

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gözde YAĞ

**ON VE ONO TİPİ PİNCER KOMPLEKSLERİNİN HİDROTERMAL
SENTEZİ VE UV ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ON VE ONO TİPİ PİNCER KOMPLEKSLERİN HİDROTHERMAL SENTEZİ
VE UV ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

Gözde YAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 29/04/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Yrd.Doç.Dr.Emel YILDIZ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2010YL19

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ON VE ONO TİPİ PİNCER KOMPLEKSLERİN HİDROTERMAL SENTEZİ VE UV ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Gözde YAĞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ
Yıl: 2011, Sayfa: 65
Jüri :Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ
:Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
:Prof. Dr. Ramazan ESEN

Bu çalışmada ONO tipi (2,6-piridindikarboksilik asit) ve ON tipi (2,3-piridindikarboksilik asit) pincer ligandları kullanılarak hidrotermal yöntem ile Fe (III), Co (III) ve Ni (II) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, AAS, UV-vis, TG/DTA, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin UV etkileşimleri incelenmiştir. Sentezlenen metal kompleksleri UV ışığına maruz kaldığında komplekslerinin UV absorplayıcı özelliğe sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal Sentez, UV Absorplayıcı, Dikarboksilik asit grupları, ONO- ON Tipi Pincer kompleksleri

ABSTRACT

MSc THESIS

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ON AND ONO TYPE Pincer COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR UV PROPERTIES

Gözde YAĞ

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Advisor : Assist. Prof. Dr. Emel YILDIZ
Year : 2011, Pages : 65
Jury : Asst. Prof. Dr. Emel YILDIZ
: Prof. Dr. Hamit BOZTEPE
: Prof. Dr. Ramazan ESEN

In this study, ONO type (2,6-pyridinedicarboxylic acid) and ON type (2,3-pyridinedicarboxylic acid) pincer ligands with Fe (III), Co (III) ve Ni (II) compounds were synthesized by using hydrothermal synthesis. The characterizations of all the synthesized compounds were determined by using FT-IR, AAS, UV-vis, TG/DTA, magnetic susceptibility, and elemental analysis techniques. Their UV interactions have been investigated. When exposed to UV light of the synthesized metal complexes were found to be have UV-absorbers feature.

Keywords: Hydrothermal Synthesis, UV Absorber, Dicarboxylic acid groups, ONO- ON Type Pincer complexes

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca sabrı ve hoşgörüsüyle desteğini ve yardımlarını esirgemeyen yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Emel YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince bilgileriyle bana destek veren Arş. Gör. Burak AY'a ve değerli arkadaşlarım Zehra NARİN, Fatma Asude KÖSE, Anıl DELİKANLI ve Emrah ÇINAR'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme, varlıklarıyla beni motive eden dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne içten teşekkürlerimi sunarım (Proje no: FEF2010YL19).

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrotermal Teknik Nedir?.....	2
1.2. Hidrotermal Tekniğin Yeşil Kimyadaki Yeri	5
1.3. Geçmişte ve Günümüzde Hidrotermal Yöntem.....	8
1.4. Hidrotermal Yöntemde Suyun Rolü.....	9
1.5. Kristal Büyümesi.....	12
1.6. Hidrotermal Kristal Büyümesi.....	14
1.7. Dikarboksilik Asit Grupları	17
1.8. UV Etkileşimleri	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
2.1. Hidrotermal Yöntem İle İlgili Çalışmalar.....	23
2.2. UV Etkileşimleri ile İlgili Çalışmalar	28
3. MATERYAL VE METOD	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	33
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	33
3.2. Metod	34
3.2.1. Metal Komplekslerinin Sentezi.....	34
3.2.1.1. akuabis(2,6-piridindikarboksilato)demir(III) Fe(C ₇ H ₃ NO ₄) ₂ (H ₂ O) (1) Kompleksinin Sentezi.....	34

3.2.1.2. bis(2,6piridindikarboksilato) nikelat(II)	
pentaakuanikel(II)dihidrat[Ni(C ₇ H ₃ NO ₄) ₂][Ni(H ₂ O) ₅]	
2H ₂ O (2) Kompleksinin Sentezi	36
3.2.1.3. bis(2,3-piridindikarboksilato)nikel(II)monohidrat	
Ni(C ₇ H ₄ NO ₄) ₂ .H ₂ O (3) Kompleksinin Sentezi.....	38
3.2.1.4. tris(2-piridinkarboksilato)kobalt(III)monohidrat	
Co(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃ .H ₂ O (4) Kompleksinin Sentezi	40
3.2.2. Metal Komplekslerinin UV Etkileşimlerinin İncelenmesi	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi	43
4.1.1. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	44
4.1.2. Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının İncelenmesi	46
4.1.3. Termal Kararlılıkların (TG/DGA) Değerlendirilmesi	47
4.1.4. 4 nolu Kompleksin H-NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi..	48
4.2. UV Etkileşimlerinin İncelenmesi	48
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	59
EKLER.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Kristal Büyüme Metodlarının Kıyaslanması	14
Çizelge 4.1. Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri	43
Çizelge 4.2. Bileşiklerin Önerilen Yapılarına İlişkin Teorik ve Deneysel Değerler	44
Çizelge 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Değerleri	46
Çizelge 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrum Değerleri	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. 21. Yüzyılda Hidrotermal Teknolojisi Şeması.....	3
Şekil 1.2. Teknoloji ve Bilimin Farklı Dallarında ‘Hidrotermal Ağacı’	4
Şekil 1.3. Çevreye Salınan Kimyasalların Dağılımı	6
Şekil 1.4. Sanayi Sektörü Tarafından Salınan Kimyasalların Dağılımı	7
Şekil 1.5. Suyun Hacim-Yoğunluk, Sıcaklık İlişkisi	10
Şekil 1.6. Suyun Faz Diyagramı	10
Şekil 1.7. Reaksiyon Kabının Farklı Doluluk Oranlarındaki Basınç-Sıcaklık İlişkisi	11
Şekil 1.8. Çekirdekleşme ve Kistal Büyümesi Arasındaki İlişki.....	12
Şekil 1.9. Zamana Karşı Çekirdekleşme ve Kristal Büyüme Eğrisi.....	13
Şekil 1.10. Hidrotermal Kristal Büyümesi İçin Otoklav Cihazı.....	15
Şekil 1.11. Parr Acid Reaktör.....	16
Şekil 1.12. 2,6-Pridin Dikarboksilik Asit İçin Olası Metal Bağlanma Yerleri	18
Şekil 1.13. UV Etkileşimi Sonucu Oluşan İki Farklı Yapının Absorbsiyon Spekturumları.....	20
Şekil 2.1. Sentezlenen Fe(II) ve Fe(III) Komplekslerinin Yapısı.....	23
Şekil 2.2. Sentezlenen Ni (II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri	24
Şekil 2.3. Sentezlenen Ni (II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri	24
Şekil 2.4. Sentezlenen Ni(II) Kompleksi	25
Şekil 2.5. Mn(III) ve Zn(II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri	26
Şekil 2.6. Sentezlenen Ba(II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri.....	26
Şekil 2.7. Sentezlenen V(III) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri	27
Şekil 2.8. Sentezlenen Bi(III) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri	28
Şekil 2.9. Sentezlenen Ru Kompleksleri.....	28
Şekil 2.10. Altın Nano Partiküllerin Farklı pH’larda ki UV Spektrumları	29
Şekil 2.11. Ru(III) Kompleksinin 200-600 nm’deki UV Absorbsiyonu	30
Şekil 2.12. Sentezlenen Antrakınon Türevlerinin UV Spektrumu	30
Şekil 2.13. MoO ₃ Bileşiğinin Kristal Büyüme Mekanizması	31
Şekil 2.14. MoO ₃ Bileşiğinin UV Etkileşimi	31

Şekil 2.15. Sentezlenen Cu(II) Bileşiğinin UV Spekturumu ve X-Ray Görüntüleri.....	32
Şekil 3.1. 2,6-piridindikarboksilik asit-Fe(III) Kristalleri.....	35
Şekil 3.2. Akuabis(2,6-piridindikarboksilato)demir(III)monohidrat Kompleksinin Sentezi.....	36
Şekil 3.3. 2,6-piridindikarboksilik asit-Ni(II) Kristalleri	37
Şekil 3.4. Bis(2,6-piridindikarboksilato)nikelat(II) pentaakuanikel(II)dihidrat Kompleksinin Sentezi.....	38
Şekil 3.5. 2,3-piridindikarboksilik asit-Ni(II) Kristalleri	39
Şekil 3.6. Bis(2,3-piridindikarboksilato)nikel(II)monohidrat Kompleksinin Sentezi	40
Şekil 3.7. 2,6-piridindikarboksilik-Co(III) Kristalleri	41
Şekil 3.8. Tris(2-piridinkarboksilato)kobalt(III)monohidrat Kompleksinin Sentezi	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

SCF	: Süperkritik sıvı
DMF	: Dimetil formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
THF	: Tetrahidrofur
DCM	: Diklorometan
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz

1. GİRİŞ

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

Bilim insanları tarafından insan ve çevre sağlığını tehdit etmeyen yeni metod arayışlarına gidilmiş ve bu metodlardan biri olan hidrotermal yöntem üzerine yoğunlaşmıştır. Katı hal bileşiklerinin (supramoleküler, nanoteknolojik, anorganik–organik hibrit, v.b.) sentezi için modern sentez yöntemleri olarak hidrotermal ve solvotermal sentez teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler metal oksitlerin ve organik ligandların çözünürlüğünü arttıran ya da bu ligandların çok azda olsa çözelti ortamına geçmesini sağlayan, içerisi teflon gibi inert malzeme ile kaplanmış ve bununla birlikte yüksek basınca dayanıklı çelikten yapılmış reaksiyon kaplarının kullanılmasını gerektirir.

Pincer kompleksler, kısaç yapılı koordinasyon bileşikleridir ve içerdikleri fosfor, karbon, azot ve kükürtten dolayı PCP, NCN, SCS-tip pincer kompleksleri olarak bilinirler. Yüksek erime noktaları, olağandışı termal kararlılıkları nedeni ile katalizör olarak kullanımları 1980’li yıllarda başlar. Nanobilimin gelişmesi ile kimyasal sensör ve ağ anahtarları olarak uygulama alanı bulması daha sonraki çalışmalarla gerçekleşmiş, Ag(I) ile kompleksleri tıpta antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılmıştır (Moulton C. 1976, Melaiye A.2004) . Hidrotermal yöntemin pincer komplekslerin sentezinde kullanılabiliyor olması çalışmamıza yön vermiştir (Stavila V. 2009).

1.1. Hidrotermal Teknik Nedir?

21. yüzyılda hidrotermal teknolojisi sadece kristal büyümesi ve metallerin özütlenmesi ile sınırlı olmayıp, birçok bilim dalını kapsayan geniş bir şekil almıştır. Hidrotermal tekniği nano yapı malzemelerin işlenmesi açısından özellikle elektronik, optoelektronik, kataliz, manyetik veri depolama, biomedikal, biofotonik gibi alanlarda avantajlarından dolayı tercih edilen tekniklerden biri haline gelmiştir. Hidrotermal teknik sadece homojen nano partiküllerin işlenmesinde değil, aynı zamanda nano-hibrit ve nano-kompozit malzemelerin işlenmesinde de büyük rol oynamaktadır (Adschiri, 2007).

Jeolojik kökenli ‘hidrotermal’ terimi ilk olarak İngiliz Jeolog Sir Roderic Murchison (1792-1871) tarafından yüksek sıcaklık ve basınçta kayaç ve minerallerin oluşumu esnasında suyun davranışını açıklamak için kullanmıştır (Byrappa, 2007). Yunanca su anlamına gelen ‘hydros’ ve ısı anlamına gelen ‘termos’ kelimelerinden türetilmiştir.

Hidrotermal işlem normal şartlar altında çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin varlığında yapılan heterojen bir reaksiyon olarak tanımlanır.

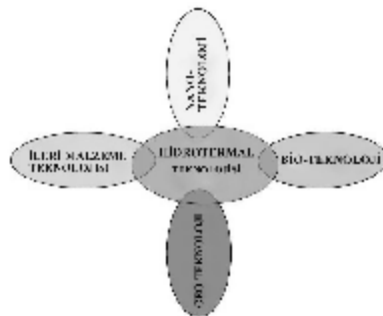
Son zamanlarda Byrappa ve Yoshimura hidrotermal sentezi kapalı bir sistemde, bir çözücü varlığında (sulu veya susuz) yüksek basınç ve sıcaklıkta

(>100°C, >1atm) gerçekleştirilen kimyasal reaksiyon olarak tanımlamışlardır (Byrappa ve Yoshimura, 2001). Ancak yinede hidrotermal teriminin kullanımında karışıklık vardır. Örneğin bazı kimyagerler susuz çözücü, süperkritik çözücü ya da süperkritik koşullara yakın çözücü ortamındaki kimyasal reaksiyon anlamına gelen solvothermal terimini kullanmayı tercih etmektedirler. Benzer şekilde ‘süperkritik akışkan teknoloji’ gibi başka terimleri de vardır. Fakat 19. yüzyılın sonları 20. yüzyılın başlarında hidrotermal araştırmalarının tarihine bakıldığında, çeşitli kristallerin ve mineral türlerinin sentezi için süperkritik sıvılar kullanıldığını görmekteyiz. Böylece araştırmaların büyük bir çoğunluğu kanıtlamıştır ki, süperkritik akışkan teknolojisi hidrotermal tekniğinin bir uzantısıdır.

21.yüzyılda hidrotermal teknolojisi sadece kristal büyümesi ya da metallerin özütlenmesi olarak sınırlandırılmayacak, farklı bilimler arasında geniş bir konu olarak yer alacaktır. Bu nedenle farklı bir perspektiften bakılması gerekir. Ayrıca mikrodalga, ultrasonik, mekanik ve elektrokimyasal reaksiyonlar kullanarak gelişen hidrotermal teknolojiye olan ilgi artacaktır (Roy, 1994).

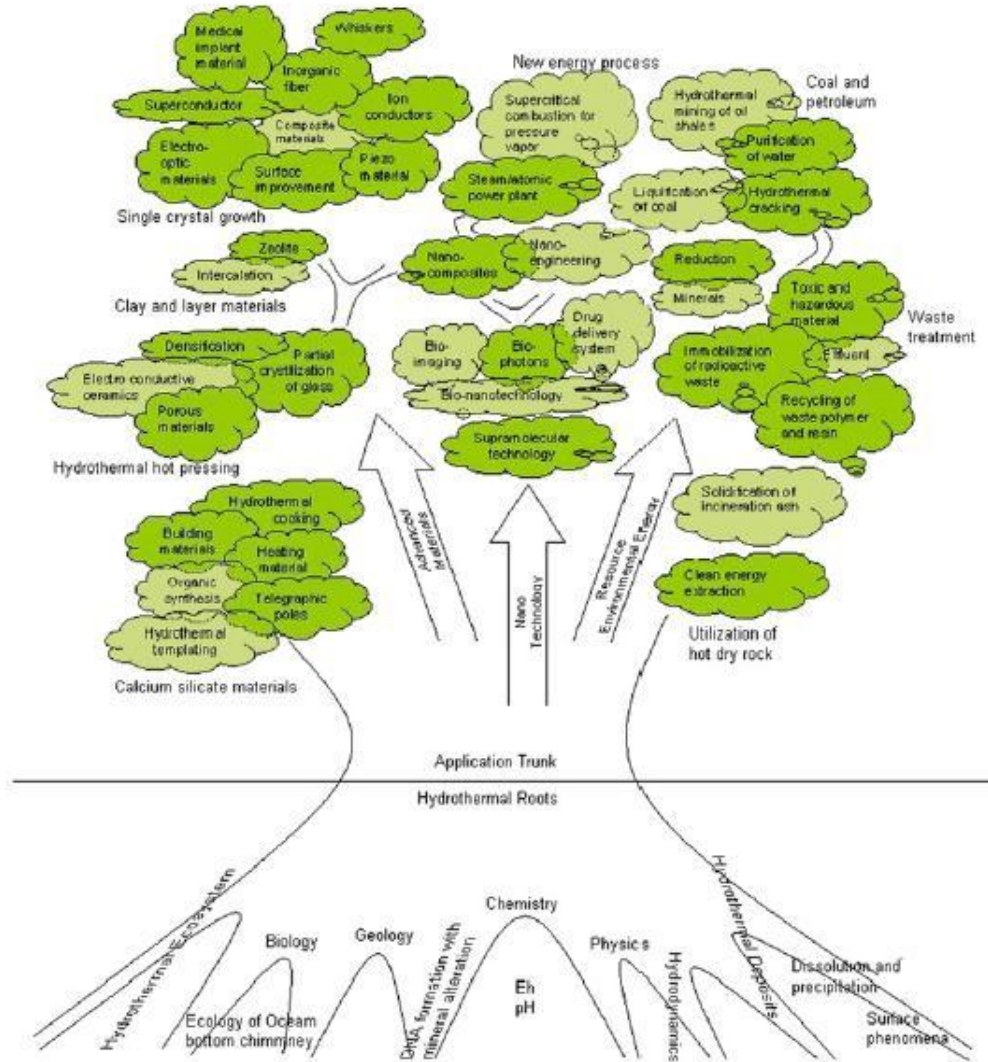
Reaksiyon süresinin kısa olması bu tekniği daha da ekonomik yapmaktadır. Nano yapılara artan talep ile hidrotermal tekniğin metal kompleksi, polimer ve seramiklerin sentezinde kullanılması yöntemi eşsiz kılmaktadır.

21.yüzyılda hidrotermal teknolojisi jeoteknoloji, biyoteknoloji, nanoteknoloji ve ileri malzeme teknolojisi gibi dallara yeni bir bakış açısı sunmuştur (Şekil 1.1). Bugün son derece disiplinler arası bir konu ve teknik olan hidrotermal yöntem jeologlar, fizikçiler, kimyacılar, biyologlar, seramikçiler, mühendisler, malzeme bilim adamları tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.1. 21. Yüzyılda Hidrotermal Teknoloji

Hidrotermal tekniğinin ilgili olduğu bilim dalları oldukça geniştir. Bu aile ağacının önümüzdeki yıllarda şubelerini ve köklerini genişleterek devam edeceği söylenebilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Teknoloji ve Bilimin Farklı Dallarında 'Hidrotermal Ağacı'

Organik kimyadan farklı olarak, anorganik sentez yöntemlerinde reaksiyon mekanizması tam olarak bilinmediğinden yeni bileşiğin yapısını tahmin edebilmek oldukça güçtür. Kısacası, organik ve polimer kimya uygulamalarında olduğu gibi basamak basamak bağların kırılması ve oluşumu üzerinde olan tam kontrol, anorganik sentez uygulamalarında çok sınırlıdır. Dolayısıyla sentezde basit

prensiplerle, tasarım ve yapıyı belirleme teknikleri, kimyanın diğer dallarındaki gibi reaksiyon mekanizması ve uygulaması kolay analitik yöntemler üzerinden gerçekleşiyorsa da, tam olarak güvenilir değildir. Hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlarda sıcaklık, reaksiyon süresi, stokiyometri, ligand türü, pH, metal kaynağı, yüzey merkezi, kristal oluşum oranı, reaksiyon kabının doluluğu, templat türleri gibi parametreler reaksiyona etki eden en önemli etkenlerdir (Du 2005, Liu 2006, Dai 2003, Huang 2003, Wen 2005, Liu 2006).

Her ne kadar hidrotermal sentez yöntemi çok etkili bir yöntem olsa da, reaksiyonların tüm basamaklarında reaksiyon mekanizmanın kontrolü açısından ve reaksiyonları etkileyen parametrelerinin etkilerini değerlendirmek mümkün değildir (Çevik 2001, Sun 2006). Oluşan yapının rasyonel tasarımı, grup geometrisini oluşturan ligand, zincir uzunluğu, stokiyometri, çözücünün cinsi, metal koordinasyon tercihleri ve oksidasyon durumu gibi birçok etkileşimin sonucudur (Çevik, 2007). Sık sık elde edilen başarısız kristal veya amorf katılar, tamamen kristalize edilememektedir. Kristal halde elde edilemeyen yapılar ise tam olarak tanımlanamamaktadır. Diğer taraftan yeterince büyüklüğe sahip kristallerin yapıları X-ışınları tek kristal yapı tayini metodu ile kolayca aydınlatılabilmektedir.

1.2. Hidrotermal Tekniğin Yeşil Kimyadaki Yeri

Yeşil kimya kimyasalların sentezi, proses işlemleri ve kullanımında insan ve çevre için zararlarının azaltıldığı bir yaklaşımdır. Birçok yenilikçi kimyager son yıllarda etkili ve çevreye daha az zararlı kimyayı hedeflemiştir. Yeşil kimyanın endüstriye pozitif etkisinin yanı sıra ekolojik çevre ve insan sağlığındaki önemi büyüktür.

Son yıllarda bilim adamları insan sağlığına ve çevreye daha az zararlı kimya sektörünün gelişimi için seferber olmuşlardır. Bu yeni yaklaşım Yeşil Kimya, Çevreye Zararsız Kimya, Temiz Kimya gibi birçok isim altında ilgi görmüştür. Kimyagerler ilgilendiğimiz bilimin etkilerini görmezden gelememiş, küresel iklim değişikliğine duyulan hassasiyetin artmasıyla birlikte ortaya çıkan atık ürünlerin zararlarının anlaşılması bu konularda alınan uluslararası önlemleri arttırmıştır. Tüm

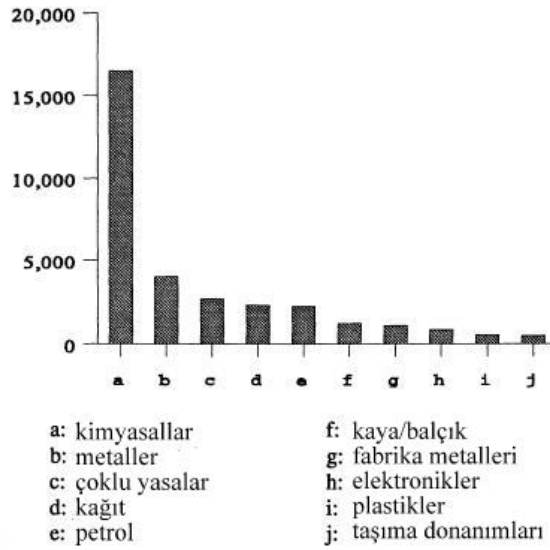
bunlar sentez ile ilgilenen bilim insanlarını kendi çalışma koşullarını gözden geçirmeye yöneltmiştir. Tüm maddelerin bazı zararlı etkileri vardır. Tartışılan, çevreye verilen zararları en aza indirmenin yollarını bulmaktır. Kimyagerlerin bu hedefe yönelik çalışmaları sadece çevre ve sağlık etkileri konusunda değil aynı zamanda bu teknolojinin daha etkin, verimli, ekonomik yönden yaygın kullanımını sağlamaktır. Çevrenin korunması için yapılan çalışmalar geçmişte ekonomik olarak pahalı olmuştur. Yeşil kimya yaklaşımı ise bu maliyetlerin sanayi ve toplum açısından hafifletilmesinin bir yoludur.

Hiçbir madde çevreye tamamen zararsız değildir fakat bazı maddeler insanlara ve çevreye diğerlerinden daha da zararlıdır. İnsan sağlığı ve ekolojik olarak kimyasal maddelerin çok çeşitli etkileri, mevcut veriler kullanarak sentez ve proseslerde daha uygun hale gelebilir. Yeşil kimya, insan sağlığı ve çevre için zararlı hammadde, ürün, yan ürün, çözücü, reaktif vb. kullanımını azaltan ya da ortadan kaldıran kimya tekniklerinin bütünüdür (Steeper, 1996).

‘Yeşil Kimya neden önemlidir ?’ 1993’te ABD Çevre Koruma Ajansı, ‘Toksik Salım Envanteri’ (Toxics Release Inventory, TRI) endüstri tarafından, 30 milyar sterlin değerindeki hava, kara ve denize bırakılan kimyasalları sınıflandırmıştır (TRI, 1994). Bu bilgi birçok endüstri sektöründen gelmekle beraber, günümüz ticaretinde mevcut ortalama 70.000 kimyasaldan sadece 365 tanesini içermektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Çevreye Salınan Kimyasalların Dağılımı



Şekil 1.4. Sanayi Sektörü Tarafından Salınan Kimyasallar (Milyon Sterlin)

Kimya fabrikaları çevreye zararlı madde salımında en büyük sektör olarak göze çarpmaktadır (Şekil 1.4). Endüstriyel veya laboratuvar ölçekli sentez işlemlerinde kullanılan gerek metal kompleksi bazlı ve gerekse zayıf/güçlü asit/bazların kullanımları sonucu aşırı miktarda doğaya zararlı kimyasal atıklar salınmaktadır. Bunu önlemenin bir yolu tekrar kullanabilme özelliği kazandırılmış yeni nesil katalizörlerin üretilmesi iken diğer yolu da atık kimyasalların kullanımını minimuma indirmektir. Hidrotermal koşullarda yapılan sentezler yeşil kimyanın on iki kuralının büyük kısmını yerine getirmektedir (Anastas, 1998).

Hidrotermal yöntemde atık oluşumu olmamaktadır. Yöntemde işlenecek veya temizlenecek atık bırakmamak üzere, tamamen etkin, çok az veya zararsız kimyasal sentezler tasarlanmaktadır. Kapalı sistemde gerçekleşmesi açısından insan sağlığına ve çevreye hiç zararı olmayan işlemlerdir. Son ürünün başlangıç maddesinin en yüksek oranını içerdiği yüksek verimli sentezlerdir. Çözücü olarak kullanılan suyun tehlikesiz olması, diğer zararlı organik çözücülerin kullanılmıyor olması daha güvenli çözücü ve tepkime koşulları sağlamaktadır. Kimyasal tepkimeleri uygun ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirerek enerji etkinliğini arttırmaktadır. Kolay sentez basamakları sayesinde kaza potansiyelini en aza indirgeyerek, patlama, yangın ve çevreye yayılma gibi etkileri yoktur.

Yeni kimyasal işlemlerin her zaman bu on iki kuralı yerine getirmesi beklenmemektedir, fakat bu liste bir işlemin diğerine göre daha ‘yeşil’ olup olmadığı konusunda kabaca bir fikir sağlamaktadır (Poliakoff ve Licence, 2007). Hidrotermal yöntem sentez avantaj ve faydalarından dolayı yeşil kimyada yerini almaktadır.

1.3. Geçmişte ve Günümüzde Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal terimi ilk olarak İngiliz jeolog, Roderic Murchison (1792-1871) tarafından çeşitli kayaç ve minerallerin oluşumuna yol açan yer kabuğu değişikliklerini açıklamak üzere yüksek sıcaklık ve basınçta suyun etkisini incelemek için kullanılmıştır. Doğada birçok değerli taş hidrotermal olarak kendiliğinden oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında, su varlığında doğadaki mineral formasyonunun anlaşılması hidrotermal tekniğin gelişmesine izin verecektir. Doğal koşulların yeryüzü tabakasının altındaki şartları sergileyen laboratuvar simülasyonları kayaların, minerallerin ve cevher yataklarının formasyonunu belirlemede bize yol gösterir.

Hidrotermal teknolojinin ilk başarılı ticari uygulamaları mineral özütleme ve cevher yatağı zenginleştirme ile başlamıştır. Boksitlerin süzülmesinde (alüminyum yatağı) NaOH kullanımı Karl Josef Bayer tarafından 1892 yılında keşfedilmiştir (Goranson, 1931). Bugün yıllık doksan milyon ton boksit yatağı bu prosesle muamele edilmektedir (Habashi, 1994). İlmenit, volfram, kalay taşı, lateritler, uranyum yatakları, altın, bakır, nikel, çinko, arsenik ve antimon sülfidlerinden metal özütlemek için hidrotermal yöntem kullanılmaktadır.

İkinci dünya savaşı boyunca, iri kuvars kristallere olan talep, Avrupadaki ve Kuzey Amerika’daki bilim insanlarını iri boyutlu kristal sentezine yönlendirdi. Kuvars kristallerin sentezindeki başarı hidrotermal kristal sentezde gelişme sağladı (Nacken, 1950). Bugün Hidrotermal teknik bilimin ve teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır. Hidrotermal tekniğin, sentez, büyüme, değişim, muamele, dehidrasyon, dekompozisyon, ekstraksiyon, sinterleşme gibi birçok çeşiti vardır.

1.4. Hidrotermal Yöntemde Suyun Rolü

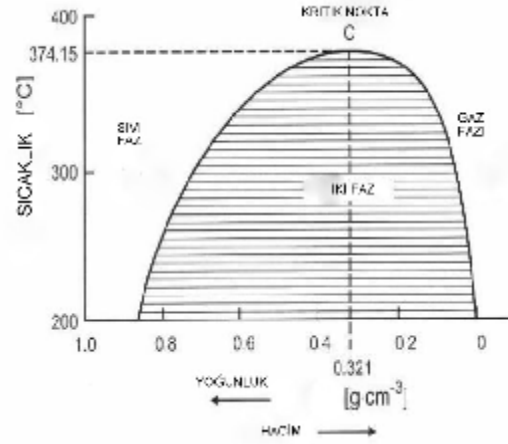
Su iyonik bileşikler için (tuzlar) en önemli çözücüdür. Hidrotermal şartlar altında suyun özellikleri, standart koşullardakinden farklıdır. Yüksek basınç ve sıcaklıklarda iyonik olmayan kovalent bileşikler (çözünmeyen oksitler) çözebilir (Van der Put, 1998). Fakat bazı bileşiklerin süperkritik sıcaklıklarda bile çözünmemesinden dolayı 19. yüzyılda araştırmalar uygun mineralleştiricileri bulmaya yöneltmiştir.

Mineralleştirici kristalleşme hızını arttırmak için sulu çözeltiye eklenir. Normal şartlar altında suda çözünmeyen maddelerin çözünürlüğünü artırır. Mesela, kuvarzın 400 °C'de ve 2 kbar basınçta sudaki çözünürlüğü normal sürede kuvarzı yeniden kristallenmesi için çok küçüktür. Fakat mineralleştirici olarak NaOH eklenmesiyle iri kuvarz kristaller oluşmuştur (West, 1996). Alkali metallerin hidroksitleri, silikatları, germanatları ya da zayıf asitlerin alkali tuzları (Na_2CO_3 , Na_3BO_3 , Na_2S gibi) ya da alkali metallerin klorürleri mineralleştirici olarak kullanılır.

Su kullanımındaki en büyük avantaj ise çevresel yararadır. Toksik değil, kanserojenik ve mutajenik değildir. Yanmaz özelliğe sahiptir. Diğer çözücülerden daha ucuzdur (Eanes, 2000).

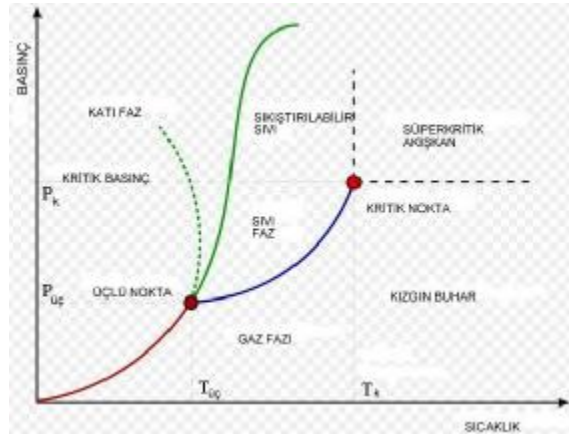
Su, hidrotermal sentezlerde çözücü ve basınç transiteri olarak görev yapar. Suyun yüksek sıcaklık ve basınçtaki fizikokimyasal özellikleri ve PVT-diyagramı oldukça önemlidir. Yüksek basınç ve sıcaklıkla suyun iyon üretimi artar, sıcaklığın artmasıyla viskozite düşer (difüzyonu kolaylaştırır ve hareketliliğin artmasına neden olur), dielektrik sabiti yüksek sıcaklıkta azalır. Süperkritik koşullardaki suyun düşük viskozitesi ve yüksek hareketlilik özeliği mükemmel kalitede kristal eldesine olanak sağlar.

Hidrotermal reaksiyonlar kapalı sistemlerde yürümektedir. Bu yüzden suyun sabit hacimdeki basınç-sıcaklık ilişkisi çok önemlidir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Suyun Hacim-Yoğunluk, Sıcaklık İlişkisi

Belirli sıcaklıkta sıvı ve gaz fazın yoğunluğunun sıcaklığa karşı değişimini Şekil 1.5'te ki grafikten yorumlamak mümkündür. Örnek olarak 300 °C'de sıvı fazın yoğunluğu 0.75 g/cm³, gaz fazın yoğunluğu 0.05 g/cm³ tür. Sıcaklık arttıkça, sıvı suyun yoğunluğu azalırken, gaz fazın yoğunluğu artar ve sıvı buhar olur. İki fazın yoğunlukları ve diğer tüm özellikleri kritik noktada aynıdır (T_k). Sıvı ve gaz fazın farklılıkları bu sıcaklıkta kaybolur. Kritik sıcaklığın üzerinde süperkritik ya da akışkan faz olarak adlandırılan sadece bir faz vardır (Şekil 1.6).

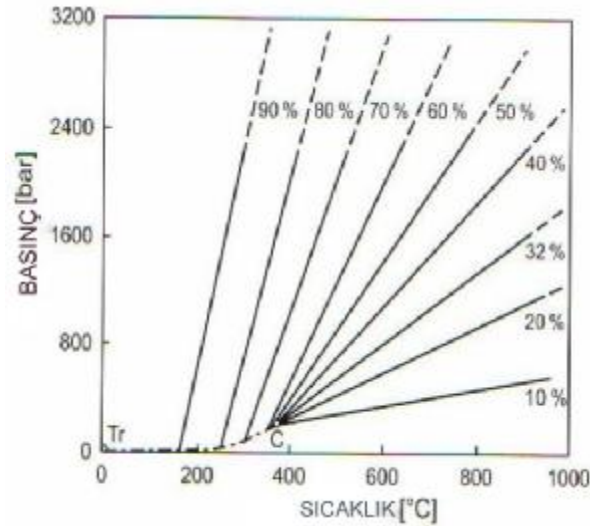


Şekil 1.6. Suyun Faz Diyagramı

Basınç-sıcaklık diyagramı pratik uygulamalar için çok kullanışlıdır. Gaz, sıvı ve katı fazı gösteren üçlü nokta (T_{üç}) ile kritik nokta arasındaki eğri buhara

doygundur. Bu eğride sıvı ve gaz fazı bir arada bulunur. Eğrinin altında sıvı faz yoktur ve buhar fazı bu basınçta doygun değildir. Eğrinin üstünde ise sıvı su basınç altındadır ve buhar fazı yoktur.

Kapalı sistemin basıncı doluluk derecesi ve sıcaklık faktörleriyle hesaplanır (Şeki 1.7). Hidrotermal kristallenme, toplam hacmin %32'si dolu olduğunda mümkün olmaktadır. Reaktör hacmi başlangıcından %32 dolu ise sıvı seviyesi kritik sıcaklıkta kalır. %32'den fazla su ile doldurulduğunda kritik sıcaklıktan önceki sıcaklıkta kalır. %32'den az doldurulduğu zaman sıcaklık arttıkça sıvı seviyesi düşer ve gaz kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda otoklavı doldurur ve sıvı kaybedilir (Schubert ve Hüsing, 2000).



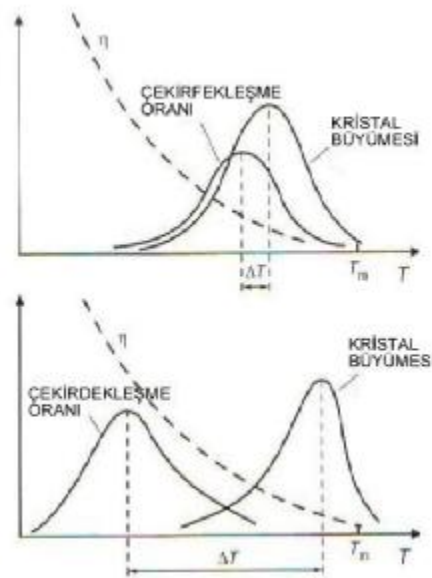
Şekil 1.7 Reaksiyon Kabının Farklı Doluluk Oranlarındaki Basınç-Sıcaklık İlişkisi

Reaktörler içerisinde oluşan basınç, malzemelerin içeriğine, doluluk oranına ve ısı miktarına bağlıdır. Eğer reaktör maksimum sıcaklıkta ısıtılırsa, teflon içerisindeki maddelerin buhar basıncı katlanarak artar. Sulu çözelti içeren teflon kap, 250°C'ye ısıtıldığında, başlangıçtaki çözelti hacminin %25'i kadar genişler. Eğer teflon içinde buhar için yeterli boşluk olmazsa, hidrostatik basınç teflona zarar verebilir.

1.5. Kristal Büyümesi

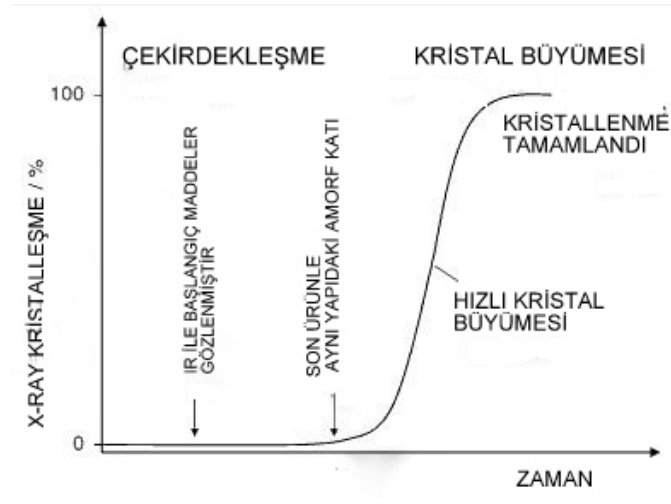
Tekli X-ray difraksiyon ölçümlerinde uygun kristal elde edebilmek için kristallendirme prosesleri çok önemlidir. X-ray difraksiyon verisi alabilmek için sentezlenen kristalin içyapısının düzgün olması ve uygun şekil ve büyüklükte olması gerekmektedir (Dunitz, 1964). Kristallenme iki proses içerir: çekirdekleşme (kristal çekirdeğinin formasyonu) ve kristal büyümesi. Çekirdekleşme, hem çözücünde çözünen partiküller arasında homojen bir şekilde olabilir, hem de çözeltideki safsızlıklardan formunu alabilen heterojen formda da olabilir. Eğer kristal çekirdeği oluşmamışsa, kristallenme gerçekleşmez.

Kristal büyüme oranı ve çekirdekleşme oranındaki sıcaklık ilişkisi birbirine çok yakındır (Şekil 1.8). Kristaller T_e (erime sıcaklığı) 'nin altındaki her sıcaklıkta kristal çekirdeği (homojen ya da heterojen) olduğu sürece kristallenebilir. Çekirdekleşme ise viskozitenin (η) düşük olduğu durumlarda daha iyi olur. Sıcaklık azaltıldığı zaman viskozitedeki hızlı artış, kristal büyümesini durdurur. Bu durumda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kristal büyüme oranı düşük olur (Schubert ve Hüsing, 2000).



Şekil. 1.8. Çekirdekleşme ve Kristal Büyümesi Arasındaki İlişki

Çekirdekleşme ve kristal büyümesi eriğin kendiliğinden soğuması sırasında gerçekleşir. Eğer çekirdek sayısı yeterliyse kristaller erime sıcaklığının altında soğurken büyür. Kristal büyüme sıcaklığı, çekirdekleşme sıcaklığından küçükse çok sayıda çekirdek kristal büyümesi için optimum sıcaklıkta oluşacaktır. Öte yandan kristal büyüme sıcaklığı, çekirdekleşme sıcaklığından çok büyükse, çekirdek oluşur ama kristal büyümesi için gereken kinetik bariyeri aşamadığı için büyüme gerçekleşmez (Şekil1.9. Schubert ve Hüsing, 2000).



Şekil 1.9. Zamana Karşı Çekirdekleşme ve Kristal Büyüme Eğrisi

Kristaller buhar, sıvı, katı fazlardan büyüyebilir. Çeşitli tekniklerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.1.' de özetlenmiştir (West, 1996).

Çizelge 1.1. Kristal Büyüme Metodlarının Kıyaslanması

Metot	Avantajları	Dezavantajları
Katı Büyütme	Hızlı büyüme oranı, iri kristaller, basit aparatlar	Tek kristal eldesinde güçlük
Çözelti Büyümesi (suda kristallenme, jel büyümesi, hidrotermal metot)	Yavaş büyüme oranı ile izotermal şartlarda düşük konsantrasyonda kaliteli kristaller	Yavaş büyüme hızı, kullanılan kapta deformasyon

1.6. Hidrotermal Kristal Büyümesi

Hidrotermal metod ile kristal büyümesinin birçok avantajı vardır. Bu daha saf, daha büyük ve dislokasyon içermeyen tekli kristallerin üretiminde teknolojik verimlilik için kritik bir öneme sahiptir. Metod 1960’lardan beri geniş ölçüde kabul edilmiş ve çoğu kompleks oksitler, silikatlar, germanatlar, fosfatlar, karbonatlar ve pratik olarak tüm inorganik türler bu yöntemle elde edilmiştir. Teknik piezoelektrik hazırlama, manyetik, optik, seramik ve tekli kristallerin yanı sıra çoklu kristalleri de içine alan geniş bir alanı kapsamaktadır. Hidrotermal metod konvansiyonel yöntemlerin aksine birçok avantaj sağlamaktadır:

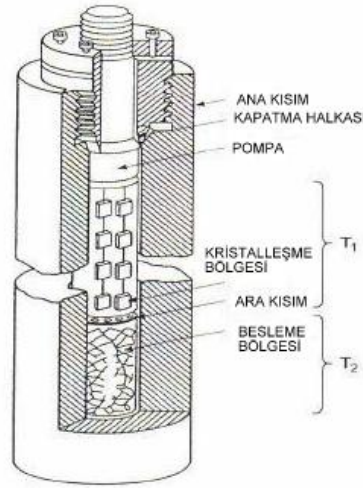
- Yükseltgenme basamağı yüksek olan geçiş metal bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılabilir (Rabenau, 1985).
- α -kuvars ve α -berlinit gibi düşük sıcaklık fazları olarak adlandırılan bileşiklerin hazırlanmasında etkili bir yöntemdir.
- Te_2I ve $\beta\text{-TeI}$ gibi yarı kararlı bileşiklerin sentezinde eşsiz bir yöntemdir (Byrappa ve Yoshimura, 2001).

Hidrotermal metod sıvı çözücünden bir büyüme tekniğidir fakat sıvının viskozitesi düşüktür. Bir sıvının çözünürlüğü geleneksel metodlar için yüksek olmalıdır. Hidrotermal şartlar altında ise çözünürlük, ortam sıcaklığındaki düşük viskoziteden dolayı difüzyon sağlandığından problem değildir. Bu yöntemin

dezavantajı yüksek basınç gereksinimi ve veri toplama zorluluğudur. Hidrotermal şartlar altında hızlı difüzyondan dolayı süper doygunluk olur ve dentiritik büyüme ile sonuçlanır.

Tipik bir hidrotermal prosedüründe, başlangıç maddesi gerekli çözücü (su ve mineralleştirici) ile doldurulan reaksiyon kabının dibine konulur. Yönlendirme plakası (ortası delikli metal disk) kristallerin büyüme bölgesini çözücünden ayırmak için gereklidir. Kristalografik yönelmeyle tanımlanan büyüme bölgesindeki çekirdek kristaller, çekirdekleşmeye olanak sağlamaktadır.

Yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı hidrotermal yöntem özel reaksiyon kabına gereksinim duyar. Reaktör etüve yerleştirilerek besleme bölgesinin sıcaklığı kristalleşme bölgesinin sıcaklığından yüksek olacak şekilde ayarlanılır ($T_1 < T_2$). Artan sıcaklıkla dipteki madde çözünür ve daha soğuk olan kristalleşme bölgesine transfer olur. Daha düşük sıcaklıktan dolayı, çözücü aşırı doygun hale gelir ve tek kristal çekirdekleri oluşur (Schubert ve Hüsing 2000, Şekil 1.10.) .



Şekil 1.10. Hidrotermal Kristal Büyümesi İçin Otoklav Cihazı

Genel kullanımda otoklavlar basitçe sürekli veya programlanabilir sıcaklık fırınlarına yerleştirilir. Reaksiyon veya kristalleşme daha sonra dengeleyici kristal ürünler üretmek için ilerler. Sentezlerde birkaç parametre önemlidir. Özellikle reaksiyon ortamının pH değeri, reaktiflerin oranı, çözeltide mevcut iyonlar ve reaksiyon sıcaklığı önemli parametrelerdendir.

Parr acid reaktörler çıkarılabilir teflon aparatı ile maksimum 250 °C sıcaklık ve 1800 psi basınca dayanıklıdır. Reaktör başlıca güvenlik disk, korozyon disk, basınç dengeleyici plaklardan oluşmaktadır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Sırasıyla Teflon Reaksiyon Kabı ve Kapağı, Basınca Dayanıklı Asit Sindirme Kabı ve Parçaları, Deneye Hazır Kapalı Parr Acid Reaktör.

Reaktörler basitçe sürekli veya programlanabilir sıcaklık fırınlarına yerleştirilir. Fırın istenilen sıcaklığa getirilerek uygun koşulların sağlanması sonucu elde edilecek kristal için gerekli parametrelere ulaşmaya çalışır.

İnorganik malzemeler 23 mL teflon içerisinde, 1.0 gram'dan fazla kullanılmadığı takdirde tehlike yaratmamaktadır. Teflon kesinlikle tamamen dolu olmamalıdır, yüzeyde buhar için her zaman boşluk olmalıdır. Toplam hacim kap kapasitesinin %66'sını geçmemelidir. Organik maddelerin kuru ağırlığı ise 23 mL teflon içerisinde 0.1 gram'dan fazla olmamalıdır.

Perklorik asitin kapalı sistemlerde ve yüksek sıcaklıklarda ki, tahmin edilemeyen davranışından dolayı bu teflonlarda kullanılmamalıdır. Son derece ekzotermik olan tepkimelerden kaçınılmalıdır (Parr Company, 1999).

Parr Acid reaktör etüvde, fırında, su ve yağ banyolarında ısıtılabilir. Isıtma işleminin sonunda, teflon kap çıkarılmadan önce soğutulması gerekir. Soğutma yavaş olmalıdır (Parr Company, 1999).

Sentezlerde 23 mL Teflon otoklav olarak kullanılmıştır (Parr Instruments, model 4749). Çözücü ve reaktifler teflon kaba eklendikten sonra, teflon kap çelik reaktörün içerisine yerleştirilir. Daha sonra, korozyon diski (ince, teflon kapağından sonra) ve güvenlik diski üst üste eklenir. Daha sonra üst ve alt basınç plakaları yerleştirilir ve reaktör ısıtılmak üzere etüve konur.

1.7. Dikarboksilik Asit Grupları

Metal-organik sistemlerin kordinasyon yapıları, yapısal özellikleri (M.Zaworotko, 2004), host-guest kimya (iki veya daha fazla molekülün kovalent olmayan bir etkileşim içinde oluşturdıkları supramoleküler kompleksler) gibi eşsiz fonksiyonellikleri (O. M. Yaghi, 2003), elektronik iletkenlikleri (R. Kato, 1989), optik özellikleri (O. R. Evans, 2002), ve manyetizma (R. Cleric, 2002) özelliklerinden dolayı çok ilgi çekmektedir.

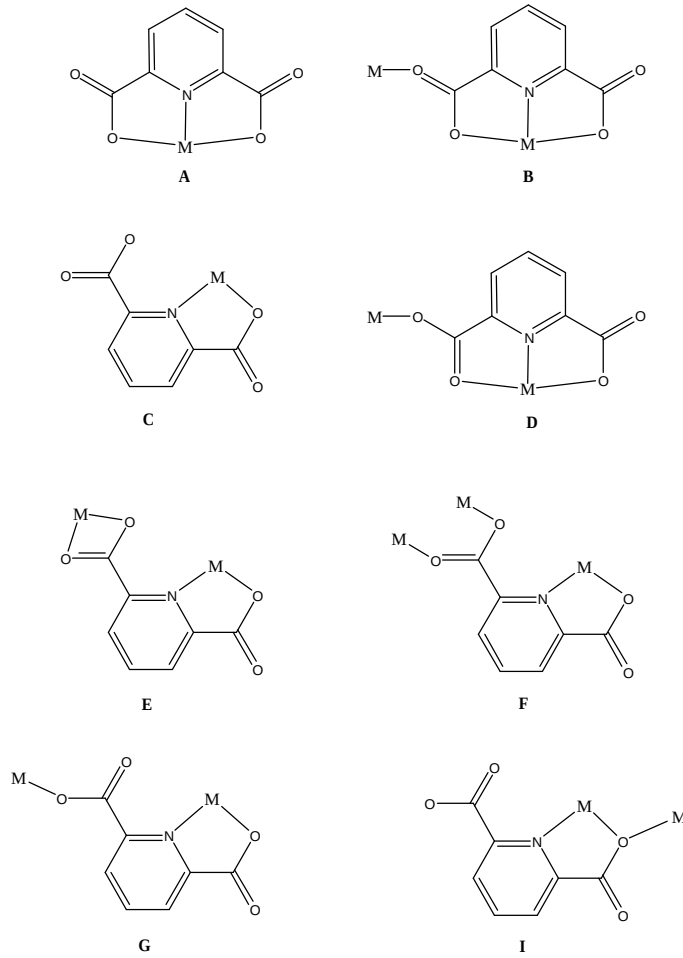
Metal iyonlarının hidrotermal koşullarda pridindikarboksilik asitin ligand olarak kullanılması metal organik sistemlerin sentezinde çok verimli bir yöntemdir. 2,3-,2,4-,2,6-, vb. pridindikarboksilik asit izomerleri çeşitli yapılar ve ilginç özellikler gösteren gösteren 1:1 ve 1:2 metal türevleriyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Metal organik supramoleküler sistemlerin yapıları bugüne kadar, koordine kovalent bağ, hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri olmak üzere üç çeşit etkileşimle gerçekleşmiştir. Zayıf etkileşimler (hidrojen bağları ve π - π etkileşimleri) çok boyutlu sistemlerin formasyonunda büyük rol oynamaktadır (X.L.Wang, 2004).

Metal içeren supramoleküler ağların yapısında polikarboksilat ligandları özel ilgi alanıdır. Çünkü bu ligandlar sadece hidrojen bağı akseptörü değil aynı zamanda hidrojen bağı donörleridir (O.R.Evans,2000). Buna ek olarak, son zamanlarda supramoleküler kompleks sentezi için hidrotermal sentez çok etkili bir yöntemdir. Bunların çoğu da çözünmeyen katıların kristal eldesinde artan başarı göstermiştir (X.L Wang 2004).

2,6-pridindikarboksilik asitte merkez pridin halkası ve iki karboksilat grubu arasında 120° lik biraçı olması, metal kompleksleri için çok çeşitli koordinasyon

türleri sağlamaktadır. Çoklu karboksilat gruplarının bir üyesi olan N-donörü içeren bu ligand, iki eşsiz yapısal özelliği bakımından birçok sentezde ilham kaynağı olmuştur. Birincisi ligandın bir azot, dört oksijen atomundan olmak üzere beş mümkün bağlanma yeri vardır. İkinci olarak karboksil gruplarının sterik yönelimi, metal iyonlarıyla farklı pozisyonlarla bağlanabilmesini sağlamaktadır (L.Wang,2004, Şekil 1.13).



Şekil 1.12. 2,6-Pridin Dikarboksilik Asit İçin Olası Metal Bağlanma Yerleri

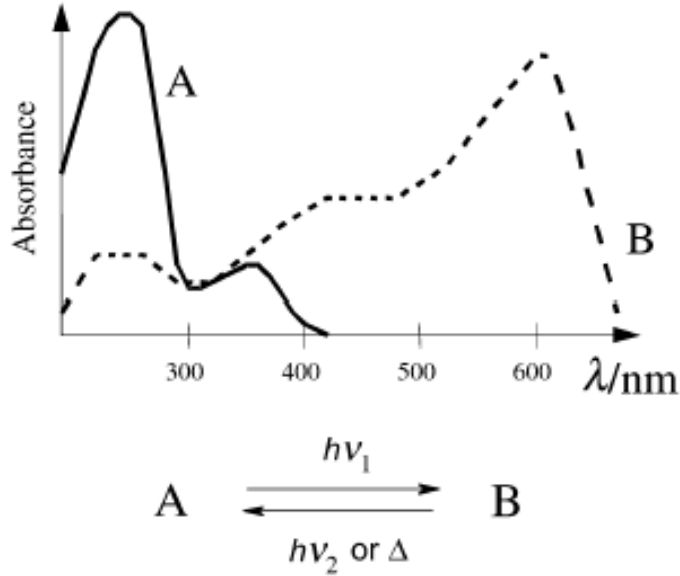
1.8. UV Etkileşimleri

Bir molekül tarafından UV ışımının soğurulması, elektronik uyarılmaya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. En olası uyarılma, ani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe

en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesinden, en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine geçişe karşılık gelir. Fakat, her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri karşılık geldiğinden, elektronik uyarma titreşme ve dönme uyarmasına da yol açar ve sonuçta ince bir mor ötesi soğurma çizgisi yerine, geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir. Bu durum özellikle bileşiklerin polar çözeltilerinde gözlenir (Erdik E.,1998).

Mor ötesi ışıması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan ışımın dalga boyu, atomların bağlanma türleri ile ilgilidir. Bağların türü, ani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerjiyi belirleyeceğinden, mor ötesi soğurmasına yol açan elektronik uyarmanın enerjisi, elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır. Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor denir. Bir kromofor, mor-ötesi görünür bölgede soğurma yapan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. Oksokrom, kromofor üzerinde soğurmanın dalga boyunu veya şiddetini değiştiren substituent olarak tanımlanır; oksokrom, gerçekte 200 nm'den daha yüksekte soğurma yapmayan bir fonksiyonlu gruptur. Oksokromlar, alkil grupları ve hidroksi, alkoksi, amino, halojen gibi heteroatomlu substituentlerdir. Soğurmanın oksokromun varlığından daha yüksek dalga boyuna kaymasına kırmızıya kayma (batokromik etki) ve daha düşük dalga boyuna kaymasına maviye kayma (hipsokromik etki) denir. Soğurmanın şiddetinin artması, hiperkromik etki; azalması hipokromik etki olarak bilinir. Kromizm belirli etkenlerle (sıcaklık, çözücü, pH vb.) renkte oluşan tersinir değişikliktir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren birçok madde kromiktir (Erdik E.,1998).

Fotokromizm, bir kimyasal maddenin, en azından bir yöndeki dönüşümünün elektromanyetik ışımalı bir etkileşimle tetiklenmesi sonucunda soğurum izgesinin farklılaşması yoluyla, iki moleküler yapı arasında tersinebilir değişim göstermesidir (Geri tepkime, ısı ya da ışı- kimyasal olabilir). Oluşan A ve B yapıları farklı absorpsiyon spektrumlarına sahiptirler (John C, 2001).



Şekil 1.13. UV Etkileşimi Sonucu Oluşan İki Farklı Yapının Absorbsiyon Spektrumları

Kararlı A formu ışınlı uyarılmanın etkisi sonucu B formuna dönüşür. Ters reaksiyon, termal veya fotokimyasal olarak meydana gelir. En yaygın fotokromik moleküller renksiz veya soluk sarı renkli A yapısına ve kırmızı, mavi gibi renkli bir B yapısına sahiptir. Bu olay pozitif fotokromizm olarak adlandırılır. Bu sistemler unimolekülerdir. Bunlar foto halka katılma reaksiyonları içerirler. $\lambda_{\max}(A) > \lambda_{\max}(B)$ olduğunda fotokromizm negatif veya ters yöndedir.

Bazı kimyasal özellikler tersinir fotokromik reaksiyonların etkisi altında, değişken optik geçişlerin varlığında oluşur ve tersinir fiziksel bir görünüm içerirler. Örneğin optik hafızalar ve optik değişkenler, değişken elektriksel akım, membranlar arası iyon transferi vb. organik fotokromik bileşikler polimerik yapılar da içerebilirler.

İnsanlar güneş ışığı altında koyulaşan ve gözü zararlı ışınlarla karşı koruyan, güneş ışığı etkisi kalktığında gölgede normal, renksiz yapıya geri dönen fotokromik camlı gözlükleri günlük hayatlarında kullanmaktadırlar. İlk ticari camlar inorganik tuzlardan (özellikle gümüş) hazırlanmış cam lensler olmuştur. Son yıllarda organik fotokromik lensler dünya pazarlarında önemli bir paya sahip olmuştur.

Organik sentezler ve fiziksel metotların (IR, NMR, X-Ray, UV, Alev Spektroskopisi) gelişmesine paralel olarak Fotokromizm 1960'lı yıllarda gelişmiştir.

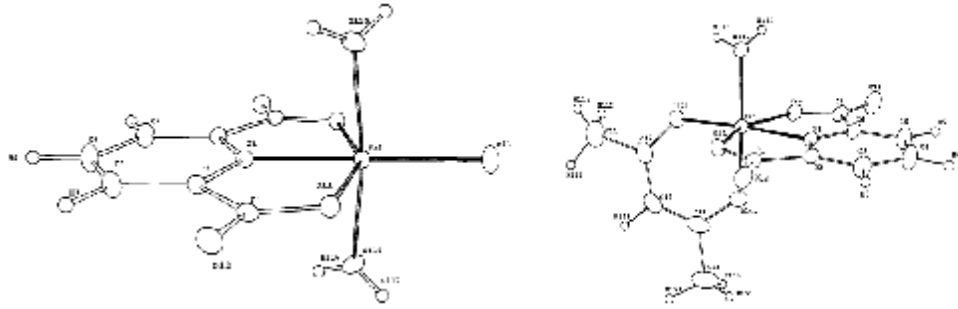
Fotokromik camlar bu periyotta elde edilmiş ve ileriki araştırmalara ortam hazırlamıştır. Uygulama alanlarından fotokromik mikroimaj (resim) yöntemi (PCMI) oldukça ilgi çekmiştir. 1971 yılında yayımlanan kitapta bu yöntemde 1245 sayfalık kısmı azaltarak yaklaşık 6 cm² lik alanda gösterme olanağı sağlanmıştır.

Katı fotokromik spiropiranlar veya çözeltileri renksiz veya çok hafif renklidir. UV ışının etkisi altında renkli yapıya dönerler. Renkli çözeltiler ısıtılarak veya UV ışın etkisi kalkınca eski renklerine dönerler. Birkaç spiropiran molekülü negatif fotokromizm gösterir. Bu moleküller karanlıkta renklidirler ve UV ışığı etkisiyle renkleri kaybolur. Birçok spiropiran molekülü aynı zamanda termokromiktir ve renkli yapılarının spektrumu, fotokimyasal yöntemle oluşanların yapıları ile özdeşir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

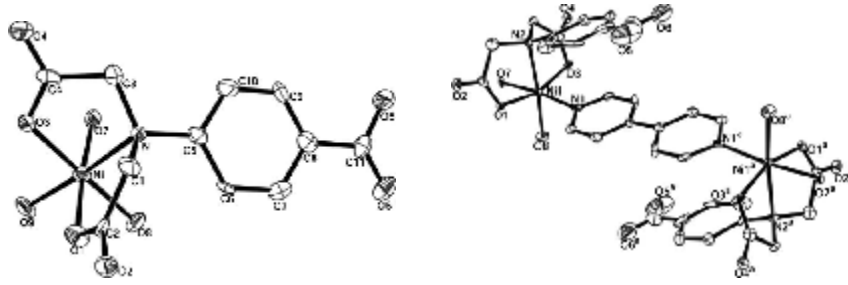
2.1. Hidrotermal Yöntem İle İlgili Çalışmalar

P. Laine ve ark., 1995, 2,6-piridindikarboksilik asit ve Mohr tuzunun $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ aşırısıyla $[(\text{dipic})\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_3]$ bileşiğini elde etmişler, daha sonra brom suyu ve asetilaseton ilavesiyle etanolde geri soğutucu altında $[(\text{dipic})(\text{acac})\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})]$ bileşiğini sentezlemişler ve yapılarını tek kristal X-ray analizi ile aydınlatmışlardır.



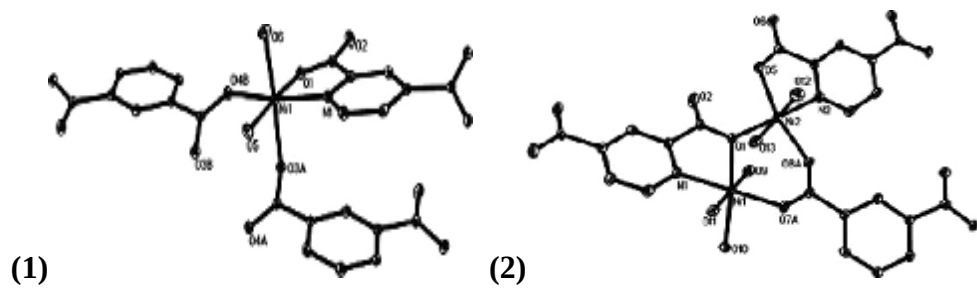
Şekil.2.1. Sentezlenen Fe(II) ve Fe(III) Komplekslerinin Yapısı

Guoping Yong ve ark., 2004, hidrotermal yöntem ile N-(4-karboksifenil)iminodiasetik asit ligandını kullanarak iki yeni supramoleküler Ni(II) kompleksi, $[\text{Ni}(\text{HCPIDA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ ve $[\text{Ni}_2(\text{HCPIDA})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{CPIDAZN}$ -(4-karboksifenil) iminodiasetik asit, bpy =4,4'-bipridin) sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin yapılarını tek kristal X-ray ile aydınlatmışlardır. $[\text{Ni}(\text{HCPIDA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ hidrojen bağları aracılığıyla yeni üç boyutlu supramoleküler yapı oluştururken, $[\text{Ni}_2(\text{HCPIDA})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ise hidrojen bağları ve π - π etkileşimleriyle iki boyutlu kristal yapı göstermiştir. Bileşiklerinin zigzag ve merdiven biçimli supramoleküler zincir ağları içerdiğini rapor etmişlerdir.



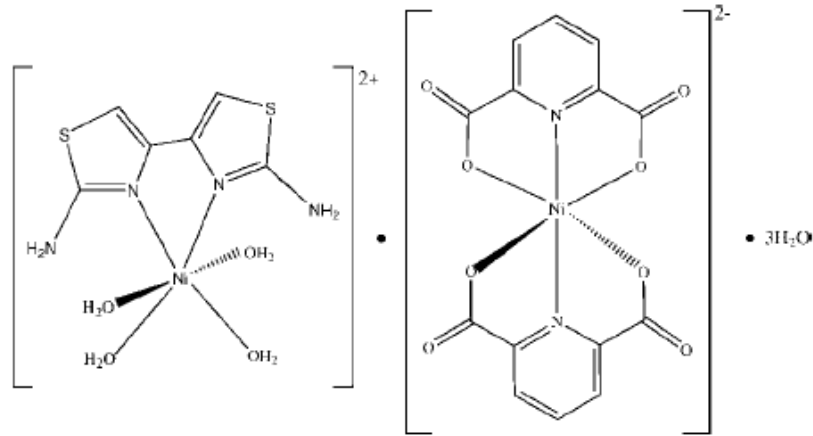
Şekil 2.2. Sentezlenen Ni (II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri

You-Gui Huang ve ark., 2006, 2,4-piridindikarboksilik asit ligandını kullanarak hidrotermal yöntem ile iki Ni(II) komplekslerini $[\text{Ni}(\text{pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) ve $[\text{Ni}_2(\text{pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (2) (H_2pydc = 2,4-piridindikarboksilikasit) sentezlemişler ve yapılarını tek kristal X-ray analizi ile aydınlatmışlardır. Kompleks (1)'de altı koordinasyonlu Ni(II) iyonları piridindikarboksilik asit ligandları ile iki boyutlu koordine olurken, kompleks (2)'de Ni(II) iyonları 1 boyutlu zigzag zincir yapılı dinükleer nikel birimlerinden oluştuğunu belirlemişlerdir. İki komplekste de nikel etrafındaki koordinasyon geometrisi benzer olmasına karşın piridindikarboksilik asitin çok dişli olması nedeniyle farklı yönlerden bağlanmaların meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Değişen sıcaklıklarda yaptıkları manyetik özellikleri araştırmışlar ve sentezlenen komplekslerin antiferromanyetik olduğunu rapor etmişlerdir.



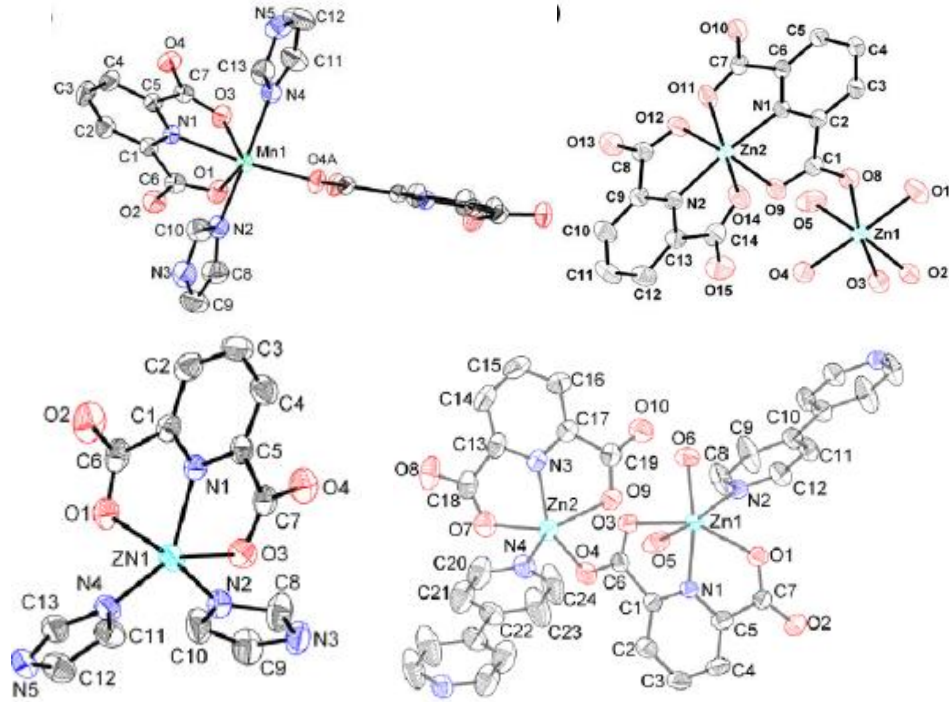
Şekil 2.3. Sentezlenen Ni(II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri

Bing-Xin Liu ve ark., 2009, 2,6-piridindikarboksilik asit ve 2,2'-diamino-4,4'-bi-1,3-tiazol ligandlarını kullanarak hidrotermal yöntem ile Ni(II) kompleksini $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ni}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sentezlemişler ve yapılarını tek kristal X-ray analizi ile aydınlatmışlardır. Geçiş metallerinin özellikle Co(II) ve Ni(II)'in 2,2'-diamino-4,4'-bi-1,3-tiazol ligandı ile yaptığı komplekslerin tümörlü DNA hücrelerinde etkili bir inhibitör olduğunu ispatlamışlardır.



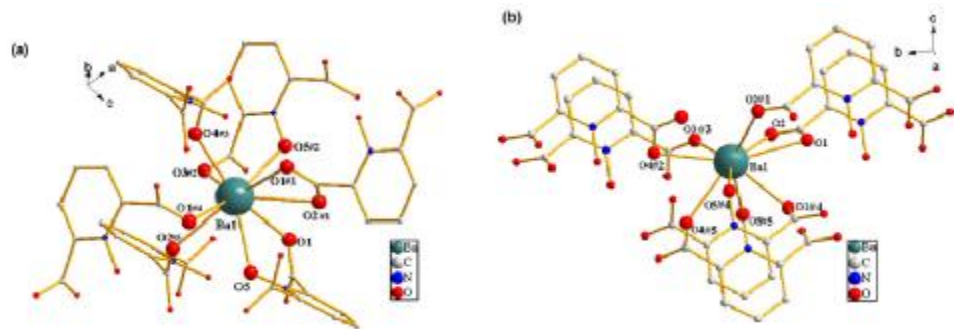
Şekil 2.4. Sentezlenen Ni(II) Kompleksi

Dongsheng Deng ve ark., 2009, imidazol, 2,6-piridindikarboksilik asit, 4,4-bipridin ligandlarını kullanarak hidrotermal yöntemle dört yeni metal kompleksi, $\{[\text{Mn}(\text{imH})_2(\text{pdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Zn}_2(\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2(\text{imH})_2(\text{pdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\{[\text{Zn}_2(\text{pdc})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını elemental analiz, FT-IR, XRD, tek kristal X-ray, TGA metodları ile aydınlatmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin oda sıcaklığında güçlü floresans emisyonu sergiledikleri için fotoaktif materyal olarak kullanım alanı bulabileceğini rapor etmişlerdir.



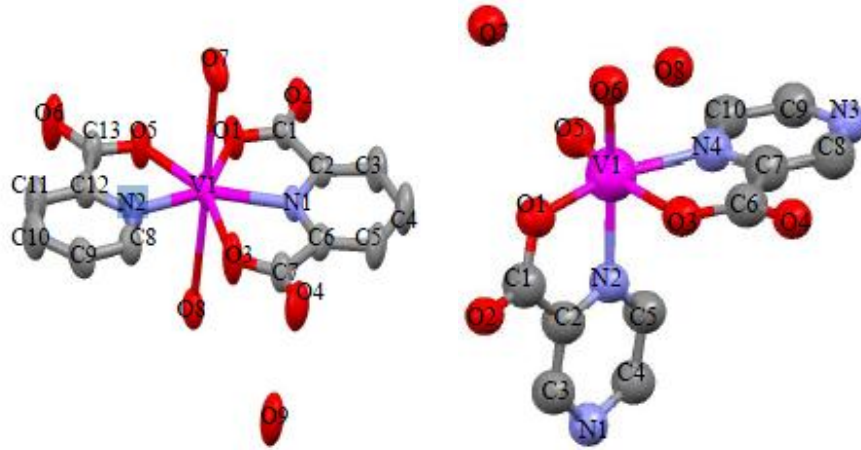
Şekil 2.5. Mn(III) ve Zn(II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri

Li-Li Wen ve ark., 2010, 2,6-Pridindikarboksilik asit N-oksit (2,6-PDCO) ve $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ün hidrotermal sentezi ile $[\text{Ba}(2,6\text{-PDCO})]_n$ (a) ve $[\text{Ba}(2,6\text{-PDCO}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (b), olarak adlandırılan iki metal organik kompleks sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını X-ray ve FT-IR metodu ile karakterize etmişlerdir. Bu bileşiklerin pridindikarboksilik asit N-oksit içeren toprak alkali metal organik sistemleri için ilk örnekler olduğunu belirtmişlerdir.



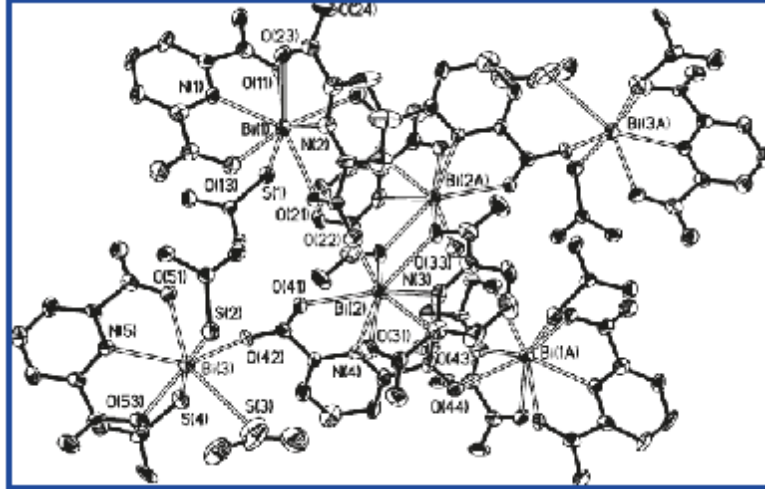
Şekil 2.6. Sentezlenen Ba(II) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri

Çevik ve ark., 2011, karboksilat grubu içeren pridin ve pirazin ligandlarının yanı sıra, anorganik polikso ligandlarının vanadyum ile etkileştirilmesi sonucunda yeni poliokso metalat, moleküler koordinasyon ve anorganik-organik hibrit katı hal bileşiklerinin sentezlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. V/O/SO₄ içeren bir moleküler anorganik halka bileşiği, [V₂O₂(SO₄)(H₂O)₆], iki tane moleküler koordinasyon bileşiği, [V(C₅H₄(COO)N)(C₅H₃(COO)₂N)(H₂O)₂].H₂O ve [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)].2H₂O ve basit fomülü C₇H₇NO₆V olan bir anorganik-organik hibrit katı hal bileşiği olmak üzere toplam dört bileşik sentezlemişler ve bileşiklerin yapılarını tek kristal X-ray, FT-IR, mangonometrik titrasyon, elementel analiz, TG kullanılarak karakterize etmişlerdir. Kristal yapı tayini sonucunda 2,6-Pridindikarboksilik asitin bozunarak pikolinik aside (2-piridin karboksilik asit) dönüştüğünü tespit etmişlerdir.



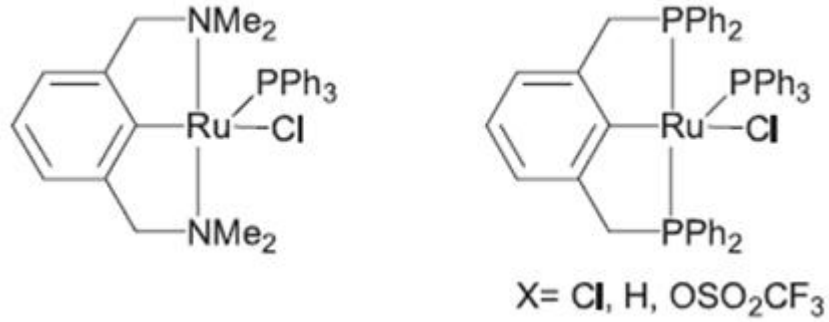
Şekil 2.7. Sentezlenen V(III) Komplekslerinin X-Ray Görüntüleri

Stavila V. ve ark., 2009, Nanoyapılı çubuk Bi₂S₃ bileşiğini, iki yeni bizmut (III) kompleksinin hidrotermal bozunması ile sentezlemişlerdir. Dipikolinik asit (2,6-Pridindikarboksilik) ve Bi₂O₃ kullanarak elde edilen komplekslerde dipikolinat anyonları ONO tipi pincer ligand olarak Bi(III) metaline bağlanma göstermiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını X-ray, elemental analiz ve FT-IR metodları ile karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.8. Sentezlenen Bi(III) Kompleksinin X-Ray Görüntüsü

Van Koten ve ark. 2000, rutenyum NCN ve PCP pincer kompleksleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin izo-propanol ve KOH kullanılarak ketonların indirgenmesinde katalizör özelliklerini araştırmışlardır. PCN pincer türevinin katalizör özelliğinin daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.

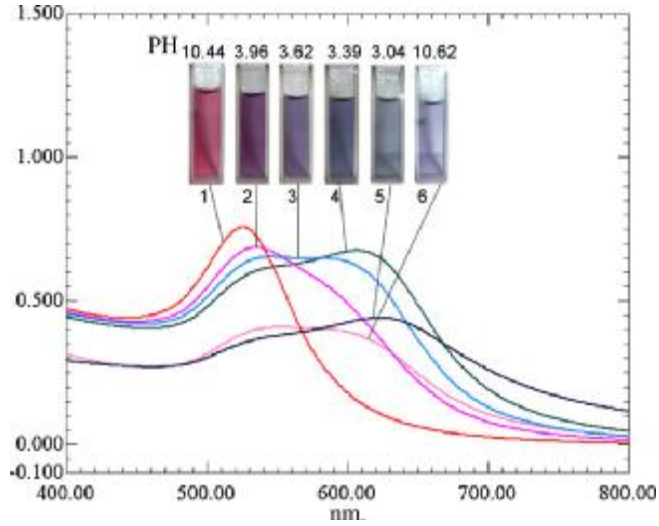


Şekil 2.9. Sentezlenen Ru Kompleksleri

2.2. UV Etkileşimleri İle İlgili Çalışmalar

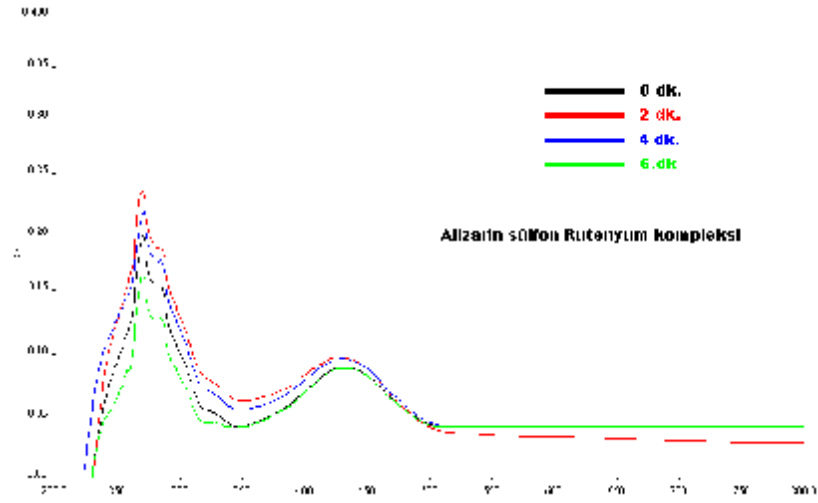
Liu ve ark., 2009, hidrotermal yöntemle histidin kaplı tek kristal altın nano partiküller sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını elemental analiz, IR, XRD, XPS, tek kristal X-ray, UV-vis metotları ile karakterize etmişlerdir. Ortalama çapları 11.5-2.9 nm olan altın nano partiküllerin koloidal çözeltilerinin oda

sıcaklığında çok kararlı olduğunu belirlemişler ve asitlendirme prosesi ile çözeltinin rengindeki değişiklikleri UV absorpsiyon spektrometresi ile incelemişlerdir.



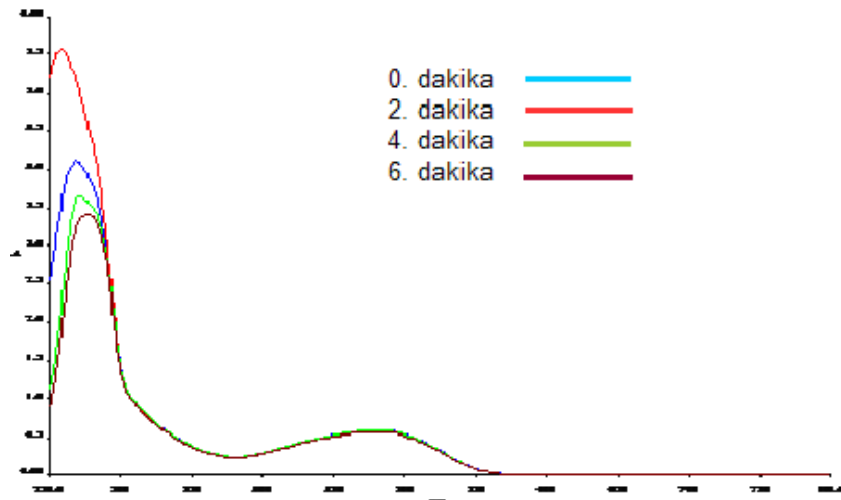
Şekil 2.10. Altın Nano Partiküllerin Farklı pH'larda ki UV Spektrumları

Yıldız E. ve Bozkurt G., 2009, Alizarin ve alizarin sülfonikasıit sodyum tuzunun Ru(III) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin etil asetat içindeki çözeltilerinin 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığı ile etkileşiminden sonra absorbansta ve dalgaboyunda meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Antrakinon türevlerinin UV ışığına duyarlı olduğunu belirlemişlerdir. Sentezlenen komplekslerin ligandlardan daha fazla UV ışığı absorbladığını, UV etkileşiminden sonra dalga boyunda bir değişiklik olmaması sonucu bileşiklerin fotokromik özelliğe sahip olmadığını ancak UV-absorplayıcı olarak kullanım alanı bulunabileceğini rapor etmişlerdir.



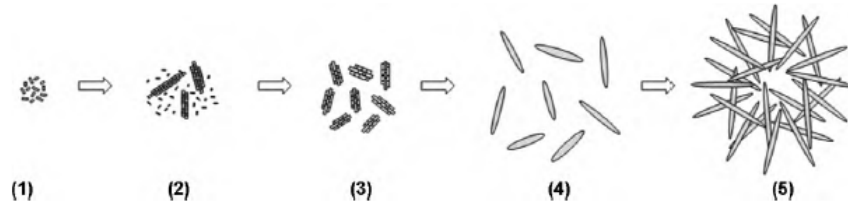
Şekil.2.11. Ru(III) Kompleksinin 200-600 nm'deki UV Absorpsiyonu

Karadeniz B., 2010, antrakinon türevlerinden yola çıkarak, 2-amino-benzosülfonilik asit ve anilin p-vinil sülfonilik asit gibi primer aminler ile s-triazin varlığında amin kenetleme ve diazo bileşiklerini sentezleyerek bu ligandların Co(II), Fe(III), Cr(III) ile metal komplekslerini elde etmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarını UV-görünür, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, AAS, manyetik duyarlılık ve elementel analiz teknikleri ile aydınlatmıştır. Bileşiklerin UV etkileşimleri incelendiğinde metal komplekslerinin ligandlara kıyasla negatif fotokromizme, daha az duyarlı olduğunu bulmuştur.

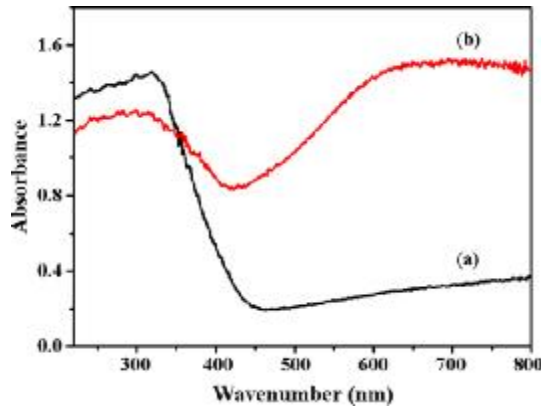


Şekil 2.12. Sentezlenen Antrakinon Türevlerinin UV Spektrumu

Yi Shen ve ark., 2010, hidrotermal yöntemle sentezlenen MoO_3 bileşiğinin UV etkileşimini, kristallerinin büyüme mekanizmasını ve formaldehitin yapı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Formaldehit içeren MoO_3 'in UV spektrumunda 220-400 nm 'de daha güçlü band ve maviye kayma gözlenirken UV ışımaya maruz bırakılmasından önceki ve sonraki renk farklılığının ölçülmesiyle, fotokromik özellik gösterdiğini belirlemişlerdir.

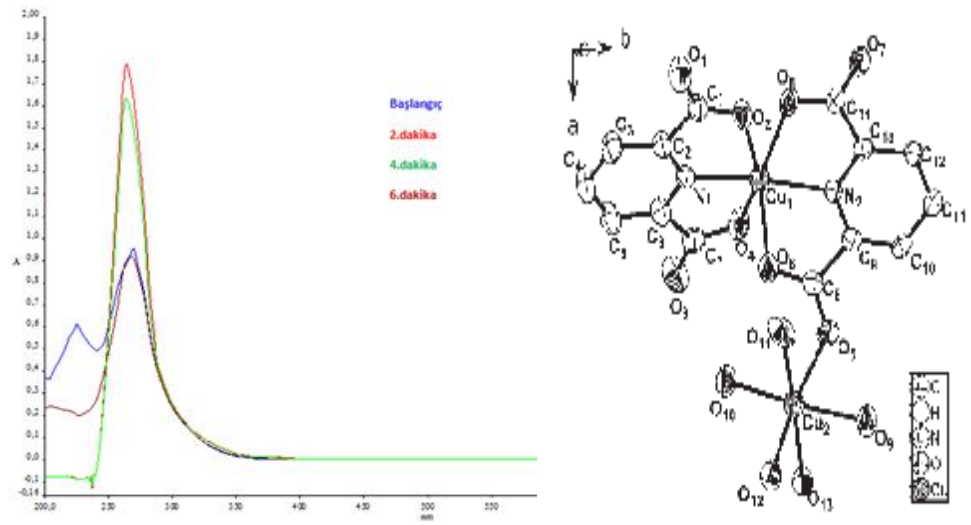


Şekil 2.13. MoO_3 Bileşiğinin Kristal Büyüme Mekanizması



Şekil 2.14. Formaldehit İçeren (b) ve İçermeyen (a) MoO_3 Bileşiğinin UV Spektrumu

Ay B., 2011, 2,6-piridindikarboksilik asit, 2,3-piridindikarboksilik asit ve ftalik asit ligandlarını kullanarak hidrotermal yöntem ile Cu (II), Co (II) ve Cr (III) metal komplekslerini sentezlemiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını FT-IR, TG/DTA, tek kristal X-Ray ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatmıştır. Sentezlenen metal komplekslerinin UV etkileşimlerini ve katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. UV ışığına maruz kaldığında Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin UV absorplayıcı özelliğe sahip olduğu ve en yüksek katalitik aktiviteyi Cu (II) kompleksinin gösterdiğini belirlemişlerdir.



Şekil 2.15. Sentezlenen Cu(II) Bileşiğinin UV Spekturumu ve X-Ray Görüntüleri

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmanın yürütülmesi boyunca kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, ticari kaynaklardan temin edilmiştir.

- § DMSO (Merck), Kristalleri çözmede,
- § Aseton (Merck), Sentezlenen kristallerin yıkanmasında,
- § HNO₃ (Carlo Erba), Teflonların temizlenmesinde,
- § H₂O, Sentezlerde çözücü olarak,
- § 2,6 pridindikarboksilik asit (Aldrich), Ligand olarak,
- § 2,3 pridindikarboksilik asit (Aldrich), Ligand olarak
- § Ftalik asit (Aldrich), Reaksiyon ortamı sağlayıcı,
- § NaOH (Carlo Erba), pH ayarlamalarında kullanılmıştır.

Metal komplekslerinin sentezinde

- § NiCl₂. 6H₂O (Fluka),
- § FeCl₃ (Fluka),
- § CoCl₂. 6H₂O (Fluka) tuzları kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Reaktör; 23 mL'lik teflon içeren Parr-Acid marka basınca dayanıklı asit sindirme otoklavı

Etüv; Elektromag M 420 P

FT-IR Spektrometre Cihazı; Perkin-Elmer RX-1

Manyetik Duyarlılık; Sherwood Scientific MK-I

Isıtıcı- karıştırıcı; VELP

Atomik Absorpsiyon Cihazı; Perkin Elmer Analyst-400

Elemental Analiz; İnönü Üni. Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi

UV Lambası ; UVGL 58, Handheld 365 nm

UV-vis Spektrometre Cihazı; Perkin-Elmer Lambda

Erime Noktası Tayini Cihazı; GALLENKAMP

pH metre; pH 211 HANNA Instruments

3.2. Metod

3.2.1. Metal Komplekslerinin Sentezi

Bu çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak 120-180 °C sıcaklıkları arasında, 24-48-72-120 saat sürelerinde, farklı pH değerlerinde reaktiflerin molar oranları M:L ; (1:1),(1:2),(2:1) değiştirilerek optimum şartların elde edilmesi sonucunda 2,6-2,3 pridindikarboksilik asit ligandları kullanılarak Fe(III), Co(III) ve Ni(II) metal kompleksleri elde edilmiştir.

3.2.1.1. Akuabis(2,6-piridindikarboksilato)demir(III)

Fe(C₇H₃NO₄)₂(H₂O) (1) Kompleksinin Sentezi

FeCl₃ (0,08102 g, 0,5 mmol), 2,6- pridindikarboksilik asit (0,08356 g, 0,5 mmol), ftalik asit (0,08306 g, 0,5 mmol), NaOH (0,0412 g, 1,0 mmol) ve H₂O (5 mL, 0,278 mmol) karışımı 1:1:1:2:0,556 molar oranlarında alınarak, 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr-Acid marka basınca dayanıklı asit sindirme reaktör içerisine konuldu. Çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. İlk pH'sı 3.85 olarak ağız sıkıca kapatılan kap, daha sonra 160°C de 48 saat süreyle ısıtıldı. Reaksiyon kabı etüvden çıkarıldıktan sonra soğutuldu. Son pH değeri 2.00 olarak kaydedildi. Yeşil renkli kristaller, süzülerek ayrıldı. Kristaller su ve aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Reaksiyon sonucunda, 69.2 mg yeşil renkli kristaller % 65.46 verimle elde edildi.



Şekil3.1.Akuabis(2,6-piridindikarboksilato)demir(III)
(1) Kristalleri

AAS:

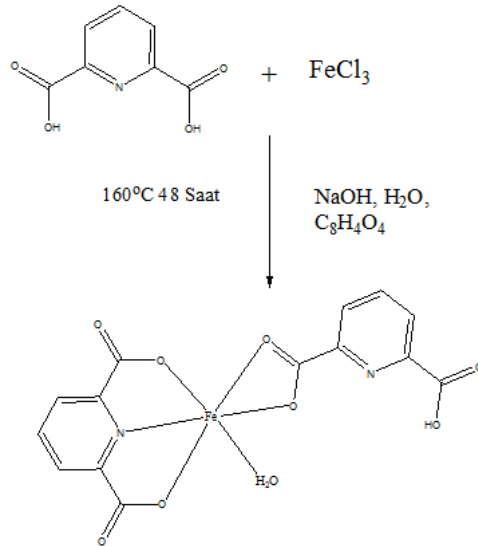
	%Fe
Teorik:	13,20
Deneysel:	14,15

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 3579.16, 3261.67 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1671.93 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ 1334.24 cm^{-1} , 590.55 cm^{-1} $\nu(\text{Fe-O})$, 439.85 cm^{-1} $\nu(\text{Fe-N})$

E.N: $> 300^\circ\text{C}$

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 5.93 \text{ B.M}$, paramanyetik

UV-vis (DMSO-nm) : 272, 320 ϵ_{max} ($\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 1.6×10^4



Şekil 3.2. Akuabis(2,6-piridindikarboksilato)demir(III) (1)
Kompleksinin Sentezi

3.2.1.2. Pentaakuanikel(II) bis(2,6-piridindikarboksilato)nikelat(II) dihidrat **$\text{Ni}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) Kompleksinin Sentezi**

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04754 g, 0.2 mmol), 2,6- piridindikarboksilik asit (0.03342 g, 0.2 mmol), NaOH (0.0163 g, 0.4 mmol) ve H_2O (5 ml, 0.278 mmol) karışımı 1:1:2:1.39 molar oranlarında alınarak, 23 mL’lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr-Acid marka basınca dayanıklı asit sindirme reaktör içerisine konuldu. Çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. İlk pH’sı 3.34 olarak ağzı sıkıca kapatılan kap, daha sonra 160°C de 72 saat süreyle ısıtıldı. Reaksiyon kabı etüvden çıkarıldıktan sonra soğutuldu. Son pH değeri 2.20 olarak kaydedildi. Reaksiyon sonucunda yeşil renkli kristaller süzülerek ayrıldı. Kristaller su ve aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Reaksiyon sonucunda, 53.7 mg yeşil renkli kristaller % 91.0 verimle elde edildi.



Şekil 3.3. Pentaakuanikel(II)bis (2,6-piridindikarboksilato) nikelat(II)dihidrat (2) Kristalleri

AAS:

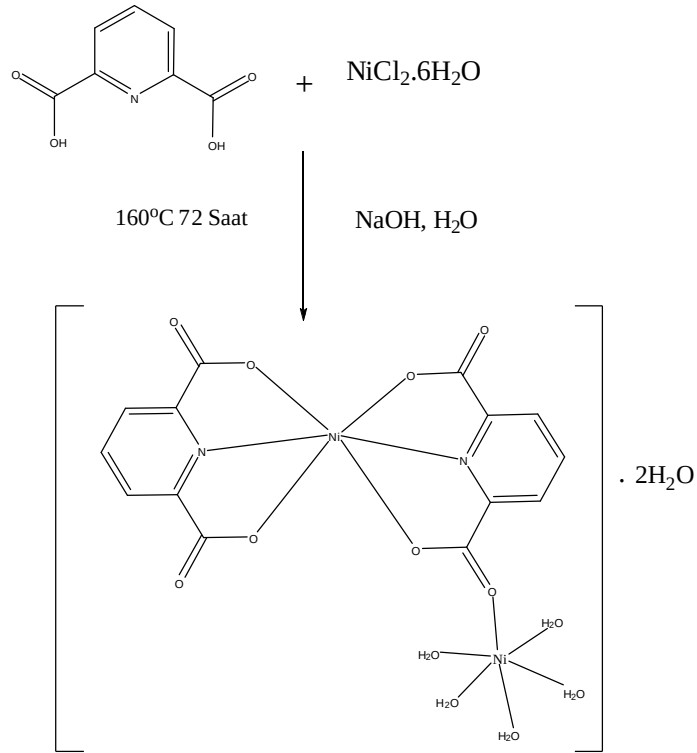
	%Ni
Teorik:	20.46
Deneysel:	19.80

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 3180.12, 3484.37 cm^{-1} , $\nu(\text{O-H})$, 1613.02 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, 1394.39 cm^{-1} , 692.20 cm^{-1} $\nu(\text{Ni-O})$, 435.03 cm^{-1} $\nu(\text{Ni-N})$

E.N: > 300 °C

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 3.24$ B.M , paramanyetik

UV-vis (DMSO-nm) : 262, 330 ϵ_{max} ($\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): $4,2 \times 10^4$

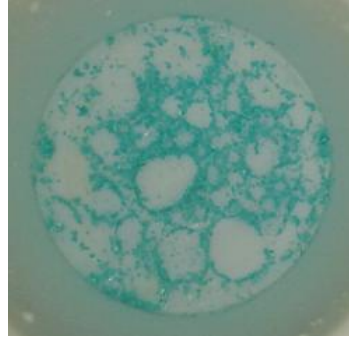


Şekil.3.4.Pentaakuanikel(II)Bis(2,6-piridindikarboksilato)nikelat(II)
(2) dihidrat Kompleksinin Sentezi

3.2.1.3. Bis(2,3-piridindikarboksilato)nikel(II)monohidrat

$\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) Kompleksinin Sentezi

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04754 g, 0.2 mmol), 2,3- piridindikarboksilik asit (0.03342 g, 0.2 mmol), NaOH (0.0163 g, 0.4 mmol) ve H_2O (5 ml, 0.278 mmol) karışımı 1:1:2:1.39 molar oranlarında alınarak, 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr-Acid marka basınca dayanıklı asit sindirme reaktör içerisine konuldu. Çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. İlk pH'sı 4.18 olarak ağız sıkıca kapatılan kap, daha sonra 160°C de 120 saat süreyle etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı etüvden çıkarıldıktan sonra soğutuldu. Son pH değeri 2.10 olarak kaydedildi. Reaksiyon sonucunda turkuaz renkli kristaller, reaksiyon çözeltisinden süzülerek ayrıldı. Kristaller su ve aseton ile dikkatlice yıkandıktan sonra oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Reaksiyon sonucunda, 32.0 mg turkuaz renkteki kristaller % 82.0 verimle elde edildi.



Şekil 3.5. Bis(2,3-piridindikarboksilato)nikel(II)monohidrat (3) Kristalleri

AAS:

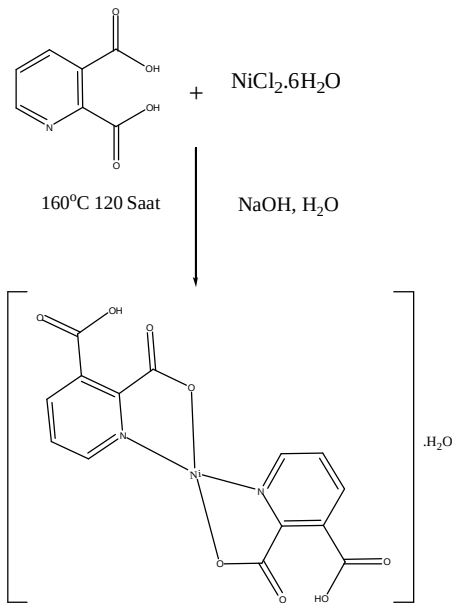
	%Ni
Teorik:	15.01
Deneysel:	16.22

IR (KBr pelet, cm^{-1}): 2645.17, 3489.82 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$ 1639.86 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ 1398.03 cm^{-1} , 698.69 cm^{-1} $\nu(\text{Ni-O})$ 455.49 cm^{-1} $\nu(\text{Ni-N})$

E.N: > 300 $^{\circ}\text{C}$

Manyetik süsseptibilite: $\mu_s = 0$ B.M , diyamanyetik

UV-vis: Uygun bir çözücü bulunamadığı için spekturum alınamamıştır.



Şekil 3.6. Bis(2,3-piridindikarboksilato)nikel(II)monohidrat (3) Kompleksinin Sentezi

3.2.1.4. Tris(2-piridinkarboksilato)kobalt(III)monohidrat**Co(C₆H₄NO₂)₃.H₂O (4) Kompleksinin Sentezi**

CoCl₂.6H₂O (0.23792 g, 1.0 mmol), 2,6- piridindikarboksilik asit (0.16712 g, 1.0 mmol), ftalik asit (0,16613 g, 1.0 mmol) ve H₂O (5 ml, 0.278 mmol) karışımı 1:1:1:0,278 molar oranlarında alınarak, 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr-Acid marka basınca dayanıklı asit sindirme reaktör içerisine konuldu. Çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. İlk pH'sı 2.20 olarak ağzı sıkıca kapatılan kap, daha sonra 180°C de 48 saat süreyle etüve yerleştirildi. Reaksiyon kabı etüvden çıkarıldıktan sonra soğutuldu. Son pH değeri 1.05 olarak kaydedildi. Reaksiyon sonucunda bordo renkli kristaller, süzülerek ayrıldı. Kristaller su ve aseton ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu. Reaksiyon sonucunda, 92.0 mg kristaller % 62.2 verimle elde edildi.



Şekil 3.7. Tris(2-piridinkarboksilato)kobalt(III)monohidrat
(4) Kristalleri

AAS:

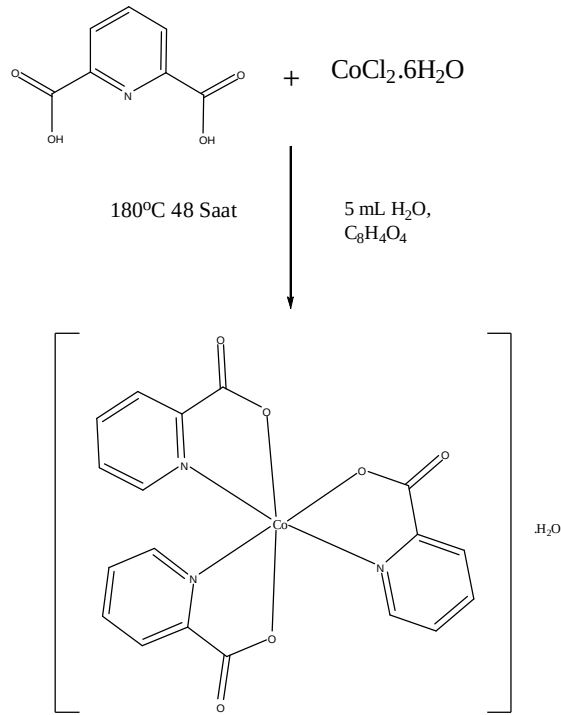
	%Co
Teorik:	13.21
Deneyisel:	12.80

IR (KBr pelet, cm⁻¹): 3453.75, 3520.60 cm⁻¹ v(O-H) , 1681.71 cm⁻¹ v(C=O), 1311.74 cm⁻¹, 689.22cm⁻¹ v(Co-O), 491.63 cm⁻¹ v(Co-N).

E.N: > 300 °C

Manyetik süsseptibilite: μ_s= 0 B.M , diyamanyetik

UV-vis (DMSO-nm) : 263, 360 ε_{max}(L.mol⁻¹cm⁻¹): 9.3×10³



Şekil3.8.Tris(2-piridinkarboksilato)kobalt(III)monohidrat
(4) Kompleksinin Sentezi

3.2.2. Metal Komplekslerinin UV Etkileşimlerinin İncelenmesi

Sentezlenen bileşiklerin DMSO içinde uygun çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler, 365 nm de 0,2,4,6 dk. zaman aralıklarında UV ışığına maruz bırakıldı ve UV spektrumları alınarak gözlenen değişiklikler incelendi.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Hidrotermal şartlarda sentezlenen metal komplekslerin karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis, AAS, TG/DTA, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4.1. Fiziksel Bulgular ve Karakterizasyon

N,O donör atomu içeren metal komplekslerinin erime noktaları, renkleri ve % verimleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm metal komplekslerinin erime noktaları 300 °C’nin üzerindedir. Farklı renklerde kristaller elde edilmiştir. Yapılan çözünürlük testinde 1, 2 ve 4 no’lu bileşiklerin DMSO’da çözündüğü, 3 no’lu bileşik için uygun bir çözücü bulunamadığı tespit edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin önerilen yapılarına ilişkin teorik ve deneysel değerler Çizelge 4.2.’de verilmiştir. Çizelgede, elementel analiz sonucunda bulunan C, H, N yüzdelerinin ve AAS sonucunda bulunan metal yüzdelerinin, hesaplanan teorik değerlere uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Metal Komplekslerinin Fiziksel Özellikleri

Kompleksler	Verim (%)	Renk	Erime Noktası (°C)	L/M
1	65	Yeşil	>300	2/1
2	91	Koyu Yeşil	>300	1/1
3	82	Turkuaz	>300	2/1
4	62	Bordo	>300	3/1

Çizelge 4.2. Bileşiklerin Önerilen Yapılarına İlişkin Teorik ve Deneysel Değerler

Kompleksler	Elementel Analiz & AAS							
	%D (Deneyisel)				%T (Teorik)			
	%C		%H		%N		%Metal	
	%D	%T	%D	%T	%D	%T	%D	%T
1	38.01	39.74	2.28	2.62	6.16	6.62	14,15	13,20
2	29.39	29,31	3.40	3.51	4.55	4.88	19.80	20.46
3	44.34	43.12	3.21	2.46	8.37	7.17	16.22	15.01
4	48.40	48.44	3.34	3.84	8.80	9.42	12.80	13.21

4.1.1. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerin FT-IR spektrumları incelediğinde başlangıç maddesi olan 2,6-pridindikarboksilik asit ve 2,3-pridindikarboksilik asitin IR spektrumundan farklı olarak görülen M-O ve M-N pikleri önerilen yapıları doğrular niteliktedir.

1 nolu kompleks için ligand olarak kullanılan 2,6-pridindikarboksilik asitin spektrumunda $3068-2547\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş pikler COOH grubundan kaynaklanan $-\text{OH}$ gerilme pikidir (Erdik E, 1998). Ligandın yapısından proton koparak Fe^{3+} bağlanmasıyla, gözlenen geniş $-\text{OH}$ pikinin metal kompleksin spekturumunda daha dar olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, bileşikteki moleküllerarası oluşan hidrojen bağlarının varlığı olarak düşünülmektedir (P. Laine 1995, Ek-1, Ek-3). Bu durumda yapıda birbirine yakın konumda olan pridin halkasındaki N ile hidroksil grubuna ait hidrojen arasında molekül içi hidrojen bağının olduğu düşünülmektedir. Ligandın spekturumunda görülen 1702 cm^{-1} de ki keskin C=O piki, metalin oksijene bağlanması ile C=O bağı zayıflamış ve daha düşük frekansa 1671 cm^{-1} e kaymıştır. 1 nolu bileşiğin spekturumunda 590 cm^{-1} ve 439 cm^{-1} dalga sayılarında görülen keskin piklerin sırasıyla $\nu(\text{Fe-O})$ ve $\nu(\text{Fe-N})$ bağlarına ait olduğu literatür bulguları ile desteklenmiştir (Gehad 2004, Pavel Kopel 1998). Ligandın spektrumunda bu frekanslarda pikler bulunmamaktadır.

Benzer şekilde 2 nolu kompleks için ligand olarak kullanılan 2,6-pridin dikarboksilikasitin spektrumunda $3068-2547\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş pikler COOH grubundan kaynaklanan $-\text{OH}$ gerilme pikidir (Erdik 1998). Ligandın yapısında bulunan $-\text{OH}$ grupları üzerinden protonun kopmasıyla Ni^{2+} in bağlanması sonucunda kaybolması gereken geniş piklerin, metal kompleksi spekturumunda $3484-3180\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülmesi yapıda bağlı bulunan koordine olmuş ve serbest halde bulunan H_2O moleküllerinin varlığını göstermektedir. (Şaşmaz 2009, Jung 2008, Yong 2004, Ek-4, Ek-1). 2 nolu kompleksin spekturumunda 692 cm^{-1} ve 435 cm^{-1} da görülen keskin pikler sırasıyla $\nu(\text{Ni-O})$ ve $\nu(\text{Ni-N})$ bağlarına aittir. (Huang 2006, Saleimani 2011). Ligandın spekturumunda görülen 1702 cm^{-1} deki keskin C=O piki yapıya metal bağlanmasıyla zayıflamış, 1613 cm^{-1} 'ye kaymıştır. 1575 cm^{-1} de pridin halkasındaki C=N piki ise kompleks spektrumunda 2 birim arttığı için 1578 cm^{-1} de daha şiddetli olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar önerilen yapıyı desteklemektedir (Saleimani 2011).

3 nolu kompleksin sentezinde kullanılan diğer ligand; 2,3-pridindikarboksilik asitin spektrumunda $3103-2867\text{ cm}^{-1}$ de görülen COOH grubuna ait $-\text{OH}$ gerilmeleri, Ni^{2+} bağlanması ile $3489-2645\text{ cm}^{-1}$ dalgasayısı aralığında gözlenmiştir (Ek-2, Ek-5). Ligandın spekturumunda belirgin olmayan $-\text{OH}$ pikinin metal kompleksin spekturumunda geniş ve yayvan olmasının sebebi, kristal olarak elde ettiğimiz bileşikteki bağ yapmayan hidroksil gruplarının varlığı ve koordinasyon küresinin dışındaki su molekülü olarak düşünülmektedir. Kompleksin C=O bağına ait piki ise 1639 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Saleimani 2011). 3 nolu bileşiğin spekturumunda 698 cm^{-1} ve 455 cm^{-1} dalga sayılarında görülen keskin pikler sırasıyla $\nu(\text{Ni-O})$ ve $\nu(\text{Ni-N})$ bağlarına ait pikler olduğu literatür bulguları ile desteklenmiştir (Saleimani 2011). Ligandın spekturumunda bu dalga sayılarında pikler bulunmamaktadır.

4 nolu kompleksin spekturumunda gözlenen $3520-3454\text{ cm}^{-1}$ de ki absorpsiyon bandlarının yapıda bulunan H bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Grup frekans bölgesinde görülen ligandın spekturumunda $3068-2547\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen serbest hidroksitlerin aksine kompleksin spekturumundaki daha ince olan pikler H-bağlarının varlığını gösterir (Kittipong 2004, Ek-1,6). Ligandın spekturumunda görülen 1702 cm^{-1} deki serbest C=O piklerinin yapıya metal

bağlanmasıyla, C=O arasındaki bağ zayıflar ve 1681 cm^{-1} 'ye kayar (Goher.Abu-Youssef & Mautner,1996). Simetrik karbonil gerilmeleri [$\nu_{\text{sim}}(\text{C=O})$] ise 1311 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmektedir (Kittipong 2004). 4 nolu bileşiğin spektrumunda 689 cm^{-1} ve 491 cm^{-1} de görülen keskin pikler sırasıyla $\nu(\text{Co-O})$, $\nu(\text{Co-N})$ metal bağlarına ait pikler olduğu literatür bulguları ile desteklenmiştir (Kittipong 2004, Çolak 2011). Ligandın spektrumunda bu dalga sayılarında pikler bulunmamaktadır.

Çizelge 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Değerleri

Fonksiyonel Gruplar (cm^{-1})					
Kompleks	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$
1	3579-3439	1671	1598	439	590
2	3484-3180	1613	1578	435	692
3	3489-2645	1639	1583	455	698
4	3520-3453	1681	1606	491	689

4.1.2. Manyetik Duyarlılık Sonuçlarının İncelenmesi

Yüksek spin oktahedral Fe(III) kompleksleri için beklenen etkin manyetik moment değeri 5.92 B.M.'dir (Gehad G. 2005). Sentezlenen 1 no'lu metal kompleksi için oda sıcaklığında yapılan manyetik duyarlılık çalışmaları sonucu bulunan değer 5.93 B.M. olarak kaydedilmiştir. Bu sonuç önerdiğimiz yüksek spin oktahedral Fe(III) kompleksi için teorikte beklenen d^5 orbital yapısında olduğunu kanıtlar.

Genel olarak oktahedral Ni (II) kompleksleri için beklenen etkin manyetik moment değeri 2,90-3,40 B.M. arasında gözlenmektedir (Soleimani Esmail 2011). 2 no'lu nikel kompleksi için bulunan etkin manyetik moment değeri, her bir Nikel için 3.24 B.M.'dir. Bulunan bu değer teorik sonuçlarla desteklenmesi sentezlenen yapının oktahedral yapıda olduğunu gösterir.

Kare düzlem geometriye sahip, d^8 Ni(II) bileşiklerinin diyamanyetik olduğu bilinmektedir (Garry L. Miessler, 2002). Yapılan manyetik duyarlılık çalışmalarında 3 no'lu bileşiğin etkin manyetik momentinin 0.22 B.M. olması ortaklanmamış elektrona sahip olmadığını ve sentezlenen maddenin diyamanyetik olduğunu

göstermektedir. Elde edilen sonuçlar önerilen dört koordinasyonlu kare düzlem yapıya uygundur.

4 no'lu kobalt kompleksi için oda sıcaklığında yapılan manyetik çalışmalarında, yapının diyamanyetik olduğu sonucuna varılmıştır. Ortaklanmamış elektron sayısının sıfır çıkması ($n=0$) , düşük spin, oktahedral Co^{+3} kompleksi için teorikte bekleneni karşılamaktadır.

4.1.3. Termal Kararlılıkların (TG/DTA) Değerlendirilmesi

Elde edilen metal komplekslerinin termal kararlılıkları 30-800 °C sıcaklık aralığında termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir. 1 nolu kompleksin termal analiz verileri incelendiğinde üç basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Ek-10). İlk kütle kaybı % 79.00 değeri ile 200 °C de koordine olmuş iki organik liganda karşılık gelmektedir (hesaplanan: % 81.72). % 4.49 'luk kütle kaybı yapıda bulunan koordine bir su molekülüne karşılık gelmektedir (hesaplanan % 4.44). % 8.45' e karşılık gelen son kütle kaybı, 410-500 °C aralığında ligandın yapısındaki karboksilik asit grubunun ayrılması olarak düşünülmektedir. (hesaplanan % 10.86)

2 nolu kompleksin termal bozunma eğrisi incelendiğinde benzer şekilde üç basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Ek-11). İlk kütle kaybı 95-110 °C sıcaklık aralığında koordinasyon küresi dışındaki iki su molekülüne karşılık gelen % 6.38'lik kütle kaybı, teorik değer olan % 6.29 değerine yakındır. 130-190 °C aralığında % 15.20'lik kütle kaybı yapıda bulunan koordine beş su molekülüne karşılık gelmektedir (hesaplanan % 15.73). Son kütle kaybı ise 380-420 °C aralığında % 56.56 kütle kaybı ile yapıda bulunan iki organik ligandın termal bozunmasına karşılık gelmektedir (hesaplanan: % 57.69).

3 nolu kompleksin bozunma eğrisi incelendiğinde iki basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Ek-12). % 4.85'lik ilk kütle kaybı yapıda bulunan bir su molekülüne karşılık gelmektedir (hesaplanan: % 4.41). 230-388 °C aralığında gözlenen % 81.00'lik kütle kaybı yapıda bulunan simetrik organik ligandların termal bozunmasına karşılık gelir ve teorik değer olan % 81.37 oranına oldukça yakındır.

4 nolu kompleksin bozunma eğrisi incelendiğinde üç basamaklı kütle kaybı gözlenmiştir (Ek-13). % 6.32'lik ilk kütle kaybı koordinasyon küresi dışında bulunan bir su molekülüne karşılık gelmektedir (hesaplanan: % 4.06). % 20.98'lik ikinci kütle kaybı yapıda bulunan üç aromatik halkadan birinin termal bozunması sonucu hesaplanan % 20.54 teorik değeri ile uyum içerisindedir. Termal eğride gözlenen % 55.48'lik son kütle kaybı ise moleküldeki diğer iki pikolinik asitin termal bozunmasına eşdeğerdir (hesaplanan: % 55.53).

4.1.4. 4' Nolu Kompleksin ¹H-NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4 no'lu kobalt kompleksinin ¹H-NMR spektrumu d₆-DMSO çözücüsü ile 25 °C'de alınmıştır. Çözücü-H₂O piki δ 3.4 ppm'de ve çözücü piki δ 2.5 ppm görülmüştür (Erdik E,1998). Yapılardaki aromatik H'lere ait pikler δ 7.5-8.6 ppm arasında görülmektedir.

2004 yılında Kittipong Chainok tarafından bu bileşik aynı sentez yöntemiyle (Hidrotermal) fakat farklı başlangıç maddeleriyle sentezlenmiş ve yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı yapı tayini ile karakterize edilmiştir (Mr.Kittipong Chainok,2004). Adı geçen makalede [Co(pikolin)₃].H₂O bileşiği 2,5- pridindikarboksilik asit, CoCl₂.6H₂O, V₂O₅ , 1,3-diaminopropan başlangıç maddelerinden yola çıkarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada, farklı başlangıç maddelerinden yola çıkarak aynı sonuç elde edildiğinden ötürü adı geçen bileşik bu çalışmaya dahil edilmiştir.

4. 2. UV Etkileşimlerinin İncelenmesi

Sentezlenen komplekslere ait UV-vis spektrumu incelendiğinde 260-380 nm'de arasında gözlenen absorpsiyon bandı aromatik yapıya ait $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve yük aktarım geçişlerini göstermektedir (Çolak A. T. 2011, Ek 7-8-9). Bu elektron geçişleri için molar absorpsiyon katsayıları 1.6×10^4 - 9.3×10^4 aralığındadır. Yük aktarımından kaynaklanan soğurma bandları çözücünden etkilenir (Özkar S., 2009). DMSO kullanılarak alınan spekturumlarda görülen 260-300 nm'de ki bandların, çözücü asetonitril olarak değiştirildiğinde 200-280 nm'de daha şiddetli olarak

kaydedilmesi bu elektron geçişlerinin yük aktarım bandı olduğunu ispatlanmıştır (Ek 15). 200-400 nm dalgaboyu aralığında yüksek enerjili geçişler gözlenirken, görünür bölgede beklenen absorpsiyon bandlarının gözlenememesi çözeltilerin seyreltik olması nedeniyledir. Çözeltilerin derişitirilmesi sonucu UV spektrumunda 360-380 nm dalgaboyu aralığında yeni bir pik kaydedilmiştir ancak yasaklı geçiş nedeni ile gözlenen UV bölgesindeki zayıf band Lambert-Beer kanunundan sapma göstermiştir. 3 bileşiğı için uygun bir çözücü bulunamadığından UV spektrumunu alınamamıştır.

1 bileşiğı 200-800 nm arasında 2 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boyunda bir değışim gözlenmezken absorbans şiddeti 0.58'ten 0.66'ya (hiperkromik etki) yükselmiştir. 4 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında ise yine dalga boyunda bir değışim gözlenmezken absorbans değeri 0.53'e düşmüştür (hipokromik etki). 6 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında ise dalga boyunda 10 nm azalma (maviye kayma, hipsokromik etki) ile negatif fotokromizm gözlenmiştir. Absorbans şiddetinde ise 0.53'ten 1.11'e (hiperkromik etki) önemli bir artış gözlenmiştir (Ek-7). Negatif fotokromizmin elektron yoğunluğunun ışıma etkisi ile azalması sonucu olduğu düşünülmektedir.

2 bileşiğı 200-400 nm arasında 2 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında dalga boyunda ve absorbans şiddetinde bir değışim gözlenmezken 4 ve 6 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında aynı etkiyi göstererek absorbans şiddetinde 0.28'den 0.41'e (hiperkromik etki) bir artış gözlenmiştir. UV ışığının etkisiyle dalgaboyunda rezonans nedeni ile 5 nm artış gözlenmiştir (kırmızıya kayma, batokromik etki, Ek-8). Yapıdaki -OH sübstitüenti halka üzerinde oksokromik bir etkiye sahiptir. Oksokromik sübstitüentler, halkanın π elektronları ile etkileşime girebilen en az bir çift n elektronuna sahiptirler. Bu etkileşim görünürde π^* halini kararlı yaparak enerjisini düşürür ve batokromik bir kayma gözlenir.

4 bileşiğı 200-400 nm arasında 2 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında dalgaboyunda ve absorbansta önemli bir değışim gözlenmezken 4 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında, absorbans şiddetinde 0.93'den 1.84'e (hiperkromik etki) bir artış gözlenmiştir. 6 dakika UV ışığına maruz bırakıldığında ise absorbans şiddeti 0.62'ye düşmüştür (hipsokromik etki, Ek-9). Oksokrom grupların varlığı indüktif etkiye neden olur ve absorbans şiddetinde değışmeler gözlenir.

Komplekslerin 365 nm dalga boyunda 0, 2, 4 ve 6 dakika UV ışığına maruz bırakılıp, UV spektrumları alındığında dalga boylarında önemli bir değişme olmadığı dolayısıyla renklerinde de bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen bileşikler önemli ölçüde fotokromik özellik göstermezken absorptans şiddetlerindeki değişimlerden dolayı komplekslerin UV absorptayıcı oldukları söylenebilir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrum Değerleri

Bileşikler	λ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1	272, 320	1.6×10^4
2	262, 330	$4,2 \times 10^4$
3	-	-
4	263, 360	9.3×10^4

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

ON ve ONO tipi pincer ligandlarının hidrotermal yöntem ile suda ve çoğu organik çözücünde çözünmeyen saf Fe (III), Ni(II) ve Co (III) metal kompleksleri sentezlenmiştir. Kristal olarak elde edilen metal kompleksleri FT-IR, AAS, UV-vis, TG/DTA, manyetik duyarlılık ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar literatürler ile desteklenmiş olup tüm spektroskopik verilerin birbiriyle uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin 365 nm dalga boyunda 0, 2, 4 ve 6 dakika aralıklarla UV ışığına maruz bırakılıp, UV spektrumları alındığında komplekslerin dalga boyunda önemli bir değişim olmadığı fakat absorbans şiddetinde 4. ve 6. dakikalarda artma (hiperkromik etki) ve azalmalar (hipsokromik etki) olduğu gözlenmiştir. Bu durumda komplekslerin UV absorplayıcı oldukları söylenebilir. 3 kompleksinin çözünmediği uygun bir çözücü ya da çözücü karışımı bulunamadığı için UV spektrumu alınamamıştır.

2004 yılında Kittipong Chainok tarafından 4' nolu bileşik Hidrotermal sentez yöntemiyle farklı başlangıç maddeleriyle sentezlenmiş ve yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı ile karakterize edilmiştir (Mr.Kittipong Chainok,2004). Kristal yapı tayini sonucunda 2,6-Piridindikarbaoksilik asitin bozunarak pikonilik aside (2-piridin karboksilik asit) dönüştüğü tespit edilmiştir (Şaşmaz B.,2011). Burada pikolinik asit başlangıç maddesi olarak reaksiyonda bulunmamasına karşılık, hidrotermal sentez reaksiyon şartlarında 2,6-piridindikarboksilik asitten karboksil grubunun bozunması ile oluşmuştur. Bu durumu açıklayabilmek amacıyla ticari olarak satılan pikonilik asit kullanılarak ve aynı sıcaklıkta ve sürede ısıtılmak suretiyle değişik mol oranlarında karıştırılarak deneyler yapılmış fakat hiçbir denemede ilgili maddenin sentezlenemediğini gözlemlemişlerdir (Şaşmaz B., 2011).

Sentezlenen 4 no'lu kobalt kristalinin reaksiyon şartlarında NaOH kullanılmamıştır. NaOH'ın kullanılmamasının, 2,6-piridindikarboksilikasitin 2 piridinkarboksilik asite dönüşmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Grubumuz tarafından yapılan çalışmada, 4 no'lu bileşiğin reaksiyon şartlarının yanı sıra NaOH ilavesi ile, 2,6-piridindikarboksilikasit bozunmadan metale bağlanmıştır (Ay Burak,

2011). Reaksiyon ortamında bulunan ftalik asitin yapıya bağlanmadığı fakat kristal oluşumunda uygun koşulların sağlanması açısından gerekli olduğu, ftalik asit kullanılmadan yapılan çalışmalarda ürünün elde edilemeyişi ile ispatlanmıştır.

Pincer ligandları ve metal kompleksleri, yalnızca çeşitli ve ilginç yapılarından dolayı değil aynı zamanda tıbbi, elektronik, manyetik, optik, absorbans ve katalitik materyal olabilme özelliklerinden dolayı da sentetik ve teorik kimyacılarla materyal bilimciler tarafından yoğun ilgi gören bir bileşik sınıfıdır. Birçok araştırma grubunun öncelikli çalışmaları yeni pincer ligandlarının tasarımı, metal komplekslerinin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sentezlerin birçok alanda kullanım yeri bulacağı kuşkusuzdur.

Elde edilen pincer komplekslerin verimlerinin yüksek olmasının yanı sıra sentez aşamasında hiç bir organik çözücü kullanılmaması (yalnızca su), oldukça yüksek saflıkta kristallerin elde edilmesi, su içerisinde oluşan kristallerin suda çözünmemesi yöntemin tercih edilmesinde önemli sonuçlar olarak sunulmaktadır.

KAYNAKLAR

- ANASTAS, P.T., and WARNER, J.C., 1998. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, New York.
- AY B. 2011, Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 104 Sayfa.
- BYRAPPA K. AND ADSCHIRI T., 2007. Prog. Cryst. Growth Ch. Mater. 53-117
- BYRAPPA K. AND YOSHIMURA, M., 2001. Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Material Processing, (Noyes, New Jersey). 1-13.
- ÇEVİK, S., 2001. "Synthesis and Characterization of New Vanadium Oxide Phases Incorporating Polyoxo Ligands", Ph.D.Thesis, Illionis Institute of Technology, Chicago.
- ÇEVİK, S., POYRAZ, M., SARI, M., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2007. "A Novel Three Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Based Porous Phase Synthesis and Characterization of Reduced Oxovanadium Pyromellitate, $[VIV_2(H_2O)_2(C_6H_2(COO)_4)]$ ", J Chem Crystallogr.
- ÇOLAK A T, YESİLEL O, PAMUK G, GUNAY H, BUYUKGUNGOR O., 2011. Hydrogen bonding networks and proton transfer compounds of cobalt(II) and copper(II) with pyridine-2,5-dicarboxylate Polyhedron ,30,6,1012-1022
- Coordination Polymer with Mixed Ligands $[Zn_2(phen)_2(e,a-cis-1,4-chdc)_2(H_2O)_2]_n$ (phen=1,10phenanthroline;chdc=cyclohexanedicarboxylate Journal of Molecular Structure, 782: 32-35
- DAI, Z., SHI, Z., LI, G., ZHANG, D., FU, W., JIN, H., XU, W., FENG, S., 2003."Hydrothermal Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of inorganic – Organic Hybrid Vanadium Selenites with Zero – to Three Dimensional Structures:(1,10-Phenanthroline) $2V_2SeO_7$, (2,2'-Bipyridine) $VSeO_4$, (4,4'-Bipyridine) $V_2Se_2O_8$, and (4,4'-Bipyridine) $2V_4Se_3O_{15}.H_2O$ ", Inorganic Chemistry, 42: 7396-7402.

- DANI, P, KARLEN T, GOSSAGE R A, GLADIALI S, VAN KOTEN G., 2000. Angew. Chem. Int. Ed., 39: 743-745
- DONGSHENG DENG A, PING LIU B, WEIJUN FU A, LONG LI C, FENGXIA YANG B, BAOMING JI A., 2010. Metal-organic open frameworks with one-dimension channels assembled with pyridine 2,6-dicarboxylic acid and N-containing auxiliary ligands: Syntheses, crystal structures, and physical characterization *Inorganica Chimica Acta* 363: 891-898
- DU, M., CAI, H., ZHAO, X., 2005. "Two-Dimensional CuII and First PbII Coordination Polymers Based on a Flexible 1,4-chdc Ligand Displaying Different Conformations And Coordination Modes", *Inorganica Chimica Acta*, 358:4034-4038.
- DUNITZ, J.D. 1964. "The Interpretation of Pseudo-Orthorhombic Diffraction Patterns", *Acta. Cryst.* Vol. 17: 1299-1304
- EANES, M., 2000. Synthesis and Characterization of Alkali Silver Chalcogenides and Alkali Rare Earth Germanates by Supercritical Fluids, Doctor of Philosophy, (Clemson University, USA), 14-19
- ERDIK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, 2.Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, pp:82-385
- GEHAD G. MOHAMED, NADIA E.A. EL-GAMEL 2005. Structural, spectroscopic and thermal characterization of 2-tert-butylaminomethylpyridine-6-carboxylic acid methylester and its Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and UO₂(II) complexes *Spectrochimica Acta Part A* 61 :1089-1096
- GOHER, M. A. S., ABU-YOUSSEF, M. A. M. AND MAUTNER, F. A., 1996. Synthesis, spectra and structural characterization of a monomeric chloro complex of zinc(II) with picoline acid, [Zn(C₅H₄NCO₂H)(C₅H₄NCO₂)Cl]. *Polyhedron*. 15(3): 453-457
- GORANSON, R.W., 1931. "Solubility of Water in Granite Magmas", *Amer. J. Sci.* Vol. 22: 481-502.

- GUOPING YONGA, ZHIYONG WANGA, JIUTONG CHENB 2004, Two-dimensional and three-dimensional nickel(II) supramolecular complexes based on the new chelating ligand N-(4-carboxyphenyl)iminodiacetic acid: hydrothermal synthesis and crystal structures *Journal of Molecular Structure* 707 : 223–229
- HABASHI, F., 1994. Recent Advances in Pressure Leaching Technology, in: *Proc. First Intl. Conf. Solvothermal Reactions*, (Takamatsu, Japan) 13-16.
- HUANG, Z., SONG, H., DU, M., CHEN, S., BU, X., 2003, “Coordination Polymers Assembled from Angular Dipyriddy Ligands and CuII, CdII, CoII Salts: Crystal Structures and Properties”, *Inorg. Chem.*, 43: 931-944
- JOHN C. CRANO, 2001. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Photochromic Families*
- K. BYRAPPA, T. ADSCHIRI 2007. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53: 117-166
- KARADENİZ B., 2010. Sülfonilik Asit Grubu İçeren Primer Amin Ve Antrakinon Bileşiklerinin Kondensasyonu, Fe(III), Co(II), Cr(III) Komplekslerinin Sentezi Ve Fotokromik Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi , 62 Sayfa.
- KHAN, M., CEVIK, S., DOEDENS, R.J., 1999, “Hydrothermal Synthesis and Characterization of a New Vanadyl Sulfate Compound: Crystal Structure of $[V(IV)OSO_4(H_2O)_4].SO_4.[H_2N(C_2H_4)_2NH_2]$ ”, *Inorganica Chimica Acta*, 292:112-116.
- KITTIPONG C., 2004, Hydrothermal Synthesis and Structural Studies of Cobalt and Vanadium oxide compounds. , Suranaree Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi , ISBN 974-533-356-5
- KOPEL P, BILER M, TRÁVNÍČEK Z AND NÁDVORNÍK M 1998, Iron (III) salen and saloph Schiff bases bridged by dicarboxylic acids, *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultas Rerum Naturalium Chemica* 37
- LAINE P., GOURDON A., ve LAUNAY P., 1995, Chemistry of Iron with Dipycolinic Acid 1. Mononuclear Complexes of Iron (II) or Iron (III), *Inorg. Chem.*, 34: 5129-5137 5129

- LǏ-LǏ WEN, FANG-MǏNG WANG, XǏAO-KE LENG ,MǏAO-MǏAO WANG QǏNG-JǏN MENG ,HUǏ-ZHEN ZHU, 2010. Synthesis and Structures of Two Ba(II) Metal–Organic Frameworks Based on Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid N-Oxide J Inorg Organomet Polym 20:313–319
- LǏPPY FARIÁ MARQUES, MARÍA VANDA MARINHO, NIVALDO L. SPEZIALI LORENZO DO CANTO VISENTIN, FLÁVIA CAVALIERI MACHADO 2011, Synthesis and crystal structure of a cobalt(II) coordination polymer constructed from 2,6-pyridinedicarboxylate anion and 1,3-bis(4-pyridyl)propane nitrogen ligand Inorganica Chimica Acta 365: 454–457
- LIU BING-XIN, YAN-PING YU, ZEN CAO, LIANG-JUN ZHANG, 2009 Tetraaqua(2,2diamino-4,4'-bi-1,3-thiazole-N₃,N)nickel(II) bis(pyridine-2,6-dicarboxylato-O₂,N,O₆)nickel(II)trihydrate, ISSN 1600-5363
- LǏU, Q., WANG, Y., XU, L., 2006, “Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of Three Novel Cadmium(II) Compounds Constructed from 5- Sulfoisophthalic Acid (H₃SIP)”, Eur. J. Inorg. Chem., 4843-4851
- LǏU, Q., WANG, Y., XU, L., 2006, “Synthesis, Crystal Structures and Photoluminescent Properties of Three Novel Cadmium(II) Compounds Constructed from 5- Sulfoisophthalic Acid (H₃SIP)”, Eur. J. Inorg. Chem., 4843-4851.
- M. ZAWOROTKO, J.,1994. Chem. Soc. Rev. 283;
- MELAIYE, A,2004. Simons, R, S.; Milsted, A.; Pingitore, F.;Wesdemiotis, C.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. J. Med. Chem, 47: 973-977.
- MOULTON, C. J. 1976. Shaw, B. L. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1020–1024.
- NACKEN, R. 1950. “Hydrothermal Synthese als Grundlage fur Zuchtung Von Quarz-Kristallen”, Chem. Z. Vol. 74: 745-749.
- O.M. YAGHI, M. O’KEEFFE, N.W. OCKWIG, H.K. CHAE 2003, M.Eddaoudi, J. Kim, Nature 423: 705.
- O.R. EVANS, W. LIN, 2002. Acc. Chem. Res. 35 : 511;
- PARR INSTRUMENT COMPANY, 1999. Operating Instructions; Parr Acid Digestion Bombs,(Illinois, USA).

- POLIAKOFF, M., ve LICENCE, P., 2007, Sustainable Technology: Green Chemistry. *Nature*, 450:810-812
- QI, Y., LI, H., CAO, M., QI, ZHANG., HU, C., WANG, E., 2006, "A Single-Helix
R. CLERIC, H. MIYASAKA, M. YAMASHITA, C. COULON, J., 2002. *Am. Chem. Soc.* 124: 12837;
- R. KATO, H. KOBAYASHI, A. KOBAYSSHI, J. AM. 1989. *Chem. Soc.* 111 :5224.
- RABENAU, A. 1985. "The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry", *Angew. Chem., Int. Eng. Ed. Vol. 24: 1026-1040.*
- ROWSEL, J.L.C., YAGHI, O.M., 2004, "Metal Organic Framework: a new class of porous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 73:3-14
- ROY, R. 1994. "Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses", *J.Solid State Chem. Vol. 111: 11-17.*
- ŞAŞMAZ B., 2009, Vanadyumun Karboksilli Asit Grubu İçeren Piridin ve Pirazin Ligantlarıyla Oluşturduğu Bileşiklerinin Sentezi Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 60 sayfa.
- SCHUBERT, U. AND HÜSING, N., 2000. *Synthesis of Inorganic Materials*
- SOLEIMANI E. 2011, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel macrocyclic ligand derived from the reaction of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with homopiperazine and its Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes, *Journal of Molecular Structure PII: S0022-2860(11)00025-1*
- STAVILA V., KENTON H. WHITEMIRE, RUSKOVA 2009, Synthesis of Bi₂O₃ Nanostructures from Bismuth (III) Thiourea and Thiosemicarbazide Complexes, *Chem. Mater*, 21,5456-5465
- STEEPER, R.R., RICE, S.F., KENNEDY, I.M., AIKEN, J.D., 1996. Kinetics Measurements of Methane Oxidation in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, 100(1):184-198
- SUN, D., COLLINS, D.J., KE, Y., ZUO, J., ZHOU, H., 2006, "Construction of Open Metal-Organic Frameworks Based on Predesigned Carboxylate Isomers: From Achiral to Chiral Nets", *Chem.Eur.J.*, 12: 3768-3776

- VAN DER PUT, P.J., 1998. The Inorganic Chemistry of Materials-How to Make Things out of Elements, (Plenum Press, New York and London), 273-316.
- WEN, Y., CHENG, J., FENG, Y., ZHANG, J., LI, Z., YAO, Y., 2005, "Hydrothermal Syntheses, Crystal Structures and Characterizations of Three New Copper Coordination Polymers", *Inorganica Chimica Acta*, 358: 3347-3354.
- WEST, A.R., 1996. Solid State Chemistry and its Applications, (John Wiley and Sons, New York), 4-115
- X.L. WANG, C. QIN, E.B. WANG, C.W. HU, L. XU, J. MOL. 2004 *Struct.* 692 187
- YILDIZ E., BOZKURT G., 2009. Synthesis of Ru(III) and Al(III) Complexes Containing Anthraquinone Moiety and Interactions of the UV Radiations, *Asian Journal of Chemistry* Vol. 21, No. 5, 4047-4053.
- YI SHEN, RONG HUANG, YUANYUAN CAO, PINGPING WANG 2010 Synthesis and photochromic properties of formaldehyde-induced MoO₃ powder *Materials Science and Engineering B* 172: 237–241
- YOU-GUI HUANG, YOU-FU ZHOU, DA-QIANG YUAN, BEN-LAI WU, FEI-LONG JIANG, MAO-CHUN HONG, 2007 Syntheses, crystal structures and magnetic properties of Ni(II)-2,4-pyridine-dicarboxylates *Journal of Molecular Structure* 830: 85-93
- ZHIGUO LIU, YUANGANG ZU, YUJIE FU, RONGHUA MENG, SONGLING GUO, ZHIMIN XING, SHENGNAN TAN, 2010, Hydrothermal synthesis of histidine-functionalized single-crystalline gold nanoparticles and their pH-dependent UV absorption characteristic *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 76: 311–316

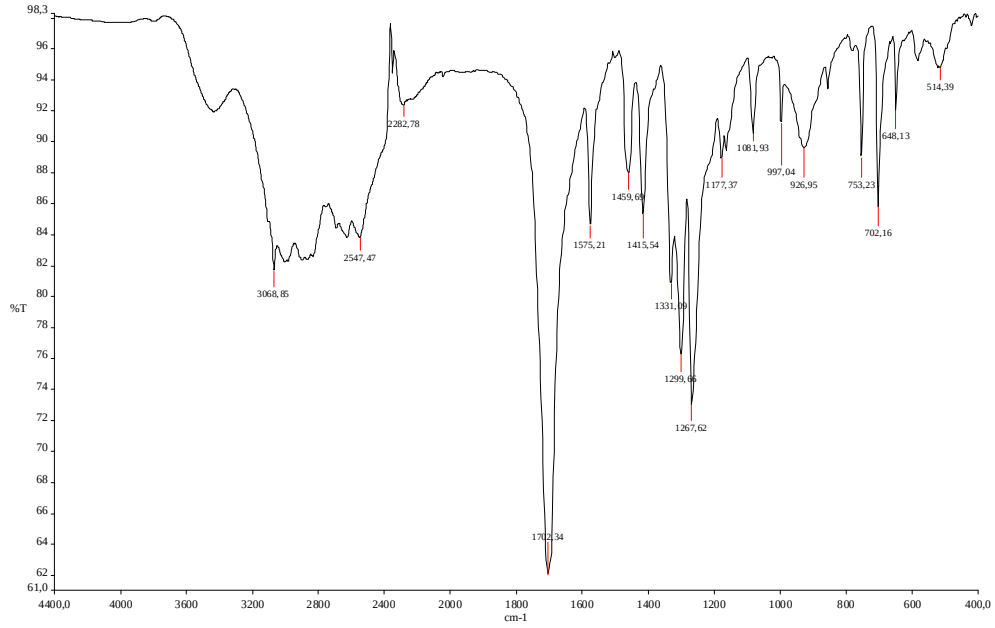
ÖZGEÇMİŞ

08/01/1987 yılında Adana’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladı. 2004 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2009 yılının Şubat ayında mezun oldu ve aynı yıl Kimya Bölümü Anorganik Anabilimdalında yüksek lisansa başladı ve 2011 yılında tamamladı. Lisans eğitimi sırasında Erasmus Öğrenim Hareketliliği programı ile bir eğitim dönemi boyunca İtalyanın Pisa şehrinde Pisa Üniversitesinde bulundu. Yüksek lisans sırasında ise Erasmus Staj Hareketliliği Programı ile İngiltere’nin Nottingham şehrinde Nottingham Üniversitesinde bir projede yer aldı.

EKLER

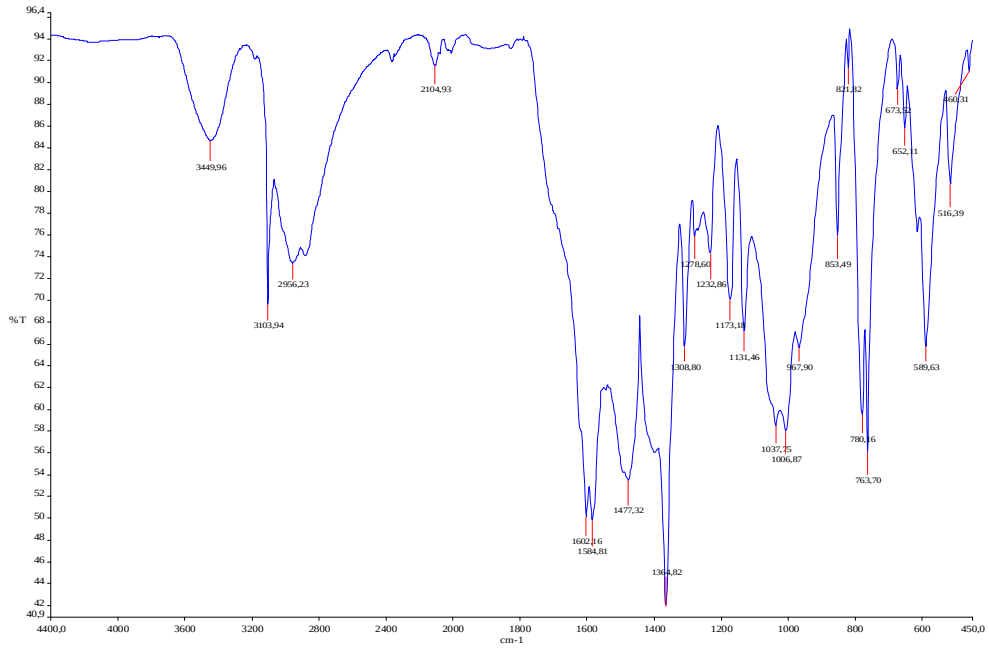
EK 1

2,6-piridindikarboksilik Asit Ligandının FT-IR Spektrumu



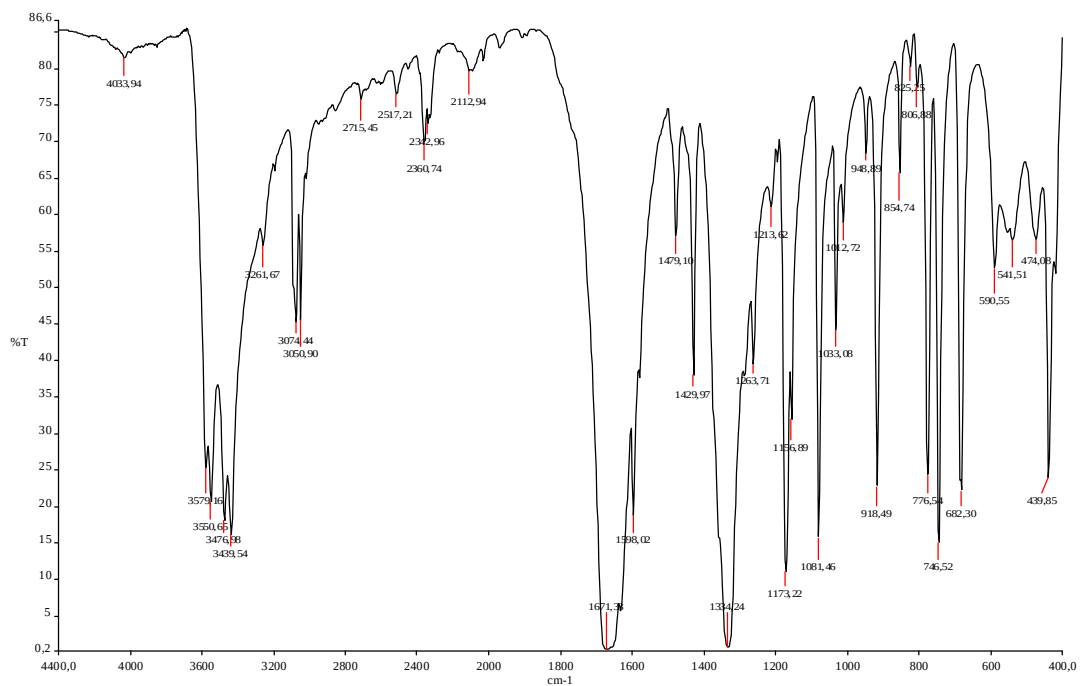
EK 2

2,3-piridindikarboksilik Asit Ligandının FT-IR Spektrumu



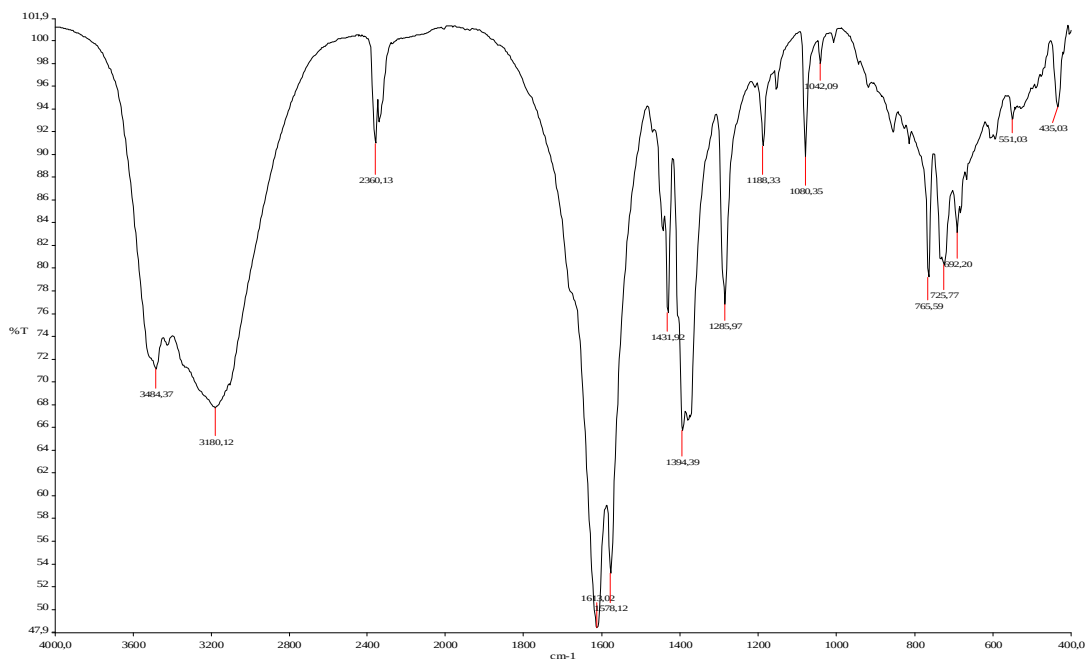
EK 3

1 Kompleksinin FT-IR Spektrumu



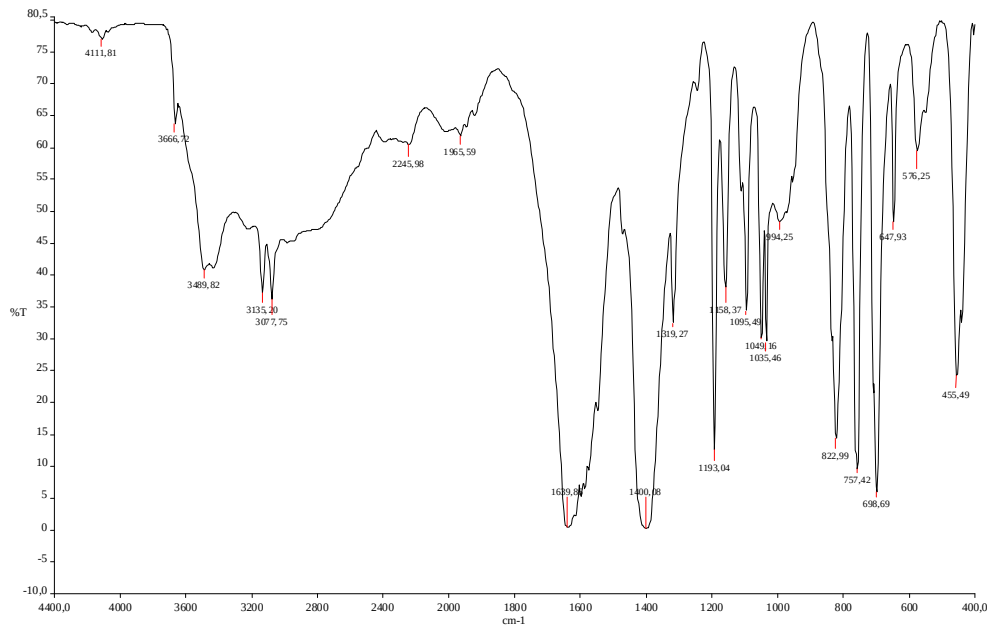
EK 4

2 Kompleksinin FT-IR Spektrumu



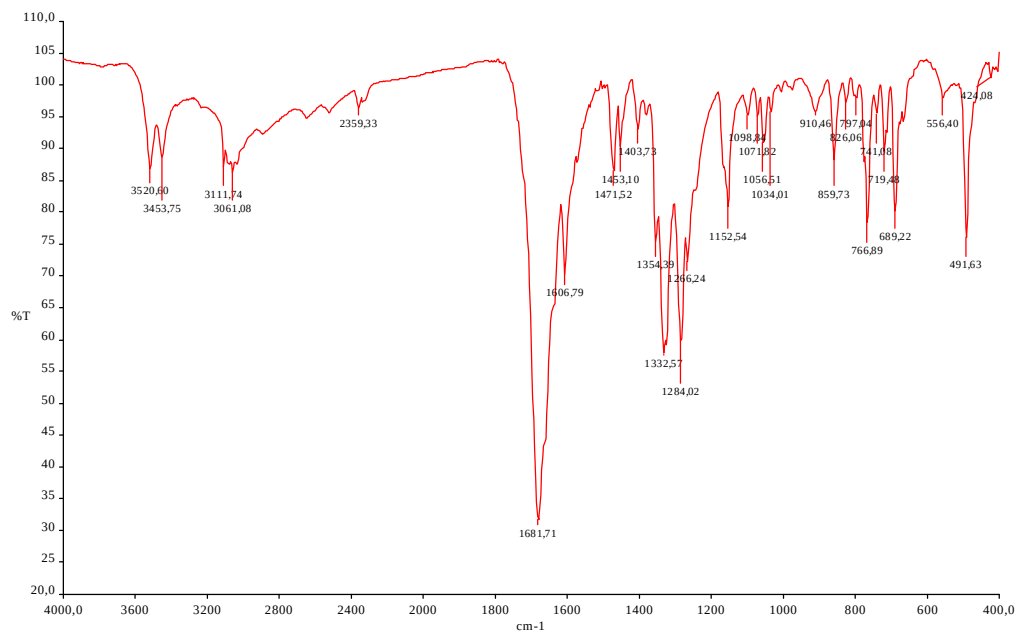
EK 5

3 Kompleksinin FT-IR Spektrumu



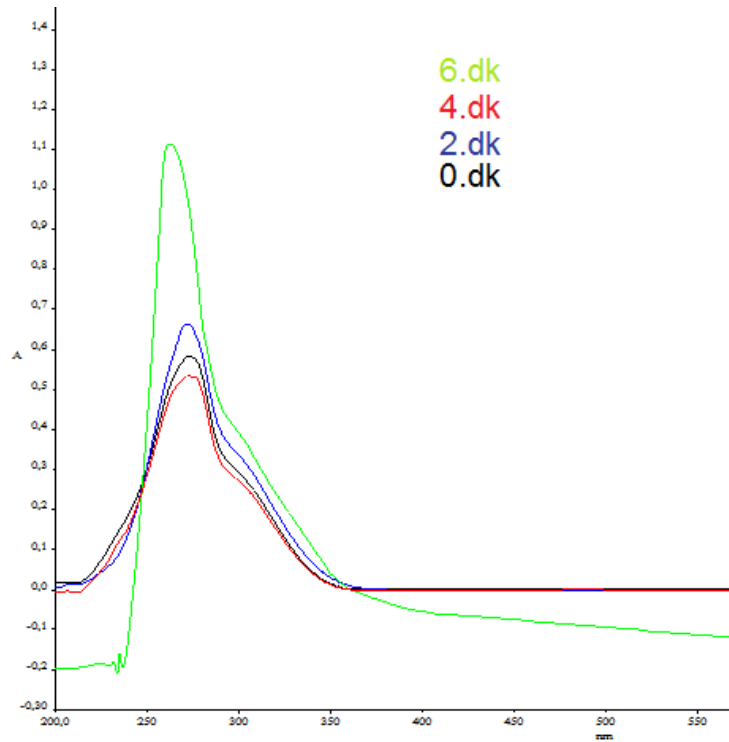
EK 6

4 Kompleksinin FT-IR Spektrumu



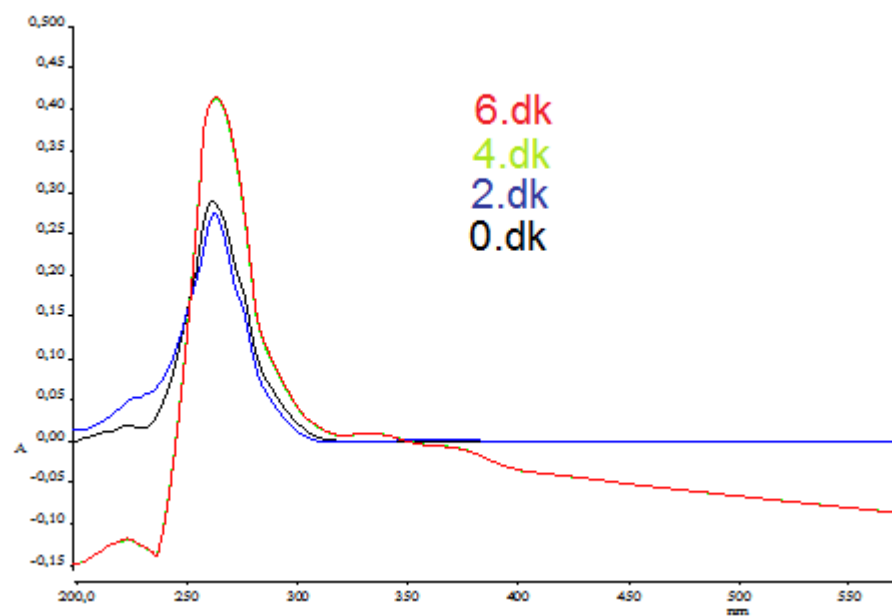
EK 7

1 Kompleksinin UV Spektrumu



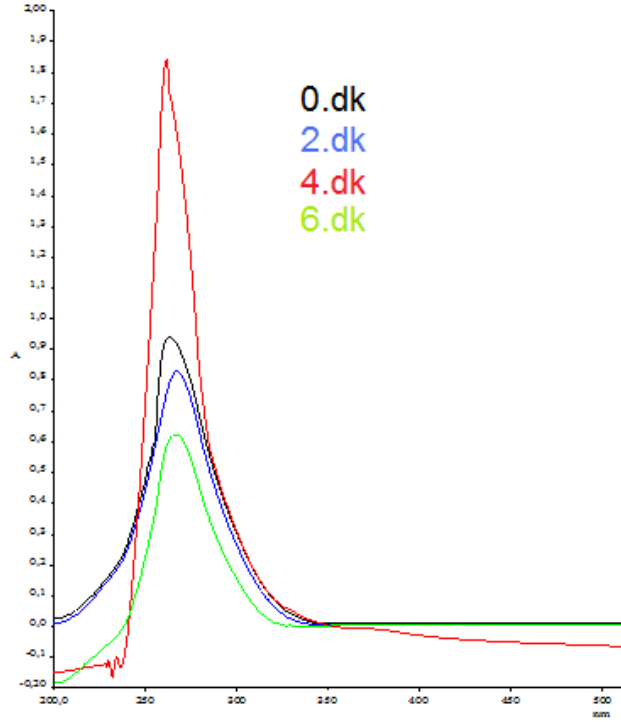
EK 8

2 Kompleksinin UV Spektrumu



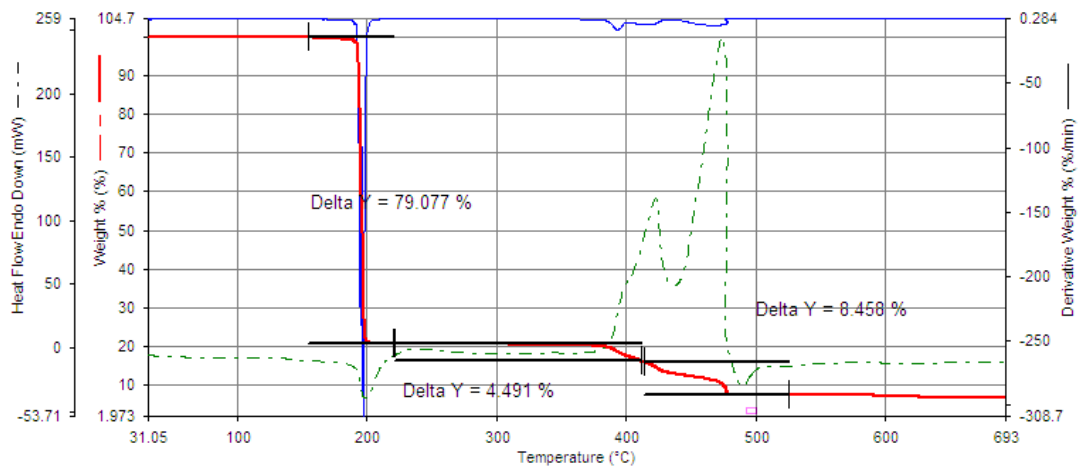
EK 9

4 Kompleksinin UV Spektrumu



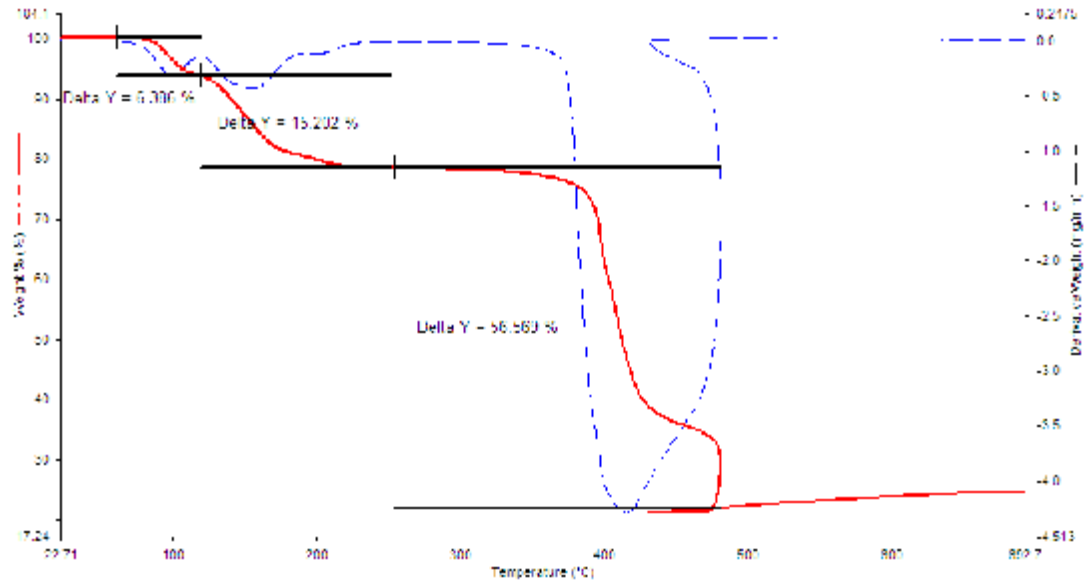
EK 10

1 Kompleksinin TG/ DTA Eğrisi



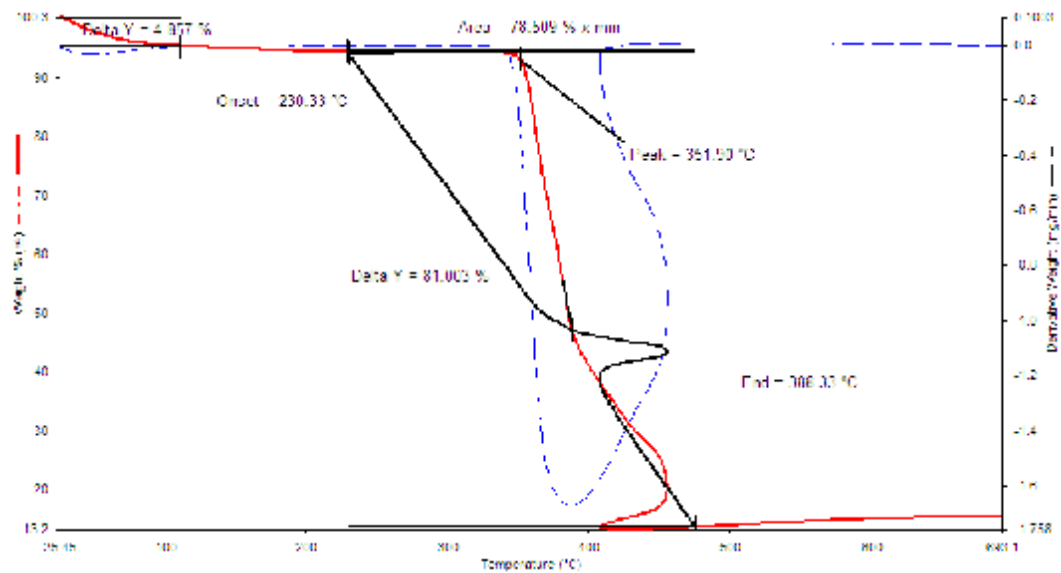
EK 11

2 Kompleksinin TG/ DTA Eğrisi



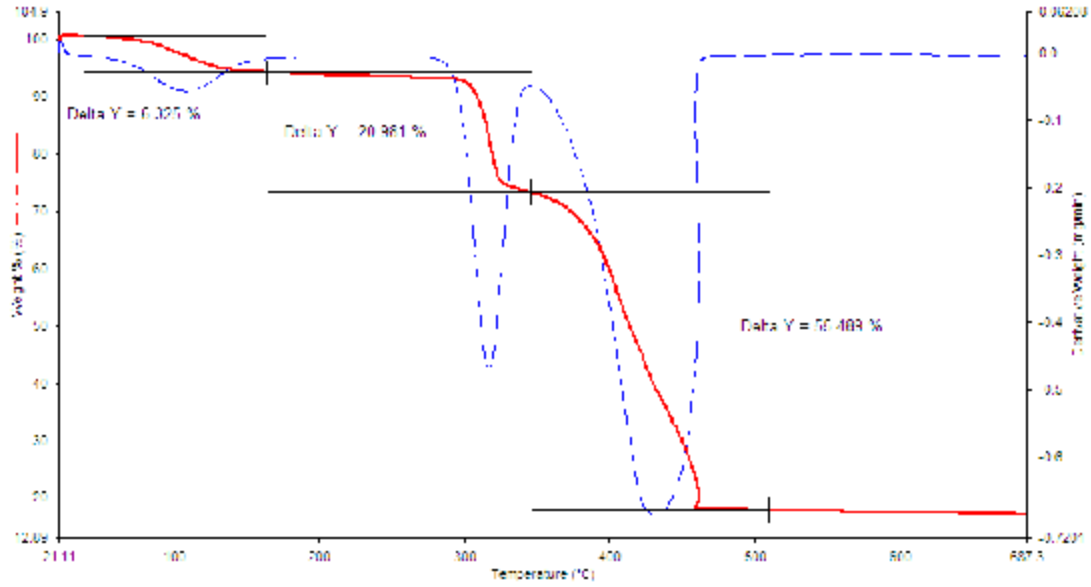
EK 12

3 Kompleksinin TG/ DTA Eğrisi



EK 13

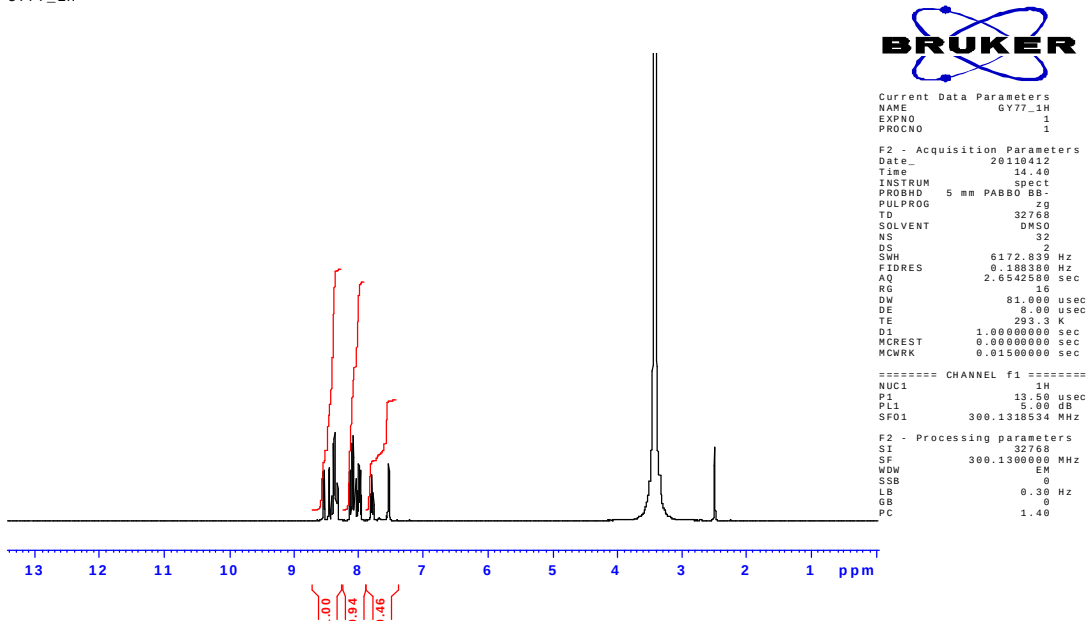
4 Kompleksinin TG/ DTA Eğrisi



EK 14

4 Kompleksinin ^1H -NMR Spekturumu

GY77_1H



EK 15

4 Kompleksinin Asetonitril İerisindeki UV Spekturumu

