TM-containing (TM = Co^{2+} and Ni^{2+}) $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ -based trimeric tungstophosphates, *Dalton Trans.*, 39, 3884–3889.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yoshida S., Murakami H., Sakai Y., Nomiya K., (2008), Syntheses, molecular structures and pH-dependent monomer–dimer equilibria of Dawson α_2 -monotitanium(IV)-substituted polyoxometalates, *Dalton Trans.*, 4630–4638.

Yu K., Yu Y., Jiang B., Zhou B., (2013), Assembly of organic–inorganic hybrid supramolecular materials based on $\{P_2W_{18}O_{62}\}^{6-}$ anion and Cu(II)/Mn(II) complex, *CrystEngComm.*, 15, 5156–5167.

Zhang C., Chen Y., (2014), Synthesis, Characterization and Crystal Structures of Two New Compounds of Polyoxometalates and Diaminocyclohexanetetraacetate–Copper Complexes, *J. Clust. Sci.*, 25, 435–444.

Zhang C., Liu S., Sun C., Ma F., Su Z., (2009), Assembly of Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Dawson-Type Polyoxometalate and Multinuclear Copper-Phen Complexes with Unique Magnetic Properties, *Crystal Growth & Desing*, 9(8), 3655–3660.

Zhang C., Pang H., Tang Q., Chen Y., (2012), A feasible route to approach 3D POM-based hybrids: utilizing substituted or reduced Keggin anions with high charge density, *Dalton Trans.*, 41, 9365–9372.

Zhang D., Zhang Y., Zhao J., Ma P., Wang J., Niu J., (2013), Four Members of the Sandwich-Type Polytungstophosphate Family Based on Pentacacurary $[HPW_7O_{28}]^{8-}$ Building Blocks, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1672–1680.

Zhang H., Li Y., Lu Y., Clerac R., Zhang Z., Wu Q., Feng X., Wang E., (2009), A New Ni_{12} Cluster Based on Polyoxometalate Ligands, *Inorg. Chem.*, 48, 10889–10891.

Zhang H., Yu K., Gao S., Wang C., Wang C., Wang H., Zhou B., (2014), Assembly of two-fold interpenetrated silver supramolecular coordination polymer using Keggin phosphotungstate template, *Inorganic Chemistry Communications* 44 (2014) 91–95.

Zhang P., Peng J., Tian A., Pang H., Chen Y., Zhu M., Wang D., Wang Y., (2010), Two new organic–inorganic supramolecular hybrids templated by the Wells–Dawson polyoxometalates, *Journal of Molecular Structure*, 968, 19–23.

Zhang P., Tian A., Peng J., Pang H., Sha J., Chen Y., Zhu M., Wang Y., (2009), The first polypseudo-rotaxane structure based on the Wells–Dawson polyoxometalate, *Inorganic Chemistry Communications*, 12, 902–904.

Zhang X., Anderson T. M., Chen Q., Hill C. L., (2001), A Baker-Figgis Isomer of Conventional Sandwich Polyoxometalates. $H_2Na_{14}[Fe^{III}_2(NaOH_2)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$, a Diiron Catalyst for Catalytic H_2O_2 -Based Epoxidation, *Inorg. Chem.*, 40, 418-419.

Zhang X., Yi Z., Zhao L., Chen Q., Gu X., Xu J., Wang X., Yang C., Xu X., Xia W., (2009), “Steric hindrance-dependent rational design and synthesis of three new Keggin-based supramolecular networks, *Dalton Trans.*, 9198–9206.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhang Y., Han X., Zhang Z., Liu Z., Wang E., (2013), A {Ni₇} cluster-containing sandwich-type phosphotungstate functionalized by organic bisphosphonate ligands and its two-dimensional supramolecular structure, *Chinese Chemical Letters*, 24, 581–584.

Zhang Z., Li Y., Wang Y., Qi Y., Wang E., (2008a), Extended OrganicsInorganic Hybrids Based on Dawson and Double-Dawson-Type Polyoxometalates, *Inorg. Chem.*, 47, 7615-7622.

Zhang Z., Liu J., Wang E., Qin C., Li Y., Qi Y., Wang X., (2008b), Two extended structures constructed from sandwich-type polyoxometalates functionalized by organic amines, *Dalton Trans.*, 463–468.

Zhang Z., Yao S., Li Y., Wang Y., Qi Y., Wang E., (2008c), New trimeric polyoxotungstate aggregates based on [P₂W₁₂O₄₈]¹⁴⁻ building blocks, *Chem. Commun.*, 1650–1652.

Zhang Z., Yao S., Qi Y., Li Y., Wang Y., Wang E., (2008d), A new heart-like Co-containing polyoxoanion based on the lacunary Preyssler anion, *Dalton Trans.*, 3051–3053.

Zhao C., Glass E. N., Sumliner J. M., Bacsa J., Kim D. T., Guo W., Hill C. L., (2014), Complexation of metal carbonyl units with [α-PW₁₁O₃₉]⁷⁻ and [α₂-P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻: insights into the chiral “twisted-sandwich” dimeric structures, *Dalton Trans.*, 43, 4040–4047.

Zhao J., Li B., Zheng S., Yang G., (2007), Two-Dimensional Extended (4,4)-Topological Network Constructed from Tetra-Ni^{II}-Substituted Sandwich-Type Keggin Polyoxometalate Building Blocks and Ni^{II}-Organic Cation Bridges, *Crystal Growth & Desing*, 7(12), 2658–2664.

Zhao J., Song Y., Ma P., Wang J., Niu J., (2009), Hydrothermal syntheses, crystal structures and properties of 0-D, 1-D and 2-D organic–inorganic hybrid borotungstates constructed from Keggin-type heteropolyanion [α-BW₁₂O₄₀]⁵⁻ and transition-metal complexes, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1798–1805.

Zhao J., Zheng S., Liu W., Yang G., (2008), Hydrothermal synthesis and structural characterization of two 1-D and 2-D Dawson-based phosphotungstates, *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 637–645.

Zhao J., Zheng S., Yang G., (2007), Hydrothermal synthesis and structural characterization of three inorganic–organic composite sandwich-type phosphotungstates, *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 3317–3324.

Zhao X., Liang D., Liu S., Sun C., Cao R., Gao C., Ren Y., Su Z., (2008), Two Dawson-Templated Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks Based on Oxalate-Bridged Binuclear Cobalt(II)/Nickel(II) SBUs and Bpy Linkers, *Inorg. Chem.*, 47, 7133-7138.

Zhao X., Yan J., Xue X., Han Z., Cui S., Zong L., Zheng D., Shen C., Yu H., Zhai X., (2014), Transition-metal ion modified monolacunary tungstates: Synthesis, structural characterization and property, *Inorganica Chimica Acta*, 414, 46–52.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zheng S., Wang M., Yang G., (2007a), Extended Architectures Constructed from Sandwich Tetra-Metal-Substituted Polyoxotungstates and Transition-Metal Complexes, *Chem. Asian J.*, 2, 1380 – 1387.

Zheng S., Yuan D., Jia H., Zhang J., Yang G., (2007b), Combination between lacunary polyoxometalates and high-nuclear transition metal clusters under hydrothermal conditions: I. from isolated cluster to 1-D chain, *Chem. Commun.*, 1858–1860.

Zheng S., Zhang J., Clemente-Juan J. M., Yuan D., Yang G., (2009), Poly(polyoxotungstate)s with 20 Nickel Centers: From Nanoclusters to One-Dimensional Chains, *Angew. Chem.*, 121, 7312 –7315.

Zheng S., Zhang J., Yang G., (2008), Designed Synthesis of POM–Organic Frameworks from $\{\text{Ni}_6\text{PW}_9\}$ Building Blocks under Hydrothermal Conditions, *Angew. Chem. Int.*, 47, 3909–3913.

Zhu M., Peng J., Pang H., Zhang P., Chen Y., Wang D., Liu M., Wang Y., (2011a), A new 3D transition-metal complex-templated framework based on Wells–Dawson polyoxometalate and copper(I)–pyrazine moieties, *Inorganica Chimica Acta*, 370, 260–264.

Zhu M., Peng J., Pang H., Zhang P., Chen Y., Wang D., Liu M., Wang Y., (2011b), Polyoxometalate immobilization in $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Ag-pz}$ porous coordination polymers: The influences of them on the structural properties of frameworks, *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 1070–1078.

ÖZGEÇMİŞ

- 1. Adı Soyadı** : Erdem BEŞLİ
- 2. Uyuđu** : T.C.
- 3. Doğum Tarihi ve Yeri** : 23.08.1992 / Çayeli
- 4. Unvanı** : Kimyager
- 5. Yabancı Dil** : İngilizce
- 6. Öğrenim Durumu**

Derece	Alan	Üniversitesi	Yılı
Lisans	Kimya Bölümü	Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi	2011-2015
Yüksek Lisans	Kimya Bilim Dalı Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı	Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2015-2017