T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA BİLİM DALI

$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M=Mo, W; $Cp^*=C_5Me_5$) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HÜLYA AVCI ÖZBEK

Danışman
Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

MANİSA–2021

Hülya AVCI ÖZBEK	**$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M=Mo, W; $Cp^*=C_5Me_5$) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**	**2021**

TEZ ONAYI

Hülya AVCI ÖZBEK tarafından hazırlanan **"$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M=Mo, W; $Cp^*=C_5Me_5$) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ"** adlı tez çalışması 22/10/2021 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuş ve **oybirliği** ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

Danışman	**Prof. Dr. Funda DEMİRHAN** Manisa Celal Bayar Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Tülin AYDEMİR** Manisa Celal Bayar Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Mehtap EANES** İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Elif SUBAŞI** Dokuz Eylül Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. M. Emin GÜNAY** Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Hülya AVCI ÖZBEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ III
ŞEKİLLER DİZİNİ IV
TABLO DİZİNİ VII
TEŞEKKÜR VIII
ÖZET IX
ABSTRACT X
1. BÖLÜM 1 1
$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M=Mo,W;Cp*=C_5Me_5) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU 1
1.1. GİRİŞ 1
1.2. GENEL BİLGİLER 3
1.2.1. Polioksometalatlar 3
1.2.1.1. Polioksometalatların Tarihi 3
1.2.1.2. Polioksometalat Ailesinin Sınıflandırılması 4
1.2.1.2.1. Temel Polioksometalat Yapıları 6
1.2.1.3. Polioksometalatların Genel Sentez Yöntemleri 9
1.2.1.4. Polioksometalatların Kullanım Alanları 13
1.2.2. Lindqvist Tip Polioksometalatlar 14
1.2.2.1. Molibden/Tungsten ve Vanadyum İçeren Lindqvist Tip Polioksometalatlar 18
1.2.3. Lindqvist Tip Homo/Hetero Polioksometalatların Cp* Türevleri 27
1.2.4.Tezin Amacı 31
1.3. MATERYAL VE YÖNTEMLER 32
1.3.1. Materyal 32
1.3.1.1. Kullanılan Cihazlar 32
1.3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 32
1.3.2. Yöntemler 33
1.3.2.1. Çıkış Maddelerinin Sentezi 33
1.3.2.1.1. NaCp* Bileşiğinin Sentezi 33
1.3.2.1.2. $[Cp^*_2Mo_2O_5]$ Bileşiğinin Sentezi 33
1.3.2.1.3. $[Cp^*_2W_2O_5]$ Bileşiğinin Sentezi 34
1.3.2.2. Vanadyum İçeren Yeni Anyonik POM Bileşiklerinin Sentezi 36
1.3.2.2.1. $[Kat][Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ Bileşikleri 36
1.3.2.2.1.1. $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1a) 36
1.3.2.2.1.2. $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1b) 37
1.3.2.2.1.3. $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1c) 38
1.3.2.2.1.4. $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1d) 39
1.3.2.2.2. $[Kat][Cp^*_2W_5VO_{17}]$ Bileşikleri 40
1.3.2.2.2.1. $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (2a) 40
1.3.2.2.2.2. $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (2b) 41
1.3.2.2.2.3. $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (2c) 42
1.3.2.2.2.4. $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (2d) 43
1.3.2.2.3. $[Cp^*_2Mo_2O_5]$ ile Na_3VO_4'ın farklı stokiyometrik oranlarda (1/10, 1/8, 1/4) reaksiyonları 44
1.3.2.2.3.1. $[Cp^*_2Mo_2O_5]$ ile Na_3VO_4'ın 1/10 mol oranında reaksiyonu 44
1.3.2.2.3.2.$[Cp^*_2Mo_2O_5]$ ile Na_3VO_4'ın 1/8 mol oranında reaksiyonu 45

1.3.2.2.9.3.[$Cp^*_2Mo_2O_5$] ile Na_3VO_4'ın 1/4 mol oranında reaksiyonu 45
1.3.2.2.3.4.[$Cp^*_2W_2O_5$] ile Na_3VO_4'ın 1/10 mol oranında reaksiyonu 46
1.4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 47
1.4.1. FT-IR 50
1.4.2. ^1H ve ^{31}P NMR 53
1.4.3. TGA 64
1.4.4. Kütle Spektroskopisi 70
1.4.5. XRD 85
1.5. SONUÇ VE ÖNERİLER 90
KAYNAKLAR 93
2.BÖLÜM 2 100
$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M=Mo,W;$Cp^*=C_5Me_5$) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN KATALİTİK VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ 100
2.1. GİRİŞ 100
2.2. GENEL BİLGİLER 101
2.2.1. Molibden/Tungsten ve Vanadyum İçeren Lindqvist Tip Polioksometalatların Uygulama Alanları 101
2.3. MATERYAL VE YÖNTEMLER 110
2.3.1. Materyal 110
2.3.1.1. Kullanılan Cihazlar 110
2.3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 110
2.3.2. Yöntemler 110
2.3.2.1. Katalitik Çalışmalar 110
2.3.2.1.1.Epoksidasyon Reaksiyonlarının GC ile İncelenmesinin Genel Prosedürü 110
2.3.2.2. Antimikrobiyal Çalışmalar 113
2.3.2.2.1. Antibakteriyel testler 113
2.3.2.2.2. Antifungal testler 114
2.4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 115
2.4.1. Katalitik Çalışmalar 115
2.4.1.1. Optimum koşulların belirlenmesi 115
2.4.1.1.1. Sıcaklık ve Süre Etkisi 115
2.4.1.1.2. Katalizör/Subsrat Oranı Etkisi 116
2.4.1.1.3. Çözücü Etkisi 116
2.4.1.1.4. Oksidant Etkisi 117
2.4.1.2. Yeni POM Bileşiklerinin Katalitik Aktivitesi 117
2.4.2. Antimikrobiyal Çalışmalar 119
2.4.2.1. Antibakteriyel Testler 119
2.4.2.1.1. Gram-Pozitif 119
2.4.2.1.2. Gram-Negatif 121
2.4.2.2. $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1c) Minimum İnhibisyon Konsantrasyonunun (MIC) belirlenmesi 123
2.4.2.3. Antifungal Testler 125
2.5. SONUÇ VE ÖNERİLER 126
KAYNAKLAR 129
3.GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER 131
ÖZGEÇMİŞ 134

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APS	3-aminopropiltrietoksisilan
bpy	2,2'-bipiridin
bu	Butil
CCl_4	Karbon Tetraklorür
CH_3CN	Asetonitril
Cp*	Pentametilsiklopentadienil (η^5-C_5Me_5)
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
ESI	Elektrosprey İyonlaştırma
FT-IR	Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
H_2pip	Piperazin-1,4-dium
$H_2pipEtOH$	1-Etilhidroksi-piperazin-1,4-dium
HMTA	Hekzametilentetramin
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m/z	Kütle/Yük
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ph	Fenil
phen	1,10-fenantrolin
POM	Polioksometalat
***t*-Bu**	*tert*-butil
TBA	*tert*-butil amonyum
TBHP	*tert*-butil hidroperoksit
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
X-RAY	Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Yöntemi
XRD	X-Işınları Toz Kırınımı Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.2.1.2. 1 POM'ların sınıflandırılması 5
Şekil 1.2.1.2.1. 1 Temel polioksometalat yapıları 6
Şekil 1.2.1.3. 1 Yeni POM kümelerinin sentezinde / izolasyonunda kullanılan "tek adım" metodolojisinde listelenen parametreler 10
Şekil 1.2.1.4. 1 POM'ların kullanım alanları 13
Şekil 1.2.2. 1 Lindqvist çekirdek yapısı $\{M_6O_{19}\}$(M=Nb, Ta, Mo ve W) 14
Şekil 1.2.2. 2 a) $[Mo_6O_{18}(N_2C_6H_4\text{-}o\text{-}NO_2)]^{3-}$, b) $[Mo_6O_{18}(N_2C_6H\text{-}p\text{-}CO_2H)]^{3-}$ bileşiklerinin ORTEP diyagramları 15
Şekil 1.2.2. 3 a) $\{[V(2,2\text{-bipy}_2)_2](4,4\text{-bipy})[Te_2Mo_4O_{19}]\}$ bileşiğinin asimetrik birimlerinin ORTEP diyagramı b) $[Te_2Mo_4O_{19}]^{6-}$ küme anyonlarının yapısı 15
Şekil 1.2.2. 4 $[H_2Ta_4O_{19}]^{6-}$ bileşiğinin ORTEP diyagramı 16
Şekil 1.2.2. 5 $\{[NbO_{19}][Cu(NH_3)]_2\}^{4-}$ bileşiğinin polihedral ve top çubuk model gösterimi 16
Şekil 1.2.2. 6 $(C_9H_8N_3)[NbW_5O_{19}]\cdot 3H_2O$ bileşiğinin ORTEP diyagramı 17
Şekil 1.2.2.1. 1 $[(n\text{-}C_4H)_9]_3[VW_5O_{19}]$ bileşiğinin b ekseni boyunca iz düşümü 18
Şekil 1.2.2.1. 2 (a) *ab*-düzlemine dik görülen $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_2[V_2W_4O_{19}]_3(OH)_2\cdot 27H_2O$ kristal yapısında kümelerin petek ağ tabakası: Al_{13}, mor; V_2W_4, sarı. (b) Tetrahedra ve oktahedra'nın yaklaşık çokgen düzenlemesi 19
Şekil 1.2.2.1. 3 a) $Ni_2V_2W_4$'ün asimetrik birimi b) $[W_4V_2O_{19}]^{4-}$'ün görünümü 20
Şekil 1.2.2.1. 4 a) $Co(H_2O)_6K_2V_2W_4O_{19}$ ve b) $[Co(H_2O)_6]_2V_2W_4O_{19}$'nin yapıları 20
Şekil 1.2.2.1. 5 a) $\{[V_2W_4O_{19}\{Cu(2,2'\text{-bipy})_2\}_2]\cdot(4,4'\text{-bipy})\}_n$ bileşiğinin moleküler yapı birimi b) di sübsitie V^V polianyon $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$'ün top çubuk model gösterimi 21
Şekil 1.2.2.1. 6 $Mn(V_2W_4O_{19})(bpy)(Hbpy)_2$ bileşiğinin ORTEP diyagramı 21
Şekil 1.2.2.1. 7 $[Cu(phen)(H_2O)_3]_2[V_2W_4O_{19}]$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi 22
Şekil 1.2.2.1. 8 $[Cu(bpy)_2][H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 6H_2O$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi 22
Şekil 1.2.2.1. 9 $[Cu(bpy)_2(H_2O)]_2][H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi 23
Şekil 1.2.2.1. 10 a) $[\{Cu(1,10\text{-phen})OH\}_2]_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 6H_2O$ bileşiğinin moleküler birimi b) $[Co(1,10\text{-phen})_3]_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 5H_2O$ bileşiğinin moleküler birimi 23
Şekil 1.2.2.1. 11 a) $[HMTAH]_2[H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin ORTEP diyagramı 24
Şekil 1.2.2.1. 12 $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2]_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi 24
Şekil 1.2.2.1. 13 $(NMe_4)Na_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 8H_2O$ bileşiğinde altıgen düzlemsel tabakanın kesiti 25
Şekil 1.2.2.1. 14 $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin ORTEP diyagramı 25
Şekil 1.2.2.1. 15 $(H_2pip)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (a) $(H_2pipEtOH)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (b) bileşiklerinin ORTEP diyagramları 26
Şekil 1.2.3. 1 a) $[Cp^*_2W_6O_{17}]$ b) $[Cp^*_6Mo_8O_{16}]$ bileşiklerinin ORTEP diyagramı 27
Şekil 1.2.3. 2 $[Mo_6Cp^*O_{18}]^-$ anyonunun ORTEP diyagramı 28
Şekil 1.2.3. 3 $Cp^*_2Mo_6O_{17}$ bileşiğinin ORTEP diyagramı 28
Şekil 1.2.3. 4 $[Cp^*Mo_xW_{6-x}O_{18}]^-$ iyonlarının ORTEP diyagramları 29
Şekil 1.2.3. 5 *trans*-$[\{Cp^*Rh\}_2M_6O_{19}]^{4-}$ iyonunun ORTEP diyagramı 29
Şekil 1.2.3. 6 $[\{Cp^*Rh\}_2TeNb_5O_{19}]^{3-}$ iyonunun top çubuk gösterimi 30
Şekil 1.2.3. 7 $[\{Cp^*Ir\}_2Ta_6O_{19}]^{4-}$ iyonunun ORTEP diyagramı 30

Şekil 1.4.1. 1 **1a-d**, **2a-d** nolu bileşiklere ilişkin IR spektrumları 52
Şekil 1.4.2. 1 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 54
Şekil 1.4.2. 2 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 54
Şekil 1.4.2. 3 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 55
Şekil 1.4.2. 4 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 56
Şekil 1.4.2. 5 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 57
Şekil 1.4.2. 6 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 58
Şekil 1.4.2. 7 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 59
Şekil 1.4.2. 8 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 59
Şekil 1.4.2. 9 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 60
Şekil 1.4.2. 10 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 61
Şekil 1.4.2. 11 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 62
Şekil 1.4.2. 12 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)..... 63
Şekil 1.4.3. 1 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin TGA spektrumu..... 65
Şekil 1.4.3. 2 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin TGA spektrumu..... 65
Şekil 1.4.3. 3 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin TGA spektrumu..... 66
Şekil 1.4.3. 4 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin TGA spektrumu 67
Şekil 1.4.3. 5 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin TGA spektrumu..... 67
Şekil 1.4.3. 6 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin TGA spektrumu..... 68
Şekil 1.4.3. 7 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin TGA spektrumu 69
Şekil 1.4.3. 8 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin TGA spektrumu..... 69
Şekil 1.4.4. 1 Kütle spektrometresinde bileşiklerin anyonları için ($[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]^-$, **1a-d** ve $[Cp^*_2W_5VO_{17}]^-$, **2a-d**) genel parçalanma şablonu (negatif mod)..... 70
Şekil 1.4.4. 2 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ESI (-) spektrumu..... 73
Şekil 1.4.4. 3 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ESI (-) spektrumu 74
Şekil 1.4.4. 4 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ESI (-) spektrumu..... 75
Şekil 1.4.4. 5 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ESI (-) spektrumu .. 76
Şekil 1.4.4. 6 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ESI (-) spektrumu..... 77
Şekil 1.4.4. 7 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ESI (-) spektrumu..... 78
Şekil 1.4.4. 8 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ESI (-) spektrumu..... 79
Şekil 1.4.4. 9 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ESI (-) spektrumu 80
Şekil 1.4.4. 10 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ESI (+) spektrumu 81
Şekil 1.4.4. 11 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ESI (+) spektrumu 81
Şekil 1.4.4. 12 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ESI (+) spektrumu..... 82
Şekil 1.4.4. 13 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ESI (+) spektrumu 82
Şekil 1.4.4. 14 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ESI (+) spektrumu..... 83
Şekil 1.4.4. 15 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ESI (+) spektrumu..... 83
Şekil 1.4.4. 16 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ESI (+) spektrumu..... 84

Şekil 1.4.4. 17 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin ESI (+) spektrumu . 84
Şekil 1.4.5. 1 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin XRD spektrumu..... 85
Şekil 1.4.5. 2 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin XRD spektrumu..... 86
Şekil 1.4.5. 3 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin XRD spektrumu 86
Şekil 1.4.5. 4 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin XRD spektrumu..... 87
Şekil 1.4.5. 5 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin XRD spektrumu 87
Şekil 1.4.5. 6 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin XRD spektrumu..... 88
Şekil 1.4.5. 7 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin XRD spektrumu 88
Şekil 1.4.5. 8 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin XRD spektrumu..... 89
Şekil 2.2.1. 1 İndigo fotooksidasyonun kuantum verimleri 102
Şekil 2.2.1. 2 $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ bileşiğinin döngüsel voltammogramı 103
Şekil 2.2.1. 3 **A, B**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Chaetomium Globosum*'a karşı antifungal aktivitesi. **C, D**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Aspergillus Fumigatus*'a karşı antifungal aktivitesi 104
Şekil 2.2.1. 4 **A, B**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Staphylococcus aureus*'a karşı antibakteriyel aktivitesi. **C, D**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Escherichiacoli*'a karşı antibakteriyel aktivitesi 104
Şekil 2.2.1. 5 $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin çeşitli bakterilere karşı biyolojik aktivitesi 105
Şekil 2.2.1. 6 $(TBA)_2[V_3Mo_3O_{16}\text{-}(C_7H_{11}O_5)]$ (**2**) bileşiğinin döngüsel voltammogramı 107
Şekil 2.2.1. 7 Katalizör tarama deneylerinin amacı 108
Şekil 2.3.1. 1 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı 111
Şekil 2.3.1. 2 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı 111
Şekil 2.3.1. 3 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı 112
Şekil 2.3.1. 4 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı 112
Şekil 2.4.2.1. 1 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşikler ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) *Staphylcoccus aureus'a* (DSM 799) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları 120
Şekil 2.4.2.1. 2 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşikler ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) *Klebsiella pnuemenia* (DSM 789) için antibakteriyel aktivite sonuçları 122
Şekil 2.4.2.2. 1 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) bileşiğinin MIC analizi için *Staphylcoccus aureus* (DSM 799) ile gerçekleştirilen disk difüzyon test sonuçları..... 123
Şekil 2.4.2.2. 2 **1c**'nin *Staphylcoccus aureus* (DSM 799)'a karşı farklı konsantrasyonların etkisi..... 124
Şekil 2.4.2.3. 1 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşiklerin *Aspergillus niger* (ATCC 6275) için antifungal aktivite sonuçları 125
Şekil 2.5. 1 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşiklerin 1 saat sonundaki % verimlerinin karşılaştırılması 127
Şekil 2.5. 2 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşikler ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) *Staphylcoccus aureus* ve *Klebsiella pnuemenia'*ya karşı antibakteriyel aktivite sonuçlarının karşılaştırılması 128

TABLO DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.2.1.2.1. 1 POM'ların molekül formülü, yapı birimi, paylaşım türü ve merkez grubu 8
Tablo 1.4. 1 **1a-d, 2a-d** nolu bileşiklerin elementel analiz sonuçları ve fiziksel özellikleri..... 47
Tablo 1.4.1. 1 **1a-d, 2a-d** nolu bileşikler için seçilmiş FT-IR absorpsiyonları..... 50
Tablo 1.4.3. 1 **1a-d, 2a-d** nolu bileşiklere ilişkin TGA analiz sonuçları 64
Tablo 1.4.4. 1 **1a-d** nolu bileşiklerin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri .. 71
Tablo 1.4.4. 2 **2a-d** nolu bileşiklerin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri .. 71
Tablo 2.2.1. 1 Fotokatalizör olarak kullanılan bileşiklerin formülü ve kısaltmaları 101
Tablo 2.2.1. 2 (n-$Bu_4N)_3[VW_5O_{19}]$, (n-$Bu_4N)_3H[V_2Mo_4O_{19}]$, (n-$Bu_4N)_2[W_6O_{19}]$ bileşiklerinin katalizör olarak kullanıldığı siklookten epoksidasyonun verileri 102
Tablo 2.2.1. 3 Farklı konsantrasyonlarda 3-aminopropiltrietoksisilan (APS) ile işlevselleştirilmiş ayçiçeği tohumu kalıntılarının (GC) Lindqvist yapıdaki elde edilen bileşikleri..... 104
Tablo 2.2.1. 4 $(H_2pip)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ ve $(H_2pipEtOH)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiklerinin antibakteriyel ve antifungal aktivite çalışmaları sonrasında elde edilen veriler 106
Tablo 2.2.1. 5 Glikozun formik aside oksidasyonunda farklı izopolianyonlar kullanıldığında elde edilen % verimler 107
Tablo 2.2.1. 6 Lindqvist-tip POM $K_5V_3W_3O_{19}$ kullanılarak lignoselülozik biyokütlenin tüm ana bileşenlerinin formik asit ve yüksek dereceli selüloza dönüştürülmesinden elde edilen veriler 108
Tablo 2.2.1. 7 Lindqvist-tip POM $K_5V_3W_3O_{19}$ kullanılarak lignoselülozik biyokütlenin tüm ana bileşenlerinin model subsratlara dönüştürülmesinden elde edilen veriler . 109
Tablo 2.4.1.1. 1 Sıcaklık ve süre etkisi 115
Tablo 2.4.1.1. 2 Katalizör/substrat oranı etkisi 116
Tablo 2.4.1.1. 3 Çözücü etkisi 116
Tablo 2.4.1.1. 4 Oksidant %70'lik TBHP/H_2O kullanıldığında elde edilen verimler 117
Tablo 2.4.1.2. 1 Farklı katalizörler kullanıldığında elde edilen verimler 118
Tablo 2.4.2.1. 1 Başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve **1a-d**, **2a-d** bileşiklerinin inhibisyon zon çapları (gram + bakteride) 119
Tablo 2.4.2.1. 2 Başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve **1a-d**, **2a-d** bileşiklerinin inhibisyon zon çapları (gram - bakteride) 121
Tablo 2.4.2.2. 1 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) bileşiğinin inhibisyon zon çapları..... 124

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımda bilgi, birikim ve tecrübesi ile bana yol gösteren; desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Funda DEMİRHAN' a,

Tez izleme komitesinde yer alan, bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Tülin AYDEMİR'e, Sayın Prof. Dr. Mehtap EMİRDAĞ EANES'e (Özellikle XRD analizleri için) ve emekli öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Şebnem E. SÖZERLİ'ye,

Antimikrobiyal çalışmaları gerçekleştiren Sayın Öğr. Gör. Dr. Emre ERDEN KOPAR'a,

Doktora tez çalışmamı maddi olarak destekleyen Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (2017-168 nolu proje),

Doktora çalışmalarım sırasında bana her zaman destek olan sevgili arkadaşım Dr. Öğretim Üyesi Pelin AKTAŞ'a,

Hiçbir zaman haklarını ödeyemeyeceğim; teşekkür kelimesinin yetersiz kaldığı anneme, babama, kardeşime, eşime ve canım kızıma,

Teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Hülya AVCI ÖZBEK

Manisa, 2021

ÖZET

Doktora Tezi

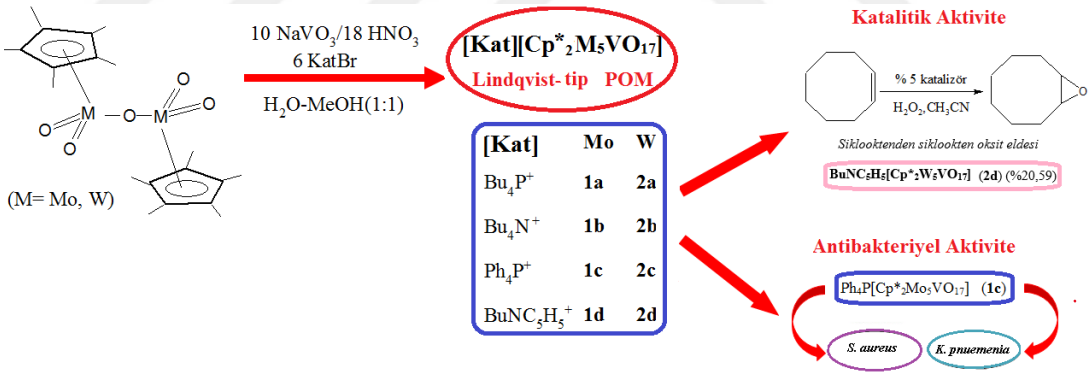
$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M=Mo, W; $Cp^*=C_5Me_5$) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hülya AVCI ÖZBEK

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

Bu çalışmada, $[Cp^*_2M_2O_5]$ (M=W, Mo) ile $NaVO_3$'ün 1/10 mol oranında asidik su-metanol (1:1) ortamdaki reaksiyonları sonucunda oluşan Linqvist-tip $[Kat][Cp^*_2M_5VO_{17}]$ (M= Mo (**1**), W (**2**)) ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**)) yapıda yeni POM bileşikleri izole edilerek, bu bileşiklerin yapı karakterizasyonları; elementel analiz, FT-IR, ESI, ^1H NMR, ^{31}P NMR, XRD ve TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin olefin-epoksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri ve antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır.



POM bileşiklerinin epoksidasyon (siklooktenden, siklookten oksit eldesi) reaksiyonunda katalitik aktiviteleri incelendiğinde, %20,59'luk verimle en yüksek katalitik aktiviteye sahip bileşiğin $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2d**) olduğu tespit edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan POM bileşiklerinin reaksiyon verimini çok arttırmadığı belirlenmiştir. Antibakteriyel çalışmalarda, $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) bileşiğinin hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösteren en etkin bileşik olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum, Molibden, Tungsten, Polioksometalat, Kataliz, Olefin Epoksidasyonu, Antimikrobiyal Aktivite

2021, 135 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

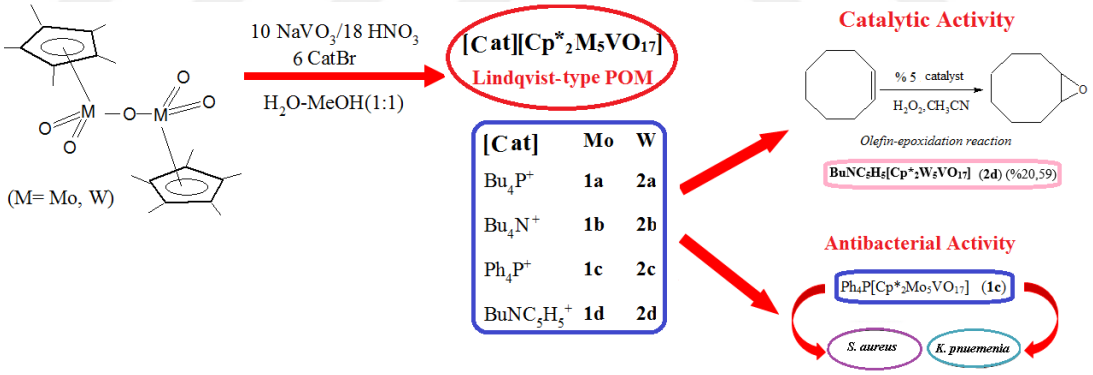
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THE CATALYTIC AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF IN THE STRUCTURE POLYOXOMETALATES $[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M=Mo, W; $Cp^*=C_5Me_5$)

Hülya AVCI ÖZBEK

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Funda DEMİRHAN

In this thesis, the new Lindqvist-type polyoxometalate compounds $[Cat][Cp^*_2M_5VO_{17}]$ (M= Mo (**1**), W (**2**)) were obtained from $Cp^*_2M_2O_5$ and $NaVO_3$ in a 1 : 10 molar ratio in an acidic aqueous-methanol medium ([Cat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**)). Characterization of these compounds was performed by FT-IR, elemental analysis ESI, ^1H NMR, ^{31}P NMR, XRD, and TGA methods. The antimicrobial properties and catalytic activities of the compounds in the olefin-epoxidation reaction were investigated.



The catalytic activity of the new POM compounds in the epoxidation reaction was investigated. The compound with the highest catalytic activity is $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2d**) in 20.59% yield. The new catalysts do not increase reaction efficiency so much. In antibacterial studies; $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) is the compound that shows the highest antimicrobial activity against both gram-positive and gram-negative bacteria. No compound showed activity in antifungal studies.

Keywords: Vanadium, Molybdenum, Tungsten, Polyoxometalate, Catalysis, Olefin Epoxidation, Antimicrobial Activity

2021, 135 pages

1. BÖLÜM 1

$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M= Mo, W; $Cp^*= C_5Me_5$) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

1.1. GİRİŞ

Polioksometalatlar (POM); Mo, W, V, Nb ve Ta gibi geçiş metal iyonlarından oluşan moleküler metal-oksijen kümeleridir. Bu komplekslerin her biri, bir iyonik çekirdek oluşturan köşe paylaşımlı ve kenar paylaşımlı yalancı-oktahedral MO_6 (M = V, Nb, Mo, W) birimleri içerir. Ligantların sert doğası, her metalin tipik olarak yüksek bir oksidasyon basamağında bir d^0 veya d^1 elektronik konfigürasyonuna sahip olduğu anlamına gelir [1]. Yaygın olarak kabul edilen bir sınıflandırma sistemine göre, bir POM ya sadece bir metalik eleman "M" içeren bir izopolianyon $[M_mO_y]^{q-}$ ya da ilave olarak bir heteroelement "X'e" sahip bir heteropolianyon $[X_rM_mO_y]^{q-}$ olarak düşünülebilir [2].

POM bileşikleri benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [3]. Kataliz [4-6,] ilaç [7,8], makromoleküler kristalografi [9,10], elektrokimya [11], malzeme bilimleri [12], manyetizma [13] ve fotokimya [14] gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar. Ayrıca son yıllarda çevre dostu katalizörler olarak yeşil kimya alanında araştırmacıların ilgisini çekmektedirler [15-18]. POM'ların geniş uygulama alanı bulmaları redoks aktivitelerinden kaynaklanmaktadır (Elektron taşıma ve serbest bırakma kapasiteleri yüksek olduğundan genellikle elektron deposu olarak tanınan türlerdir) [19]. POM'lar, Lewis asitlerini bağlayabilen yüzeylerindeki okso ligandları nedeniyle zayıf Lewis bazları olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte POM'ların, polianyon iskeletlerindeki dış metal iyonlarının boş orbitallere sahip olması sebebiyle Lewis asidik kısımlara sahip olabileceği de unutulmamalıdır [4].

1980'li yıllarda araştırmacılar POM türevlerinden Linqvist-tip izopolianyonları $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M= W, Mo, n=2; M=V, Nb, Ta, n=8) ve onların karışık metal türlerini $[V_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$, $[V_xMo_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$, $[V_2Mo_xW_{4-x}O_{19}]^{4-}$ geniş çapta araştırmışlardır [20-22]. Molibden veya tungsten atomlarının düşük değerlikli metal atomlarını (V, Nb, Ta) içermesi, polioksometalatların üzerindeki elektron

yoğunluğunun artmasına ve daha rahat koordinasyon oluşturmasını sağlamaktadır [23]. Sonraki yıllarda da farklı araştırmacılar tarafından çok çeşitli molibden/tungsten ve vanadyum içeren Lindqvsit-tip POM bileşikleri {[(*n*-$C_4H_9)_4N]_3[VW_5O_{19}]$ [24], [ε-$Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_2[V_2W_4O_{19}]_3(OH)_2 \cdot 27H_2O$ [25], $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ [26], $[V_2Mo_4O_{19}]K_4$ [27], $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2]_2[W_4V_2O_{19}] \cdot 4H_2O$ [28], $(NMe_4)Na_2[V_2W_4O_{19}] \cdot 8H_2O$ [29], $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}] \cdot 4H_2O$ [30]} rapor edilmiştir.

Doktora çalışmasının bu bölümünde, molibden/tungsten ve vanadyum içeren Linqvist-tip [Kat][$Cp^*_2M_5VO_{17}$] (M= Mo (**1**), W (**2**)) ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**)) yapıdaki yeni POM bileşiklerinin su-metanol ortamında sentezlenmesi ve yapılarının elementel analiz ve çeşitli spektroskopik yöntemlerden alınan sonuçlar ile aydınlatılması amaçlanmıştır.

1.2. GENEL BİLGİLER

1.2.1. Polioksometalatlar

1.2.1.1. Polioksometalatların Tarihi

Polioksoanyonlar veya polioksometalatlar, yüksek oksidasyon durumunda ilk geçiş metalleri (V, Nb, Ta, Mo, W) tarafından oluşturulan anyonik metal-okso kümeleri sınıfıdır [31,32]. 1826'da Berzelius tarafından amonyum molibdatın [$(NH_4)_2MoO_4$] aşırı fosforik asit ile reaksiyonunun açık sarı kristalimsi bir katı oluşumuna yol açtığı kaydedilmiştir [33]. Bu ilk raporun ardından, Pauling ve Wernerin de aralarında olduğu önde gelen birkaç bilim adamı, materyalin yapısını ve kompozisyonunu anlamak için bu molibdatları ve ilgili tungsten bazlı bileşikleri araştırmıştır. Reaksiyon ürününün kristal yapı tayininin tam olarak açıklanması için, ilk kez 1912'de Laue tarafından keşfedilen ve Bragg tarafından öncülük edilen X-ışını kırınım yöntemi kullanılmasıyla bir başka büyük bilimsel atılım gerçekleştirilmiştir [34]. Bu yöntem küme bileşiğinin açık bir şekilde tanımlanmasına ve yapısal karakterizasyonunun ayrıntılı bir şekilde yapılmasına olanak sağlamıştır. Böylelikle 1933'te Keggin, 12-fosfotungstik asidin toz-X-ışını kırınım görüntülerini yorumlayarak yapısını bildirmiştir [35,36].

POM'lar dikkat çekici moleküler ve elektronik yapısal çeşitlilikleri; beklenmedik işlevsellikleri; kataliz, tıp ve malzeme bilimi gibi çeşitli bilimsel alanlarda uygulamaları nedeniyle araştırma gruplarının dikkatini çekmeye devam etmektedir [37]. Daha spesifik olarak, son yirmi yılda cihazlardaki gelişmeler ve yeni sentetik yaklaşımlar nedeniyle yapısal olarak karakterize edilen POM bileşiklerinin sayısında çarpıcı bir artış meydana gelmiştir. Bu, elektrosprey-iyonizasyon kütle spektrometrisi ve heteronükleer NMR gibi spektroskopik tekniklerdeki ilerlemelerle birlikte, büyük ve karmaşık POM yapılarının hızlı ve rutin tek kristal veri toplanmasının geliştirilmesinden kaynaklanmıştır [37].

1.2.1.2. Polioksometalat Ailesinin Sınıflandırılması

Polioksometalat kategorisine giren, farklı yapısal özellik ve kompozisyon sergileyen, boyutları 1 ila 5,6 nm arasında değişen çok sayıda anyonik çok çekirdekli tür vardır [38]. Reaktiviteleri, bileşimleri veya yapıları açısından bilgilendirici bir şekilde sınıflandırılmaları kafa karıştırıcı hatta anlamsız olabilir. POM'ların genel formülü $\{MO_x\}_n$ (M = Mo, W, V, Nb; x = 4-7) olan metal oksitlerin yapı taşlarına dayanır [31]. Genelikle POM kümeleri anyoniktir ve bu nedenle heteroatom içerebilen bağlayıcılar olarak katyonlarla kompleksleştirilebilir. Bununla birlikte, araştırmacılar farklı yapı tipleri ve fiziksel özellikler arasında gerekli bağlantıların kurulmasına yardımcı olmak için çok genel bir yaklaşım benimsemiştir. Şekil 1.2.1.2.1 yapısal ve bileşimsel olarak üç alt kategoriye ayrılabilen polioksometalat ailesinin geniş bir sınıflandırmasını sunmaktadır:

a) Heteropolianyonlar

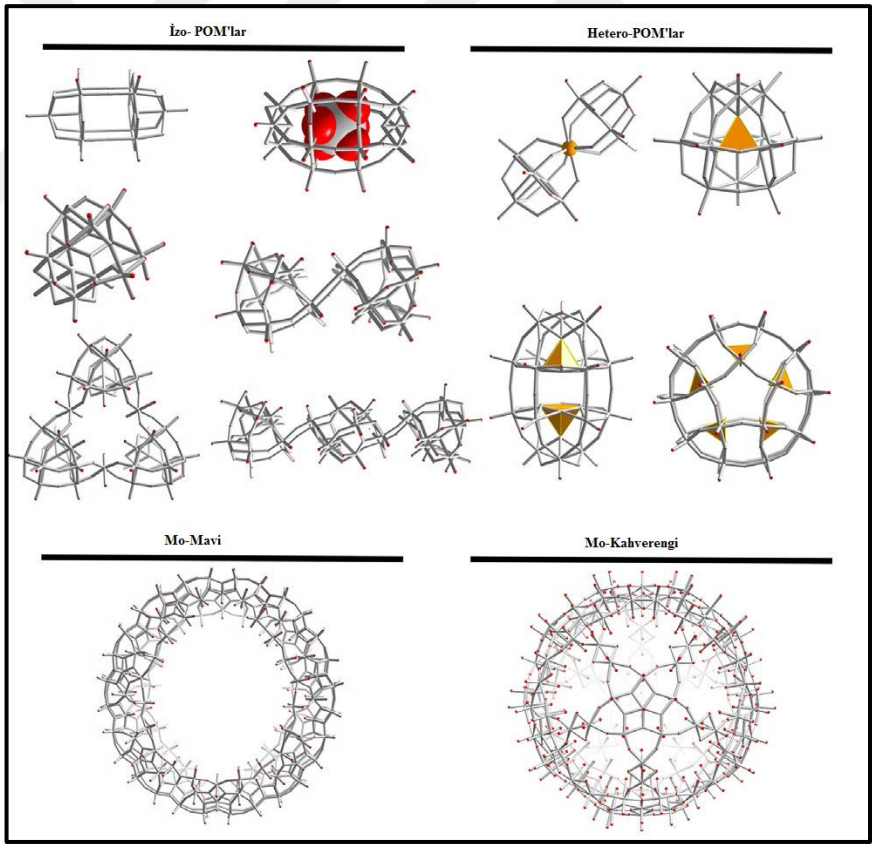
Birinci kategori; vanadyum, tungsten veya molibden bazlı bir metal oksit çerçeve ile oluşturulan PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SiO_4^{2-} gibi heteroanyonları içeren heteropolianyonik türlerden oluşur. Genel fomülleri $[X_rM_mO_y]^{q-}$ şeklindedir. Bu yapılar POM kümelerinin en çok incelenen alt kümesidir. Çünkü çok çeşitli yapısal arketiplerin doğal kararlılığı heteroanyonların dahil edilmesinden kaynaklanmaktadır. Daha önceki birçok araştırmanın, Keggin $[X_2M_{12}O_{40}]^{n-}$ ve Wells-Dawson'a $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (M= W ya da Mo; X: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SiO_4^{2-} vb.) büyük önem verilerek bu türlerin katalitik, elektronik ve asidik özelliklerine odaklanmasının ana nedeni budur [37].

b) İzopolianyonlar

POM ailesinin ikinci alt kümesi izopolianyonlardan oluşur. Genel formülleri $[M_mO_y]^{q-}$ şeklindedir. Hetero atom/iyon içermeyen metal oksit kümeleridir [3]. Benzer heteropolianyon türlerine göre daha kararsızlardır [39]. Yüksek yük ve güçlü bazik oksijen yüzeylere sahip olmalarından dolayı ilginç fiziksel özelliklere sahiptirler [40].

c) Molibden mavisi ve molibden kahverengisi indirgenmiş POM kümeleri

Üçüncü kategori, molibden bazlı indirgenmiş POM nano boyutlu kümelerden, yani Mo-mavi ve Mo-kahverengi türlerden oluşmaktadır. Molibden mavisi türüne ilk örnek 1783 yılında Scheele tarafından rapor edilmiştir. Devasa büyüklükleri ve karmaşık yapısal özellikleri nedeniyle o zamanlar mevcut X-ışını kırınım cihazları tarafından yapının belirlenmesi son derece zordu. Bu yüzden molibden mavisi çözeltisinden kristalize olan bir halka topolojisine sahip olan bu nükleer küme [M_{o154}], 1995'te Müller ve arkadaşları tarafından sentezi ve yapı karakterizasyonu önerilene kadar büyük ölçüde bilinmemekteydi [41]. Ayrıca pH'ın değiştirilmesi, indirgeyici ajan miktarının arttırılması ve asetat ligantlarının dahil edilmesiyle birlikte Mo-kahverengisinin ilk türü olan {Mo_{132}} küresel top benzeri bir kümenin oluşumunu kolaylaştırmıştır [42].

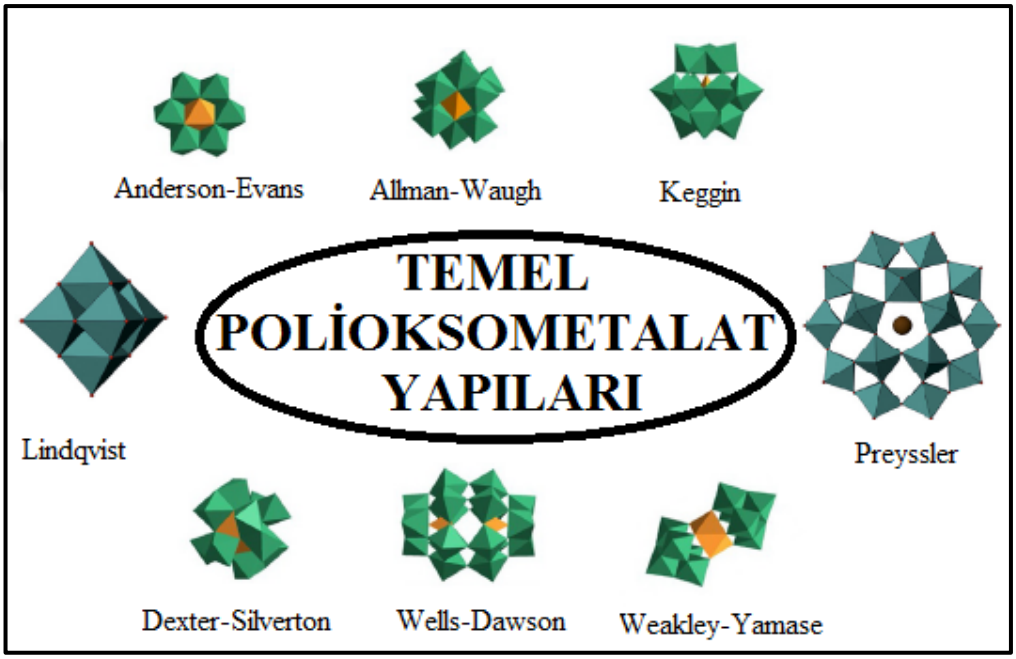


Şekil 1.2.1.2. 1 POM'ların sınıflandırılması [37]

(Metal oksijen iskeleti gri çubuklarda (M, gri; O, kırmızı); heteroatomlar turuncu tetrahedra olarak gösterilmiştir.)

1.2.1.2.1. Temel Polioksometalat Yapıları

Bir tür inorganik bileşik olan POM'lar, 1826'da rapor edilen amonyum fosfomolibdat $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ bileşiğinden itibaren yaklaşık 190 yıldan fazla bir süredir bilinmektedir. 1934'te Keggin tarafından kimyasal yapısı tanımlandıktan sonra POM kimyasının gelişmesiyle POM'lar birkaç türe ayrılmıştır. En yaygın POM yapıları Şekil 1.2.1.2.1.1'de görülen Lindqvist, Keggin, Anderson, Dawson, Waugh, Silverton, Weakley ve Preyssler yapılarıdır.



Şekil 1.2.1.2.1. 1 Temel polioksometalat yapıları [9,43]

Keggin: Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (X, heteroatomdur (tipik olarak P^{5+}, Si^{4+} veya B^{3+}); M, ek atomdur (tipik olarak molibden ve tungsten)) genel formülüne sahip belirlenmiş ilk POM yapısıdır, burada merkezi tetrahedron (XO_4), bitişik oksijen atomları ile birbirine bağlı 12 MO_6 birimi ile kafeslenir. Oktahedradaki 12 metal merkezi, tetrahedron çekirdeği çevresinde, yapı için genel bir tetrahedral simetriye yol açan dört $\{M_3O_{13}\}$ birimine bölünebilen bir küre oluşturur. Her MO_6 oktahedron, MO_6 oktahedra üçlüsünde addenda iskeletinin dörtte birini oluşturan diğer MO_6 birimleriyle iki kenarı paylaşmaktadır. Böylece dört $\{M_3O_{13}\}$ grubu, Keggin yapısının tamamında köşe paylaşımı yoluyla birbirine bağlanmıştır. Sadece $\{M_3O_{13}\}$ yapı taşlarının yönlerinde farklılık gösteren beş Keggin izomeri vardır [9].

Lindqvist: $[M_6O_{19}]^{n-}$ (n = 2, M = Mo veya W; n = 8, M = Nb veya Ta) genel formülüne sahip Lindqvist yapısı, dört tam oktahedral simetri sergiler. Bitişik oktahedra ile paylaştığı altı MO_6 oluşan oktahedral bir düzenlemeden oluşur. Bu yapıda, her metal merkezi, dışarıdaki oksijen ile bir M = O bağı oluşturur. Altı terminal oksijenin her biri, yüksek simetriye sahip bir oktahedronun köşesini işgal eder [44].

Anderson-Evans: Anderson yapısı $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (n = 2-8, M = ek atomlar (Mo^{VI} veya W^{VI}) ve X, merkezi bir heteroatomdur) genel formülüne sahip en yaygın POM kategorilerinden biridir. Altı eş düzlemli MO_6 oktahedra keskin kenarlı bir halka ile çevrili oktahedral bir merkezi atoma sahiptir. Bu tür POM'lar, farklı modifikasyonlar sağlayan oldukça esnek bir kümedir: (1) farklı boyut ve oksidasyon durumuna sahip çok sayıda farklı heteroatom içerebilir, (2) farklı koordinasyon motiflerine sahip organik ve inorganik katyonları ve molekülleri içerebilir ve (3) kovalent bağlanmasına tris(hidroksimetil)metan ligandı ile spesifik organik işlevselliklerle birleşebilir [44].

Wells-Dawson: Genel formülü $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ Wells-Dawson, Keggin yapısı ile yakından ilişkilidir. Çünkü bu yapının oluşumu, iki $[XM_9O_{34}]^{n-}$ Keggin parçasının altı oksijen atomunun paylaşılmasıyla M_{18}-bileşiğinin elde edilmesine dayanır. Köşe oksijen atomlarını paylaşarak başka bir M_6O_{14} yapısına bağlanan her biri bir M_3O_{13} ve bir M_6O_{14} koordine eden iki XO_4 tetrahedra tarafından oluşturulur. Redoks özelliği POM bileşiklerinin önemli bir özelliğidir ve POM'ların uygulamalarının geliştirilmesi için ana teşviktir. Dawson yapısı ($Mo_{18}O_{62}X_2$) yapıda herhangi bir değişiklik olmadan kolayca altı kat azaltılabilir. Aynı kümenin redoks özellikleri, farklı heteroatomların dahil edilmesi veya yapısında bir metal iyonunun değiştirilmesi ile ayarlanabilir [44].

Allman-Waugh: M'nin genel olarak Mn^{4+} veya Ni^{4+} olduğu $[XM_9O_{32}]^{6-}$ genel formülü ile Waugh tipi diğer POM'lara göre daha az dikkat çekmiştir. İlk Waugh tipi izopolioksometalat $Na_4Mo_{10}O_{32}\cdot 8H_2O$, 2003 yılında bildirilmesine rağmen bu POM'ların kullanıldığı organik moleküllerin oksidasyonun kinetiği ve mekanizması hakkında çok az çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte, son zamanlarda kiral POM'ların hazırlanmasında D_3 simetrisindeki $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$ kullanılmıştır [44, 45].

Dexter-Silverton: Dexter-Silverton tipi $[XM_{12}O_{42}]^{n-}$ genel moleküler formülüyle daha az yaygın hetero-polianyon tiplerinden biridir (genellikle M ile Mo^{6+} ve X Ce^{4+}, U^{4+} veya Th^{4+} ile çevrilidir.). Molekül formülü, Keggin tipine oldukça benzerdir; sadece iki oksijen atomu daha fazladır. İlk kez, 1968'de Ce heteroatomunun bir CeO_{12} merkezi ikosahedronda olduğu Dexter ve Silverton tarafından $[Ce^{4+}Mo_{12}O_{42}]^{8-}$ yapısı ile rapor edilmiştir [44, 45].

Preyssler: Preyssler polioksoanyon $[X^{n+}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ yapısıyla beş katlı iç simetriye sahip elipsoid bir şekille taç oluşturan beş PW_6 biriminden (bir PW_6 birimi, üç köşe paylaşımlı WO_6 oktahedra iki gruptan oluşur) oluşur [9].

Weakley-Yamase: Weakley–Yamase türü yapıların molekül formülü $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$'dir [45].

Yukarıdaki detayları verilen POM'ların molekül formülü, yapı birimi, paylaşım türü ve merkez grubu özetlenerek Tablo 1.2.1.2.1.1'de verilmiştir:

Tablo 1.2.1.2.1. 1 POM'ların molekül formülü, yapı birimi, paylaşım türü ve merkez grubu

Tür	Molekül Formülü	Yapı Birimi	Paylaşım Türü	Merkez Grubu
Keggin	$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$	M_3O_{13}	Kenar	XO_4
Lindqvist	$[M_6O_{19}]^{n-}$	MO_6	Kenar	XO_6
Anderson	$[XM_6O_{24}]^{n-}$	M_2O_{10}	Kenar	XO_6
Dawson	$[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	M_3O_{13}	Kenar	XO_4
Waugh	$[XM_9O_{32}]^{n-}$	M_3O_{13}	Kenar	XO_6
Silverton	$[XM_{12}O_{42}]^{n-}$	M_2O_9	Kenar	XO_{12}
Preyssler	$[X^{+n}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$	PW_6	Kenar	WO_6
Weakley-Yamase	$[XM_{10}O_{36}]^{n-}$	$M_{10}O_{36}$	Kenar	XO_4

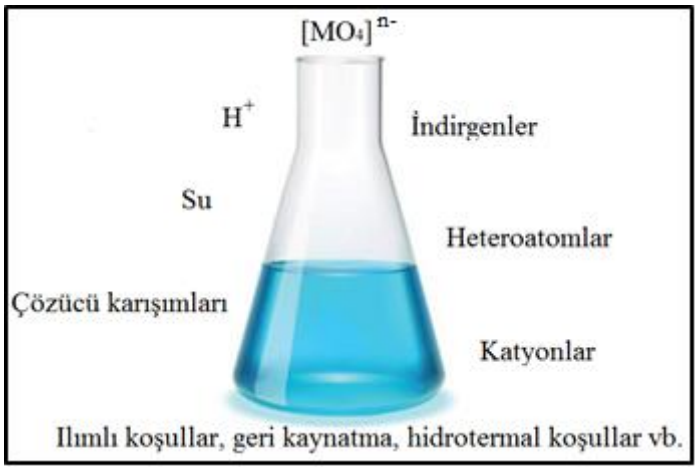
1.2.1.3. Polioksometalatların Genel Sentez Yöntemleri

POM kümeleri, mononükleer metalat türleri ve yığın metal oksitler arasında geniş bir parametre alanına sahiptir; heteroatom şablonlarının, heterometalik merkezlerin, tamamlanmamış yapı bloklarının, katyonların ve ligantların birleştirilmesi, tüm yapıyı önemli ölçüde etkiler. Yapı tasarım prensipleri neredeyse tamamen ampirik temellidir ve metalatların pH'a bağlı özellikleri çoğu zaman herhangi bir sentezde anahtar başlangıç noktası olabilir. Genel olarak, POM bazlı kümeler üretmek için kullanılan yaklaşımlar basittir, ilgili metal oksit anyonları, molibdat ve tungstat içeren asidik bir çözeltiden oluşur (Vanadatlar, yüksek pH'ta sentezlenirler.) [46]. POM sistemleri, her yapı taşının bir dizi potansiyel izomeri ve binlerce kombinasyonu olması nedeniyle karmaşık bir yapı türüne sahiptir [34].

Sentetik olarak, yeni POM kümeleri elde yolu genellikle az sayıda veya hatta sadece bir adım gerektiren ("tek adım" sentezi) çok basit metotlardır (Şekil 1.2.1.3.1). Örneğin, bir sodyum molibdat çözeltisinin asitliğinin arttırılması, pH'ın azalmasına ve metal-oksit parçalanmalarına yol açacaktır [34]. Bu olayın, POM kümelerinin sulu ortamda sentezinde norm olduğu ve bunun basit metal katyonlarının varlığında olabileceği anlamına gelir; bununla birlikte bu organik katyonlar da olabilir ve çözücü sistemi çözücü karışımlarına, örneğin H_2O/CH_3CN'le genişletilebilir.

Yeni POM kümelerin sentezlenmesinin bağlı olduğu faktörler:

1) Konsantrasyon / metal-oksit anyonu türü,
2) pH,
3) İyonik güç,
4) Heteroatom tipi / konsantrasyon,
5) İlave ligantların varlığı,
6) İndirgeyici madde,
7) Reaksiyon ısısı ve işlemler.



Şekil 1.2.1.3. 1 Yeni POM kümelerinin sentezinde / izolasyonunda kullanılan "tek adım" metodolojisinde listelenen parametreler [34]

Ayrıca yeni POM üretmek için kullanılan farklı sentetik yöntemler aşağıdaki gibidir [45]:

1. Hidrotermal İşlemler:

Yeni POM sentezi için en basit, yaygın ve popüler yöntem hidrotermal yöntemdir. Hidrotermal sentez, yüksek buhar basıncında yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltilerden maddelerin kristalize edilmesine yönelik çeşitli teknikler içerir. Hidrotermal işlem, yüksek basınçlı koşullar altında sıcak suda mineral çözünürlüğüne bağlı olan tek kristallerin hazırlanmasına yönelik yöntem olarak da tanımlanabilir. Hidrotermal süreç, özellikle POM bazlı koordinasyon bileşiklerinin sentezinde daha popüler hale gelmektedir. Molibden/tungsten içeren çok sayıda polioksometalat kompleksi hidrotermal işlemle sentezlenmiştir. İlk Keggin tipi POM hidrotermal olarak sentezlenmiş ve sonrasında bu yöntemle çok sayıda polioksometalat hidrotermal yöntemle rapor edilmiştir.

2. Mikrodalga Metodu:

Mikrodalga sentezi hem organik hem de inorganik polioksometalat kümelerine uygulanabilir. Mikrodalga ışınlama yöntemi direkt hedef bileşikleri ısıtır böylelikle zaman ve enerji tasarrufu sağlar. Mikrodalga enerjisinin reaksiyon karışımında bulunan dipoller veya iyonlarla doğrudan birleştirilmesiyle enerji daha verimli ısıtma sağlar. Mikrodalga ısıtmanın geleneksel ısıtmaya göre birçok avantajı vardır. Bunlar: (a) reaksiyonu hızlandırır (b) daha ılımlı koşullar (c) daha yüksek kimyasal verim (d) farklı reaksiyon seçiciliği (e) daha düşük enerji kullanımı (f) yüksek sıcaklık ve basınç altında güvenlik (g) mükemmel parametre kontrolü (h) sürekli güç çıkışı ve daha fazlası.

3. Sol-jel Metodu:

Sol-jel işlemi, küçük moleküllerden katı malzemeler üretmek için kullanılan sentetik bir yöntemdir. Bu yöntem metal oksit üretimi için kullanışlıdır. İşlem, monomerleri, ayrık parçacıkların veya polimerlerin entegre ağını oluşturmak için öncü görevi gören koloidal çözeltiye dönüştürür. Bugüne kadar sol-jel yöntemi ile çok az polioksometalat bileşiği sentezlenmiştir.

4. İyonotermal İşlemler:

İyonotermal yöntem, yeni morfolojiler veya geliştirilmiş özellikler ile katı materyalin sentezi için başka bir sentetik yöntemdir. İyonotermal işlem, çözücünün su olduğu hidrotermal işleme benzer. İyonotermal terimi, iyonik sıvılar içinde yüksek sıcaklıklarda ortam basınçları ile gerçekleşen reaksiyondan gelir. Bu yöntem, diğer birçok sentetik yönteme göre yüksek basınçla ilgili güvenlik sorunlarından kaçınır. Malzemenin morfolojisi ve büyümesi, kullanılan iyonik sıvı öncüllerine (ligantlar) bağlıdır. İyonotermal yöntem son zamanlarda POM sentezi alanında kullanılmaktadır.

5. Elektrokimyasal Destekli Lazer Ablasyon Metodu:

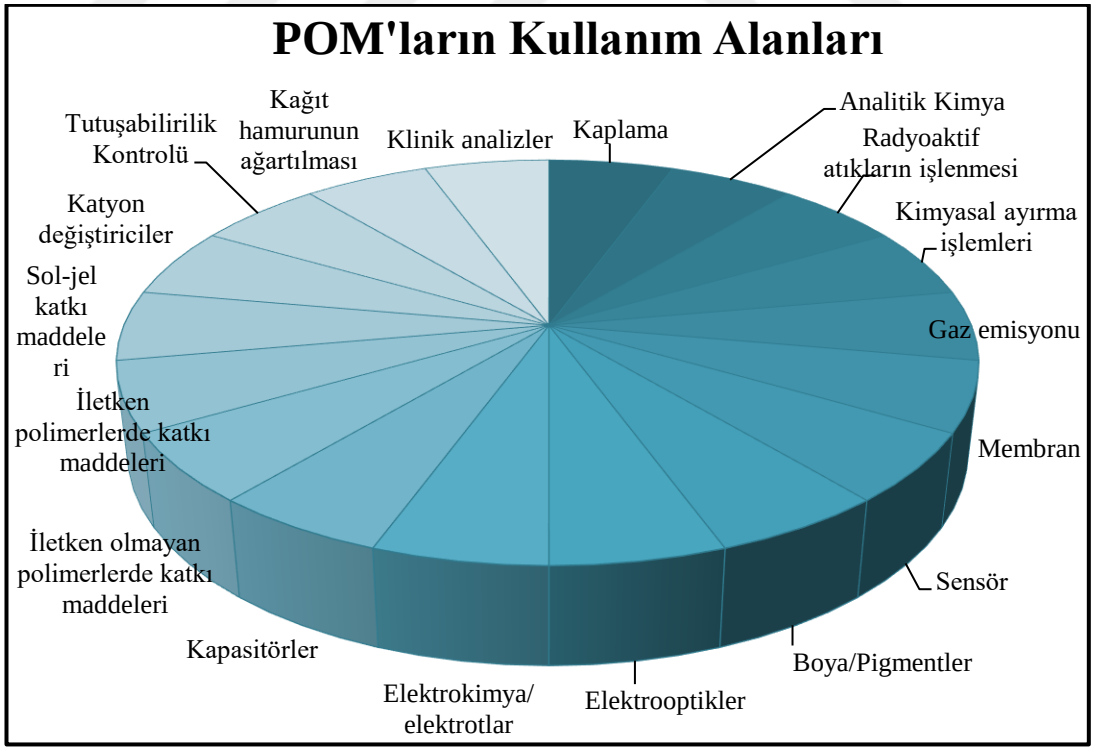
Bu sentez yöntemi çok basit ve katalizörsüzdür. Bu işlem, soy metal nanoparçacıklarının sentezi için bir ortam ortamı gerektirir. Lazer ablasyon tekniği, suda, organik çözücülerde, iyonik çözeltilerde kararlı nanopartiküller oluşturur. Bu yöntemle sentezlenen POM'lar basittir, çünkü iki farklı metal içerirler ve suda çözünmezler.

6. Akış Yöntemi:

Akış yöntemi polioksometalatların hazırlanması için kullanılan en son yöntemdir. Bu yöntemde, MO_{36} ile sabit kinetik durumda molibden-mavi döngüsü elde edilir.

1.2.1.4. Polioksometalatların Kullanım Alanları

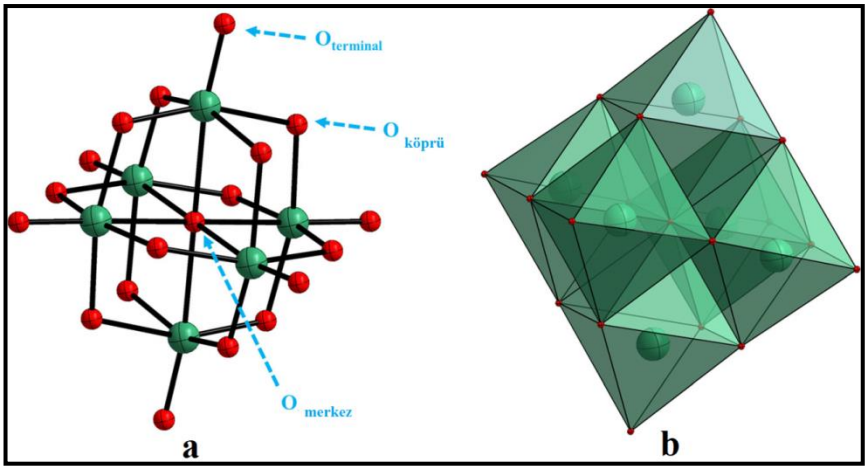
Son yıllarda POM'lar redoks, iyonik yük, iletkenlik ve fotokimyasal özellikleriyle akademik ve endüstriyel araştırmalarda büyük ilgi uyandırmıştır. Polioksometalat kimyası, kimya bilimi olarak gelişimini sürdürmekte ve aynı zamanda çok disiplinli bir bağlamda birçok yeni boyutla gelişimine devam etmektedir. Ayrıca, POM'lar geniş bir yapı yelpazesi ve farklı alanlarda uygulamalar sağlamaktadır [45]. Basit sentez yöntemleri ve termal kararlılıkları nedeniyle, POM uygulamalarının çoğunluğu kataliz alanındadır. En çok uygulanan reaksiyon türleri asit ve oksidasyon katalizidir. Çalışmaların genişlemesiyle POM kümelerinin katalitik özellikleri inoksidatif polimerizasyon [47, 48], aromatik kenetlenme [49-51], katılma [52] ve indirgeme [53-55] gibi reaksiyonlarda rapor edilmiştir. Patent ve uygulamalı literatürlerin yaklaşık %80-85'i, POM'ların katalitik aktivitelerini araştıran çalışmalardan oluşur. Geri kalan %15-20'lik dilimde ise kaplama, analitik kimya, iletken ve iletken olmayan polimer katkı maddeleri, membranlar vb. Şekil 1.2.1.4.1'de görülen uygulama alanına göre kategorilere gruplandırılabilir [56].



Şekil 1.2.1.4. 1 POM'ların kullanım alanları

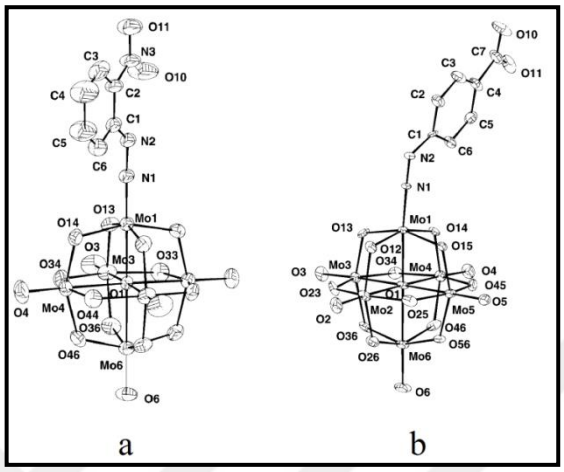
1.2.2. Lindqvist Tip Polioksometalatlar

En küçük ve en simetrik POM yapısal tiplerinden biri olan heksametalatlar $[M_6O_{19}]^{n-}$ ve bunların türevleri, reaktivite çalışmaları açısından cazip bileşiklerdir [57]. Grup 5 metalleri Nb ve Ta'ın anyonları $[M_6O_{19}]^{8-}$, M_2O_5'ten türetilen güçlü alkali çözeltilerinden elde edilmiştir ve $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ bu ailenin 1953'te İsveçli Kimyager Ingvar Fritz Lindqvist tarafından kristal yapısı rapor edilen ilk bileşiğidir [58]. Hekzametalat $\{M_6O_{19}\}$ yapısı (Şekil 1.2.2.1), 6 $\{MO_6\}$ oktahedra ile ortak köşeler ve çok yüzlü kenarlar boyunca kaynaşmış bir merkez μ_6-O atomundan oluşur. μ_6-O atomunun yanı sıra, yapı 12 köprü μ_2-O ve 6 terminal O atomu içerir [58]. 1954'te Lindqvist ve Aronsson birlikte yaptıkları çalışmada hezatantalatın $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ da aynı topolojide olduğunu ispat etmişlerdir [58]. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda hekzavanadat $[V_6O_{19}]^{8-}$ izole edilmemiştir, ancak kısmen indirgenmiş türler dahil edilerek bir dizi alkoksido türevi $[V_6O_{19-x}(OR)_x]^{n-}$ karakterize edilmiştir [59]. En çok çalışılan Lindqvist hekzametalat ailesi üyelerinden olan grup 6 metalleri Mo ve W bileşikleri, organik çözücülerde $[MO_4]^{2-}$'nin asitlendirilmesi veya $MO(OR)_4$'ün alkali hidrolizi ile elde edilmiştir [60,61].



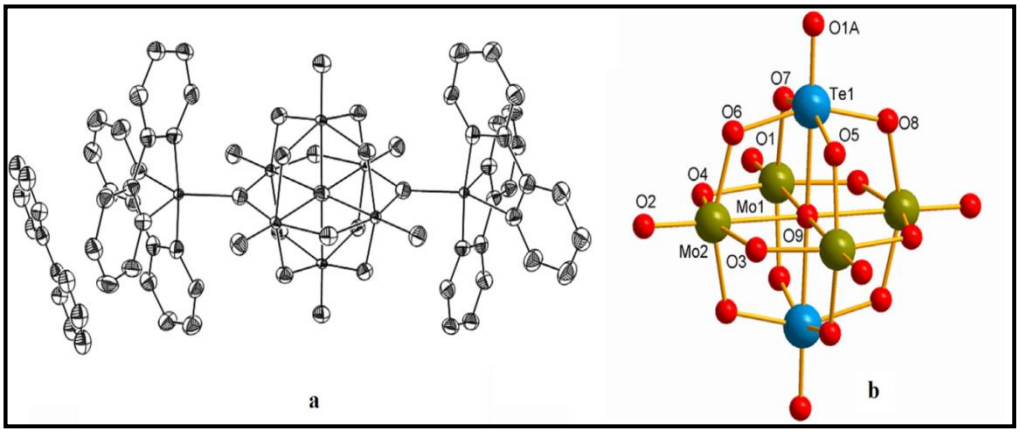
Şekil 1.2.2. 1 Lindqvist çekirdek yapısının $\{M_6O_{19}\}$ (M=Nb, Ta, Mo ve W)
a) top-çubuk ve b) polihedral gösterimi [62] (M: yeşil küre, O: kırmızı küre)

Bustos ve arkadaşları bir seri Lindqvist-tip (n-$Bu_4N)_3[Mo_6O_{18}(N_2Ar)]$ yapıdaki arildiazenido bileşiğini; (n-$Bu_4N)_4[Mo_8O_{26}]$ ile uygun arilhidrazinin asetonitril ya da metanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlemişlerdir. Bu serideki o-nitro ve p-karboksi türevleri X-Ray yöntemi ile karakterize edilmiştir (Şekil 1.2.2.2) [63].



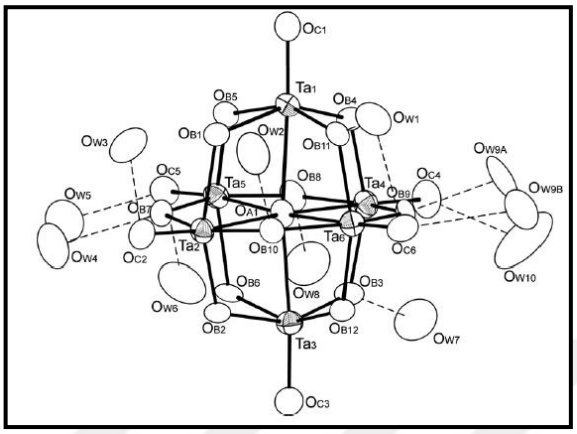
Şekil 1.2.2. 2 a) $[Mo_6O_{18}(N_2C_6H_4$-o-$NO_2)]^{3-}$, b) $[Mo_6O_{18}(N_2C_6H$-p-$CO_2H)]^{3-}$ bileşiklerinin ORTEP diyagramları [63]

Wang ve arkadaşları disubstitüe Linqvist-tip polioksomolibdat türünün ilk örneği olan $\{[V(2,2\text{-bipy}_2)_2](4,4\text{-bipy})[Te_2Mo_4O_{19}]\}$ bileşiğinin (Şekil 1.2.2.2) sentezini hidrotermal yöntemle gerçekleştirmişlerdir [64].



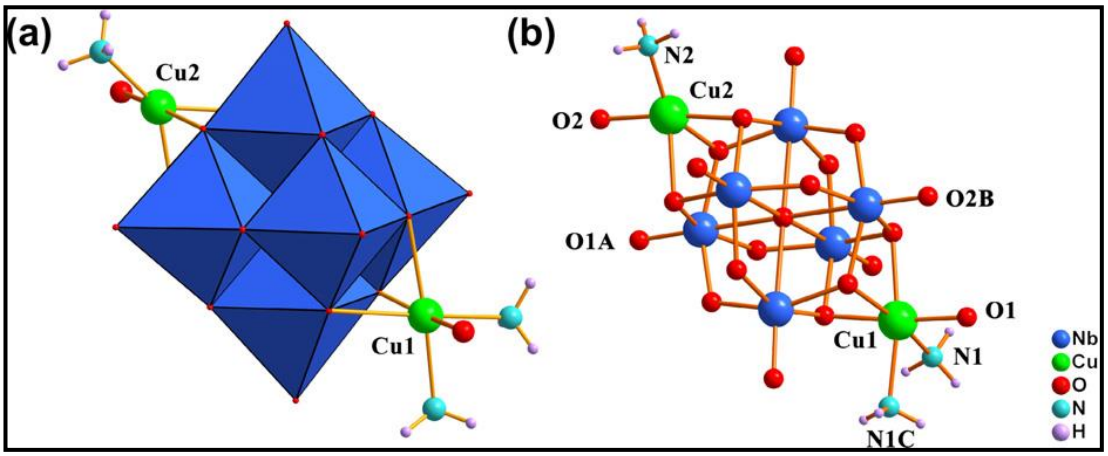
Şekil 1.2.2. 3 a) $\{[V(2,2\text{-bipy}_2)_2](4,4\text{-bipy})[Te_2Mo_4O_{19}]\}$ bileşiğinin asimetrik birimlerinin ORTEP diyagramı b) $[Te_2Mo_4O_{19}]^{6-}$ küme anyonlarının yapısı [64]

Matsumoto ve arkadaşları tarafından protonlanmış ilk hekzatantalat bileşiği $[H_2Ta_4O_{19}]^{6-}$ (Şekil 1.2.2.4) rapor edilmiştir. X-ray analizlerine göre protonların iki Talyum atomuna köprü konumunda olan oksijen atomlarına bağlı olduğunu belirtilmiştir [65].



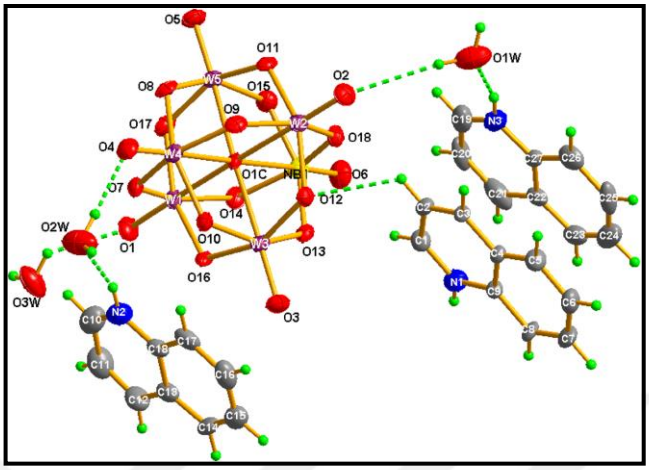
Şekil 1.2.2. 4 $[H_2Ta_4O_{19}]^{6-}$ bileşiğinin ORTEP diyagramı [65]

Ma ve arkadaşları bakır koordineli katyon içeren Lindqvist yapıda $K_2[Cu(H_2O)_6]\{[NbO_{19}][Cu(NH_3)]_2\}\cdot 8H_2O$ bileşiğinin (Şekil 1.2.2.5) sentezini gerçekleştirmişlerdir [66].



Şekil 1.2.2. 5 $\{[NbO_{19}][Cu(NH_3)]_2\}^{4-}$ bileşiğinin polihedral ve top çubuk model gösterimi [66]

Maalaoui ve arkadaşları Nb içeren $(C_9H_8N_3)[NbW_5O_{19}]\cdot 3H_2O$ bileşiğinin (Şekil 1.2.2.6) sentezini gerçekleştirip fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir [67].

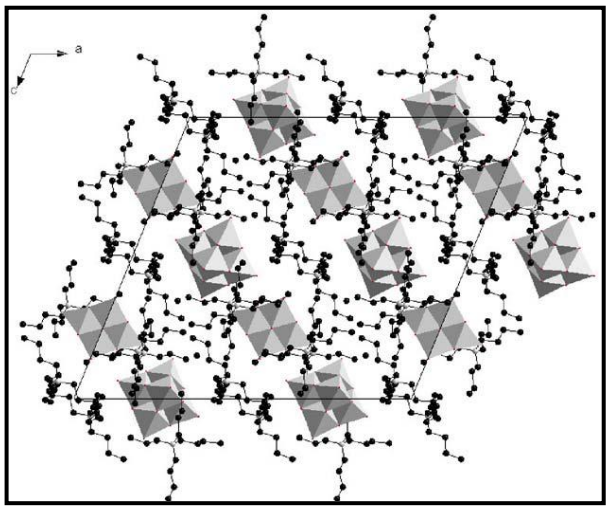


Şekil 1.2.2. 6 $(C_9H_8N_3)[NbW_5O_{19}]\cdot 3H_2O$ bileşiğinin ORTEP diyagramı [67]

1.2.2.1. Molibden/Tungsten ve Vanadyum İçeren Lindqvist Tip Polioksometalatlar

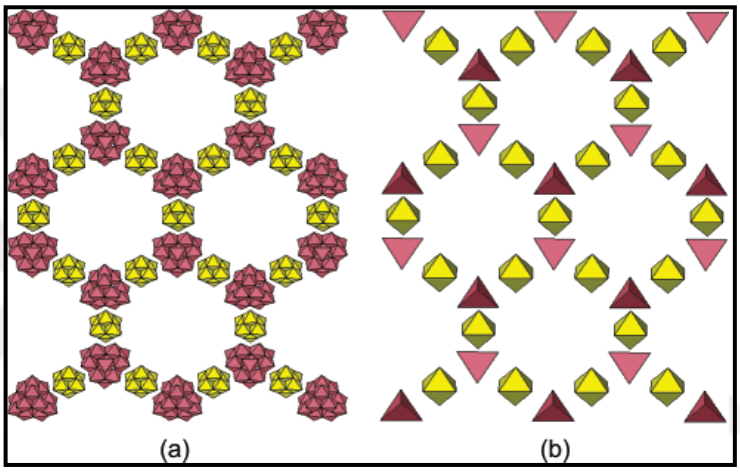
Molibden veya tungsten atomlarının düşük değerlikli metal atomlarını (V, Nb, Ta) içermesi, polioksometalatların üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasına ve daha rahat koordinasyon oluşturmasını sağlamaktadır [23]. Böylelikle araştırmacılar tarafından çok çeşitli molibden/tungsten ve vanadyum içeren Lindqvist-tip POM bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

$[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3[VMo_5O_{19}]$ ve $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3[VW_5O_{19}]$ bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu 1979 yılında Filowitz ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [68]. Domaille farklı bir sentez yöntemi ile $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3[VW_5O_{19}]^{3-}$ ile *cis*-$Li_4[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ heteropolioksometalatlarını elde etmiş, bu hekzametalat anyonlarının yapılarını ^{183}W NMR ile doğrulamıştır [69]. Huang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bu bileşiklerdeki vanadyumun geometrik ve elektronik çevresi, altı koordinasyonlu polioksometalat katıların ^{51}V NMR spektroskopisi ile ele alınmıştır [70]. Bannani ve arkadaşları 2007 yılındaki çalışmalarında monovanadotungstat tetrabutilamonyum tuzu olan $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3[VW_5O_{19}]$'un temel hekzatungstat anyonunun Lindqvist yapısını sergilediğini; tetrabutilamonyum katyonlarının bağımsız pozisyonlarda olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 1.2.2.1.1) [24].



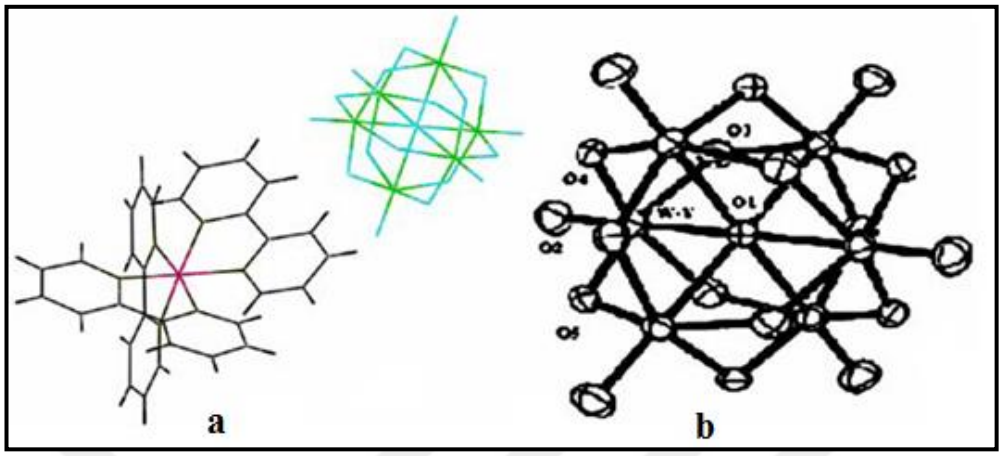
Şekil 1.2.2.1. 1 $[(n\text{-}C_4H)_9]_3[VW_5O_{19}]$ bileşiğinin b ekseni boyunca iz düşümü [24]

Son ve Kwon, oktahedral Lindqvist-tip polioksometalat $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ ile kesilmiş tetrahedral Keggin-tip $[\varepsilon\text{-}Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ küme iyonunun reaksiyonu sonucunda $[\varepsilon\text{-}Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_2[V_2W_4O_{19}]_3(OH)_2{\cdot}27H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.2) yapısında kümeler arası bir tuz kristali elde etmişlerdir. Bu kristal yapının zıt yüklü küme iyonlarının dönüşümü olarak düzenlendiğini; temas yüzeylerinin hem elektrostatik hem de hidrojen bağı olan maksimum etkileşimler için birbirine paralel olduğunu gösterdiğini ve kümelerin yüz yüze etkileşim modu, kristal yapının geleneksel inorganik kristallerin bağ yönlülüğüne benzer bir şekilde analiz edildiğini belirtmişlerdir [25].



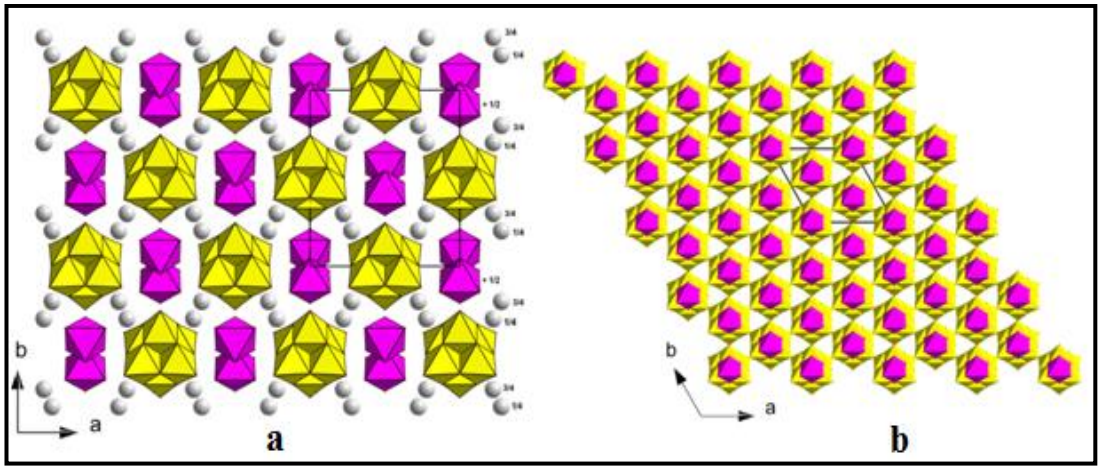
Şekil 1.2.2.1. 2 (a) *ab*-düzlemine dik görülen $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_2[V_2W_4O_{19}]_3(OH)_2{\cdot}27H_2O$ kristal yapısında kümelerin petek ağ tabakası: Al_{13}, mor; V_2W_4, sarı. (b) Tetrahedra ve oktahedra'nın yaklaşık çokgen düzenlemesi. [25]

Wang ve arkadaşları, yeni bir polioksometalat olan $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ bileşiğini (Şekil 1.2.2.1.3) hidrotermal yöntem ile sentezlemiştir [26].



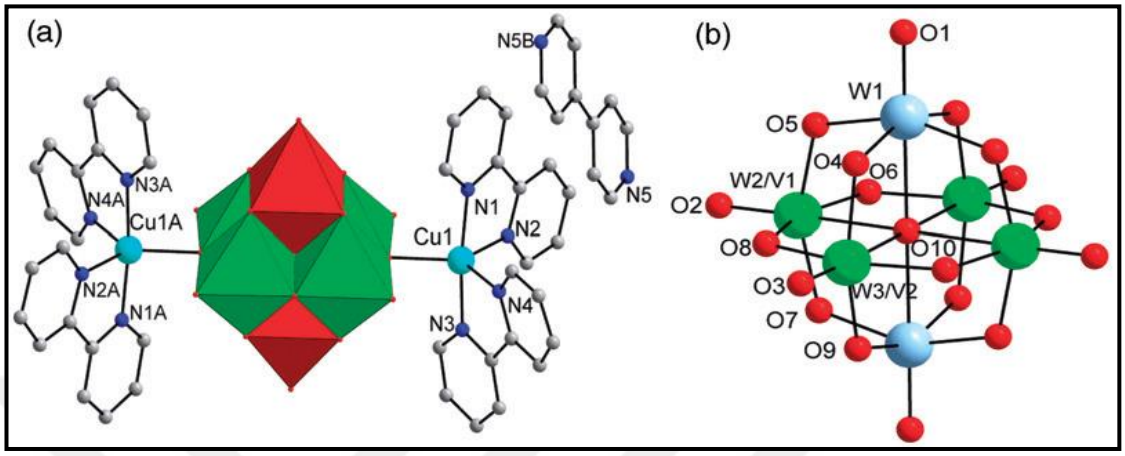
Şekil 1.2.2.1. 3 a) $Ni_2V_2W_4$'ün asimetrik birimi b) $[W_4V_2O_{19}]^{4-}$'ün görünümü [26]

İzopolivanadotungstate tuzları $\{Co(H_2O)_6K_2V_2W_4O_{19}$ ve $[Co(H_2O)_6]_2V_2W_4O_{19}\}$ (Şekil 1.2.2.1.4) Driss ve arkadaşları tarafından $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ ve kobalt(II) nitratın sulu çözeltilerinden elde edilmiştir. $[V_2W_4O_{19}]^{-4}$ yapısı, iki vanadyum ve dört tungsten atomunun altı metalik pozisyona dağıtıldığı Lindqvist anyonunun yapısıdır. $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ ve $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ maksimum etkileşimler (yüz yüze etkileşim) için yüzleri birbirine paralel olacak şekilde düzenlenmiştir [71].



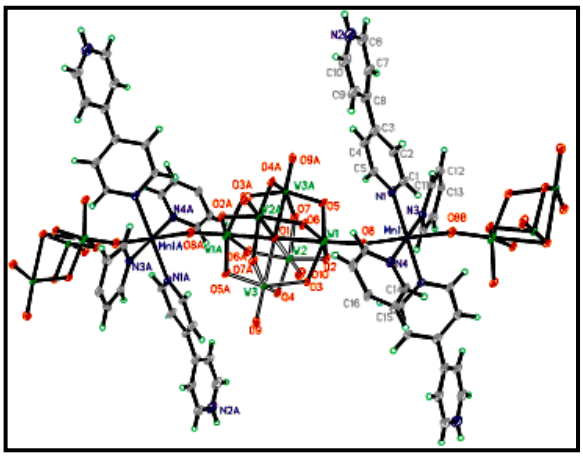
Şekil 1.2.2.1. 4 a) $Co(H_2O)_6K_2V_2W_4O_{19}$ ve b) $[Co(H_2O)_6]_2V_2W_4O_{19}$'nin yapıları [71] (K: açık gri, $[V_2W_4O_{19}]$: sarı, $Co(H_2O)_6$: mor)

Ma ve arkadaşları tarafından hidrotermal koşullar altında Lindqvist-tip yapıda inorganik-organik hibrit polioksometalat bileşiğinin $\{[V_2W_4O_{19}\{Cu(2,2'\text{-bipy})_2\}_2]\cdot(4,4'\text{-bipy})\}_n$ (Şekil 1.2.2.1.5) sentezi gerçekleştirilmiştir [72].



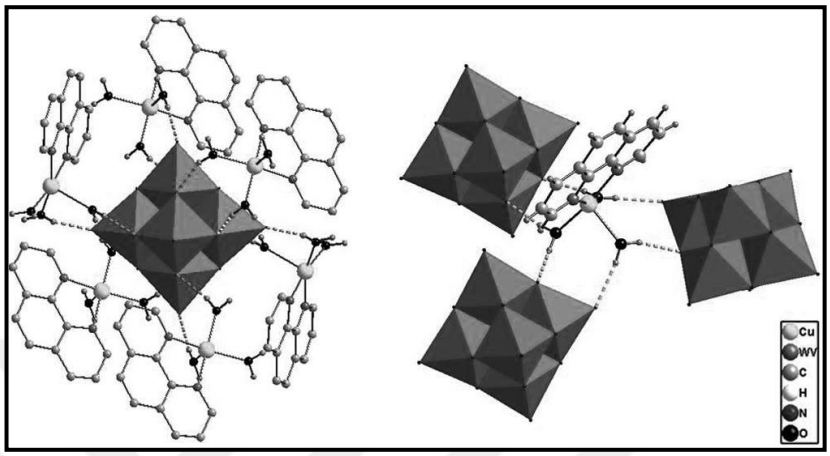
Şekil 1.2.2.1. 5 a) $\{[V_2W_4O_{19}\{Cu(2,2'\text{-bipy})_2\}_2]\cdot(4,4'\text{-bipy})\}_n$ bileşiğinin moleküler yapı birimi b) di sübsitie V^V polianyon $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$'ün top çubuk model gösterimi [72]

Wang yeni bir tür olan organik-inorganik hibrit bileşiğini $Mn(V_2W_4O_{19})(bpy)(Hbpy)_2$ (Şekil 1.2.2.1.6) sentezlemiştir. $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ ve 4,4'-bipiridin çift dişli ligant olarak davranıp Mn(II) merkezine koordine olmuşlardır [73].

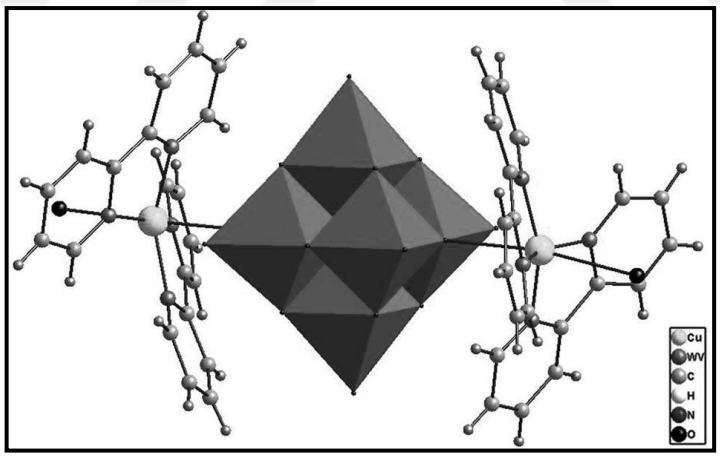


Şekil 1.2.2.1. 6 $Mn(V_2W_4O_{19})(bpy)(Hbpy)_2$ bileşiğinin ORTEP diyagramı [73]

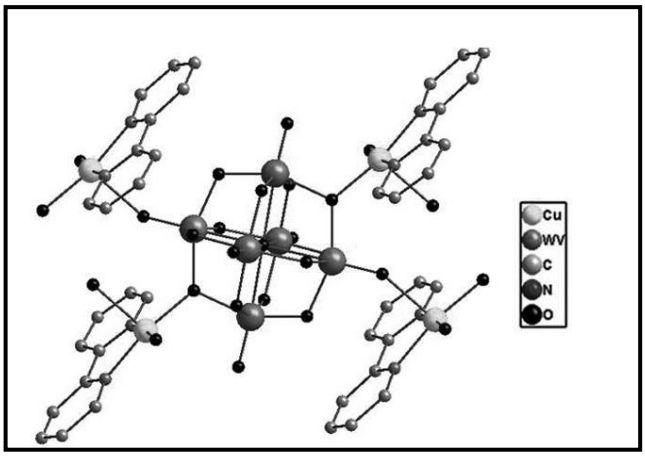
Lindqvist-tip polianyon destekli bakır bileşikleri $[Cu(phen)(H_2O)_3]_2[V_2W_4O_{19}]$ (Şekil 1.2.2.1.7), $[Cu(bpy)_2][H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 6H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.8), $[Cu(bpy)_2(H_2O)]_2][H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.9) sulu ortamda Wang ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [23].



Şekil 1.2.2.1. 7 $[Cu(phen)(H_2O)_3]_2[V_2W_4O_{19}]$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi [23]

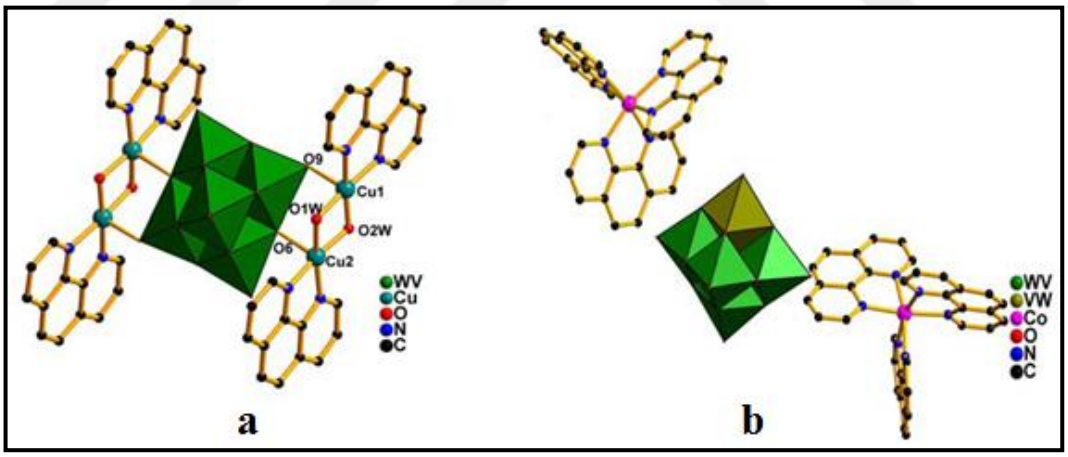


Şekil 1.2.2.1. 8 $[Cu(bpy)_2][H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 6H_2O$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi [23]



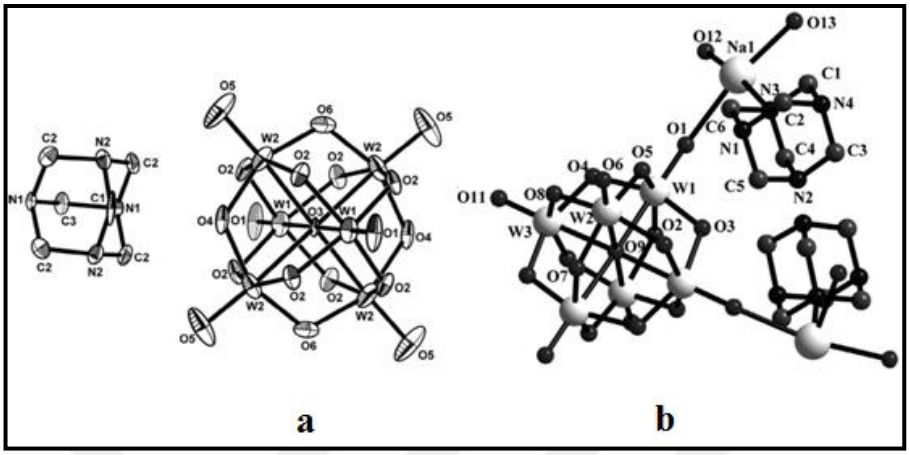
Şekil 1.2.2.1. 9 $[Cu(bpy)_2(H_2O)]_2][H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi [23]

Jie ve arkadaşları iki yeni organik-inorganik heteropolioksometalat bileşiğinin $[\{Cu(1,10\text{-phen})OH\}_2]_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 6H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.10a) ve $[Co(1,10\text{-phen})_3]_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 5H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.10b) sentezini hidrotermal olarak gerçekleştirmişlerdir [74].



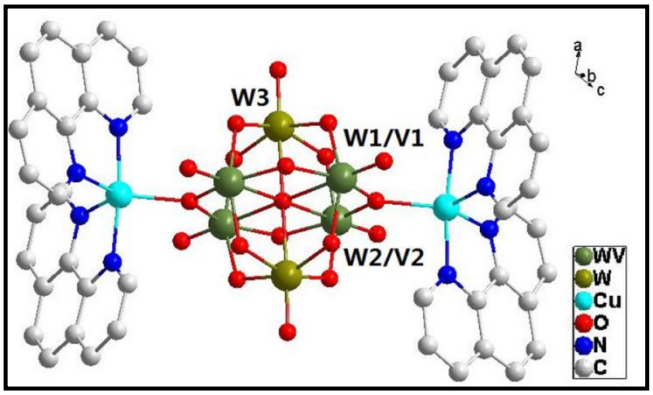
Şekil 1.2.2.1. 10 a) $[\{Cu(1,10\text{-phen})OH\}_2]_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 6H_2O$ bileşiğinin moleküler birimi b) $[Co(1,10\text{-phen})_3]_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 5H_2O$ bileşiğinin moleküler birimi [74]

Yerra ve arkadaşları ayrık küme bileşiği $[HMTAH]_2[H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.11a) ve koordinasyon polimeri $[Na_2(H_2O)_4]_n[H_2V_2W_4O_{19}]_n\cdot 2nHMTA\cdot 2nH_2O$ (Şekil 1.2.2.1.11b) sentezini gerçekleştirmişlerdir [75].



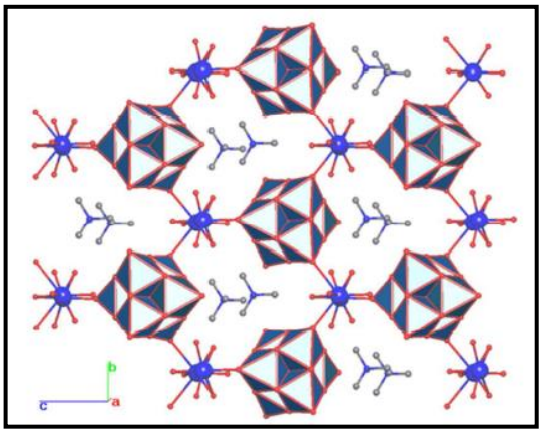
Şekil 1.2.2.1. 11 a) $[HMTAH]_2[H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin ORTEP diyagramı b) $[Na_2(H_2O)_4]_n[H_2V_2W_4O_{19}]_n\cdot 2nHMTA\cdot 2nH_2O$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi [75]

Xu ve arkadaşları di-vanadyum sübstitüye Lindqvist-tip polioksometalat bileşiğini $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2]_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.12) hidrotermal olarak sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir [28].



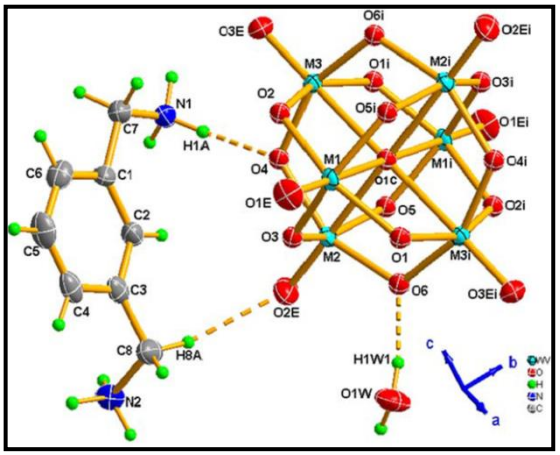
Şekil 1.2.2.1. 12 $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2]_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin top çubuk model gösterimi [28]

$(NMe_4)Na_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 8H_2O$ bileşiği (Şekil 1.2.2.1.13) Abramov ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [29].



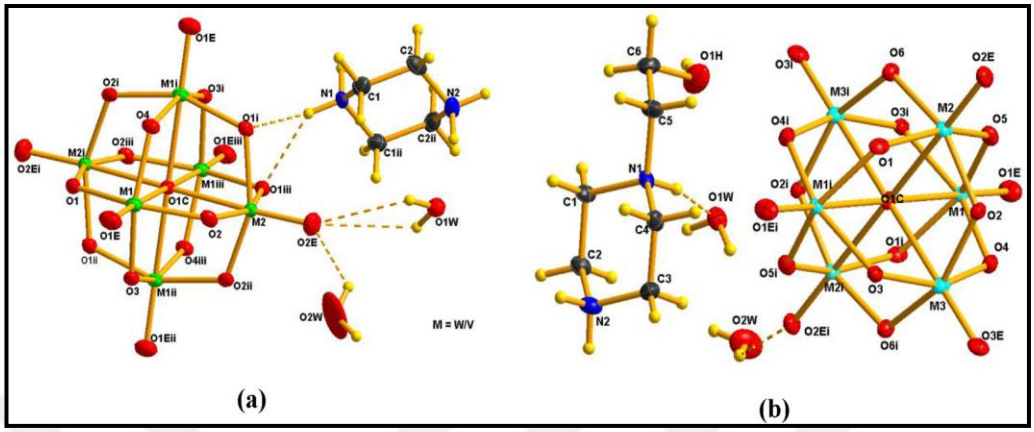
Şekil 1.2.2.1. 13 $(NMe_4)Na_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 8H_2O$ bileşiğinde altıgen düzlemsel tabakanın kesiti [29]

Soussi ve arkadaşları $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.14) bileşiğini hidrotermal koşullar altında elde edildiğini bildirmişlerdir [30].



Şekil 1.2.2.1. 14 $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin ORTEP diyagramı [30]

Maalaoui ve arkadaşları Lindqvist-tip vanadotungstat bileşiklerinin $(H_2pip)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.15a) $(H_2pipEtOH)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (Şekil 1.2.2.1.15b) sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirmiştir [76].

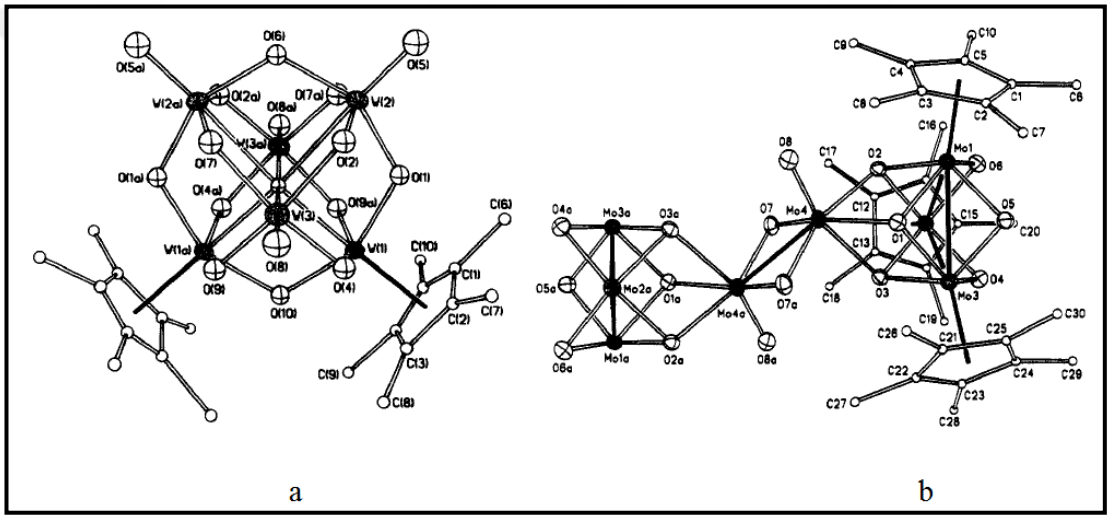


Şekil 1.2.2.1. 15 $(H_2pip)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (a) $(H_2pipEtOH)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ (b) bileşiklerinin ORTEP diyagramları [76]

1.2.3. Lindqvist Tip Homo/Hetero Polioksometalatların Cp* Türevleri

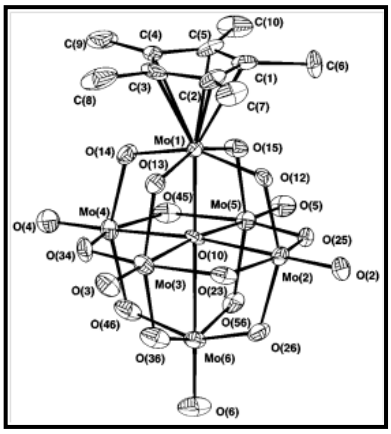
İlk geçiş metallerinin (V, Nb, Ta, Mo, W) yüksek oksidasyon durumlarında çeşitli polinükleer metal-oksijen kompleksleri oluşturduğu bilinmektedir. Hızla büyüyen bu alandaki araştırmalar, heteropoliyonları uygun şekilde modifiye etmek için organik veya organometalik türevlerin eklenmesine dayanan supramoleküler dizilerin inşasına odaklanmıştır [77].

Harper ve Rheingold nötral M-okso (M=Mo,W) kümeleri olarak gösterilen [Cp*$_2$W$_6$O$_{17}$] ve [Cp*$_6$Mo$_8$O$_{16}$] bileşiklerini (Şekil 1.2.3.1) sentezlemişlerdir [78].



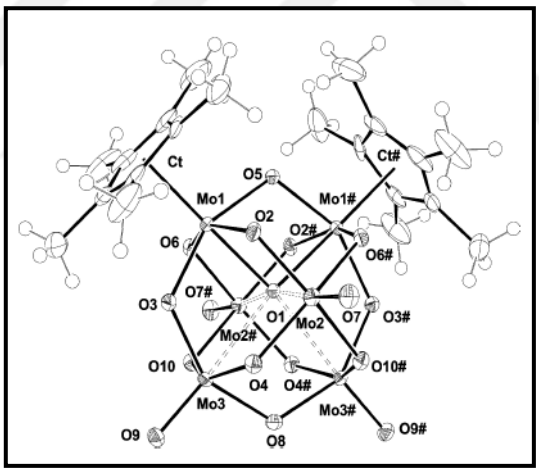
Şekil 1.2.3. 1 a) [Cp*$_2$W$_6$O$_{17}$] b) [Cp*$_6$Mo$_8$O$_{16}$] bileşiklerinin ORTEP diyagramı [78]

Bottomley ve Chen 1992 yılında [(η-C$_5$Me$_5$)][Mo(CO)$_2$]$_2$'nin kloroform içinde havada yükseltgenmesiyle [C$_5$Me$_5$O][Mo$_6$Cp*O$_{18}$] bileşiğini elde etmişlerdir [79]. Proust ve arkadaşları 1999 yılındaki çalışmalarında yeni bir yöntemle ([*n*-Bu$_4$N][MoCp*O$_3$] ile [*n*-Bu$_4$N]$_2$[Mo$_4$O$_{10}$(OMe)$_4$Cl$_2$]'nin metanol ortamındaki reaksiyonu sonucunda) [*n*-Bu$_4$N][Mo$_6$Cp*O$_{18}$] bileşiğinin (Şekil 1.2.3.2) sentezini gerçekleştirip, bileşiğin elektrokimyasal olarak aktif olduğunu rapor etmişlerdir [80].



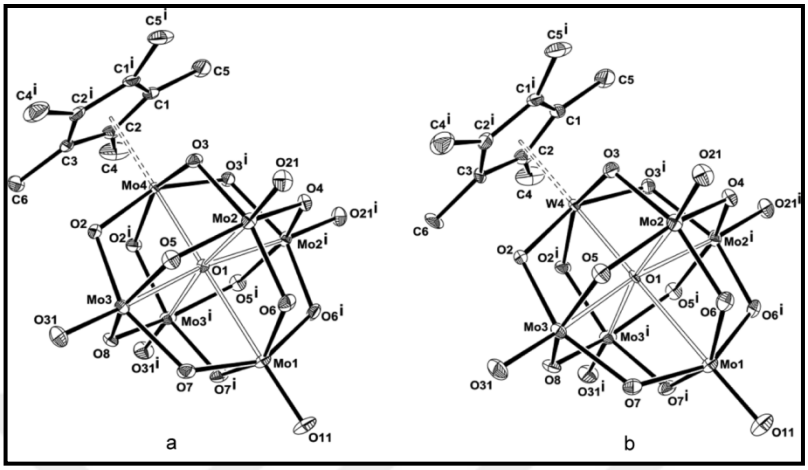
Şekil 1.2.3. 2 $[Mo_6Cp^*O_{18}]^-$ anyonunun ORTEP diyagramı [80]

Collange ve arkadaşları nötral $Cp^*_2Mo_6O_{17}$ bileşiğini (Şekil 1.2.3.3) $Cp^*_2Mo_2O_5$ dimeri ile Na_2MoO_4'ın asidik ortamdaki reaksiyonu sonucunda oldukça yüksek verimle elde etmişlerdir [81].



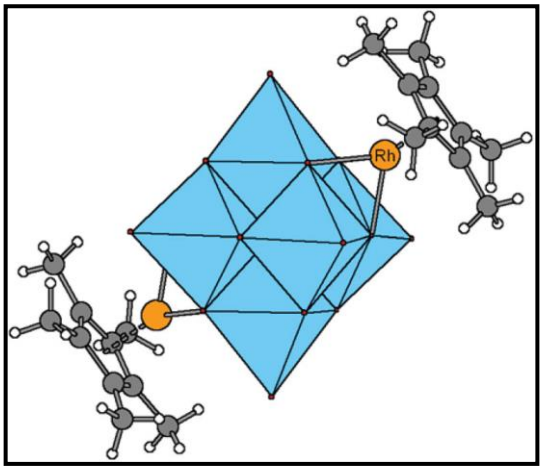
Şekil 1.2.3. 3 $Cp^*_2Mo_6O_{17}$ bileşiğinin ORTEP diyagramı [81]

Çalışkan ve arkadaşları bir seri anyonik $[Cp^*Mo_xW_{6-x}O_{18}]^-$ (x=0,1,5,6) (Şekil 1.2.3.4) ve nötral $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ (x=0,2,4,6) Lindqvist-tip POM bileşiğinin sentez ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [82,83].



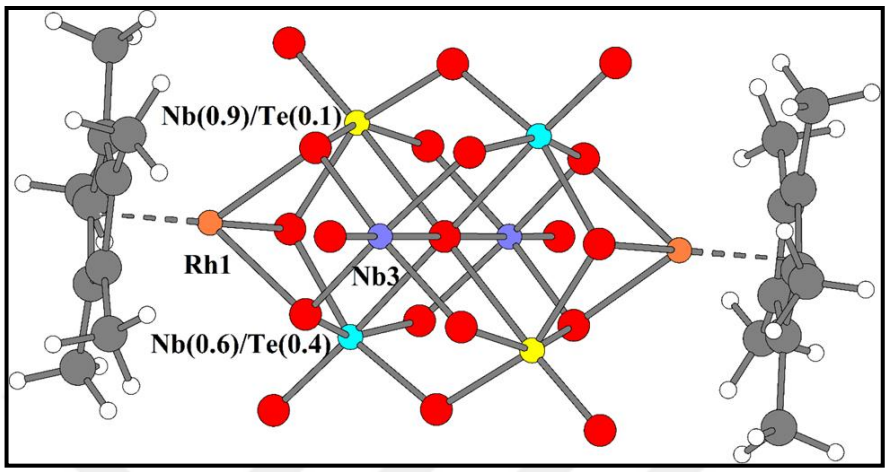
Şekil 1.2.3. 4 $[Cp^*Mo_xW_{6-x}O_{18}]^-$ iyonlarının ORTEP diyagramları a) M=Mo, b) M=W [83]

Abramov ve arkadaşları çalışmalarında Lindqvist tip yapıda $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M= Nb, Ta) ve organometalik tür $\{Cp^*Rh\}^{2+}$ içeren yeni polioksometalat bileşiklerinin (Şekil 1.2.3.5) sentezini gerçekleştirmişlerdir [84].

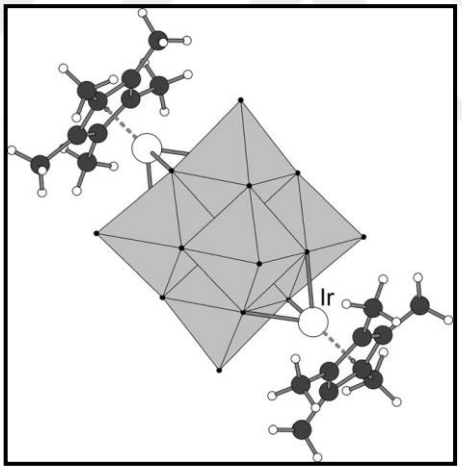


Şekil 1.2.3. 5 *trans*-$[\{Cp^*Rh\}_2M_6O_{19}]^{4-}$ iyonunun ORTEP diyagramı [84]

Abramov ve arkadaşları çalışmalarında $Na_3[\{Cp^*Rh\}_2TeNb_5O_{19}]$ (Şekil 1.2.3.6) ve $Na_4[\{Cp^*Ir\}_2Ta_6O_{19}]$ (Şekil 1.2.3.7) bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir [85,86].



Şekil 1.2.3. 6 $[\{Cp^*Rh\}_2TeNb_5O_{19}]^{3-}$ iyonunun top çubuk gösterimi [85]



Şekil 1.2.3. 7 $[\{Cp^*Ir\}_2Ta_6O_{19}]^{4-}$ iyonunun ORTEP diyagramı [86]

1.2.4.Tezin Amacı

Son yıllarda, POM'lar yapısal çeşitliliği ve kimyasal özellikleri nedeniyle araştırma gruplarının dikkatini çekmektedirler. Bu bileşikler kataliz, optik, manyetizma, tıp ve elektrokimya gibi çok geniş bir yelpazede uygulama alanı bulmaktadır. Cp* içereren organometalik heteropolioksometalatlarla ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma vardır. Bu nedenle bu doktora çalışmasında $Cp^*_2M_2O_5$ (M=Mo, W) dimerlerinden yola çıkılarak yeni Cp*, vanadyum ve molibden/tungsten içeren polioksometalatların sentezi, yapı karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi, katalitik ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

1.3.1. Materyal

1.3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Elementel Analiz	: LECO-932 CHNS
FT-IR	: Perkin Elmer LR 64912 C
Kütle Spektroskopisi	: LC/MSMS Agilent Technologie 6420
NMR	: MERCURY plus-AS 400 MHz
TGA	: Hitachi Exstar TG/DTA 7300
Vakumlu Etüv	: Vaciotem-T P selecta
XRD	: Philips X'Pert Pro

1.3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

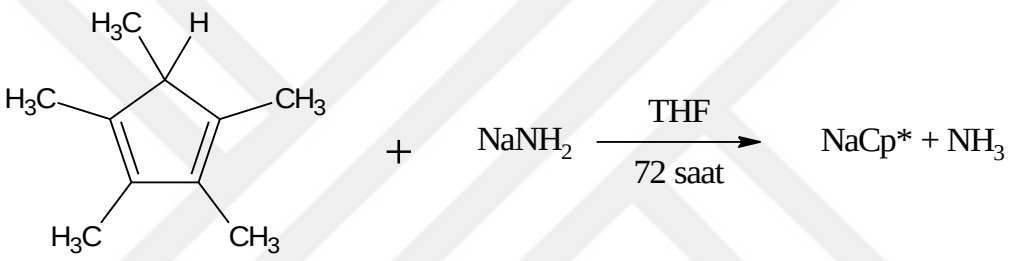
$W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, Cp*H, asetik asit, nitrik asit, n-pentan, n-hekzan, tetrahidrofuran, asetonitril: Merck; *t*-BuOOH (%70), tetrabutilfosfonyum bromür, tetrabutilamonyum bromür, tetrafenilfosfonyum bromür, n-butilpridinyum bromür, dietileter, potasyum bromür, diklorometan, kloroform, metanol, aseton: Sigma-Aldrich; $NaVO_3$, $NaNH_2$: Fluka firmalarından temin edilmiştir.

1.3.2. Yöntemler

1.3.2.1. Çıkış Maddelerinin Sentezi

1.3.2.1.1. NaCp* Bileşiğinin Sentezi

$NaNH_2$ (1 g, 0,027 mol) 100 mL THF içerisinde çözüldükten sonra üzerine Cp*H (4 g, 0,029 mol) ilave edildi. 72 saat argon altında geri kaynatılıp, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözelti P_3 filtresinden süzülerek, vakumda uçuruldu. Ürün havaya aşırı hassas olduğundan argon altında pentanla yıkandı ve vakumda kurutuldu (Ürün 2,98 g; verim %70) [87].

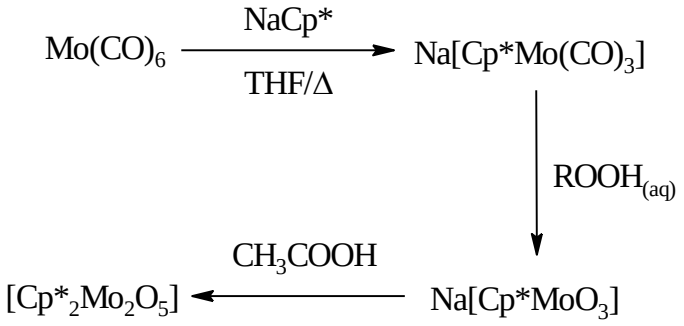


Şekil 3.2. 1 NaCp* sentezine ilişkin reaksiyon denklemi

1.3.2.1.2. [Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] Bileşiğinin Sentezi

$[Mo(CO)_6]$ (1,27 g, 4,78 mmol) bileşiği 100 mL THF'te çözülerek üzerine NaCp* (0,83 g, 5,23 mmol) eklendi. Çözelti 24 saat geri kaynatıldı ve koyu turuncu renkli, $Na[Cp^*Mo(CO)_3]$ tuzu elde edildi (IR; υ= 1 1886, 1784, 1736 cm^{-1}, CO grubuna ait kuvvetli pikler). Çözelti oda sıcaklığına soğutulup, 64 mL 0,4 M NaOH ve 4 mL %70'lik sulu *t*-BuOOH çözeltisi eklendi. Çözeltide kırmızı renk oluşumu ve kuvvetli gaz çıkışı gözlendi. Oda sıcaklığında 4 gün boyunca karışan çözeltinin rengi turuncudan açık sarıya döndü, en son çözgen uzaklaştırılıp kurutulduğunda katı $Na[Cp^*MoO_3]$ bileşiği elde edildi. Katı ürün 80 mL suda çözülüp süzüldü. Açık sarı renkli süzüntüye pH 3,8–4,0 olana kadar seyreltik asetik asit damlatılarak sarı renkli ürünün tamamen çöktürülmesi sağlandı. Çöktürme işleminin tamamlanmasından sonra 4 x 100 mL eter ile ürün ekstrakte edildi. Organik tabaka saf suyla yıkandıktan sonra üzerine Na_2SO_4 ilave edilerek bir gece kurutuldu. Çözgen uçurulduktan sonra,

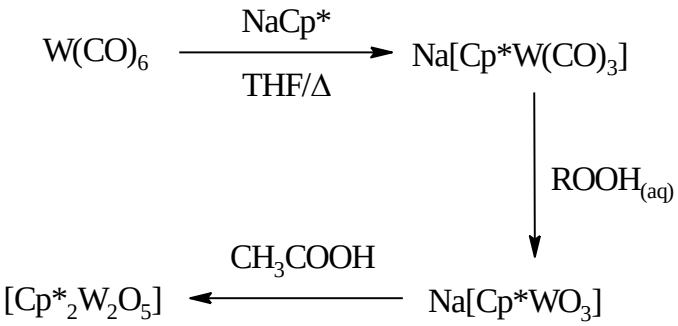
sarı renkli ürün [$Cp^*_2Mo_2O_5$] (0,58 g, 1,07 mmol, %45 verim) elde edildi. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda 2,05 ppm'de görülen tekli rezonans sinyali Cp* grubundaki metil protonlarına aittir ve literatürle uyum içerisindedir [87].



Şekil 3.2. 2 $Cp^*_2Mo_2O_5$ dimerinin sentez yolu

1.3.2.1.3. [$Cp^*_2W_2O_5$] Bileşiğinin Sentezi

[$W(CO)_6$] (1,33 g, 3,78 mmol) bileşiği 100 mL THF'te çözülerek üzerine NaCp* (0,75 g, 4,74 mmol) eklendi. Çözelti 24 saat geri kaynatıldı ve koyu turuncu renkli, Na[Cp*$W(CO)_3$] tuzu elde edildi (IR, υ = 1881, 1780, 1729 cm^{-1}, CO grubuna ait kuvvetli pikler). Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulup, 50 mL su ve 3,15 mL %70'lik sulu *t*-BuOOH çözeltisi eklendi. Çözeltide kırmızı renk oluşumu ve kuvvetli gaz çıkışı gözlendi. Oda sıcaklığında 6 gün boyunca karışan çözeltinin rengi turuncudan sarıya döndü, sonunda renksiz oldu. Daha sonra çözgen uzaklaştırılıp kurutulduğunda beyaz renkli katı Na[Cp*WO_3] bileşiği elde edildi. Katı ürün 80 mL suda çözülüp süzüldü. Açık sarı renkli süzüntüye pH 3,8–4,0 olana kadar seyreltik asetik asit damlatılarak sarı ürünün tamamen çöktürülmesi sağlandı. Çöktürme işleminin tamamlanmasından sonra 4 x 100 mL CH_2Cl_2 ile ürün ekstrakte edildi. Organik tabaka saf suyla yıkandıktan sonra üzerine Na_2SO_4 ilave edilerek bir gece kurutuldu. Çözgen uçurulduktan sonra sarı renkli katı ürün $Cp^*_2W_2O_5$ (0,78 g, 1,05 mmol, %55 verim) elde edildi. ^{1}H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda 2,19 ppm'de görülen tekli rezonans sinyali Cp* grubundaki metil protonlarına aittir ve literatürle uyum içerisindedir [87].



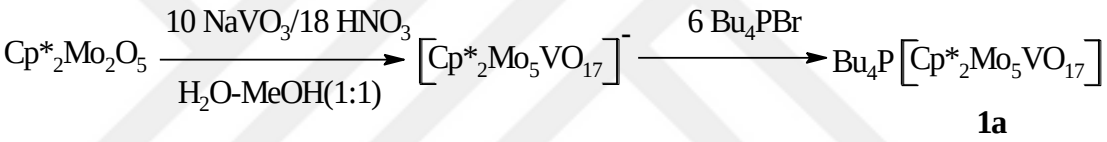
Şekil 3.2. 3 $Cp^*_2W_2O_5$ dimerinin sentez yolu

1.3.2.2. Vanadyum İçeren Yeni Anyonik POM Bileşiklerinin Sentezi

Sentez çalışmalarında öncelikle $[Cp^*_2M_2O_5]$ (M= Mo, W) dimerlerinin $NaVO_3$ bileşiği kullanılarak farklı stokiyometrik oranlarda (1/4 mol, 1/8 mol, 1/10 mol) asidik su-metanol (1:1) ortamında Bu_4PBr ile reaksiyonları denenmiştir. Reaksiyonlar sonucunda en yüksek % verimler 1/10 mol stokiyometrik oran kullanıldığında elde edildiğinden, çeşitli brom tuzları (Bu_4PBr, Bu_4NBr, Ph_4PBr, $BuNC_5H_5Br$) ile sentezlenen yeni POM bileşiklerinin reaksiyonlarında 1/10 mol stokiyometrik oran kullanılmıştır.

1.3.2.2.1. [Kat][$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] Bileşikleri

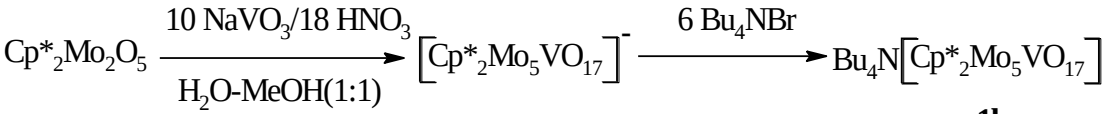
1.3.2.2.1.1. $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1a)



1a

$[Cp^*_2Mo_2O_5]$ (54 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. $NaVO_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL suda çözünmüş (203 mg, 0,6 mmol) Bu_4PBr eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 82 mg, %62 verim). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 451 (w), 517 (w), 607 (m), 759 (s), 832 (m), 876 (m), 973 (s), 1097 (m), 1227 (m), 1368 (m), 1443 (m), 2868 (m), 2926 (m), 3412 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan. $C_{36}H_{66}PMo_5VO_{17}$ (1332,51 g/mol): C, 32,45; H, 4,99. Bulunan: C, 32,98; H, 5,18. TGA (ayrılan gruplar 2 Cp* ve 4 Bu) hesaplanan: %37,44; bulunan %37,39. ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 0,90 (s, 12H, Me), 1,46 (m, 16H, CH_2), 1,91 (s, 30H, Cp*), 2,48 (s, 8H, CH_2). ^{31}P NMR (DMSO-d_6): δ 33,79. ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

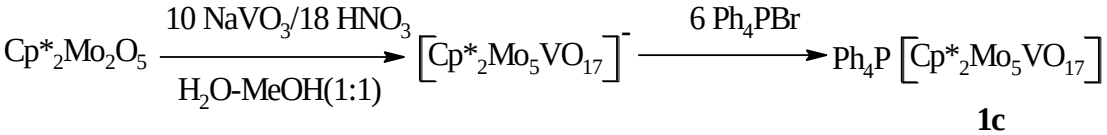
1.3.2.2.1.2. $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1b)



1b

$[Cp^*_2Mo_2O_5]$ (54 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. $NaVO_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL suda çözünmüş (193 mg, 0,6 mmol) Bu_4NBr eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 73 mg, %55 verim). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 453 (w), 522 (w), 603 (w), 760 (s), 830 (m), 877 (m), 974 (s), 1152 (m), 1368 (m), 1458 (m), 1480 (m), 2871 (m), 2924 (m), 3409 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan: $C_{36}H_{66}NMo_5VO_{17}$ (1315,54 g/mol): C, 32,87; H, 5,06; N, 1,06. Bulunan: C, 32,57; H, 5,10; N, 0,98. TGA (ayrılan grup $Bu_4NCp^*_2$) hesaplanan: %38,99; bulunan %38,07. ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 0,90 (s, 12H, Me), 1,31 (dd, 8H, CH_2), 1,56 (s, 8H, CH_2), 1,91 (s, 30H, Cp*), 3,15 (m, 8H, CH_2). ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

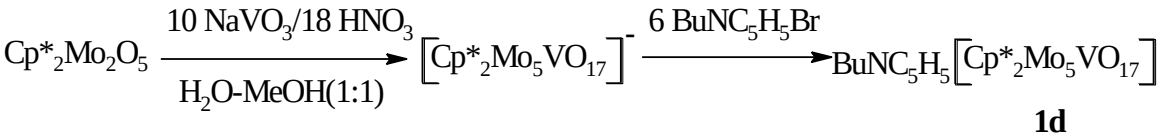
1.3.2.2.1.3. $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1c)



1c

$[Cp^*_2Mo_2O_5]$ (54 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. $NaVO_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL kloroformda çözünmüş (251 mg, 0,6 mmol) Ph_4PBr eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 114 mg, %81 verim). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 455 (w), 526 (s), 602 (w), 609 (w), 723 (s), 750 (s), 819 (s), 974 (s), 1108 (s), 1369 (m), 1438 (s), 1484 (m), 2922 (m), 2963 (m), 3419 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan. $C_{44}H_{50}PMo_5VO_{17}$ (1412,47 g/mol): C, 37,41; H, 3,57. Bulunan: C, 37,06; H, 3,54. TGA (ayrılan grup $PPh_4Cp^*_2$) hesaplanan: %43,18; bulunan 43,21. ^{1}H NMR (DMSO-d_6): δ 1,91 (s, 30H, Cp*), 7,70-7,97 (m, 15H, Ar). ^{31}P NMR (DMSO-d_6): δ 22,23. ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

1.3.2.2.1.4. $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1d)



1d

$[Cp^*_2Mo_2O_5]$ (54 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. $NaVO_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL suda çözünmüş (216 mg, 0,6 mmol) $BuNC_5H_5Br$ eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 91 mg, %75 verim). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 443 (w), 519 (w), 603 (w), 634 (w), 760 (s), 828 (s), 876 (s), 973 (s), 1169 (m), 1367 (m), 1485 (m), 2869 (m), 2925 (m), 3434 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan: $C_{29}H_{44}NMo_5VO_{17}$ (1209,30 g/mol): C, 28,80; H, 3,67; N, 1,16. Bulunan: C, 27,98; H, 3,57; N, 1,30. TGA (ayrılan grup $BuNC_5H_5Cp^*_2$) hesaplanan: %33,62 bulunan %33,16. ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 0,88 (s, 3H, Me), 1,30 (s, 2H, CH_2), 1,91 (s, 30H, Cp*), 2,08 (s, 2H, CH_2), 4,63 (s, 2H, CH_2), 8,16 (s, 2H, CH_{py}), 8,62 (s, 1H, CH_{py}), 9,10 (2H, CH_{py}). ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

1.3.2.2.2. [Kat][Cp*$_2$W$_5$VO$_{17}$] Bileşikleri

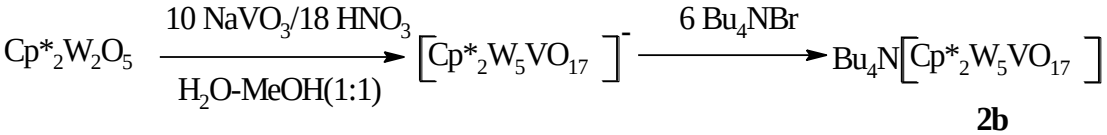
1.3.2.2.2.1. Bu$_4$P[Cp*$_2$W$_5$VO$_{17}$] (2a)



2a

[Cp*$_2$W$_2$O$_5$] (72 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. NaVO$_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO$_3$ eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL suda çözünmüş (203 mg, 0,6 mmol) Bu$_4$PBr eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 95 mg, %54 yield). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 444 (w), 502 (w), 597 (w), 769 (m), 818 (s), 978 (s), 1156 (m), 1221 (m), 1372 (m), 1442 (m), 2958 (m), 2977 (m), 3418 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan: C$_{36}$H$_{66}$PW$_5$VO$_{17}$ (1772,01 g/mol): C, 24,40, H, 3,75. Bulunan: C, 24,16, H, 3,47. TGA (ayrılan gruplar 2 Cp* ve 4 Bu) hesaplanan: %28,16; bulunan %28,35. ^{1}H NMR (DMSO-d$_6$): δ 0,90 (t, 12H, Me), 1,40 (m, 16H, CH$_2$), 2,21 (s, 30H, Cp*) 2,48 (s, 8H, CH$_2$). ^{31}P NMR (DMSO-d$_6$): δ 33,78. ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

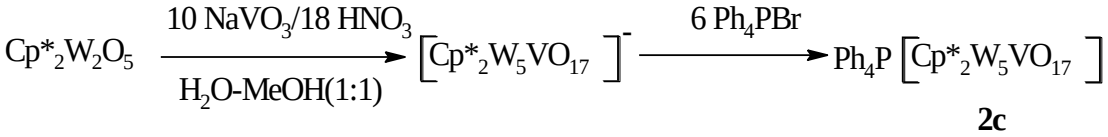
1.3.2.2.2.2. $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (2b)



2b

$[Cp^*_2W_2O_5]$ (72 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. $NaVO_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 3 mL suda çözünmüş (193 mg, 0,6 mmol) Bu_4NBr eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 94 mg, %54 verim). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 447 (w), 532 (w), 597 (w), 818 (s), 979 (s), 178 (m), 1372 (m), 1441 (m), 1486 (m), 2923 (m), 2961 (m), 3430 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan: $C_{36}H_{66}NW_5VO_{17}$ (1755,04 g/mol): C, 24,64, H, 3,79, N, 0,80. Bulunan: C, 24,67, H, 3,59, N, 0,80. TGA (ayrılan grup $Bu_4NCp^*_2$) hesaplanan: %29,22 bulunan %29,11. ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 0,90 (t, 12H, Me), 1,31 (d, 8H, CH_2) 1,57, (s, 8H, CH_2), 2,21 (s, 30H, Cp*), 3,15 (m, 8H, CH_2). ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

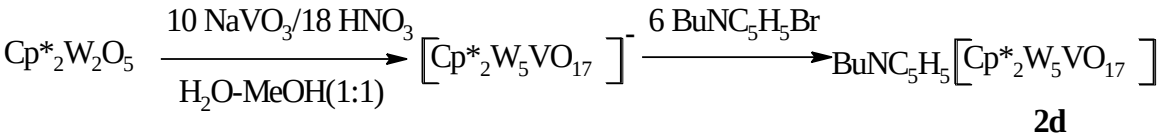
1.3.2.2.2.3. $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (2c)



2c

$[Cp^*_2W_2O_5]$ (72 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. $NaVO_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL kloroformda çözünmüş (251 mg, 0,6 mmol) Ph_4PBr eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 108 mg, %58 verim). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 449 (w), 526 (m), 623 (w), 688 (m), 722 (m), 769 (m), 812 (m), 976 (s), 1108 (s), 1154 (m), 1247 (m), 1438 (s), 1484 (m), 2920 (m), 3484 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan: $C_{44}H_{50}PW_5VO_{17}$ (1851,97 g/mol): C, 28,54, H, 2,72. Bulunan: C, 29,47, H, 2,80. TGA (ayrılan grup $PPh_4Cp^*_2$) hesaplanan: %32,93; bulunan %33,94. ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 1,91 (s, 30H, Cp*), 7,70-7,95 (m, 15H, Ar). ^{31}P NMR (DMSO-d_6): δ 22,22. ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

1.3.2.2.2.4. $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (2d)



2d

$[Cp^*_2W_2O_5]$ (72 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. $NaVO_3$ (121 mg, 1 mmol) 5 mL sıcak su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL suda çözünmüş (216 mg, 0,6 mmol) $BuNC_5H_5Br$ eklendiğinde ürün oluşmaya başladı. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. 24 saat sonunda elde edilen ürün süzülerek, su ve metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 50 ºC'de kurutuldu. (Ürün 94 mg, %57 verim). IR (KBr pellet, cm^{-1}): υ= 450 (w), 524 (w), 598 (m), 682 (w), 732 (m), 851 (m), 976 (s), 1170 (m), 1372 (m), 1441 (m), 1487 (m), 2920 (m), 2960 (m), 3415 (w) cm^{-1}. Elem. Anal. Hesaplanan: $C_{29}H_{44}NW_5VO_{17}$ (1648,80 g/mol): C, 21,13, H, 2,69, N, 0,85. Bulunan: C, 21,79, H, 2,30, N, 0,76. TGA (ayrılan grup $BuNC_5H_5Cp^*_2$) hesaplanan: %24,66; bulunan %24,34. ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 0,92 (s, 3H, Me), 1,30 (s, 2H, CH_2), 2,08 (s, 2H, CH_2), 2,21 (s, 30H, Cp*), 4,63 (s, 2H, CH_2), 8,19 (s, 2H, CH_{py}), 8,61 (s, 1H, CH_{py}), 9,12 (s, 2H, CH_{py}). ICP-MS: Kalitatif analiz sonucuna göre yapıda vanadyum olduğu tespit edildi.

1.3.2.2.3. [Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] ile Na$_3$VO$_4$'ın farklı stokiyometrik oranlarda (1/10, 1/8, 1/4) reaksiyonları

1.3.2.2.3.1. [Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] ile Na$_3$VO$_4$'ın 1/10 mol oranında reaksiyonu

$$Cp^*_2Mo_2O_5 \xrightarrow[18\ HNO_3]{10\ Na_3VO_4} \text{Ürün elde edilemedi.}$$

[Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] (54 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. Na$_3$VO$_4$ (183 mg, 1 mmol) 5 mL su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO$_3$ eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL suda çözünmüş (203 mg, 0,6 mmol) Bu$_4$PBr eklendi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon ortamında ürün oluşumuna dair çökelme gözlenmedi. Çöktürme işlemi ile ürün elde edebilmek için reaksiyon sonunda farklı işlemler denendi:

- Reaksiyon ortamından 1 mL çözelti alınarak üzerine hekzan eklendi çökelme olmadı.
- Reaksiyon ortamından 1 mL alınarak üzerine eter eklendi çökelme olmadı.
- Reaksiyon ortamından alınan çözelti eter ile ekstrakte edilmeye çalışıldı. Organik faza geçen herhangi bir ürün olmadı.
- Reaksiyon ortamından alınan çözelti etilasetat ile ekstrakte edilmeye çalışıldı. Organik faza geçen herhangi bir ürün olmadı.
- Kalan çözelti vakumda uçuruldu yağımsı bir madde elde edildi.

Bu işlemlerin sonunda herhangi bir katı madde izolasyonu yapılamadı.

1.3.2.2.3.2.[Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] ile Na$_3$VO$_4$'ın 1/8 mol oranında reaksiyonu

$$Cp^*_2Mo_2O_5 \xrightarrow[18\ HNO_3]{8\ Na_3VO_4} \text{Ürün elde edilemedi.}$$

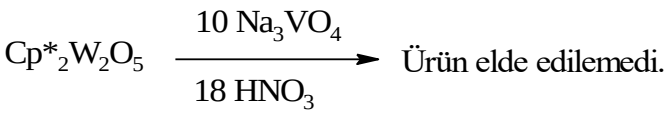
[Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] (27 mg, 0,05 mmol), 2,5 mL metanol içerisinde çözüldü. Na$_3$VO$_4$ (72 mg, 0,4 mmol) 2,5 mL su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO$_3$ eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 1 mL suda çözünmüş (100 mg, 0,3 mmol) Bu$_4$PBr eklendi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon ortamında ürün oluşumuna dair çökelme gözlenmedi.

1.3.2.2.9.3.[Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] ile Na$_3$VO$_4$'ın 1/4 mol oranında reaksiyonu

$$Cp^*_2Mo_2O_5 \xrightarrow[18\ HNO_3]{4\ Na_3VO_4} \text{Ürün elde edilemedi.}$$

[Cp*$_2$Mo$_2$O$_5$] (27 mg, 0,05 mmol), 2,5 mL metanol içerisinde çözüldü. Na$_3$VO$_4$ (36 mg, 0,2 mmol) 2,5 mL su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO$_3$ eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 1 mL suda çözünmüş (100 mg, 0,3 mmol) Bu$_4$PBr eklendi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon ortamında ürün oluşumuna dair çökelme gözlenmedi.

1.3.2.2.3.4.[$Cp^*_2W_2O_5$] ile Na_3VO_4'ın 1/10 mol oranında reaksiyonu



[$Cp^*_2W_2O_5$] (72 mg, 0,1 mmol), 5 mL metanol içerisinde çözüldü. Na_3VO_4 (183 mg, 1 mmol) 5 mL su içerisinde çözülerek, çözeltiler karıştırıldı ve renk değişimi gözlenmedi. Bu karışıma 1 M (1,8 mL, 1,8 mmol) HNO_3 eklendikten sonra 2 saat karıştırıldı. Üzerine 2,5 mL suda çözünmüş (203 mg, 0,6 mmol) Bu_4PBr eklendi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon ortamında ürün oluşumuna dair çökelme gözlenmedi.

1.4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada $[Cp^*_2M_2O_5]$ (M=Mo, W) dimerlerinin Na_3VO_4 ile 1/10 mol stokiyometrik oranı kullanılarak asidik su-metanol ortamında çeşitli brom tuzları (Bu_4PBr, Bu_4NBr, Ph_4PBr, $BuNC_5H_5Br$) ilavesi ile bir seri anyonik POM bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni POM bileşiklerine ilişkin elementel analiz değerleri ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 1.4.1'de özetlenerek verilmiştir.

Tablo 1.4. 1 **1a-d, 2a-d** nolu bileşiklerin elementel analiz sonuçları ve fiziksel özellikleri

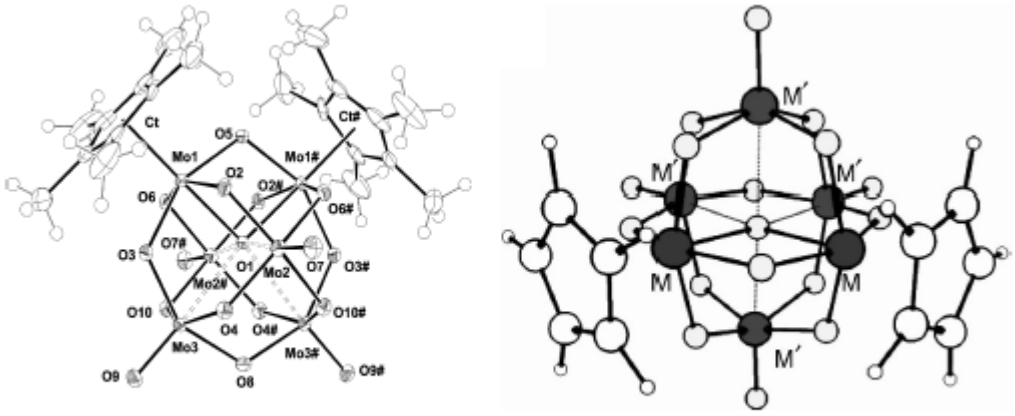
Bileşik No*	**Bileşik**	**Verim %**	**Renk**	**Elementel Analiz Teorik (Deneysel) %**		
				C	**H**	**N**
1a	$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	62	Kahverengi	32,45 (32,98)	4,99 (5,18)	-
1b	$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	55	Kahverengi	32,87 (32,57)	5,06 (5,10)	1,06 (0,98)
1c	$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	81	Kahverengi	37,41 (37,06)	3,57 (3,54)	-
1d	$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	75	Kahverengi	28,80 (27,98)	3,67 (3,57)	1,16 (1,30)
2a	$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	54	Kahverengi	24,40 (24,16)	3,75 (3,47)	-
2b	$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	54	Kahverengi	24,64 (24,67)	3,79 (3,59)	0,80 (0,80)
2c	$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	58	Kahverengi	28,54 (29,47)	2,72 (2,80)	-
2d	$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	57	Kahverengi	21,13 (21,79)	2,69 (2,30)	0,85 (0,76)

***** Bütün bileşikler için ICP-MS analizi ile yapıda vanadyumun var olduğu kalitatif olarak tespit edilmiştir.

Yeni POM bileşiklerinin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) yapıları elementel analiz, toz X-ışını kırınımı (XRD), TGA ve bazı spektroskopik yöntemlerlerden (FT-IR, NMR, ESI) elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Havada kararlı olan bu bileşikler, suda çözünmemekte, organik çözgenlerde ise sınırlı olarak çözünmektedirler. Defalarca denenmesine rağmen bu ürünlere ilişkin X-ışınları analizine uygun kristal elde edilememiştir. ICP-MS analizi tüm bileşkler için gerçekleştirilmiş; yapıda vanadyum olduğu kalitatif olarak tespit edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklere ilişkin elementel analiz, XRD, TGA ve bazı spektroskopik yöntemlerlerden (FT-IR, NMR, ESI) elde edilen veriler, $[Kat][Cp^*_2M_5VO_{17}]$ ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**), M= Mo (**1**), W (**2**)) genel formülüne sahip POM bileşiklerinin Lindqvist yapıda olduklarını desteklemektedir.

Literatürde $Cp^*_2Mo_2O_5$ dimeri ile Na_2MoO_4'ın reaksiyonu sonucu elde edilen ORTEP diyagramı aşağıda verilen (**a**) nötral POM bileşiği $Cp^*_2Mo_2O_{17}$ [81] ve $[Cp^*_2M_2O_5]$ dimerleri ile Na_2MO_4'ın (M=Mo, W) asidik sulu ortamdaki reaksiyonu sonucunda elde edilen genel yapısı aşağıda verilen (**b**) nötral POM bileşiklerinin $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ (x=0,2,4,6) [83] Lindqvist yapıda olması; sentezlenen yeni POM bileşiklerinin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) Lindqvist yapıda olabileceklerine dair kuvvetli kanıt niteliğindedir.



a **b**

a) $Cp^*_2Mo_2O_{17}$'nın ORTEP diyagramı [81] **b)** $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ (x=0,2,4,6) [83]

Çalışmada $[Cp^*_2Mo_2O_5]$ dimerinin Na_3VO_4 ile farklı stokiyometrik oranlarda (1/4 mol, 1/8 mol, 1/10 mol); $[Cp^*_2W_2O_5]$ dimerinin ise Na_3VO_4 ile 1/10 mol stokiyometrik oranında asidik su-metanol (1:1) ortamında Bu_4PBr ile reaksiyonları gerçekleştirilmiş fakat ürün elde edilememiştir (Bknz. Bölüm 1.3.2.2.3.)

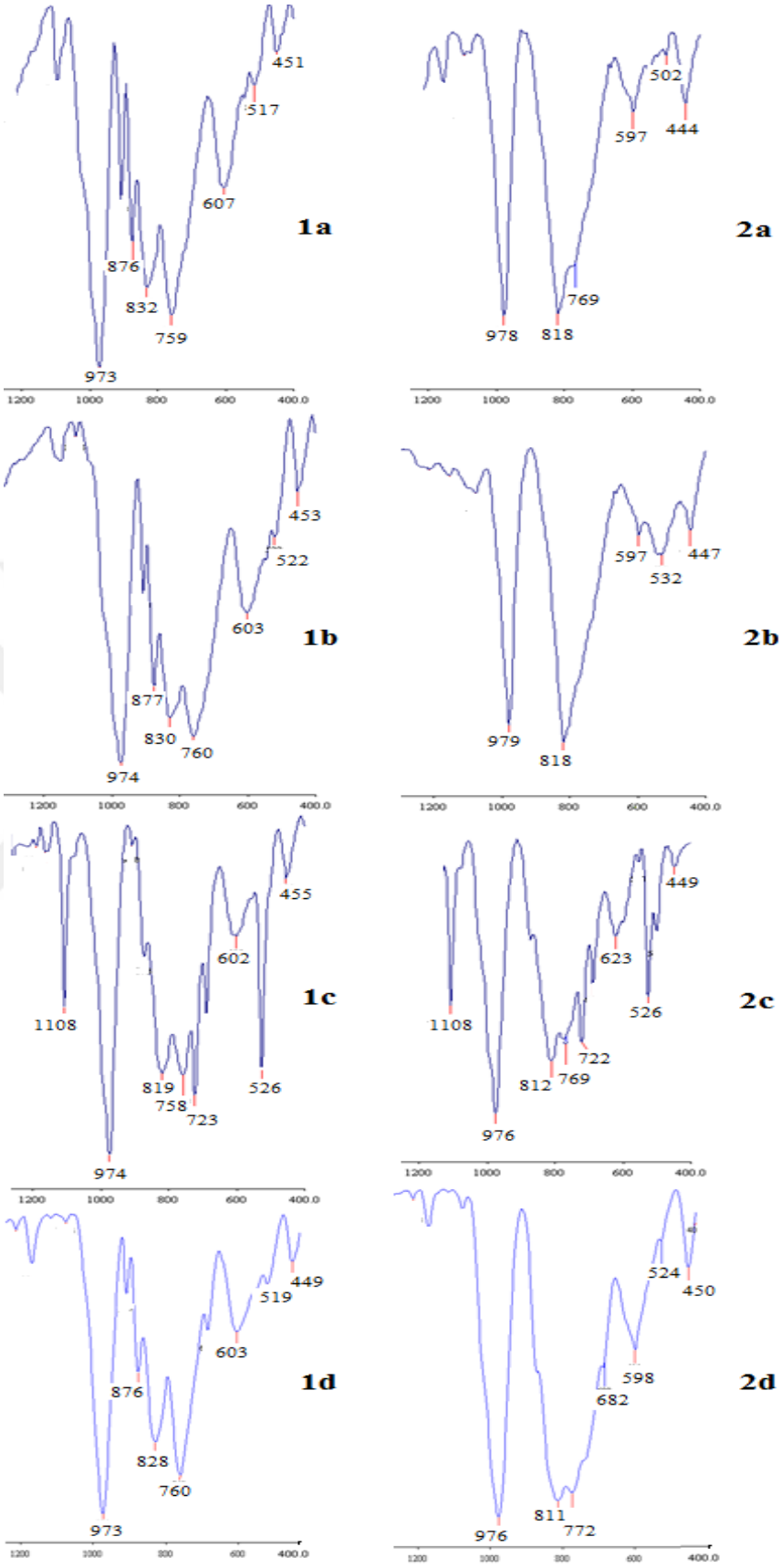
1.4.1. FT-IR

Bütün bileşikler ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri **2a-d**)) için FT-IR ölçümleri KBr pellet hazırlanarak 400-4000 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer LR 64912C cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu ürünlere ilişkin FT-IR spektrumları Şekil 1.4.1.1'de ve metal-oksijen gerilme bölgesindeki seçilmiş absorpsiyon pikleri Tablo 1.4.1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.4.1. 1 **1a-d, 2a-d** nolu bileşikler için seçilmiş FT-IR absorpsiyonları (Gözlenen M-O titreşimleri 400-1000 cm^{-1} absorpsiyon bölgesindedir.)

Bileşik No	**Bileşik**	**υ (M=O)**	**υ (M-O-M asimetrik)**	**υ (M-O-M simetrik)**
1a	$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	973	876, 832, 759	607, 517, 451
1b	$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	974	877, 830, 760	603, 522, 453
1c	$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	974	819, 758, 723	602, 526, 455
1d	$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	973	876, 828, 760	603, 519, 449
2a	$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	978	818, 769	597, 502, 444
2b	$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	979	818	597, 532, 447
2c	$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	976	812, 769, 722	623, 526, 449
2d	$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	976	811, 772, 682	598, 524, 450

Yerra ve arkadaşları $[HMTAH]_2[H_2V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğine ilişkin terminal W/V=O_t bağının gerilme titreşiminin 993 ve 958 cm^{-1}'de, W/V-O_b bağına ait gerilme titreşimlerinin 796-485 cm^{-1}'de; Çalışkan ve arkadaşları $[Cp^*Mo_xW_{6-x}O_{18}]^-$ (x=0,1,5,6) bileşiğinin terminal M=O_t (M=Mo,W) bağının gerilme titreşimlerinin 950-1000 cm^{-1}'de olduğunu bildirmiştir [75,83]. Soussi ve arkadaşları $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğine ait M=O_t (M= V, W) karakteristik bağın 1005, 957 ve 907 cm^{-1}'de, M-O_b bağına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin 788, 587 ve 435 cm^{-1}'de rapor etmişlerdir [30]. Bu çalışmalardaki veriler değerlendirildiğinde spektrumlarda yer alan 973 ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ **1a**, $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ **1d**), 974 ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ **1b**, $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ **1c**), 976 ($Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}$ **2c**, $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}$ **2d**), 978 ($Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ **2a**) ve 979 ($Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ **2b**) cm^{-1}'de piklerin terminal oksijen atomunun M=O_t (M= Mo, W, V) gerilme titreşimlerine; 800-400 cm^{-1}'de yer alan piklerin ise köprü oksijen atomlarının M-O_b-M (M= Mo, W, V) asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Gözlemlenen değerler daha önce yapılan çalışmalarda verilen değerler ile uyum içerisindedir [30,75,83]. Bütün bileşiklerde terminal M=O_t titreşimleri (973-979 cm^{-1}), M-O_b-M titreşimlerinden (444-877 cm^{-1}) daha yüksek frekansta gözlenmiştir. Bileşiklerde Mo ve W metalinin yer değiştirmesi sonucunda birçok gerilme titreşiminin daha yüksek dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir [88].



Şekil 1.4.1. 1 **1a-d**, **2a-d** nolu bileşiklere ilişkin IR spektrumları

1.4.2. ^{1}H ve ^{31}P NMR

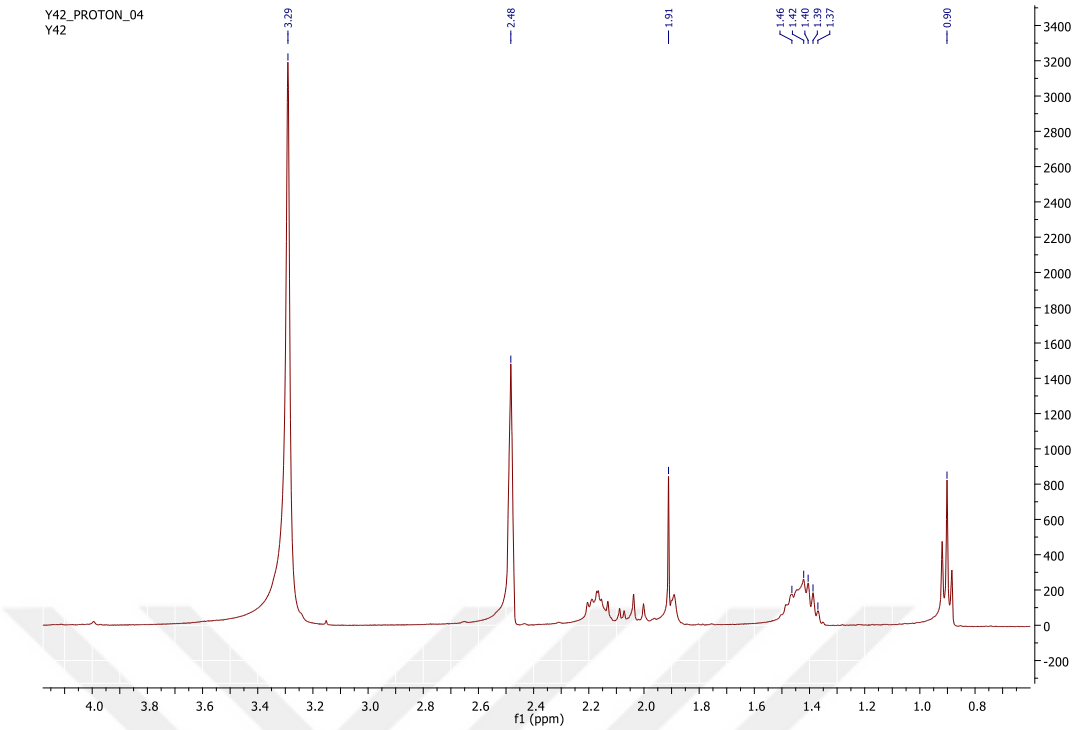
Sentezi gerçekleştirilen bütün bileşikler için ^{1}H NMR ve fosfor içeren bileşikler için ^{31}P NMR ölçümleri DMSO-d_6 içerisinde MERCURY plus-AS 400 model NMR spektrometresinde gerçekleştirilmiştir.

$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**) olan POM bileşiklerinin ^{1}H NMR spektrumlarında (Şekil 1.4.2.1 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), 1.4.2.3 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), 1.4.2.4 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), 1.4.2.6 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**), 1.4.2.7 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2a**), 1.4.2.9 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2b**), 1.4.2.10 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), 1.4.2.12 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2d**)) Cp* grubunun rezonansı beklenen 2:1 Cp*/katyon (katyon: BuP^+, BuN^+, Ph_4P^+, $BuNC_5H_5^+$) katyon oranından daha küçük bağıl integrasyonda gözlenmiştir. Bunun elde edilen üründeki $[katyon]^+$ tuzunun aşırısıyla kirlenmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

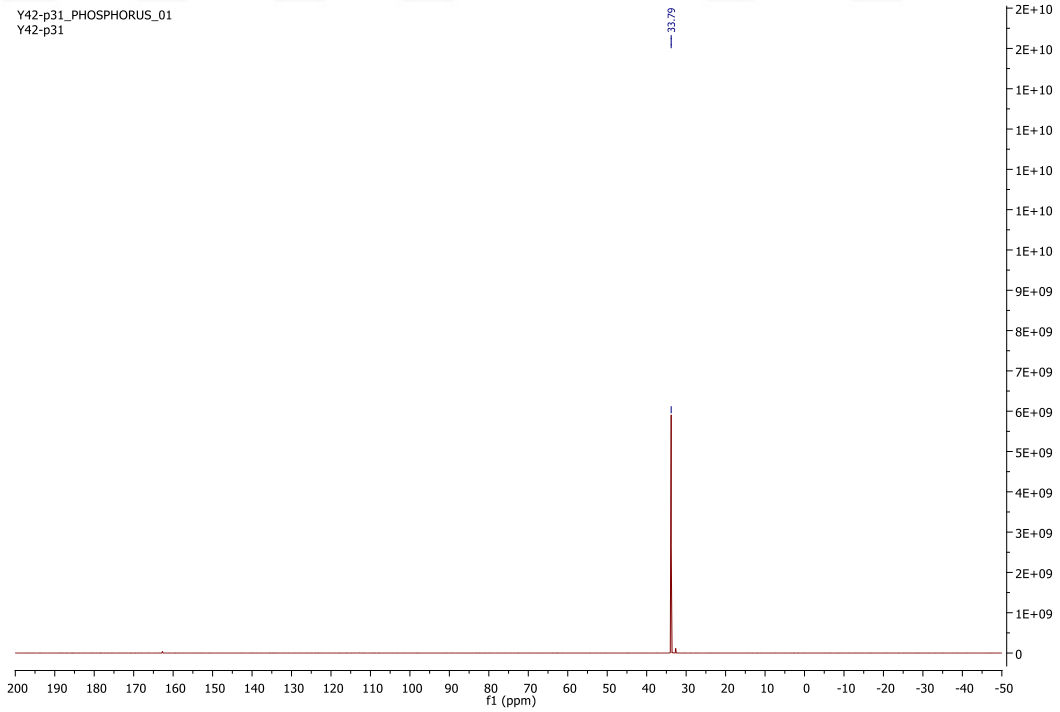
$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ^{1}H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.1) Bu_4P^+ katyonu için metil protonları δ 0,90 ppm'de, metilen protonları δ 1,46 ve 2,48 ppm'de, çözücü ve su δ 3,30 ve 2,48 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 1,91 ppm'de görülmektedir. Bu bileşiğe ilişkin ^{31}P NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.2 (**1a**)) beklenen katyon rezonansının Bu_4P^+ 33,79 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $Bu_4P[Cp^*Mo_5WO_{18}]$ bileşiğinin ^{1}H NMR verilerinde Bu_4P^+ katyonuna ilişkin metil protonları δ 0,95 ppm'de, metilen protonları δ 1,47 ve 2,17 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,17 ppm'de, ^{31}P NMR verilerinde Bu_4P^+ katyon rezonansının 35,2 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83].

$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ^{1}H ve ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [83].



Şekil 1.4.2. 1 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

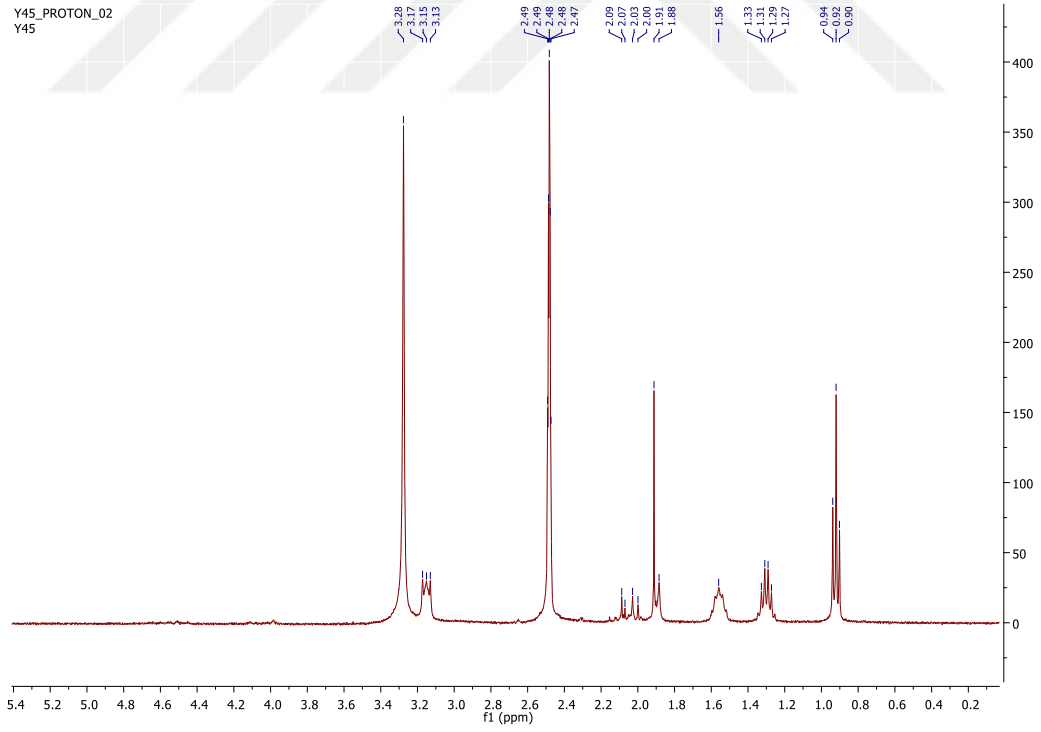


Şekil 1.4.2. 2 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.3 (**1b**)) Bu_4N^+ katyonu için metil protonları δ 0,90 ppm'de, metilen protonları δ 1,31, 1,56 ve 3,15 ppm'de, çözücü ve su δ 3,30 ve 2,48 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 1,91 ppm'de görülmektedir.

Proust ve arkadaşlarının sentezlediği $Bu_4N[Cp^*Mo_6O_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde Bu_4N^+ katyonuna ilişkin metil protonları δ 0,99 ppm'de, metilen protonları δ 1,43, 1,65 ve 3,33 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,23 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [80]. Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $Bu_4N[Cp^*Mo_5WO_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde Bu_4N^+ katyonuna ilişkin metil protonları δ 0,95 ppm'de, metilen protonları δ 1,34, 1,59 ve 3,19 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,41 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83].

$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ^1H NMR spektrumundan elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [80,83].

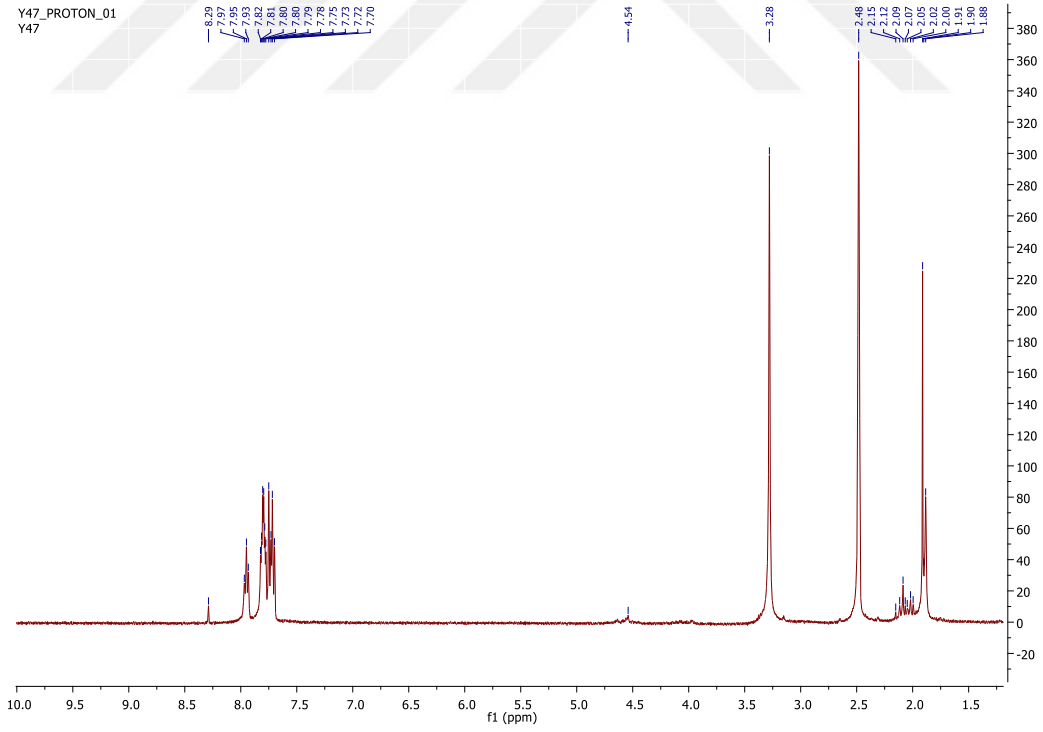


Şekil 1.4.2. 3 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

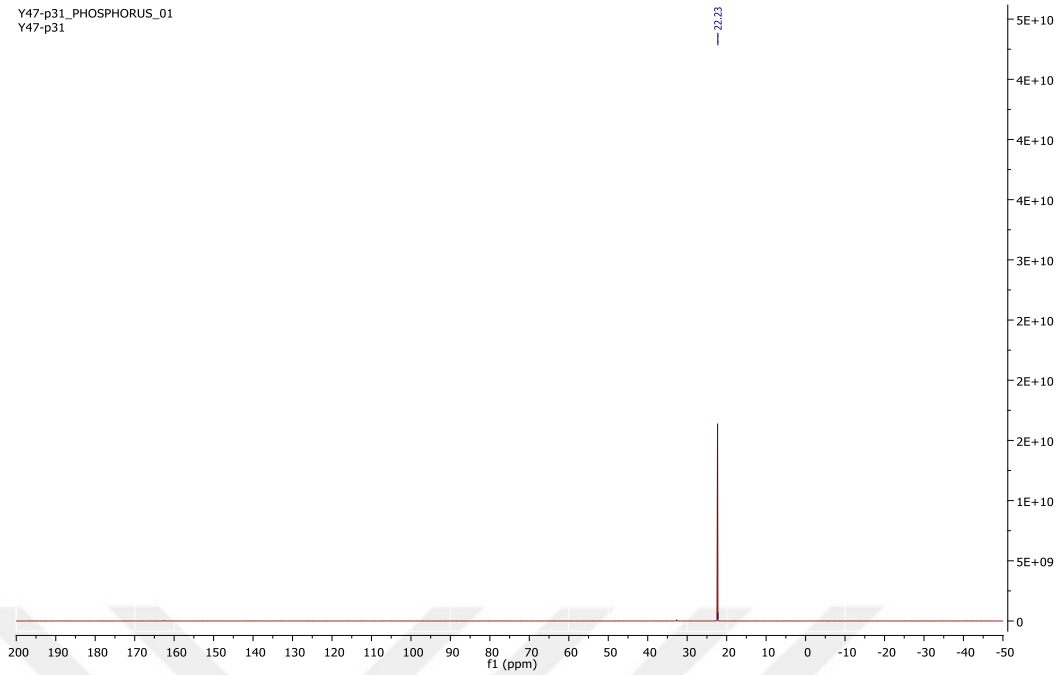
$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.4 (**1c**)) Ph_4P^+ katyonu için dört fenil protonu δ 7,97-7,70 ppm'de, çözücü ve su δ 3,28 ve 2,48 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 1,91 ppm'de görülmektedir. Bu bileşiğe lişkin ^{31}P NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.5 (**1c**)) beklenen katyon rezonansının Ph_4P^+ 22,23 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $Ph_4P[Cp^*Mo_5WO_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde Ph_4P^+ katyonu için dört fenil protonu δ 7,6-8,1 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,3 ppm'de, ^{31}P NMR verilerinde Ph_4P^+ katyon rezonansının 23,4 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83]. Ayrıca Gharah ve arkadaşlarının çalışmasında $(PPh_4)_4[PMo_{12}O_{40}]$ bileşiğinin Ph_4P^+ katyonu için ^{31}P NMR'da 24,43 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [89].

$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [83,89].



Şekil 1.4.2. 4 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

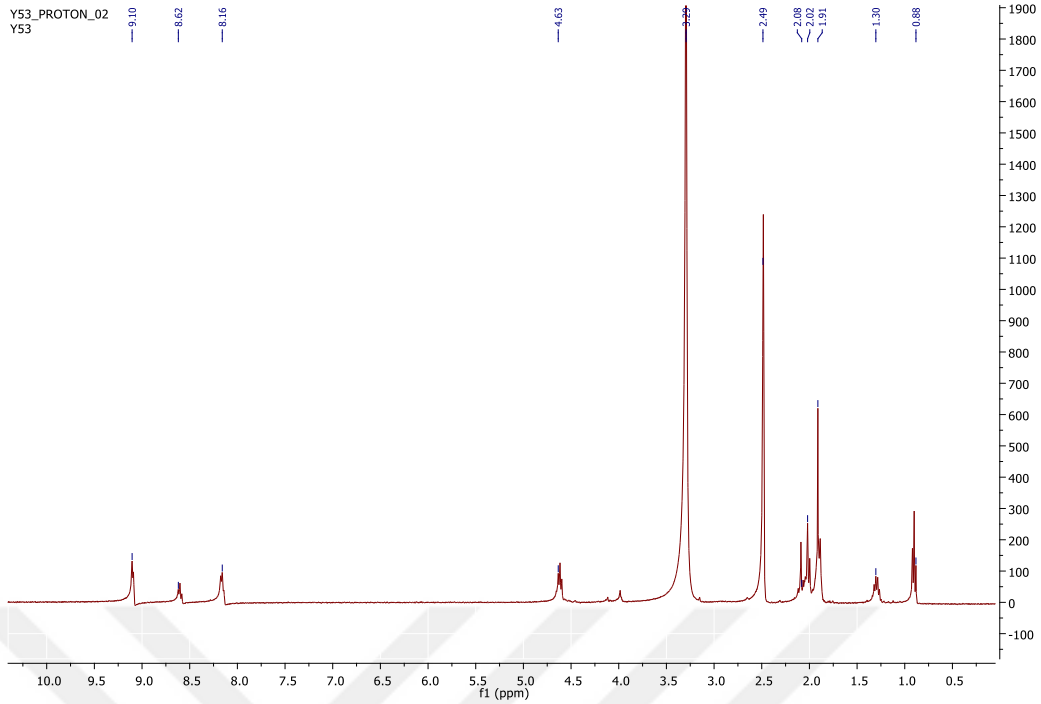


Şekil 1.4.2. 5 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.6 (**1d**)) $BuNC_5H_5^+$ katyonu için metil protonları δ 0,88 ppm'de, metilen protonları δ 1,30, 2,08 ve 4,63 ppm'de, çözücü ve su δ 3,28 ve 2,48 ppm'de, piridinyum protonları 8,16, 8,62 ve 9,10 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 1,91 ppm'de görülmektedir.

Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $BuNC_5H_5[Cp^*MoW_5O_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde metil protonları δ 0,95 ppm'de, metilen protonları δ 1,32, 2,20 ve 4,61 ppm'de, piridinyum protonları 8,21, 8,64 ve 9,12 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,27 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83].

$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ^1H NMR spektrumundan elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [83].

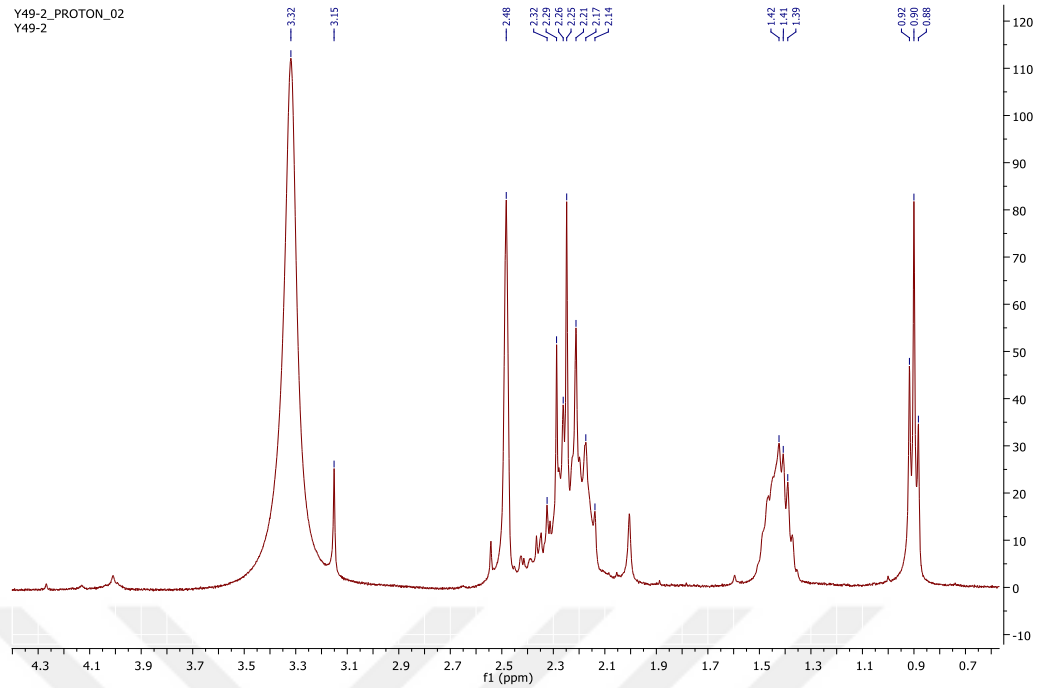


Şekil 1.4.2. 6 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

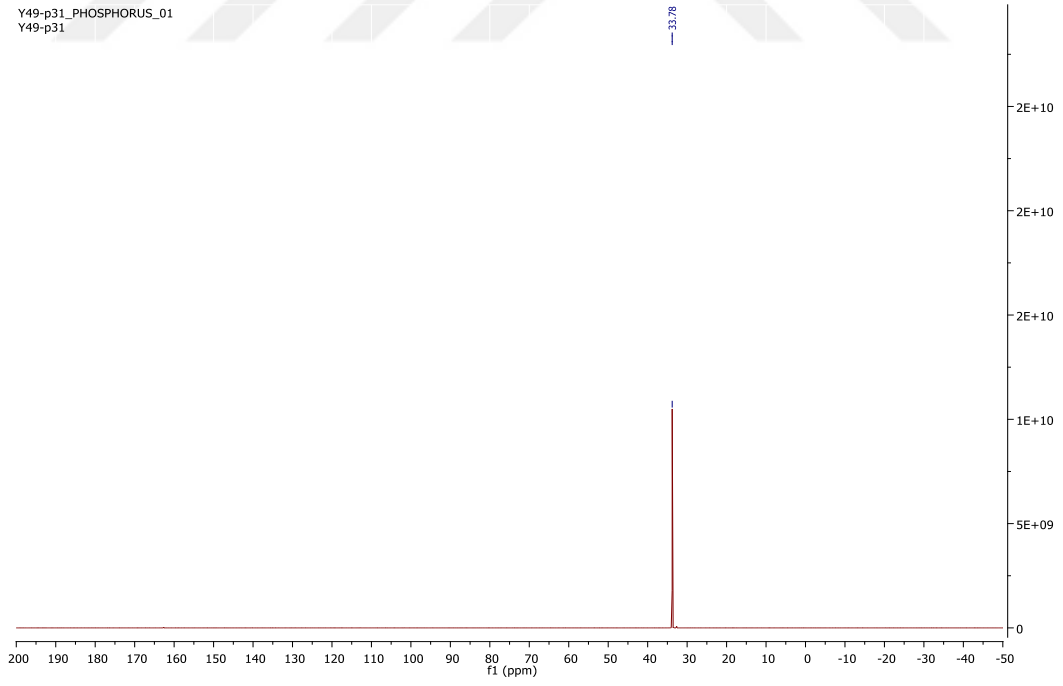
$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.7) Bu_4P^+ katyonu için metil protonları δ 0,90 ppm'de, metilen protonları δ 1,40 ve 2,48 ppm'de, çözücü ve su δ 3,30 ve 2,48 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,21 ppm'de görülmektedir. Bu bileşiğe ilişkin ^{31}P NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.8 (**2a**)) beklenen katyon rezonansının BuP^+ 33,78 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $Bu_4P[Cp^*MoW_5O_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde Bu_4P^+ katyonuna ilişkin metil protonları δ 0,96 ppm'de, metilen protonları δ 1,46, 1,59 ve 2,17 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,21 ppm'de, ^{31}P NMR verilerinde BuP^+ katyon rezonansının 35,1 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83].

$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [83].



Şekil 1.4.2. 7 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

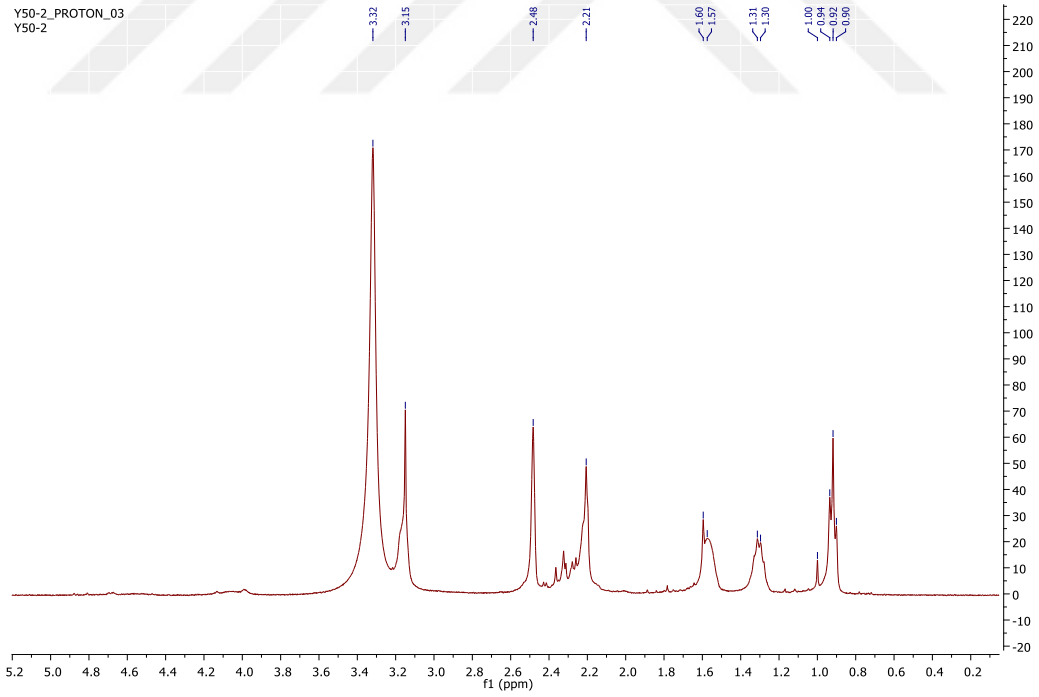


Şekil 1.4.2. 8 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.9 (**2b**)) Bu_4N^+ katyonu için metil protonları δ 0,90 ppm'de, metilen protonları δ 1,31, 1,57 ve 3,15 ppm'de, çözücü ve su δ 3,30 ve 2,48 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,21 ppm'de görülmektedir.

Proust ve arkadaşlarının sentezlediği $Bu_4N[Cp^*Mo_6O_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde Bu_4N^+ katyonuna ilişkin metil protonları δ 0,99 ppm'de, metilen protonları δ 1,43, 1,65 ve 3,33 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,23 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [80]. Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $Bu_4N[Cp^*MoW_5O_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde Bu_4N^+ katyonuna ilişkin metil protonları δ 0,96 ppm'de, metilen protonları δ 1,35, 1,59 ve 3,19 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,17 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83].

$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ^1H NMR spektrumundan elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [80,83].

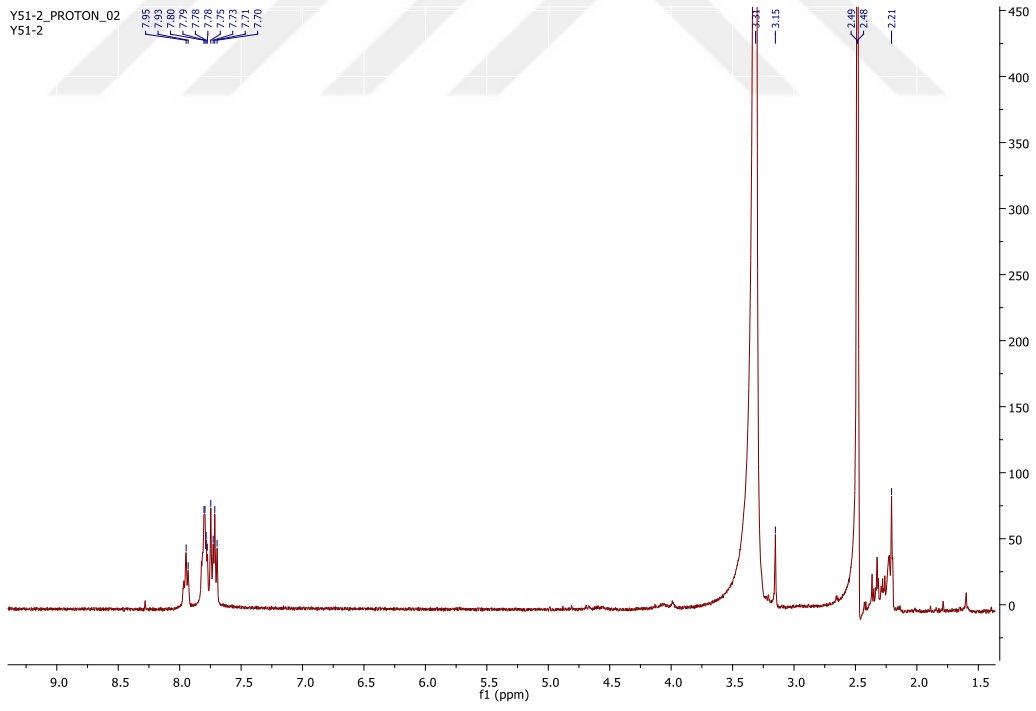


Şekil 1.4.2. 9 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

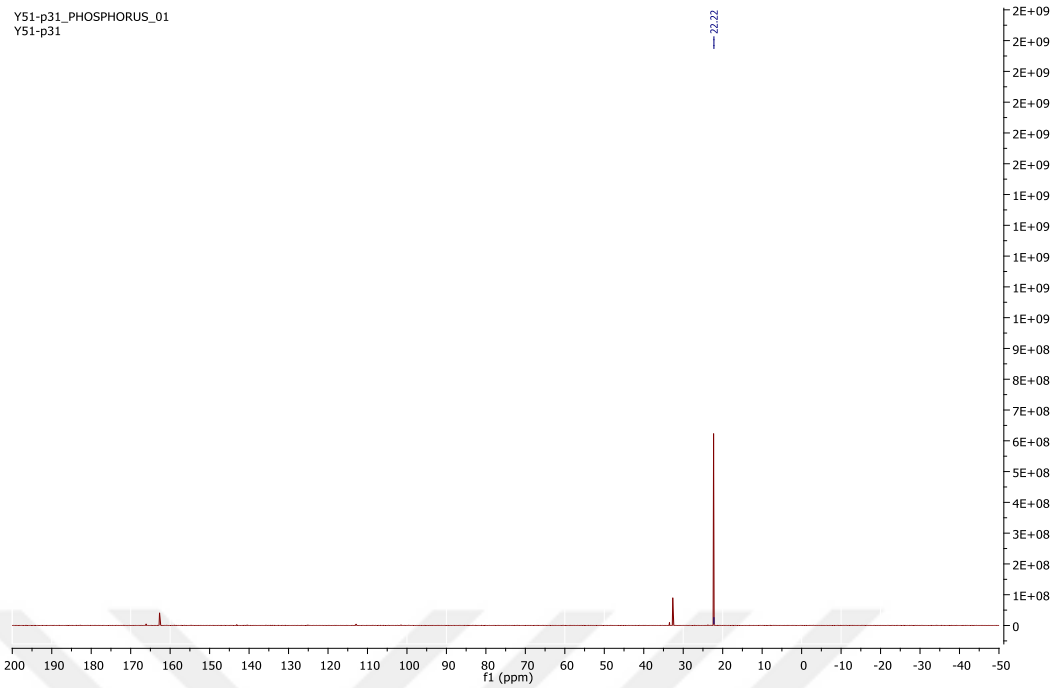
$PPh_4[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.10 (**2c**)) Ph_4P^+ katyonu için dört fenil protonu δ 7,95-7,70 ppm'de, çözücü ve su δ 3,28 ve 2,48 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,21 ppm'de görülmektedir. Bu bileşiğe lişkin ^{31}P NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.11 (**1c**)) beklenen katyon rezonansının Ph_4P^+ 22,23 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $Ph_4P[Cp^*MoW_5O_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde Ph_4P^+ katyonu için dört fenil protonu δ 7,6-8,1 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,4 ppm'de, ^{31}P NMR verilerinde Ph_4P^+ katyon rezonansının 23,6 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83]. Ayrıca Gharah ve arkadaşlarının çalışmasında $(PPh_4)_4[PMo_{12}O_{40}]$ bileşiğinin Ph_4P^+ katyonu için ^{31}P NMR'da 24,43 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [89].

$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [83,89].



Şekil 1.4.2. 10 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

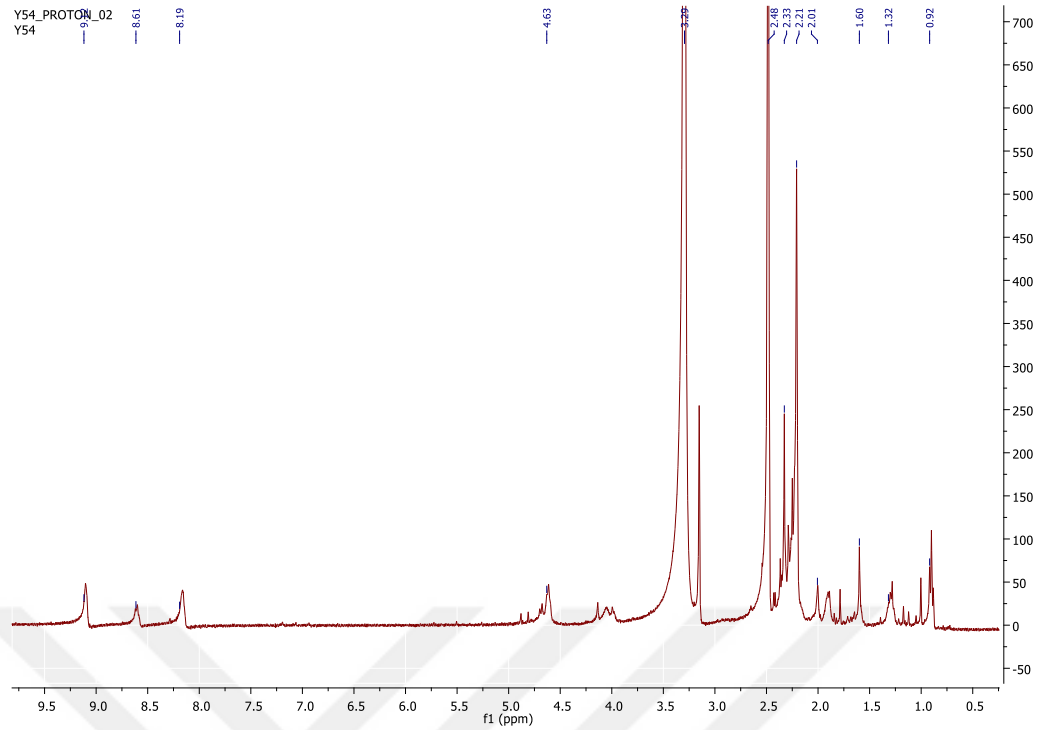


Şekil 1.4.2. 11 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 1.4.2.12 (**2d**)) $BuNC_5H_5^+$ katyonu için metil protonları δ 0,92 ppm'de, metilen protonları δ 1,30, 2,08 ve 4,63 ppm'de, çözücü ve su δ 3,28 ve 2,48 ppm'de, piridinyum protonları 8,19, 8,61 ve 9,12 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,21 ppm'de görülmektedir.

Çalışkan ve arkadaşlarının sentezlediği $BuNC_5H_5[Cp^*MoW_5O_{18}]$ bileşiğinin ^1H NMR verilerinde metil protonları δ 0,95 ppm'de, metilen protonları δ 1,32, 2,20 ve 4,61 ppm'de, piridinyum protonları 8,21, 8,64 ve 9,12 ppm'de, Cp* grubuna ilişkin pik δ 2,27 ppm'de sinyal verdiği rapor edilmiştir [83].

$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin ^1H NMR spektrumundan elde edilen değerler daha önce rapor edilmiş verilerle uyum içindedir [83].



Şekil 1.4.2. 12 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin ^1H NMR spektrumu (DMSO-d_6, 400 MHz)

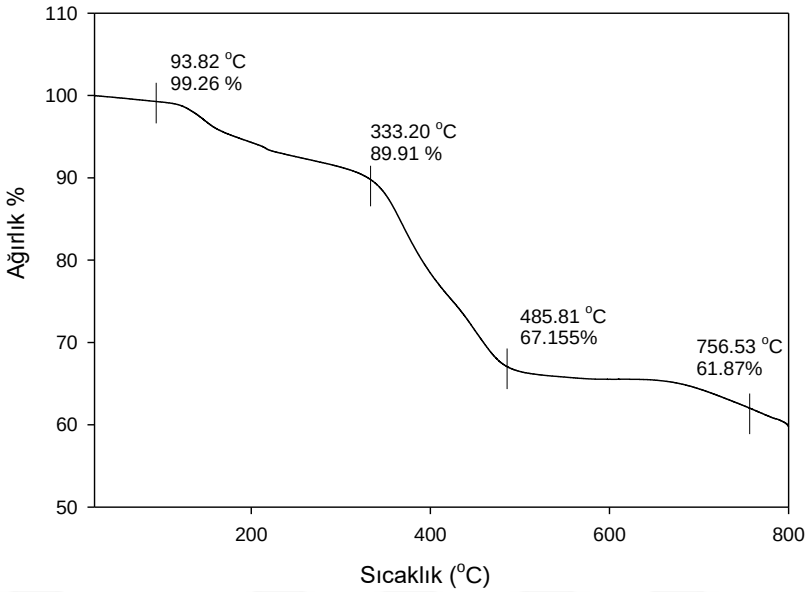
1.4.3. TGA

Termogravimetrik ölçümler 25-1000 ^{o}C aralığında yapılmıştır. Bileşikler azot gazı altında oda sıcaklığından 10^{o}C/dk hızla 1000 ^{o}C'ye kadar ısıtılmıştır. $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerine (**2a-d**) ilişkin TGA spektrumları Şekil 1.4.3.1-1.4.3.8'de yer almaktadır. Çalışkan ve arkadaşları $[Cp^*Mo_xW_{6-x}O_{18}]^-$ (x=0,1,5,6) bileşiklerinin TGA analizine ilişkin ayrılan grupları 2 Cp* ve 4 Bu, $Bu_4NCp^*_2$, $Ph_4PCp^*_2$ ve $BuNC_5H_5Cp^*_2$ olarak rapor etmişlerdir; yeni sentezlenen POM bileşiklerine ilişkin ayrılan gruplar literatürdeki bu çalışma ile uyum içindedir [83]. TGA analiz sonuçları Tablo 1.4.3.1.'de özetlenerek verilmiştir.

Tablo 1.4.3. 1 **1a-d, 2a-d** nolu bileşiklere ilişkin TGA analiz sonuçları

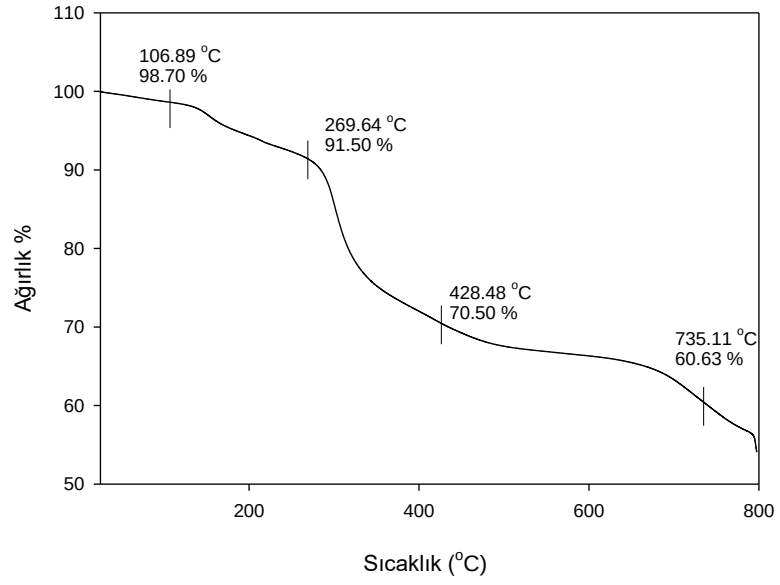
Bileşik No	**Bileşik**	**Ayrılan Grup**	**Hesaplanan**	**Deneysel**
1a	$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	2 Cp* ve 4 Bu	%37,44	%37,39
1b	$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	$Bu_4NCp^*_2$	%38,99	%38,07
1c	$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	$Ph_4PCp^*_2$	%43,18	%43,21
1d	$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	$BuNC_5H_5Cp^*_2$	%33,62	%33,16
2a	$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	2 Cp* ve 4 Bu	%28,16	%28,35
2b	$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	$Bu_4NCp^*_2$	%29,22	%29,11
2c	$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	$Ph_4PCp^*_2$	%32,93	%33,94
2d	$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	$BuNC_5H_5Cp^*_2$	%24,66	%24,34

$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.1'de verilmiştir. Spektrumdaki toplam %37,39'luk kütle kaybının 4 Bu ve 2 Cp*'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %37,44'lük bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



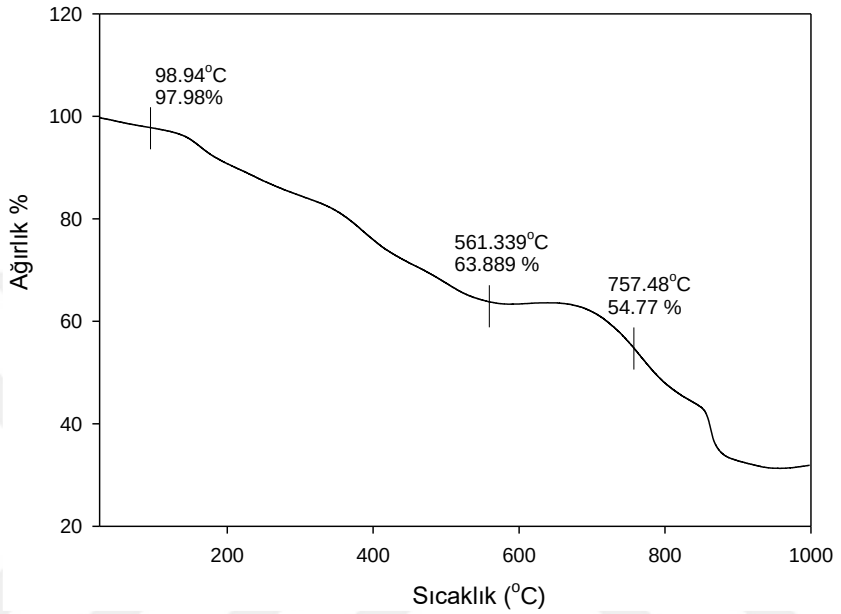
Şekil 1.4.3. 1 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin TGA spektrumu

$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.2'de verilmiştir. Spektrumdaki toplam %38,07'lik kütle kaybının $Bu_4NCp^*_2$'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %38,99'luk bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



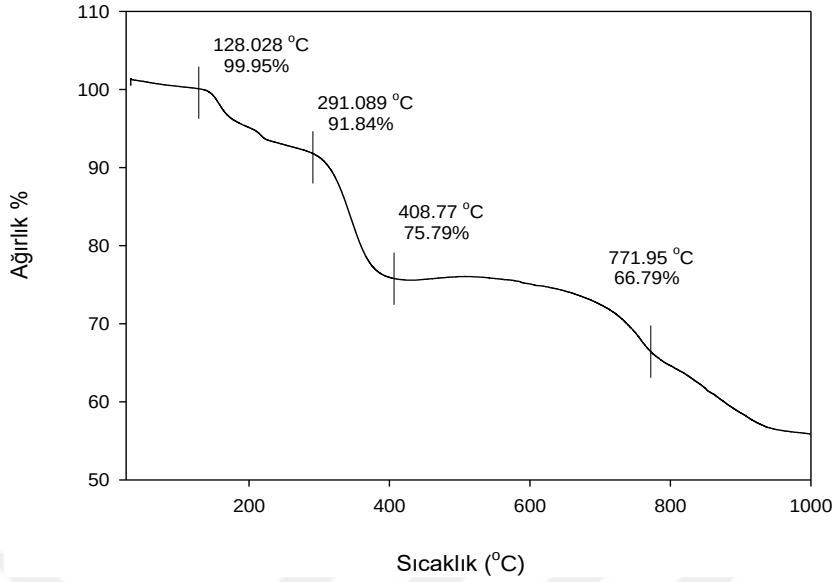
Şekil 1.4.3. 2 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin TGA spektrumu

$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.3'te verilmiştir. Spektrumdaki toplam %43,21'lik kütle kaybının $Ph_4PCp^*_2$'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %43,18'lik bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



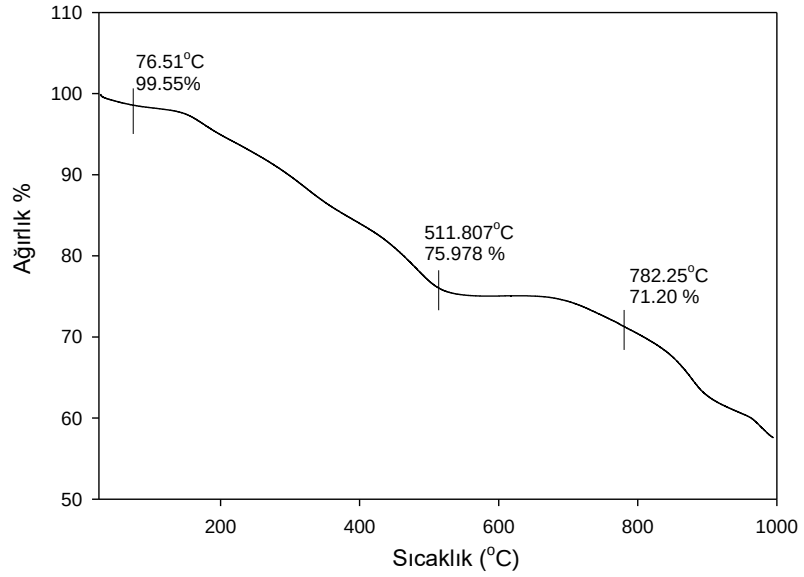
Şekil 1.4.3. 3 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin TGA spektrumu

$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.4'te verilmiştir. Spektrumdaki toplam %33,16'lık kütle kaybının $BuNC_5H_5Cp^*_2$'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %33,62'lik bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



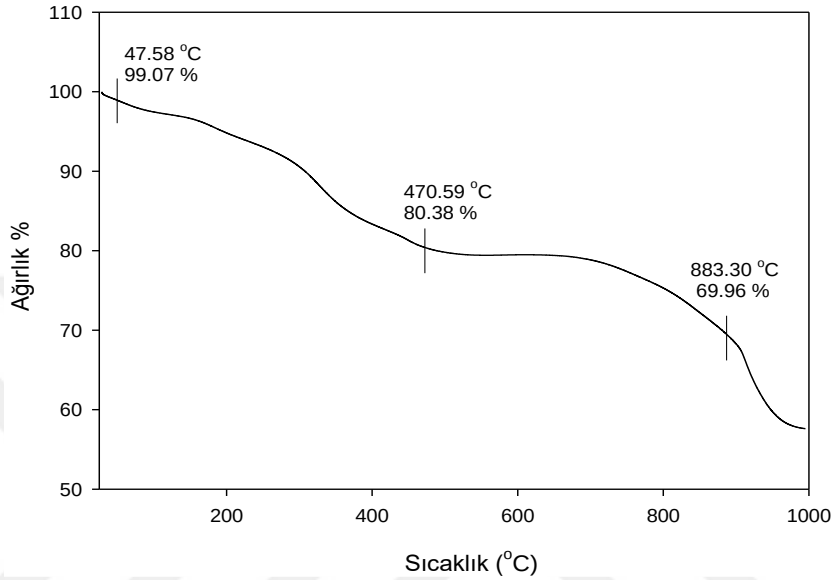
Şekil 1.4.3. 4 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin TGA spektrumu

$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.5'de verilmiştir. Spektrumdaki toplam %28,35'lik kütle kaybının 4 Bu ve 2 Cp*'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %28,16'lık bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



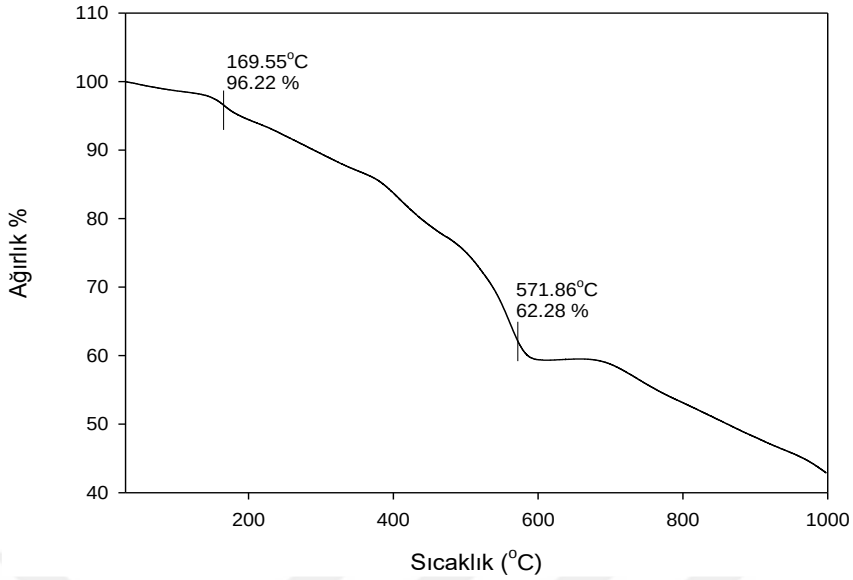
Şekil 1.4.3. 5 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin TGA spektrumu

$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.6'da verilmiştir. Spektrumdaki toplam %29,11'lik kütle kaybının $Bu_4NCp^*_2$'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %29,22'lik bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



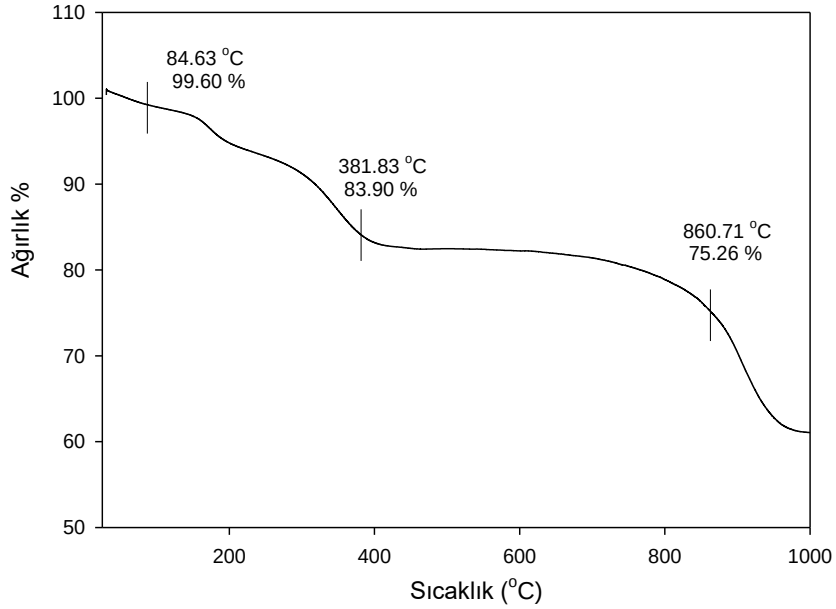
Şekil 1.4.3. 6 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin TGA spektrumu

$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.7'de verilmiştir. Spektrumdaki toplam %34,94'lük kütle kaybının $Ph_4PCp^*_2$'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %32,93'lük bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 1.4.3. 7 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin TGA spektrumu

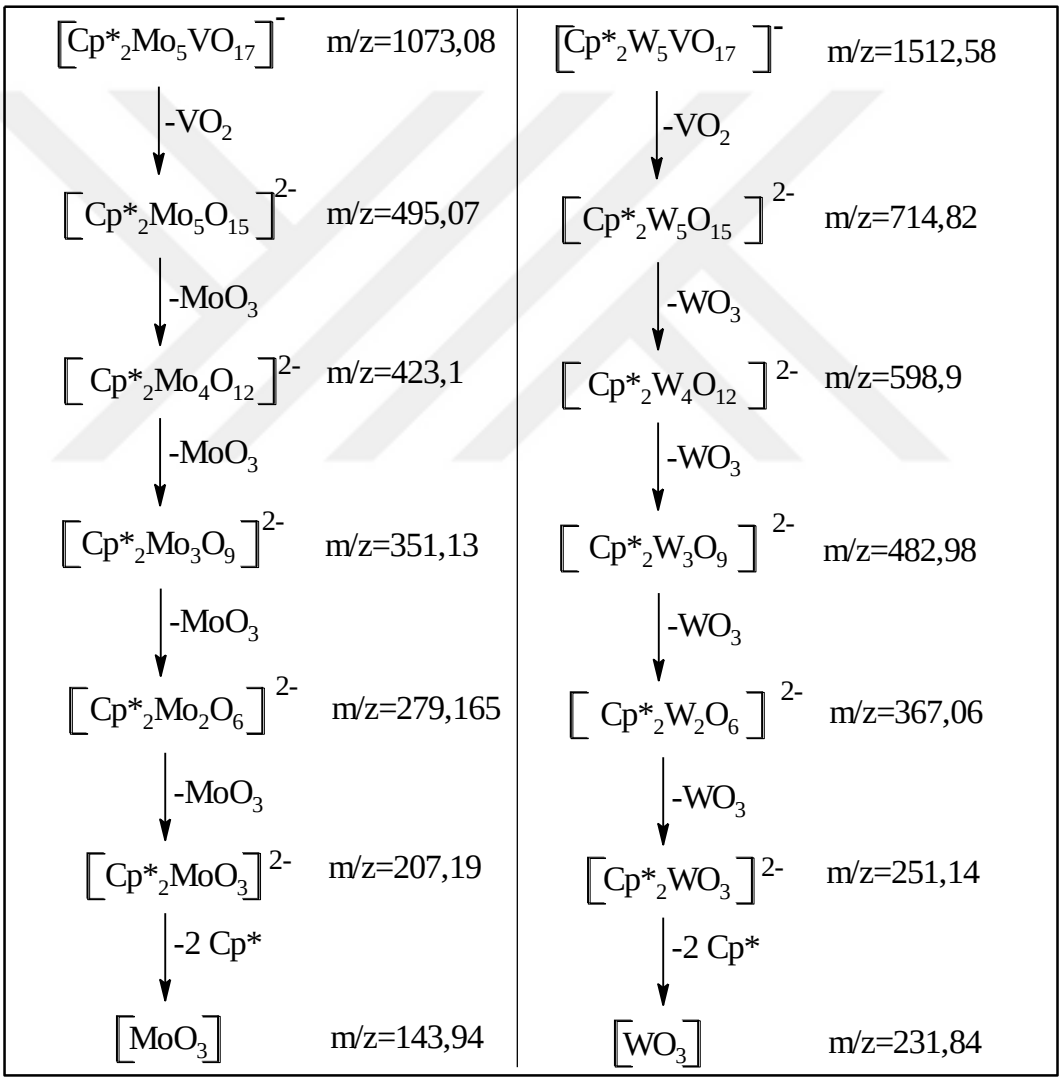
$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin TGA spektrumu Şekil 1.4.3.8'de verilmiştir. Spektrumdaki toplam %24,34'lük kütle kaybının $BuNC_5H_5Cp^*_2$'a karşılık geldiği düşünülmektedir. Teorik olarak hesaplandığında %24,66'lık bir kütle kaybı beklenmektedir. Teorik ve deneysel kütle kaybı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 1.4.3. 8 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin TGA spektrumu

1.4.4. Kütle Spektroskopisi

Tüm bileşikler $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**) elektrosprey kütle spektroskopisi metodu kullanılarak aseton/metanol çözeltisi içerisinde karakterize edilmiştir. **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşiklerin parçalanma modelleri özdeştir. Bileşiklerin genel parçalanmalarına ilişkin model Şekil 1.4.4.1'de önerilmiştir.



Şekil 1.4.4. 1 Kütle spektrometresinde bileşiklerin anyonları için ($[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]^-$, **1a-d** ve $[Cp^*_2W_5VO_{17}]^-$, **2a-d**) genel parçalanma şablonu (negatif mod)

$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) bileşiklerine ilişkin ESI (-) spektrumlarında (Şekil 1.4.4.2-1.4.4.5) görüldüğü üzere parçalanma modelleri özdeştir. Fakat bu yapılar için beklenen moleküler anyon gözlenememiştir. Albert ve arkadaşlarının çalışmasında da Lindqvist tip yapıdaki $K_5[V_3W_3O_{19}]$ bileşiğine ilişkin moleküler anyon gözlenememiş ve yapıyı destekleyen şiddetli parçalanmalar önerilmiştir [90]. Bileşiklerin anyonik grubunun $[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]^-$ yapısında olduğunu destekleyen şiddetli parçalanmalar Tablo 1.4.4.1'de yer almaktadır.

Tablo 1.4.4. 1 **1a-d** nolu bileşiklerin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri

Parçalanma ürünü	**Teorik (m/z)**	**1a**	**1b**	**1c**	**1d**
$[Cp^*_2Mo_3O_9]^{2-}$	351,13	349,3	-	354,6	354,00
$[Cp^*_2Mo_2O_6]^{2-}$	279,16	280,9	280,9	280,9	280,9
$[Cp^*_2MoO_3]^{2-}$	207,19	205,9	207,2	205,9	206,5
$[MoO_3]$	143,94	146,8	146,8	144,9	-

$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2a**), $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2b**), $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2d**) bileşiklerine ilişkin ESI (-) spektrumlarında (Şekil 1.4.4.6-1.4.4.9) görüldüğü üzere parçalanma modelleri özdeştir. Fakat bu yapılar için beklenen moleküler anyon gözlenememiştir. Albert ve arkadaşlarının çalışmasında da Lindqvist tip yapıdaki $K_5[V_3W_3O_{19}]$ bileşiğe ilişkin moleküler anyon gözlenememiş ve yapıyı destekleyen şiddetli parçalanmalar önerilmiştir [90]. Bileşiklerin anyonik grubunun $[Cp^*_2W_5VO_{17}]^-$ yapısında olduğunu destekleyen şiddetli parçalanmalar Tablo 1.4.4.2'de yer almaktadır.

Tablo 1.4.4. 2 **2a-d** nolu bileşiklerin ESI (-) spektrumundaki parçalanma ürünleri

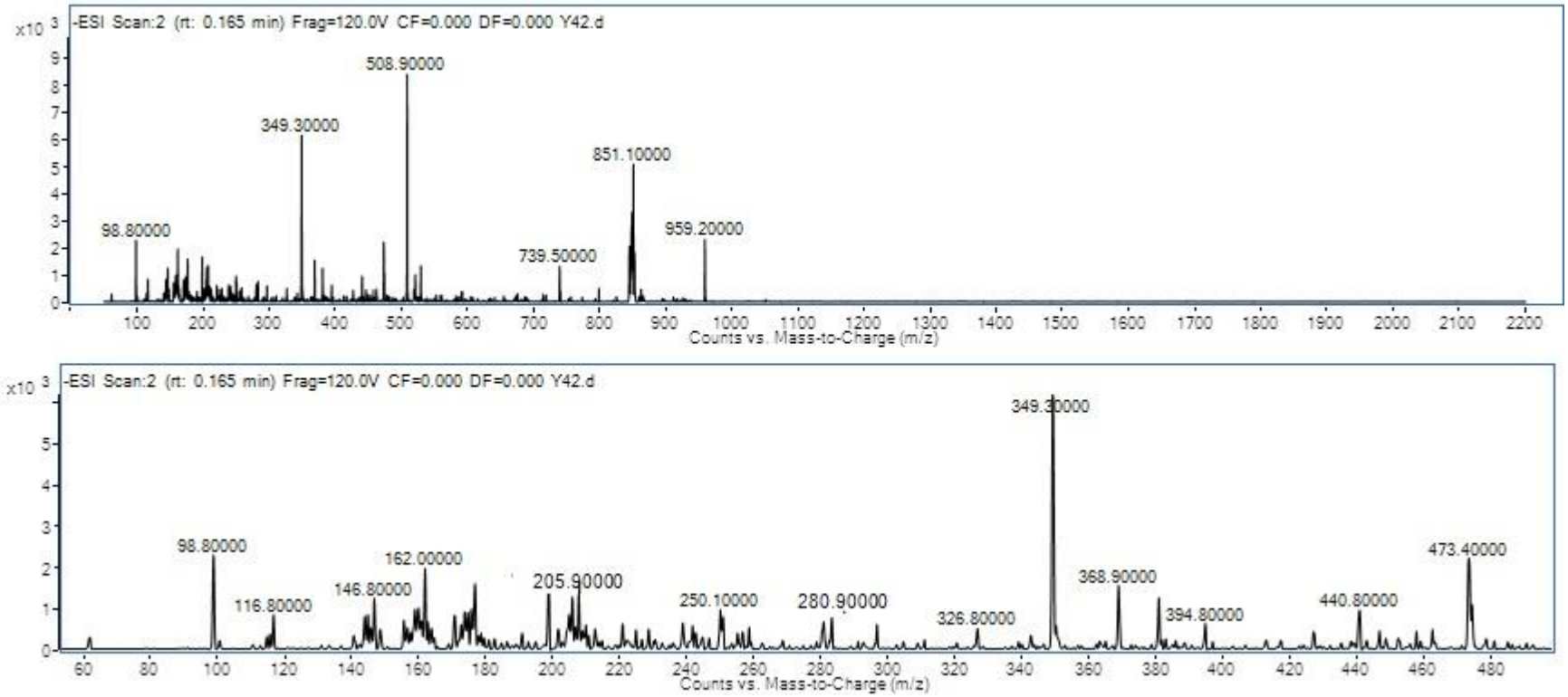
Parçalanma ürünü	**Teorik (m/z)**	**2a**	**2b**	**2c**	**2d**
$[Cp^*_2W_5O_{15}]^{2-}$	714,82	714,5	714,9	714,9	714,8
$[Cp^*_2W_2O_6]^{2-}$	367,06	366,6	369,0	368,9	367,6
$[WO_3]$	231,84	233,0	233,2	233,0	-

$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**) ve $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2a**) bileşiklerine ilişkin ESI (+) spektrumlarında (Şekil 1.4.4.10 ve Şekil 1.4.4.14) Bu_4P^+ katyonu sırasıyla m/z 259,1 ve m/z 259'da gözlenmiştir. Teorik olarak bu değer m/z 259,43'tür. Teorik değerle deneysel değerin örtüşmesi yapıya Bu_4P^+ katyonunun bağlandığının kuvvetli bir kanıtıdır.

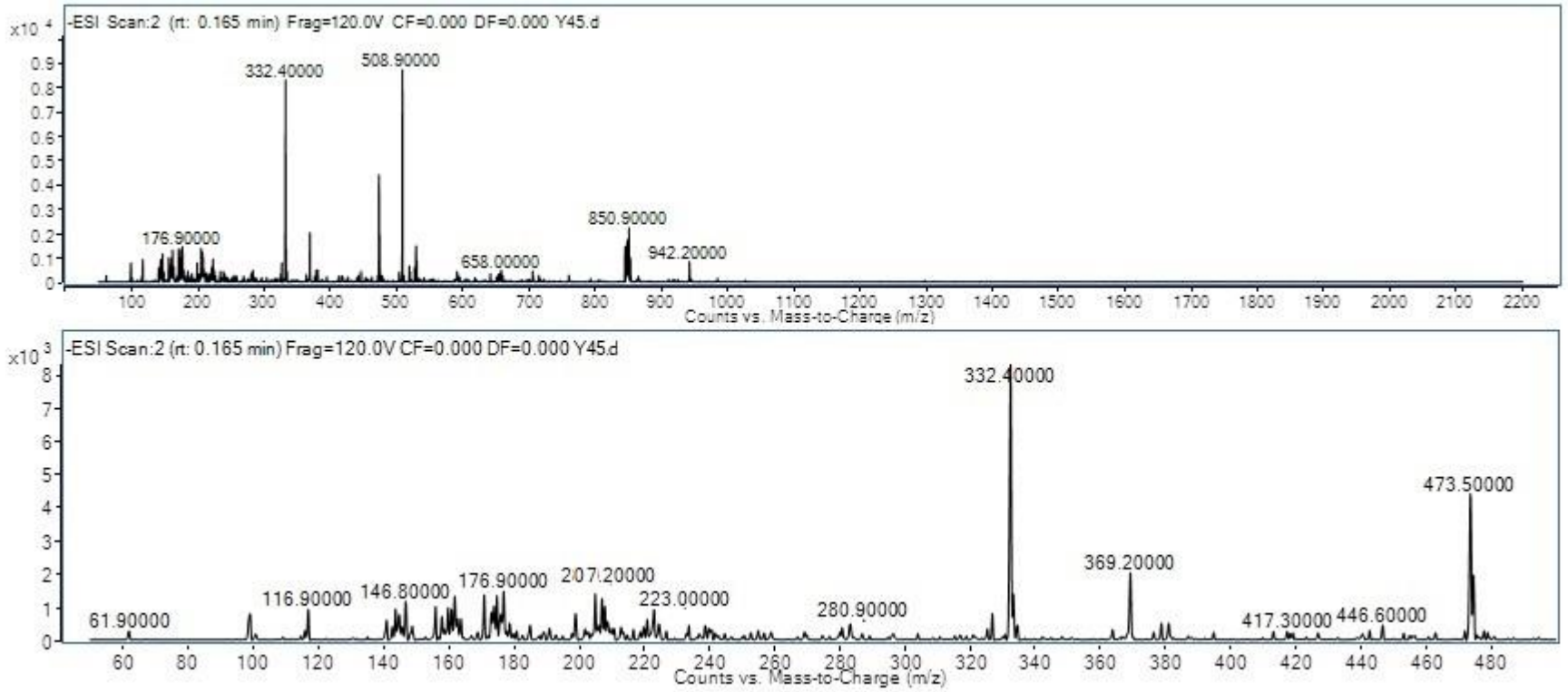
$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**) ve $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2b**) bileşiklerine ilişkin ESI (+) spektrumlarında (Şekil 1.4.4.11ve Şekil 1.4.4.15) Bu_4N^+ katyonu sırasıyla m/z 242,10 ve m/z 242,0'da gözlenmiştir. Teorik olarak bu değer m/z 242,46'dır. Teorik değerle deneysel değerin örtüşmesi yapıya Bu_4N^+ katyonunun bağlandığının kuvvetli bir kanıtıdır.

$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) ve $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**) bileşiklerine ilişkin ESI (+) spektrumlarında (Şekil 1.4.4.12 ve Şekil 1.4.4.16) Ph_4P^+ katyonu sırasıyla m/z 339 ve m/z 338,9'da gözlenmiştir. Teorik olarak bu değer m/z 339,39'dur. Teorik değerle deneysel değerin örtüşmesi yapıya PPh_4^+ katyonunun bağlandığının kuvvetli bir kanıtıdır.

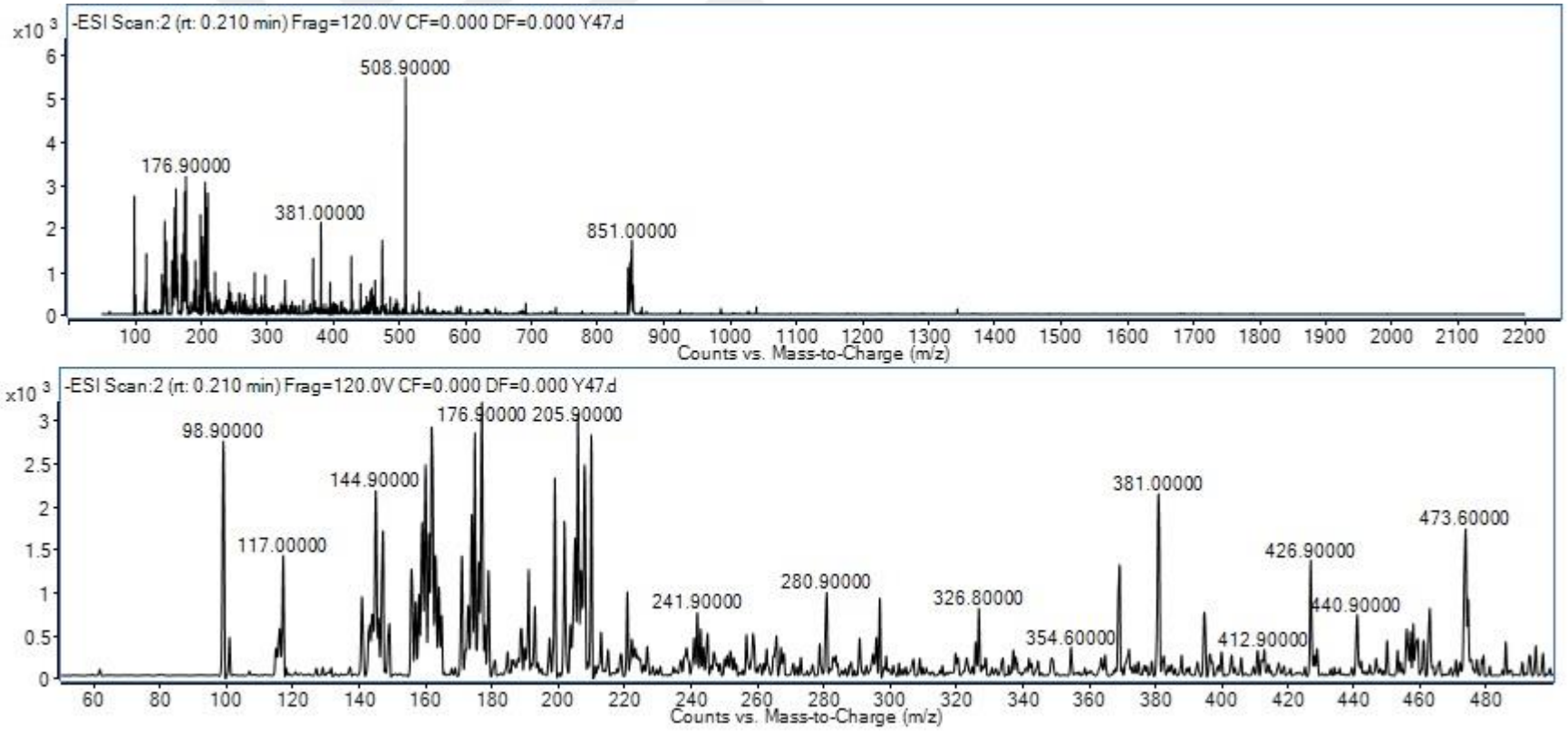
$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2d**) nolu bileşiklerine ilişkin ESI (+) spektrumlarında (Şekil 1.4.4.13 ve Şekil 1.4.4.17) $BuNC_5H_5^+$ katyonu m/z 136,00'da gözlenmiştir. Teorik olarak bu değer m/z 136,21'dir. Teorik değerle deneysel değerin örtüşmesi yapıya $BuNC_5H_5^+$ katyonunun bağlandığının kuvvetli bir kanıtıdır.



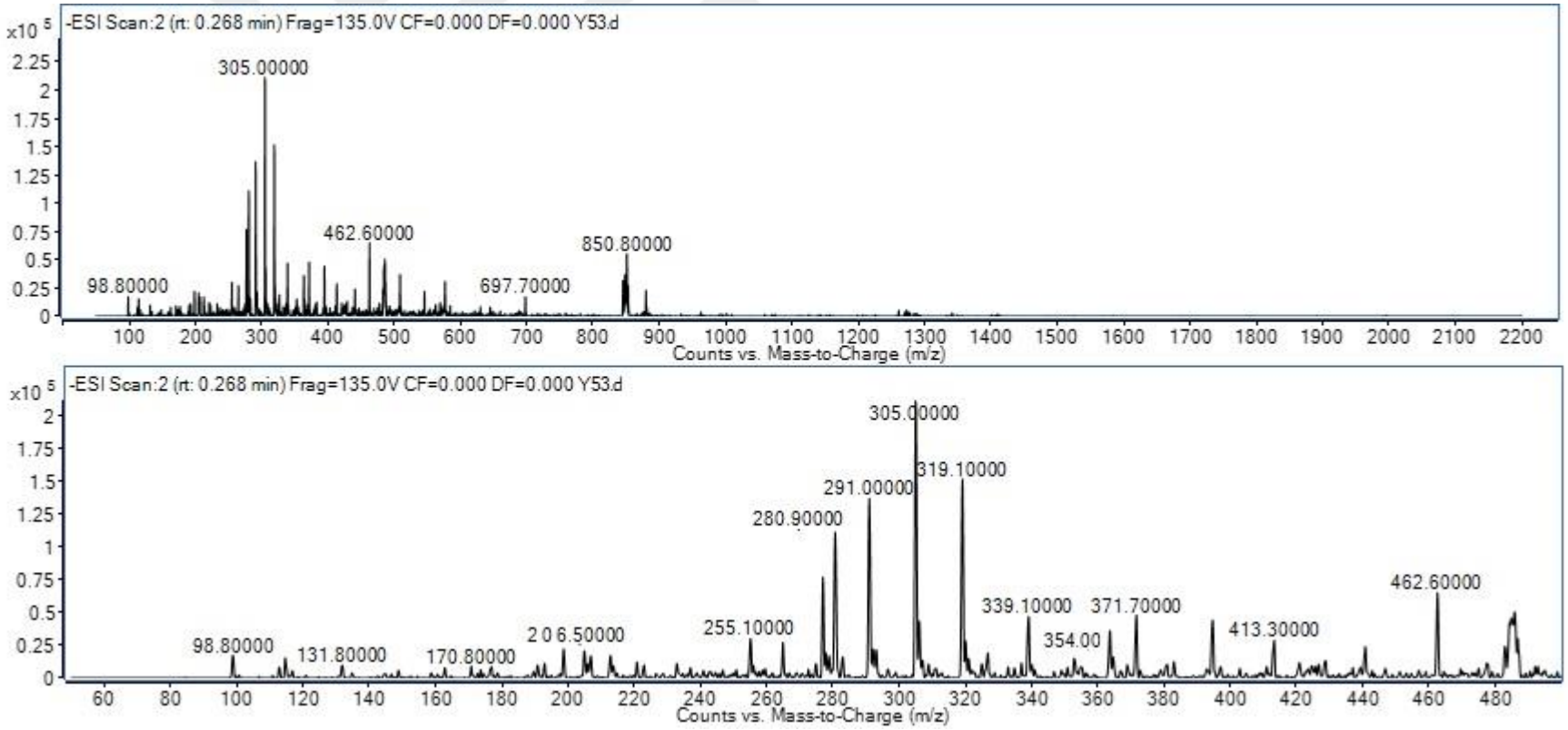
Şekil 1.4.4. 2 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ESI (-) spektrumu



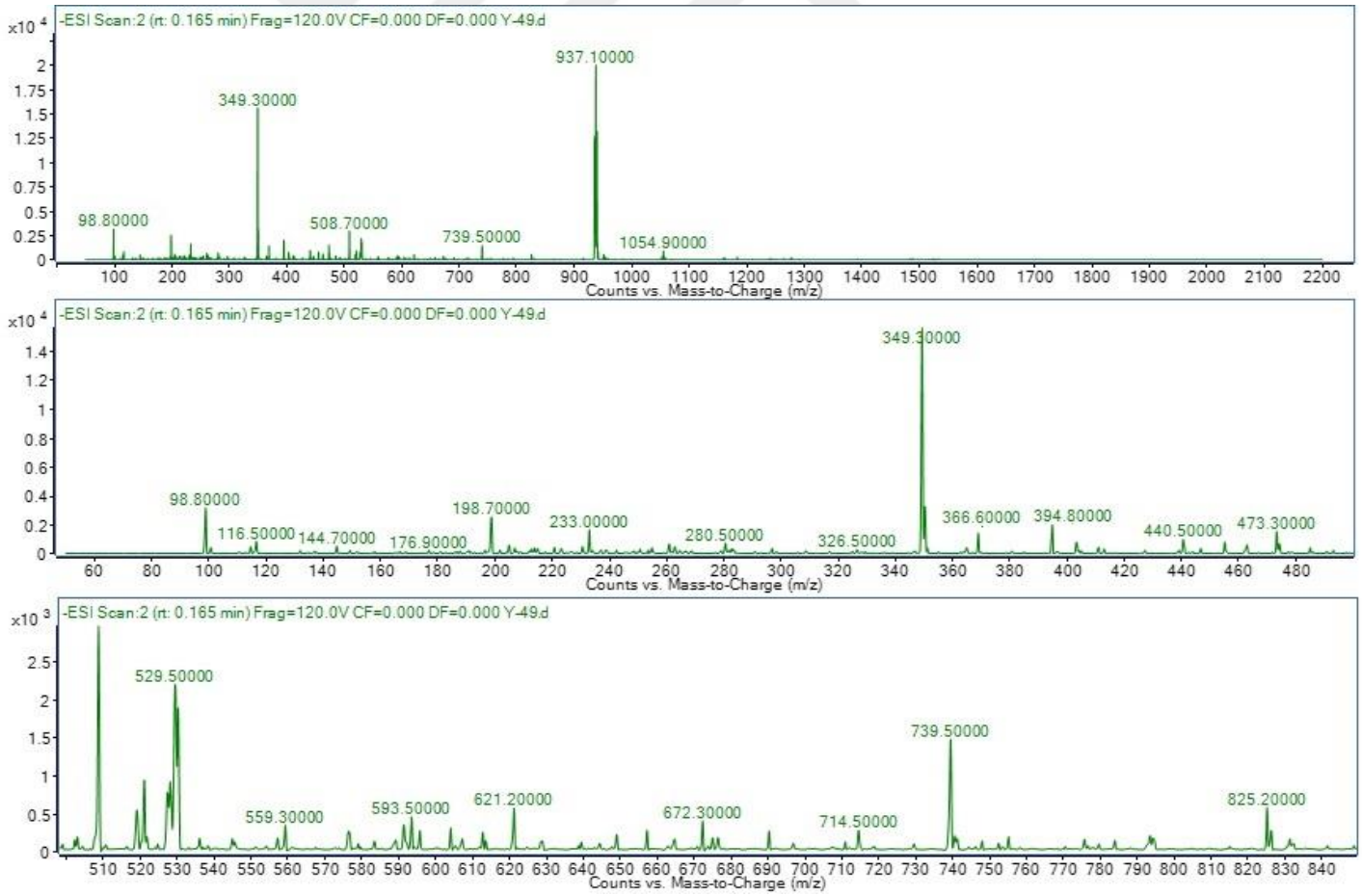
Şekil 1.4.4. 3 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ESI (-) spektrumu



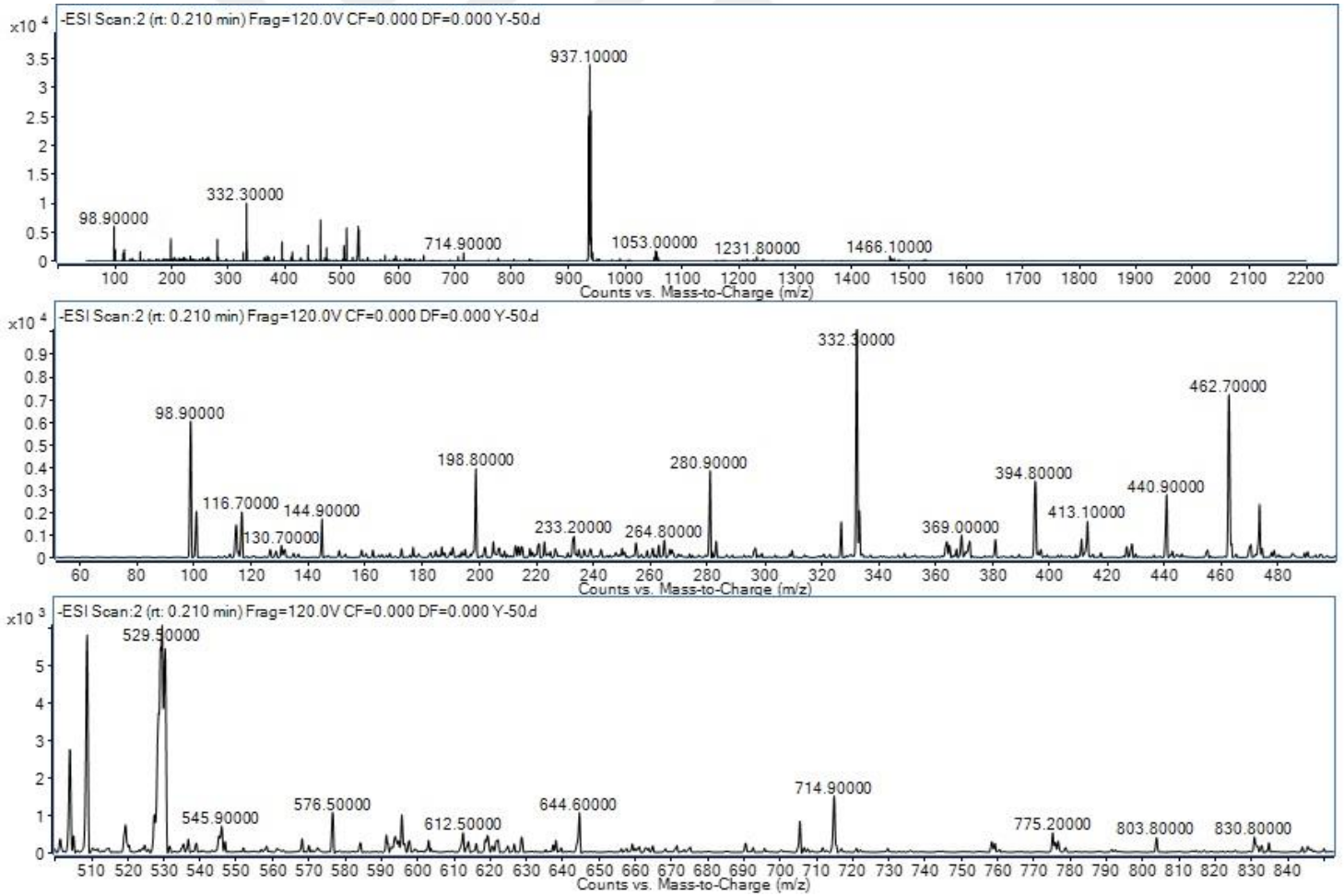
Şekil 1.4.4. 4 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ESI (-) spektrumu



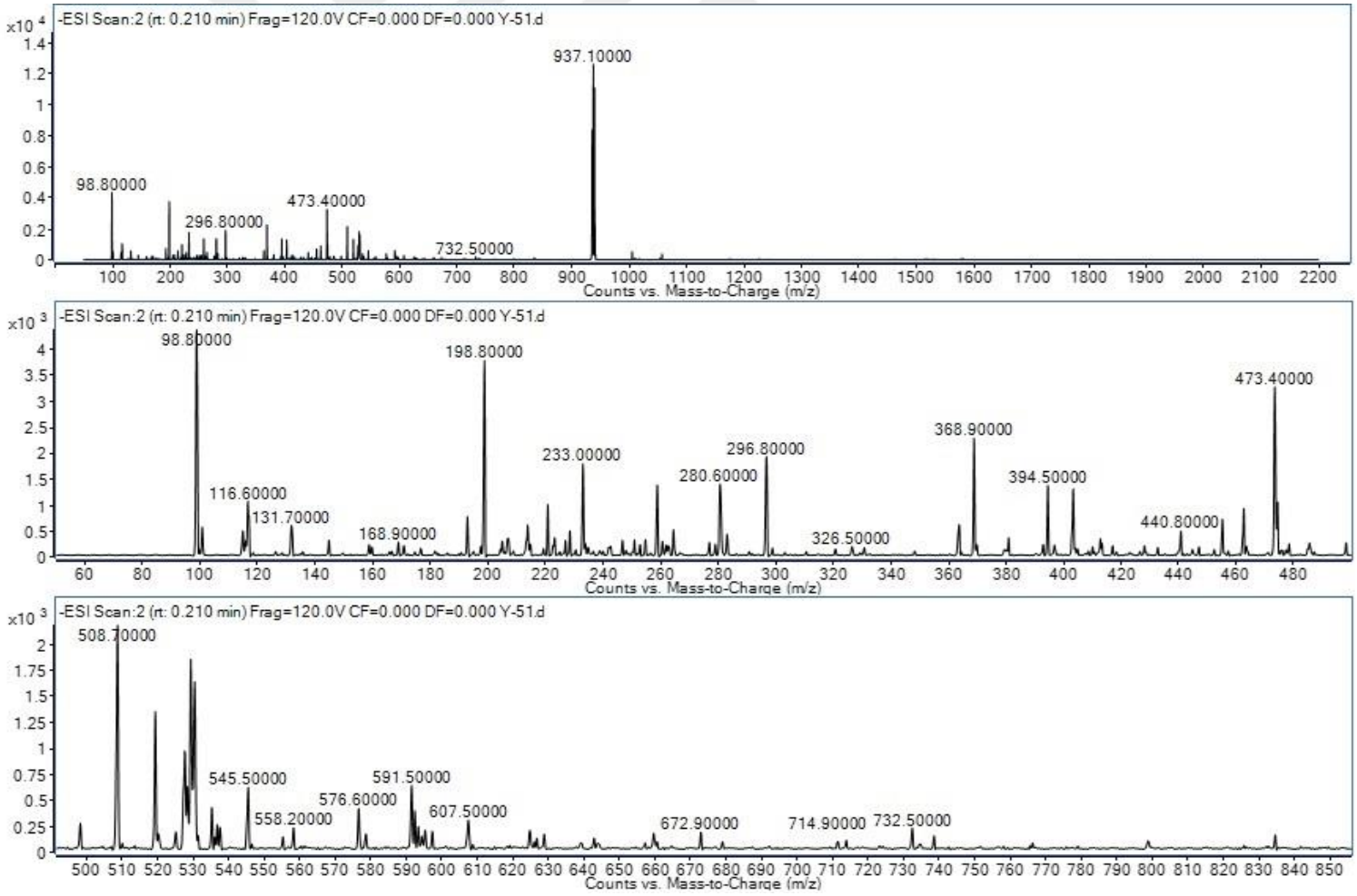
Şekil 1.4.4. 5 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ESI (-) spektrumu



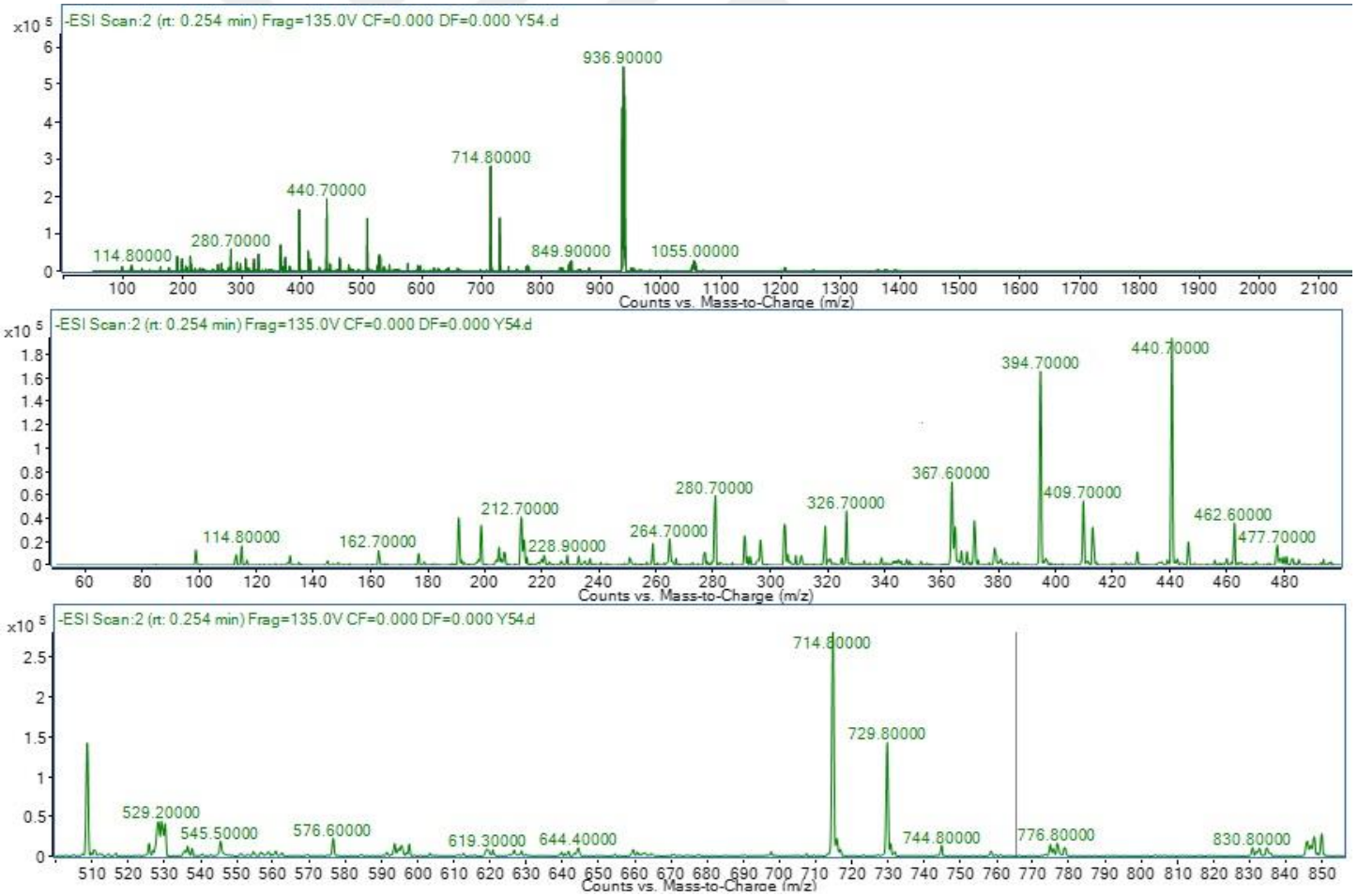
Şekil 1.4.4. 6 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ESI (-) spektrumu



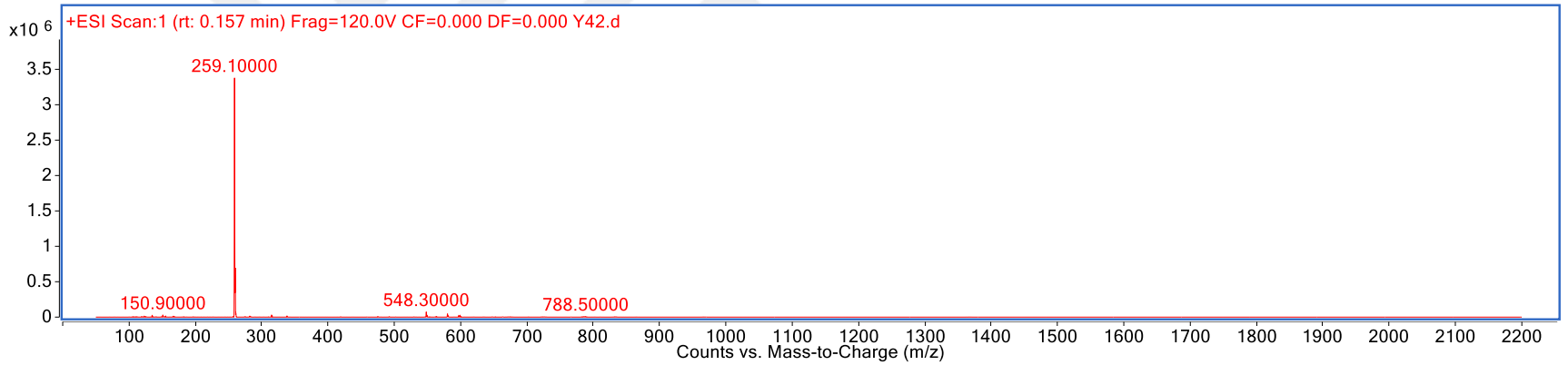
Şekil 1.4.4. 7 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ESI (-) spektrumu



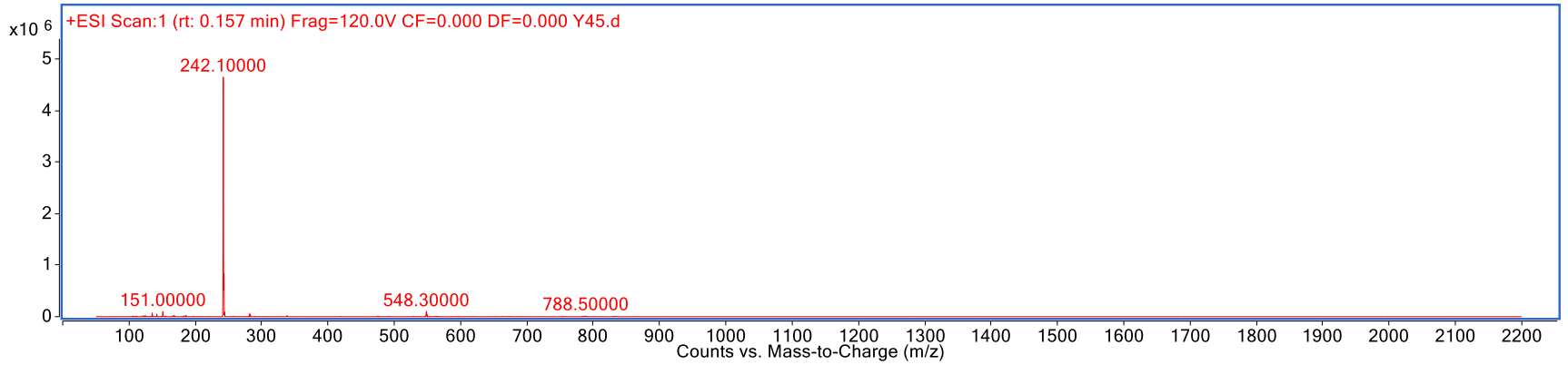
Şekil 1.4.4. 8 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ESI (-) spektrumu



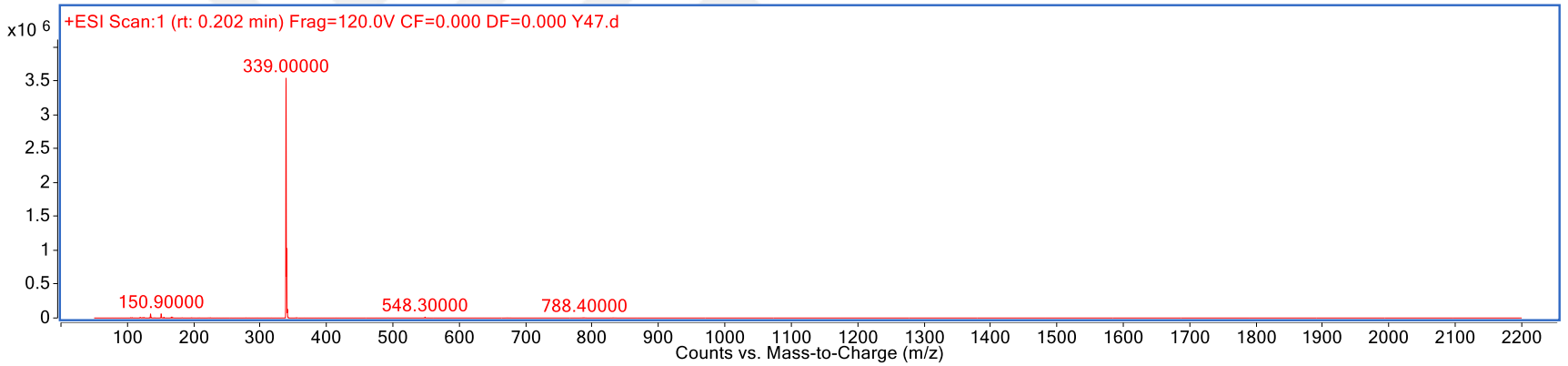
Şekil 1.4.4. 9 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ESI (-) spektrumu



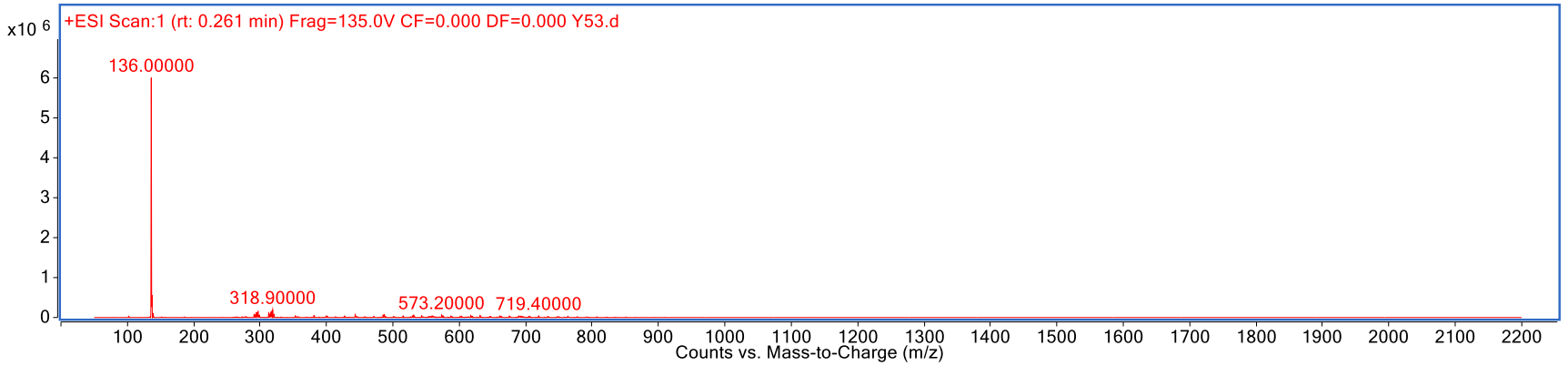
Şekil 1.4.4. 10 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin ESI (+) spektrumu



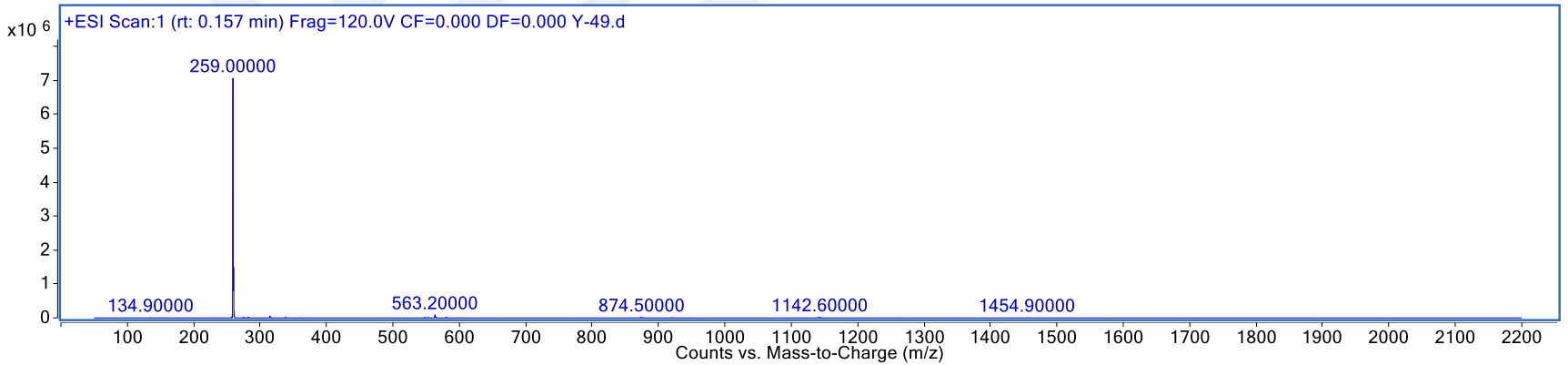
Şekil 1.4.4. 11 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin ESI (+) spektrumu



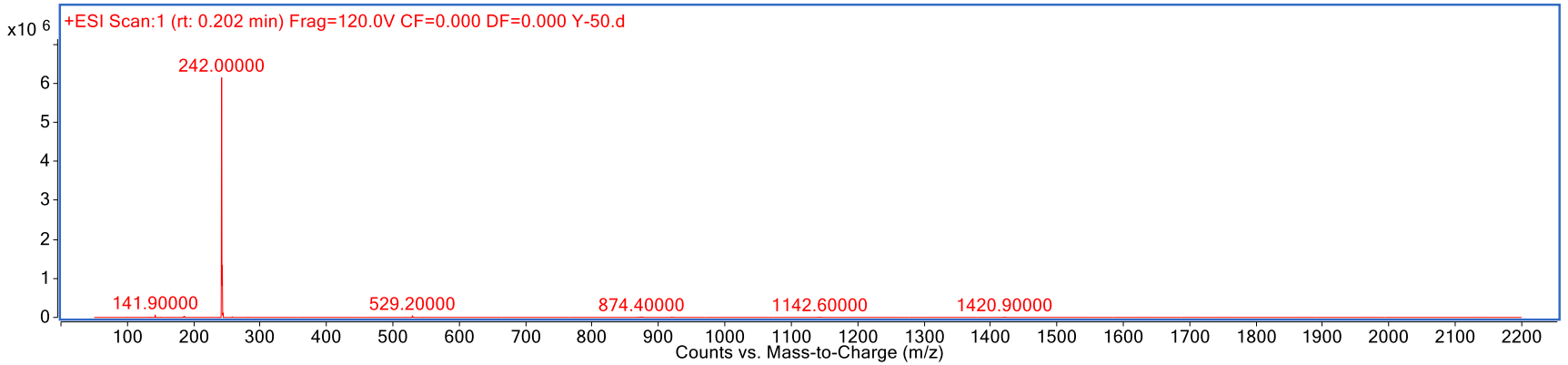
Şekil 1.4.4. 12 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin ESI (+) spektrumu



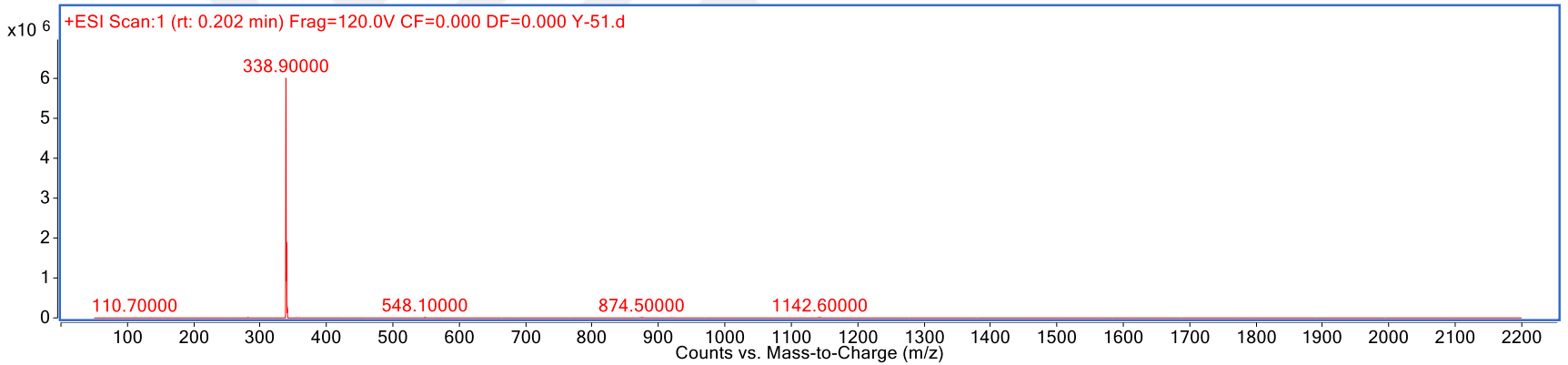
Şekil 1.4.4. 13 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin ESI (+) spektrumu



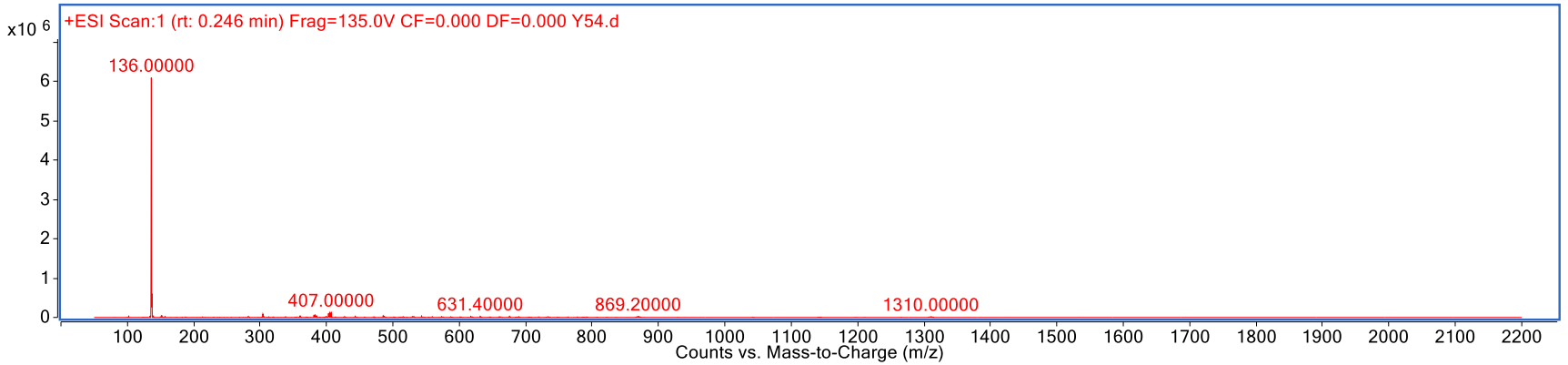
Şekil 1.4.4. 14 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin ESI (+) spektrumu



Şekil 1.4.4. 15 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin ESI (+) spektrumu



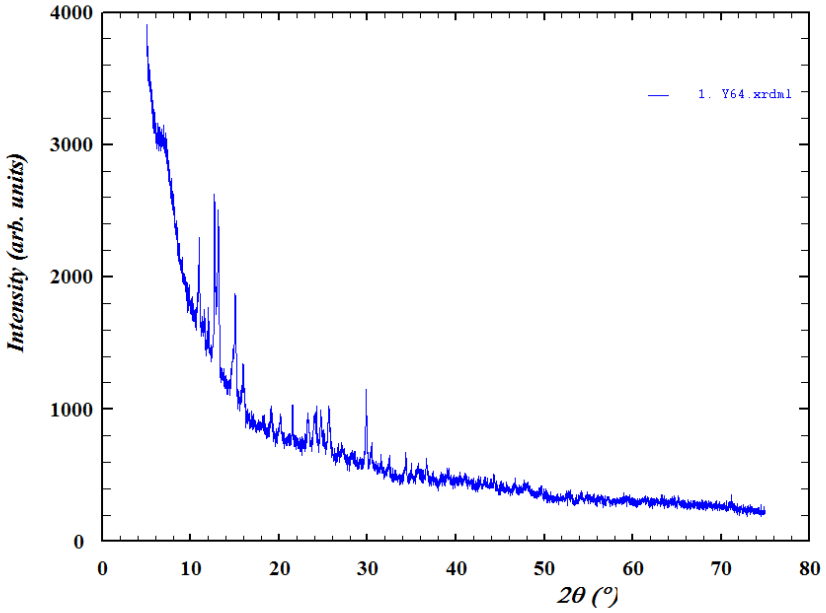
Şekil 1.4.4. 16 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin ESI (+) spektrumu



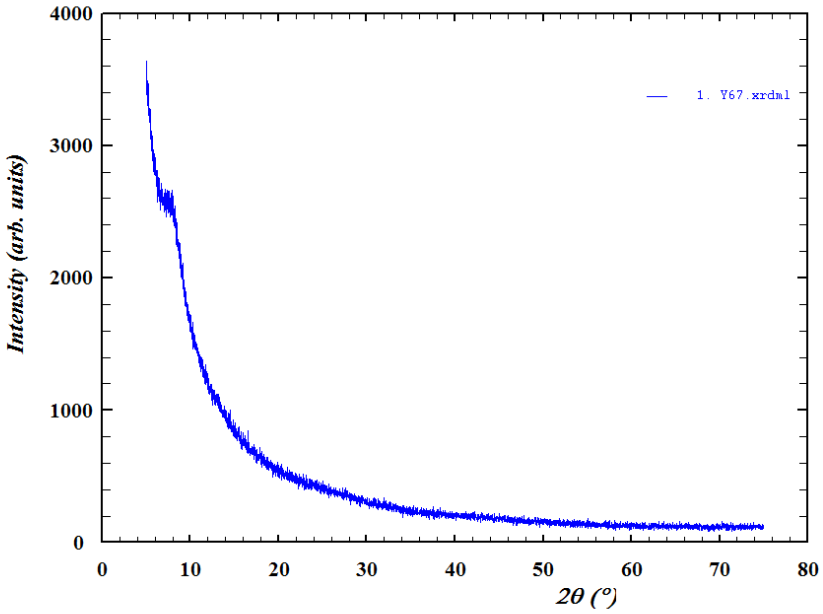
Şekil 1.4.4. 17 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin ESI (+) spektrumu

1.4.5. XRD

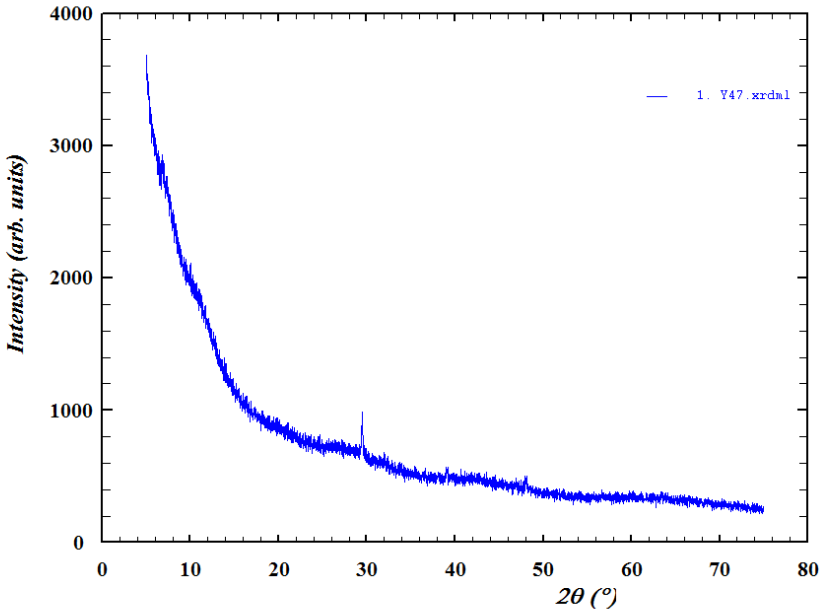
$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**) bileşiklere ilişkin XRD spektrumları Şekil 1.4.5.1-8'de görülmektedir. Elde edilen ürünlerin kristal yapıda olmamasından dolayı iyi kalitede XRD spektrumları elde edilememiştir. Spektrumlar kristalografik veri tabanındaki verilerden herhangi biriyle eşleşmemiştir.



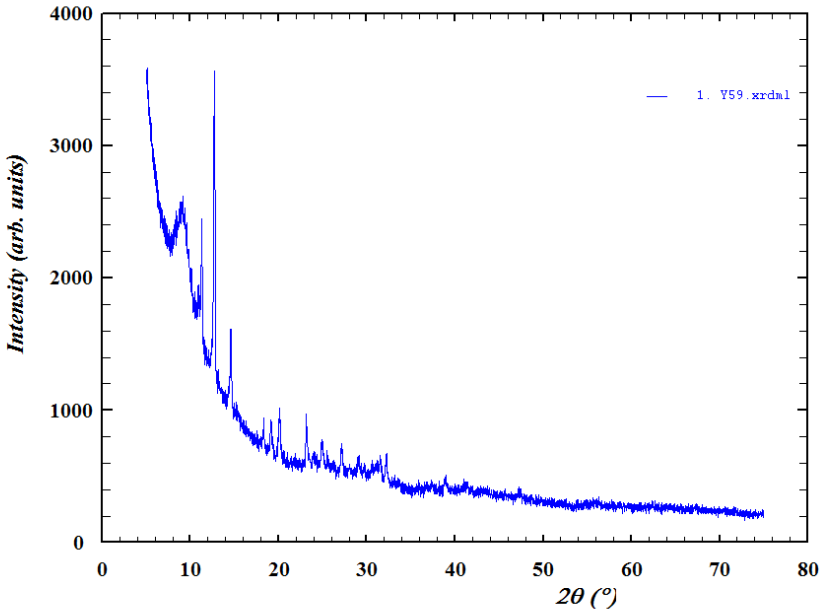
Şekil 1.4.5. 1 $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1a**) ilişkin XRD spektrumu



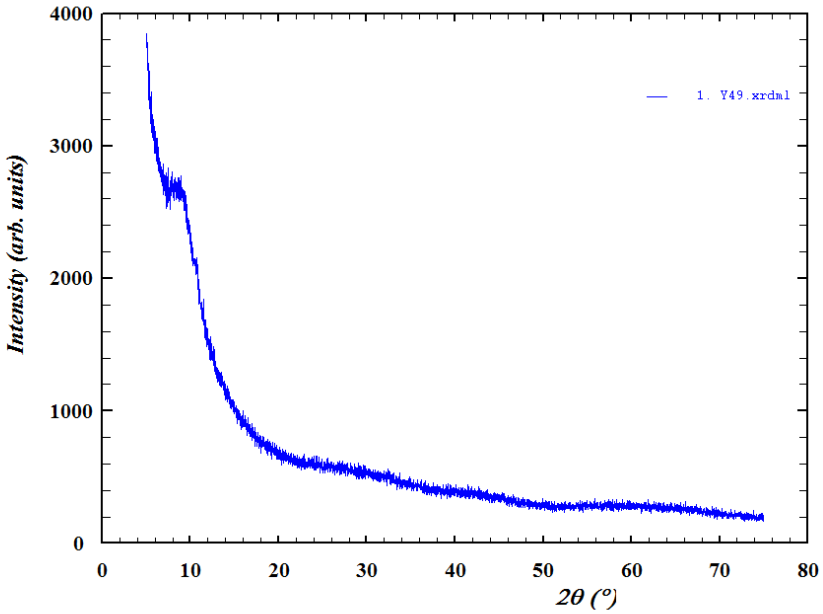
Şekil 1.4.5. 2 $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1b**) ilişkin XRD spektrumu



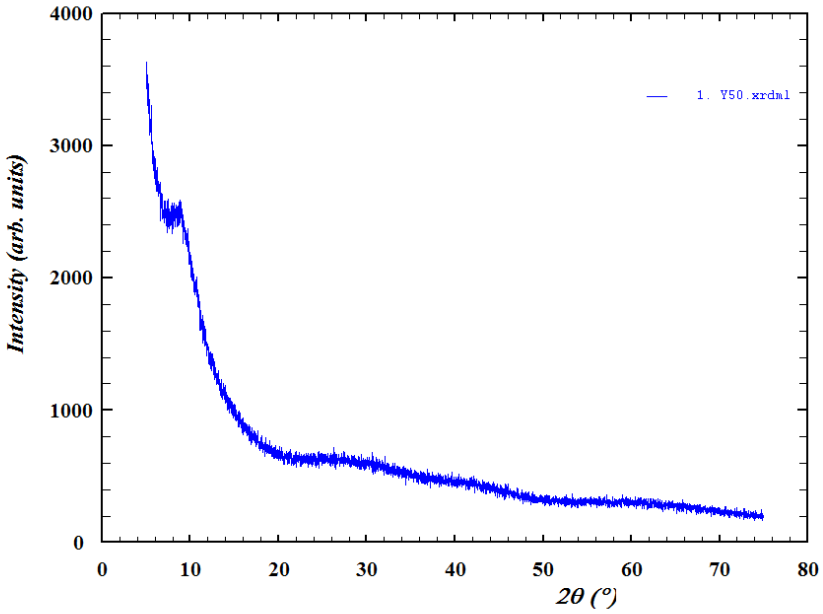
Şekil 1.4.5. 3 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1c**) ilişkin XRD spektrumu



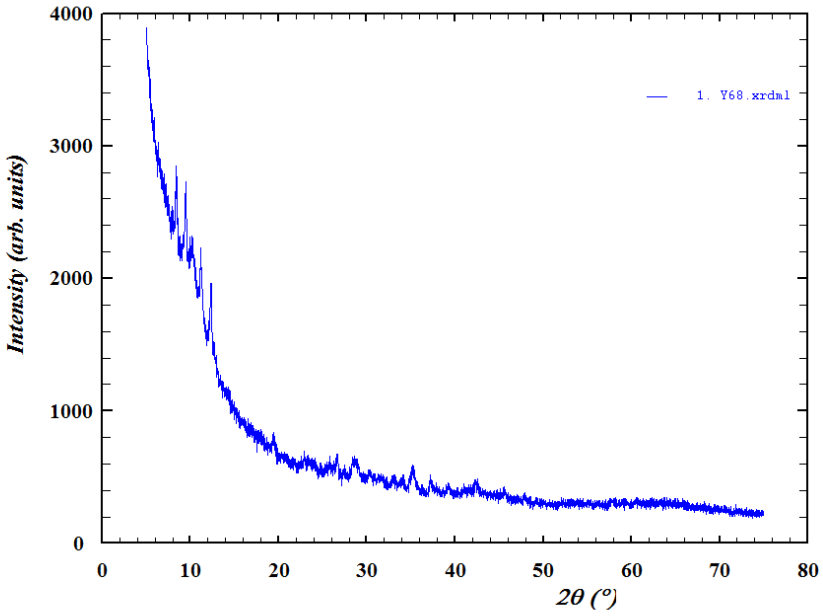
Şekil 1.4.5. 4 $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ bileşiğine (**1d**) ilişkin XRD spektrumu



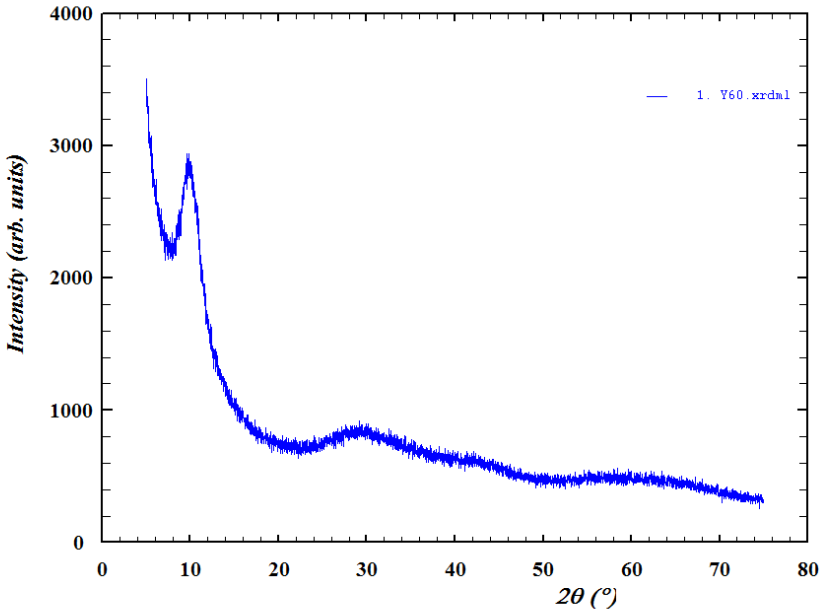
Şekil 1.4.5. 5 $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2a**) ilişkin XRD spektrumu



Şekil 1.4.5. 6 $Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2b**) ilişkin XRD spektrumu



Şekil 1.4.5. 7 $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2c**) ilişkin XRD spektrumu



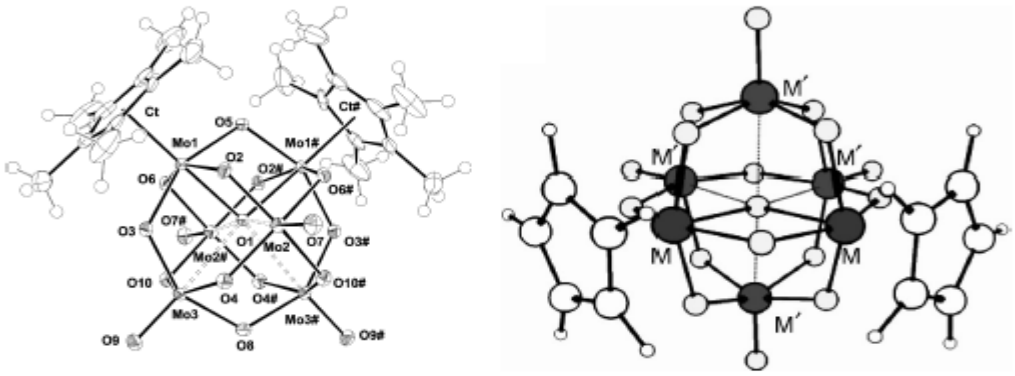
Şekil 1.4.5. 8 $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ bileşiğine (**2d**) ilişkin XRD spektrumu

1.5. SONUÇ VE ÖNERİLER

$[Cp^*_2M_2O_5]$ (M=W, Mo) ile $NaVO_3$'ın 1/10 mol oranında asidik su-metanol ortamındaki reaksiyonları sonucunda oluşan Linqvist-tip $[Kat][Cp^*_2M_5VO_{17}]$ (M= Mo (**1**), W (**2**)) ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**)) yapıdaki yeni POM bileşikleri izole edilmiştir. Yeni POM bileşiklerinin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) yapıları elementel analiz, XRD, TGA ve bazı spektroskopik yöntemlerlerden (FT-IR, NMR, ESI) elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Havada kararlı olan bu bileşikler, suda çözünmemekte, organik çözgenlerde ise sınırlı olarak çözünmektedirler. Defalarca denenmesine rağmen bu ürünlere ilişkin X-Ray analizine uygun kristal elde edilememiştir. ICP-MS analizi tüm bileşikler için gerçekleştirilmiş; yapıda vanadyum olduğu kalitatif olarak tespit edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklere ilişkin elementel analiz, XRD, TGA ve bazı spektroskopik yöntemlerlerden (FT-IR, NMR, ESI) elde edilen veriler, $[Kat][Cp^*_2M_5VO_{17}]$ ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**), M= Mo (**1**), W (**2**)) genel formülüne sahip POM bileşiklerinin Lindqvist yapıda olduklarını desteklemektedir.

Literatürde $Cp^*_2Mo_2O_5$ dimeri ile Na_2MoO_4'ın reaksiyonu sonucu elde edilen ORTEP diyagramı aşağıda verilen (**a**) nötral POM bileşiği $Cp^*_2Mo_2O_{17}$ [81] ve $[Cp^*_2M_2O_5]$ dimerleri ile Na_2MO_4'ın (M=Mo, W) asidik sulu ortamdaki reaksiyonu sonucunda elde edilen genel yapısı aşağıda verilen (**b**) nötral POM bileşiklerinin $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ (x=0,2,4,6) [83] Lindqvist yapıda olması; sentezlenen yeni POM bileşiklerinin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) Lindqvist yapıda olabileceklerine dair kuvvetli kanıt niteliğindedir.



a) $Cp^*_2Mo_2O_{17}$'nın ORTEP diyagramı [81] **b)** $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ (x=0,2,4,6) [83]

$[Cp^*_2Mo_2O_5]$ dimerinin Na_3VO_4 ile farklı stokiyometrik oranlarda (1/4 mol, 1/8 mol, 1/10 mol); $[Cp^*_2W_2O_5]$ dimerinin ise Na_3VO_4 ile 1/10 mol stokiyometrik oranında asidik su-metanol (1:1) ortamında Bu_4PBr ile reaksiyonları denenmiş fakat herhangi bir ürün oluşumu gözlenememiştir (Bknz. Bölüm 1.3.2.2.3.).

Tüm bileşiklerin FT-IR spektrumlarında karakteristik terminal oksijen atomuna ait $M=O_t$ (M= Mo, W, V) gerilme titreşimleri (gözlenen: 973-979 cm^{-1}) köprü oksijen atomlarına ait $M-O_b-M$ (M= Mo, W, V) asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden (gözlenen: 400-800 cm^{-1}) daha yüksek frekanslarda gözlenmiş; bileşiklerde Mo ve W metalinin yer değiştirmesi sonucunda birçok gerilme titreşiminin daha yüksek dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir. Bileşiklere ilişkin FT-IR verileri literatürdeki verilerle uyumludur [30,75,83,88].

^1H NMR spektrumlarında Cp* grubu, yapı $[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]^-$ olduğunda 1,91 ppm'de $[Cp^*_2W_5VO_{17}]^-$ olduğunda ise 2,21 ppm'de sinyal vermiştir. Ayrıca katyon gruplarına ait proton pikleri beklenen alanlarda gözlenmiştir. ^{31}P NMR spektrumlarında fosfonyum gruplarına ait katyon rezonansı Bu_4P^+ için 33,79 ppm'de $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**) 33,78 ppm'de $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2a**); Ph_4P^+ için 22,33 ppm'de $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) 22,22 ppm'de $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**) gözlenmiştir. ^1H ve ^{31}P NMR çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir [80,83,89].

Bileşiklerin termal davranışları TGA yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bileşiklere ilişkin hem anyonik hem de katyonik gruplar ESI yöntemi ile incelenmiştir. ESI (-) spektrumlarında beklenen moleküler anyon gözlenememiştir. Bileşiklerin anyonik grubunun $[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M= Mo, W) yapısında olduğunu destekleyen şiddetli parçalanma ürünleri belirlenmiştir. ESI (+) spektrumlarından elde edilen veriler teorik değerlerle uyum içindedir. Bileşiklerin kristal yapıda olmamasından dolayı iyi kalitede XRD spektrumları elde edilememiştir. Spektrumlar kristalografik veri tabanındaki verilerden herhangi biriyle eşleşmemiştir.

KAYNAKLAR

1. Pope, M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Ed: Christian K. Jorgensen, Michael F. Lappert, Brighton Stephen J. Lippard, John L. Margrave, Kurt Niedetmi, Heinrich Noth, Robert W. Parry, Hideo Yamatera. Springer-Verlag, Berlin Heidelber, New York, Tokyo, 1983, 180.
2. Gumerova, N., Rompel, A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. Nature Reviews Chemistry. 2018, 2, 1-20.
3. Long, D-L., Tsunashima, R., Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. Angewandte Chemie International Edition. 2010, 49, 1736 – 1758.
4. Wang, S-S., Yang, G-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. Chemical Reviews. 2015, 115, 4893-4962.
5. Ishikawa, E., Kihara, D., Togawa, Y., Ookawa, C. [Cyclooctene Epoxidation by Hydrogen Peroxide in the Presence of Vanadium-Substituted Lindqvist-Type Polyoxotungstate $[VW_5O_{19}]^{3-}$. European Journal of Inorganic Chemistry. 2019, 402–409.
6. Shen, Y., Jiang, P., Wai P.T., Gu, Q., Zhang, W. Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes. Catalysts. 2019, 9, 31.
7. Sarafianos, S.G., Kortz, U., Pope, M.T., Modak, M.J. Mechanism of polyoxometalate-mediated inactivation of DNA polymerases: an analysis with HIV-1 reverse transcriptase indicates specificity for the DNA-binding cleft. Biochemical Journal. 1996, 319, 619-626.
8. Rhule, J.T., Hill, C.L., Judd, D.A. Polyoxometalates in Medicine. Chemical Reviews. 1998, 98, 327-357.
9. Bijelic, A., Rompel, A. The use of polyoxometalates in protein crystallography – An attempt to widen a well-known bottleneck. Coordination Chemistry Reviews. 2015, 299, 22-38.
10. Bijelic, A., Rompel, A. Ten Good Reasons for the Use of the Tellurium-Centered Anderson− Evans Polyoxotungstate in Protein Crystallography. Accounts of Chemical Research. 2017, 50, 1441−1448.
11. Sadakane, M., Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. Chemical Reviews. 1998, 98, 219-237.
12. Proust, A., Thouvenot, R., Gouzerh, P. Functionalization of polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science. Chemical Communications. 2008, 1837–1852.
13. Oms, O., Dolbecq, A., Mialane, P. Diversity in structures and properties of 3d-incorporating polyoxotungstates. Chemical Society Reviews. 2012, 41, 7497–7536.
14. Papaconstantinou, E., Hiskia, A. Photochemistry and Photocatalysis by Polyoxometalates. Polyoxometalate Molecular Science. 2003, 381-416.
15. Neumann, R., Khenkin A.M. Molecular oxygen and oxidation catalysis by phosphovanadomolybdates. Chemical Communications. 2006, 2529–2538.
16. Hill, C.L. Progress and challenges in polyoxometalate-based catalysis and catalytic materials chemistry. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007, 262, 2–6.

17. Karimi, Z., Mahjoub, A.R., Harati, S.M. Polyoxometalate-based hybrid mesostructured catalysts for green epoxidationof olefins. Inorganica Chimica Acta. 2011, 376, 1–9.

18. Jalilian, F., Yadollahi, B., Farsani, M.R., Tangestaninejad, S., Rudbaria, H.A., ah Habibi, R. Catalytic performance of Keplerate polyoxomolybdates in green epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide. RSC Advances. 2015, 5, 70424–70428.

19. Botar, B., Ellern, A., Hermann, R., Kögerler, P. Electronic Control of Spin Coupling in Keplerate-Type Polyoxomolybdates. Angewandte Chemie International Edition. 2009, 48, 9080 –9083.

20. Besecker, C.J., Klemperer, W.G. Polyoxoanion Supported Metal Carbonyls: Syntheses of the $[(OC)_3M(Nb_2W_4O_{19})]^{3-}$ Anions (M = Rhenium and Manganese). Journal of the American Chemical Society. 1980, 102, 7598-7600.

21. Besecker, C. J., Day, V. W., Klemperer, W. G., Thompson, M. R. The $\{[(CH_3)_5C_5]Rh(cis\text{-}Nb_2W_4O_{19}]\}^{2-}$ Isomers: Synthesis, Structure, and Dynamics. Journal of the American Chemical Society. 1984, 106, 4125-4136.

22. Day, V. W., Klemperer, W. C., Schwartz, C. Synthesis, Characterization, and Interconversion of the Niobotungstic Acid $Nb_2W_4O_{19}H^{3-}$, It's Anhydride, and Its Alkyl/ Silyl Esters. Journal of the American Chemical Society. 1987, 109, 6030-6044.

23. Wang, C., Weng, L., Ren, Y., Du, C., Yue, B., Gu, Min., He, H. Mixed-Addenda Lindqvist-Type Polyoxoanion $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ Supported Copper Complexes. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2011, 637, 472–477.

24. Bannani, F., Driss, H., Thouvenot, R., Debbabi, M. Structural determination by X-Ray diffraction and ^{183}W NMR spectroscopy of mono substituted hexatungstates $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3MW_5O_{19}$ (M = Nb, V). Journal of Chemical Crystallography. 2007, 37, 37-48.

25. Son, J-H., Kwon, Y-U. Crystal Engineering through Face Interactions between Tetrahedral and Octahedral Building Blocks: Crystal Structure of $[\varepsilon\text{-}Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_2[V_2W_4O_{19}]_3(OH)_2\cdot 27H_2O$. Inorganic Chemistry. 2004, 43, 1929-1932.

26. Wang, X., Zhou, B., Zhong, C., Ji, M. Crystal structure and electrochemical behavior of a novel polyoxometalate $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ with Lindqvist-type structure. Crystal Research and Technology. 2006, 41, 874–879.

27. Arreche, R., Igal, K., Bellotti, N., Vázquez, P. Microbiological prevention using functionalized materials as ecological additives in hygienic paints. Procedia Materials Science. 2015, 9, 635 – 642.

28. Xu, S-S., Chen, W-L., Wang, Y-H., Li, Y-G., Liu, Z-J., Shan, C-H., Su, Z-M., Wang, E-B. Co-sensitization Promoted Light Harvesting with a New Mixed-Addenda Polyoxometalate $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2]_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ in Dye- Sensitized Solar Cells. Dalton Transactions. 2015, 44, 18553-18562.

29. Abramov, P. A., Peresypkina, E.V., Izarova, N.V., Vicent, C., Zhdanov, A.A., Kompankov, N.B., Gutsul, T., Sokolov, M.N. Polyoxoanions assembled by condensation of Vanadate, Tungstate and Selenite: Solution Studies and Crystal Structures of Mixed Metal Derivatives $(NMe_4)_2Na_2[W^{VI}_4V^V_2O_{19}]\cdot 8H_2O$ and $(NMe_4)_{4.83}[(Se^{IV}W^{VI}_{4.57}V^V_{4.43}O_{33})_2(W^{VI}(O)(H_2O))(V^VO)_{2.6}]\cdot 10.57H_2O$. New Journal of Chemistry. 2016, 40, 937-944.

30. Soussi, I., Maalaoui, A., Pe´rez, O., Rzaigui, M., Akriche, S. Hydrothermal Synthesis, Structural and Optical Elucidation with Hirshfeld Surface Analysis of a Bioactive Hybrid Compound Based Mixed-Metal Cluster Anion $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$. Journal of Cluster Science. 2016, 27, 1863-1876.

31. a) Pope, M.T., Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. Angewandte Chemie International Edition in English. 1991, 30, 34-48.

b) Pope, M.T., Müller, A. Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinaren Bezügen. Angewandte Chemie. 1991, 103, 56-70.

32. Gouzerh, P., Proust, A. Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates. Chemical Reviews. 1998, 98, 77–111.

33. Berzelius, J.J. Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns. Annalen Der Physık Chem. 1826, 6, 369.

34. Hutin, M., Rosnes, M.H., Long, D-L., Cronin, L. Polyoxometalates: Synthesis and Structure – From Building Blocks to Emergent Materials. Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications. 2013, 2, 241-269.

35. Keggin, J. F. Structure of the Crystals of 12-Phosphotungstic Acid. Nature. 1933, 132, 351.

36. Keggin, J. F., The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. Proceedings of the Royal Society. 1934, 144, 75–100.

37. Miras, H.N., Long, D-L., Cronin, L. Exploring Self-Assembly and the Self-Organization of Nanoscale Inorganic Polyoxometalate Clusters. Advances in Inorganic Chemistry. 2017, 69, 1-28.

38. Müller, A., Beckmann, E., Bögge, H., Schmidtmann, M., Dress, A. Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo_{368} Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking. Angewandte Chemie. 2002, 114, 1210-1215.

39. a) Long, D-L., Kögerler, P., Farrugia, L.J., Cronin, L. Restraining Symmetry in the Formation of Small Polyoxomolybdates: Building Blocks of Unprecedented Topology Resulting From "Shrink-Wrapping" $[H_2Mo_{16}O_{52}]^{10-}$ Type Clusters. Angewandte Chemie International Edition in English. 2003, 42, 4180–4183.

b) Long, D-L., Kögerler, P., Farrugia, L.J., Cronin, L. Restraining Symmetry in the Formation of Small Polyoxomolybdates: Building Blocks of Unprecedented Topology Resulting From "Shrink-Wrapping" $[H_2Mo_{16}O_{52}]^{10-}$ Type Clusters. Angewandte Chemie. 2003, 115, 4312 –4315.

40. Long, D-L., Cronin, L. Towards Polyoxometalate-Integrated Nanosystems. Chemistry A European Journal. 2006, 12, 3698 – 3706.

41. a) Müller, A., Krickemeyer, E,. Meyer, J., Bogge, H., Peters, F., Plass, W., Diemann, E., Dillinger, S., Nonnenbruch, F., Randerath, M., Carsten, M. $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{(25\pm5)-}$: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24 000. Angewandte Chemie International Edition. 1995, 34, 2122 – 2124.

b) Müller, A., Krickemeyer, E,. Meyer, J., Bogge, H., Peters, F., Plass, W., Diemann, E., Dillinger, S., Nonnenbruch, F., Randerath, M., Carsten, M. $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{(25\pm5)-}$: ein wasserlösliches Riesenrad rnit mehr als 700 Atomen und einer relativen Molekülmasse von ca. 24 000. Angewandte Chemie. 1995, 107, 2293 – 2295.

42. a) Müller, A., Krickemeyer, E,. Meyer, J., Bogge, H., Schmidtmann, M., Peters, F. Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide. Angewandte Chemie International Edition. 1998, 37, 3359–3363.
b) Müller, A., Krickemeyer, E,. Meyer, J., Bogge, H., Schmidtmann, M., Peters, F. Materielle Organisationsformen: ein anorganisches Superfulleren und Keplerat auf Molybdänsauerstoffbasis. Angewandte Chemie. 1998, 110, 3567–3571.
43. Wu, L. Organically Encapsulated Polyoxometalate Catalysts: Supramolecular Composition and Synergistic Catalysis. Encapsulated Catalysts. 2017, 1-33.
44. Dehghani, R., Aber, S., Mahdizadeh, F. Polyoxometalates and their composites as photocatalysts for organic pollutants degradation in aqueous media- a review. Clean Soil Air Water. 2018, 46.
45. Begam, G., Dey, K.C. Recent Advances in Synthesis, Characterization, Structure and Applications of Polyoxometalates. International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology. 2018, 6, 2665-2678.
46. Long, D-L., Burkholder, E., Cronin, L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices. Chemical Society Reviews. 2007, 36, 105–121.
47. Lan, Y., Wang, E., Song, Y., Song, Y., Kang, Z., Xu, L., Li, Z. An effective layer-by-layer adsorption and polymerization method to the fabrication of polyoxometalate-polypyrrole nanoparticle ultrathin films. Polymer. 2006, 47, 1480–1485.
48. Aoshima, A., Tonomura, S., Yamamatsu, S. New Synthetic Route of Polyoxytetrameth yleneglycol by Use of Heteropolyacids as Catalyst. Polymers for Advanced Technologies. 1990, 2, 127-132.
49. Yokota, T., Tani, M., Sakaguchi, S., Ishii, Y. Direct Coupling of Benzene with Olefin Catalyzed by $Pd(OAc)_2$ Combined with Heteropolyoxometalate under Dioxygen. Journal of the American Chemical Society. 2003, 125, 1476-1477.
50. Tani, M., Sakaguchi, S., Ishii, Y. $Pd(OAc)_2$-Catalyzed Oxidative Coupling Reaction of Benzenes with Olefins in the Presence of Molybdovanadophosphoric Acid under Atmospheric Dioxygen and Air. Journal of the American Chemical Society. 2004, 69, 1221-1226.
51. Yamada, T., Sakaguchi, S., Ishii, Y. Oxidative Coupling of Benzenes with r,*â*-Unsaturated Aldehydes by the $Pd(OAc)_2$/Molybdovanadophosphoric Acid/O_2 System Journal of the American Chemical Society. 2005, 70, 5471-5474.
52. Kamata, K., Nakagawa, Y., Yamaguchi, K., Mizuno, N. 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Silicotungstate. Journal of the American Chemical Society. 2008, 130, 15304-15310.
53. Putluru, S.S.R., Mossin, S., Riisager, A., Fehrmann, R. Heteropoly acid promoted Cu and Fe catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia. Catalysis Today. 2011, 176, 292– 297.
54. Putluru, S.S.R., Jensen, A.D., Riisager, A., Fehrmann, R. Heteropoly acid promoted V_2O_5/TiO_2 catalysts for NO abatement with ammonia in alkali containing flue gases. Catalysis Science & Technology. 2011, 1, 631–637.
55. Branytska, O., Shimon, L.J.W., Neumann, R. Tandem Pinacol Coupling/Rearrangement of Aromatic Aldehydes with Hydrogen Catalyzed by a Combination of a Platinum Complex and a Polyoxometalate. Chemical Communications. 2007, 38, 3957-3959.
56. Katsoulis, D.E. A Survey of Applications of Polyoxometalates. Chemical Reviews. 1998, 98, 359-387.

57. Errington, R.J., Kandasamy, B., Lebbie, D., Izuagie, T. Alkoxido-Derivatised Lindqvist and Keggin-Type Polyoxometalates. Polyoxometalate-Based Assemblies and Functional Materials. 2017, 139-163.
58. Linnenberg, O., Kondinski, A., Monakhov, K.Y. The Lindqvist hexavanadate: A platform for coordination-directed assembly. Ed: Charlotte Pena, In Supramolecular Systems: Chemistry, Types and Applications, Nova Science Publishers, Hauppauge, 2017, 39–66.
59. Daniel, C., Hartl, H. A Mixed-Valence V^{IV}/V^{V} Alkoxo-polyoxovanadium Cluster Series $[V_6O_8(OCH_3)_{11}]^{n+/-}$: Exploring the Influence of a μ-Oxo Ligand in a Spin Frustrated Structure. Journal of the American Chemical Society. 2009, 131, 5101–5114.
60. Jahr, K.F., Fuchs, J., Witte, P., Flindt, E-P. Hydrolysis of amphoteric metal alkoxides. V. Saponification of tetraethyl tungstate (VI) in the presence of various bases. Chemische Berichte. 1965, 98, 3588-3599.
61. Jahr K.F, Fuchs J., Oberhauser, R. Hydrolysis of amphoteric metal alkoxides. IX. Saponification of tetramethyl tungstate (VI) in the presence of tetraalkylammonium bases. Chemische Berichte. 1968, 101:477–481.
62. Huang, B., Ke, D., Xiong, Z., Wang, Y., Hu, K., Jiang, P., Liang, M., Xiao, Z., Wu, P. Covalent hybrid materials betwee n polyoxometalates and organic molecules for enhanced electrochemical properties. Journal of Materials Science. 2020, 55, 5554–5570.
63. Bustos, C., Hasenknopf, B., Thouvenot, R., Vaissermann, J., Proust, A., Gouzerh, P. Lindqvist-Type (Aryldiazenido)polyoxomolybdates-Synthesis, and Structural and Spectroscopic Characterization of Compounds of the Type $(n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{N}_2\text{Ar})]$. European Journal of Inorganic Chemistry. 2003, 2757-2766.
64. Wang, J., Zhang, G., Ma, P., Niu, J. A novel disubstituted Lindqvist-type polyoxomolybdate $[Te_2Mo_4O_{19}]^{6-}$ supporting two organic vanadyl moieties: Synthesis, characterization, and crystal structure of $\{[V(2,2\text{-bipy})_2]_2(4,4\text{-bipy})[Te_2Mo_4O_{19}]\}$. Inorganic Chemistry Communications. 2008, 11, 825–828.
65. Matsumoto, M., Ozawa, Y., Yagasaki, A. Which is the most basic oxygen in $[Ta_6O_{19}]^{8-}$? - Synthesis and structural characterization of $[H_2Ta_6O_{19}]^{6-}$. Inorganic Chemistry Communications. 2011, 14, 115–117.
66. Ma, P., Wang, G., Chen, G., Wang, J., Niu, J. A new two-dimensional polyoxoniobate built by Lindqvist-type polyoxoanion and copper coordinated cations $K_2[Cu(H_2O)_6]\{[Nb_6O_{19}][Cu(NH_3)]_2\}\cdot 8H_2O$. Journal of Molecular Structure. 2011, 997, 126–130.
67. Maalaoui, A., Hajsalem, A., Radel-Ramond, N., Akriche, S. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of a Novel Photoluminescent Nb-Substituted Lindqvist Polyoxotungstate Based Organic Cation. Journal of Cluster Science. 2014, 25, 1525-1539.
68. Filowitz, M., HO, R. K. C., Klemperer, W. G., Shum, W. ^{17}O Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polyoxometalates. 1. Sensitivity and Resolution. Inorganic Chemistry. 1979, 18, 93-103.
69. Domaille, P.J. 1- and 2-Dimensional Tungsten-183 and Vanadium-51 NMR Characterization of Isopolymetalates and Heteropolymetalates. Journal of the American Chemical Society. 1984, 106, 7677–7687.

70. Huang, W., Todaro, L., Francesconi, L.C., Polenova, T. ^{51}V Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy of Six-Coordinate Lindqvist Oxoanions: A Sensitive Probe for the Electronic Environment in Vanadium-Containing Polyoxometalates. Counterions Dictate the ^{51}V Fine Structure Constants in Polyoxometalate Solids Journal of the American Chemical Society. 2003, 125, 5928-5938.

71. Driss, H., Thouvenot, R., Debbabi, M. Face-to-face interactions of metallic oxo-clusters: Synthesis and crystal structure of new isopolyvanadotungstate salts – $Co(H_2O)_6K_2V_2W_4O_{19}$ and $[Co(H_2O)_6]_2V_2W_4O_{19}$. Polyhedron. 2008, 27, 2059–2064.

72. Ma, P., Yu, C., Zhao, J., Feng, Y., Wang, J., Nıu, J. Hydrothermal syntheses and structural characterization of two organic–inorganic hybrid compounds based on Lindqvist polyanions. Journal of Coordination Chemistry. 2009, 62, 3117–3125.

73. Wang, C-C. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of A 2-D Organic-Inorganic Compound $Mn(V_2W_4O_{19})(bpy)(Hbpy)_2$ (bpy = 4,4'-Bipyridine). Asian Journal of Chemistry. 2009, 21, 4755-4762.

74. Jie, L., Yun, L., Peng-Tao, M. Combination of Lindqvist-type Tungstovanadates and Transition Metal Clusters under Hydrothermal Conditions. Chinese ournal of Structural Chemistry. 2013, 32, 282-288.

75. Yerra, S., Amanchi, S.R., Das, S. K. Synthesis and structural characterization of Lindqvist type mixed-metal cluster anion $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$ in discrete and coordination polymer compounds. Journal of Molecular Structure. 2014, 1062, 53–60.

76. Maalaoui, A., Perez, O., Rzaigui, M., Akriche, S.T. Enhancement with Hirshfeld surface analysis of structural, electrical, dielectric and luminescent performance of two bioactive V-substituted polytungstates. Journal of Alloys and Compounds. 2017, 695, 1061-1072.

77. Gouzerh, P. Proust, A. Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates. Chemical Reviews. 1998, 98, 77−111.

78. Harper, J.R., Rheingold, A.L. Arsaoxanes as Reversible, Ligating Oxygen-Transfer Agents in the Synthesis of Neutral Metal-Oxo Clusters. The X-ray Structures of $Cp^*_2W_6O_{17}$an d $Cp^*_6Mo_8O_{l6}$. Journal of the American Chemical Society. 1990, 112, 4037-4038.

79. Bottomley, F., Chen, J. Organometallic Oxides: Oxidation of $[(\eta\text{-}C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2$ with O_2 to form *syn*-$[(\eta\text{-}C_5Me_5)MoCl]_2(\mu\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}O)$, *syn*-$[(\eta\text{-}C_5Me_5)MoCl]_2(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}CO_3H)(\mu\text{-}O)$, and $[C_5Me_5O][(\eta\text{-}C_5Me_5)Mo_6O_{18}]$. Organometallics. 1992, 11, 3404-3411.

80. Proust, A., Thouvenot, R., Herson, P. Revisiting the synthesis of $[Mo_6(\eta^5\text{-}C_5Me_5)O_{18}]^-$. X-Ray structural analysis, UV-visible, electrochemical and multinuclear NMR characterization. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1999, 51-55.

81. Collange, E., Metteau, L., Richard, P., Poli, R. Synthesis and structure of a new organometallic polyoxomolybdate, $Cp^*_2Mo_6O_{17}$. Polyhedron. 2004, 23, 2605-2610.

82. Taban-Çalışkan, G., Fernandes, D. M., Daran, J-C., Agustin, D., Demirhan, F., Poli, R. Rational Synthesis and Characterization of the Mixed-Metal Organometallic Polyoxometalates $[Cp^*Mo_xW_{6-x}O_{18}]^-$ (x = 0, 1, 5, 6). Inorganic Chemistry. 2012, 51, 5931−5940.

83. Taban-Çalışkan, G., Agustin, D., Demirhan, F., Vendier, L., Poli, R. Rational, Facile Synthesis and Characterization of the Neutral Mixed-Metal Organometallic Oxides $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ ($Cp^* = C_5Me_5$, x = 0, 2, 4, 6). European Journal of Inorganic Chemistry. 2009, 5219–5226.

84. Abramov, P. A., Sokolov, M.N., Virovets, A.V., Floquet, S., Haouas, M., Taulelle, F., Cadot, E., Vicent, C., Fedin, V.P. Grafting $\{Cp^*Rh\}^{2+}$ on the surface of Nb and Ta Lindqvist-type POM. Dalton Transactions. 2015, 44, 2334-2339.

85. Abramov, P. A., Zemerova, T.P., Moroz, N.K., Kompankov, N.B., Zhdanov, A.A., Tsugankova, A.R., Vicent, C., Sokolov, M.N. Synthesis and Characterization of $[(OH)TeNb_5O_{18}]^{6-}$ in Water Solution, Comparison with $[Nb_6O_{19}]^{8-}$. Inorganic Chemistry. 2016, 55, 1381-1389.

86. Abramov, P. A., Vicent, C., Kompankov, N.B., Gushchin, A.L., Sokolov, M.N. Coordination of $\{C_5Me_5Ir\}^{2+}$ to $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta) – Analogies and Differences between Rh and Ir, Nb and Ta. European Journal of Inorganic Chemistry. 2016, 154-160.

87. Dinoi, C., Taban G., Sözen P., Demirhan F., Daran J.-C., Poli P. Improved syntheses of $[Cp^*_2Mo_2O_5]$ and $[Cp^*_2W_2O_5]$: Structural characterization of $Na[Cp^*MoO_3]\cdot 5H_2O$ and $[Cp^*_2W_2O_5]$. Journal of Organometallic Chemistry. 2007, 692, 3743-3749.

88. Agustin, D., Dallery, J., Coelho, C., Proust, A., Thouvenot, R. Synthesis, characterization and study of the chromogenic properties of the hybrid polyoxometalates $[PW_{11}O_{39}(SiR)_2O]^{3-}$ (R = Et, $(CH_2)_nCH{=}CH_2$ (n = 0, 1, 4), $CH_2CH_2SiEt_3$, $CH_2CH_2SiMe_2Ph$). Journal of Organometallic Chemistry. 692, 2007, 746–754.

89. Gharah, N., Chowdhury, K., Mukherjee, M., Bhattacharyya, R. Synthesis and crystal structure of a mixed valence heteropoly green compound, $(PPh_4)_4[PMo_{12}O_{40}]$, and its use as a catalyst in olefin epoxidation. Transition Metal Chemistry. 2008, 33, 635–642.

90. Albert, J., Mehler, J., Tucher, J., Kastner, K., Streb, C. [One–step Synthesizable Lindqvist_isopolyoxometalates as Promising New Catalysts for Selective Conversion of Glucose as a Model Substrate for Lignocellulosic Biomass to Formic Acid. ChemistrySelect. 2016, 1, 2889 – 2894.

2.BÖLÜM 2

$[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M= Mo, W; $Cp^*= C_5Me_5$) YAPIDAKİ POLİOKSOMETALATLARIN KATALİTİK VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

2.1. GİRİŞ

POM'lar analitik kimya, tıbbi kimya, elektrokimya, fotokimya ve katalizör kimyası gibi birçok alanda uygulama gösteren, yapısal çeşitliliğe sahip geniş bir anyonik metal-oksijen kümesi ailesidir [1,2]. Son yıllarda, çeşitli POM türleri, alkenlerin epoksidasyonu için etkili ve önemli katalizörler olarak büyük ilgi görmektedir. Her yıl POM kümelerinin katalizör olarak kullanımını kapsayan yüzlerce makale ve birçok patent ile endüstri, POM'ların en popüler uygulama alanı olmaya devam etmektedir [3].

POM'lar "inorganik" moleküller olarak kabul edilebilmesine rağmen, bunların iyi tanımlanmış boyutları, yapılandırılabilir yükleri ve organik-inorganik hibrit üretme yetenekleri, biyomoleküllerle etkileşim için büyük potansiyele sahip oldukları anlamına gelir. POM'lar çeşitli biyomakromoleküller ile etkileşimlerine dayanan antiviral, antibakteriyel ve antikanser özellikler gibi önemli biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahiptir [4-9].

Bu bölümde, molibden/tungsten ve vanadyum içeren $[Kat][Cp^*_2M_5VO_{17}]$ (M= Mo (**1**), W (**2**)) ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**)) yapıdaki yeni POM bileşiklerinin katalitik özellikleri olefin epoksidasyonu reaksiyonunda gaz kromatografisi yöntemi kullanılarak araştırılmış ve antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

2.2. GENEL BİLGİLER

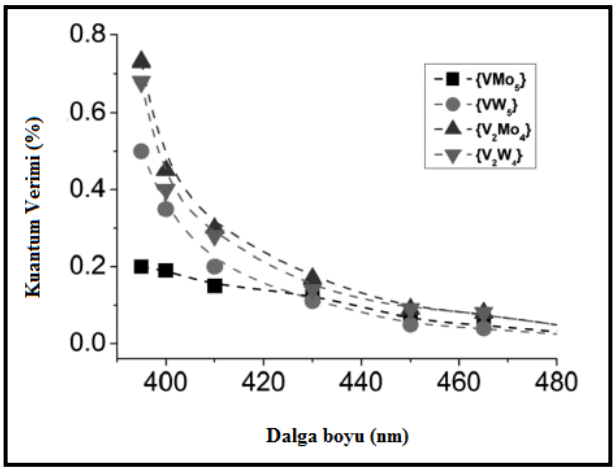
2.2.1. Molibden/Tungsten ve Vanadyum İçeren Lindqvist Tip Polioksometalatların Uygulama Alanları

POM'lar, geçiş metallerinin geniş bir polinükleer okso-hidrokso kompleksleri ailesini oluşturur. Kataliz, biyoinorganik kimya, organometalik kimya ve malzeme bilimi gibi birçok alan için anahtar bileşiklerdir. Özellikle vanadyum içeren POM'lar çok sayıda oksidasyon işlemi için çok iyi katalizörlerdir. Birkaç araştırma grubu, homojen koşullar altında vanadyum içeren POM'lar ile neredeyse tüm organik substrat türlerinin oksidasyonunu incelemiştir. Vanadyum içeren POM'lar ile heterojen kataliz de çok sayıda uygulama bulmuştur [10]. Molibden/tungsten ve vanadyum içeren Lindqvist tip polioksometalatlardan bazılarının uygulama alanları aşağıda verildiği gibidir:

Tucher ve arkadaşları 2012 yılında $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ bileşiğine; 2014 yılında ise $[V_xMo_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ (M= W, Mo, x= 1,2) bileşiklerine ilişkin fotokatalitik çalışma gerçekleştirmişlerdir [11,12]. Yapılan çalışmalarda Lindqvist kümede vanadyum olmasının fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı tespit edilmiştir. 2014 yılındaki çalışmada kullanılan fotokatalizörler Tablo 2.2.1.1'de verilmektedir. Yapılan çalışmada indigo fotooksidasyonun kuantum verimi hesaplanmıştır. Şekil 2.2.1.1'de di sübstitüe vanadyum türlerinin kuantum verimlerinin daha yüksek olduğu ve dalga sayısının artmasıyla verimin düştüğü rapor edilmiştir. Böylelikle fotooksidatif performansın, kümedeki vanadyum atomlarının sayısı ile ilişkili olduğu gösterilmiştir [12].

Tablo 2.2.1. 1 Fotokatalizör olarak kullanılan bileşiklerin formülü ve kısaltmaları [12]

No	Formül	Kısaltması
1	$(n\text{-}Bu_4N)_3[VMo_5O_{19}]$	**$\{VMo_5\}$**
2	$(n\text{-}Bu_4N)_3[VW_5O_{19}]$	**$\{VW_5\}$**
3	$(n\text{-}Bu_4N)_3Na[V_2Mo_4O_{19}]$	**$\{V_2Mo_4\}$**
4	$(n\text{-}Bu_4N)_3Na[V_2W_4O_{19}]$	**$\{V_2W_4\}$**



Şekil 2.2.1. 1 İndigo fotooksidasyonun kuantum verimleri [12]

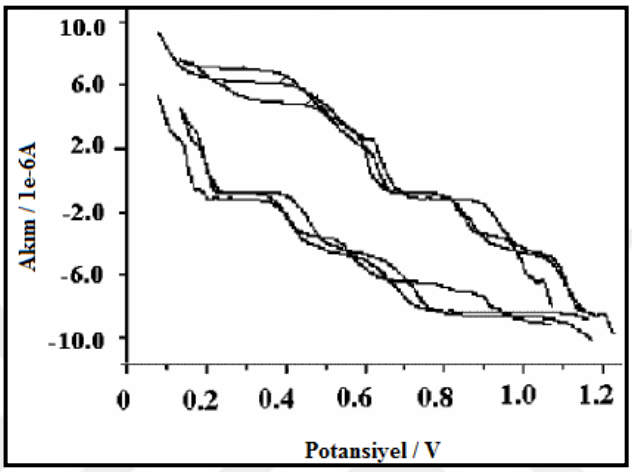
2019 yılında Ishikawa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [(*n*-$C_4H_9)_4N]_3[VW_5O_{19}]$ bileşiği siklooktenden epoksit eldesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış, reaksiyon verimini arttırdığı rapor edilmiştir. Farklı miktarlarda kullanılan oksidant oranın siklooktenin dönüşümüne etkisi Tablo 2.2.1.2'de verilmiştir. En yüksek katalitik aktiviteyi (n-$Bu_4N)_3[VW_5O_{19}]$ bileşiğinin gösterdiği rapor edilmiştir [13].

Tablo 2.2.1. 2 (n-$Bu_4N)_3[VW_5O_{19}]$, (n-$Bu_4N)_3H[V_2Mo_4O_{19}]$, (n-$Bu_4N)_2[W_6O_{19}]$ bileşiklerinin katalizör olarak kullanıldığı siklookten epoksidasyonun verileri [13]

Katalizör	H_2O_2 miktarı (mmol)	Siklookten Dönüşümü (%)	Siklookten oksitin seçiciliği (%)
(n-$Bu_4N)_3[VW_5O_{19}]$	12	62	79
	24	83	85
	36	87	43
(n-$Bu_4N)_3H[V_2Mo_4O_{19}]$	12	55	82
	24	72	75
(n-$Bu_4N)_2[W_6O_{19}]$	12	12	14
	24	17	11

Reaksiyon Koşulları: 60 µmol katalizör, 6 mmol siklookten ve %30'luk H_2O_2 30°C'de 30 mL asetonitril içerisinde 6 saat karıştırılmıştır.

Wang ve arkadaşları, $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ bileşiğinin bir karbon pasta elektrodu ile katodik adsorptif voltammetrik yöntem kullanılarak redoks özelliği ve elektron aktarma işlemi incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda W (VI) ve V (V) atomlarının elektrokimyasal özellikleri sayesinde bir elektron, üç elektron ve iki elektron indirgeme piki ile üç ardışık oksidasyon piki verdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.2.1.2) [14].

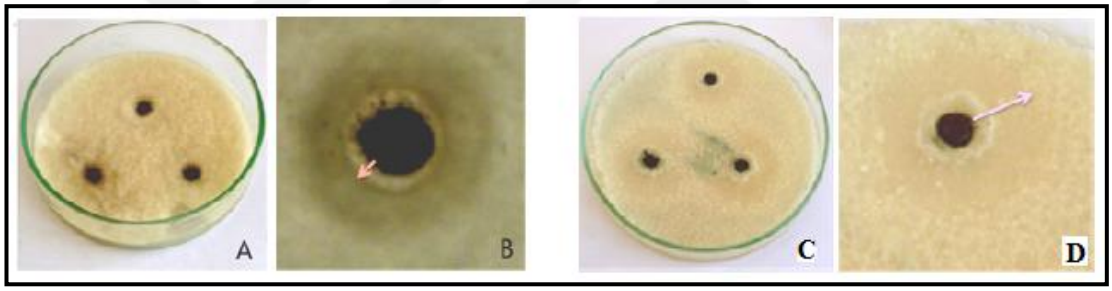


Şekil 2.2.1. 2 $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ bileşiğinin döngüsel voltammogramı [14]

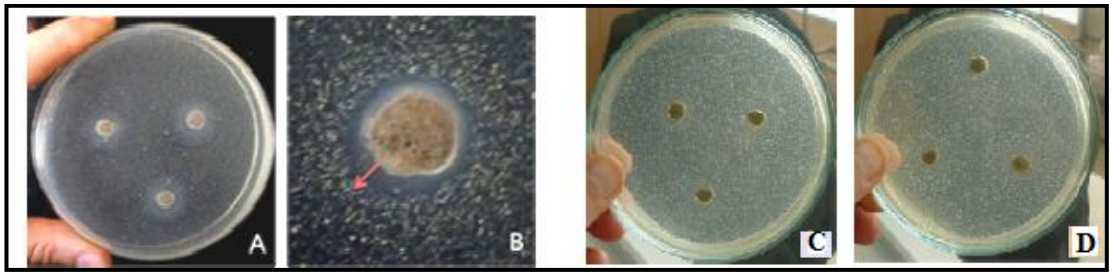
Arreche ve arkadaşları tarafından farklı konsantrasyonlarda 3-aminopropiltrietoksisilan (APS) ile işlevselleştirilmiş ayçiçeği tohumu kalıntılarının (GC) Lindqvist yapıdaki $[V_2Mo_4O_{19}]K_4$ bileşiği ile oluşturulan katılma ürünleri Tablo 2.2.1.3'te verilmiştir. Bu bileşiklerin hijyenik boyalarda kullanılmak üzere antimikrobiyal aktivitesini araştırmıştırlar. Antimikrobiyal çalışmalarda en etkin bileşiğin %3 (w/w) oranında APS içeren GC-3.0APS-KMo bileşiği olduğu rapor edilmiştir. Bu bileşiğin mantar izolatlarına (*Chaetomium Globosum* Şekil 2.2.1.3 A, B; *Aspergillus Fumigatus* Şekil 2.2.1.3 C, D) karşı etkili olduğu ve ayrıca kullanılan bakteri suşlarından sadece gram-pozitif olan bakterinin (*Staphylococcus aureus* Şekil 2.2.1.4 A, B) büyümesini inhibe ettiği gram-negatif olan bakteriye (*Escherichiacoli* Şekil 2.2.1.4 C, D) etki etmediğini kanıtlamışlardır [15].

Tablo 2.2.1. 3 Farklı konsantrasyonlarda 3-aminopropiltrietoksisilan (APS) ile işlevselleştirilmiş ayçiçeği tohumu kalıntılarının (GC) Lindqvist yapıdaki elde edilen bileşikleri [15]

Bileşik	**APS (% (w/w))**
GC	
GC-0,5APS	0,5
GC-1,5APS	1,5
GC-3,0APS	3
GC-0.5APS-KMo	0,5
GC-1.5APS-KMo	1,5
GC-3.0APS-KMo	3



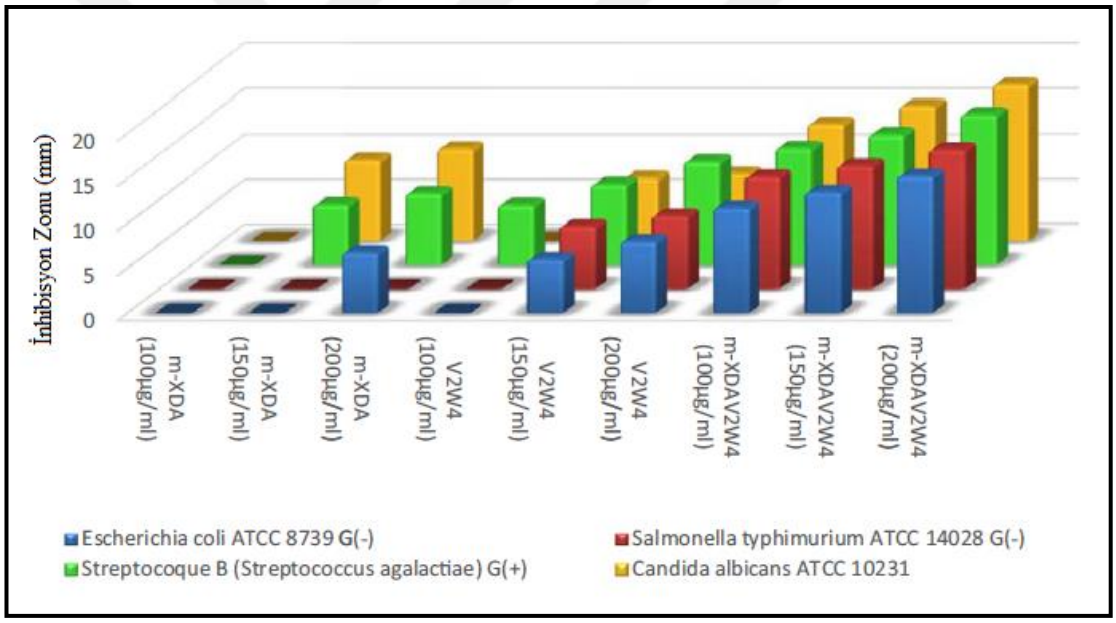
Şekil 2.2.1. 3 **A, B**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Chaetomium Globosum*'a karşı antifungal aktivitesi. **C, D**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Aspergillus Fumigatus*'a karşı antifungal aktivitesi [15]



Şekil 2.2.1. 4 **A, B**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Staphylococcus aureus*'a karşı antibakteriyel aktivitesi. **C, D**: GC-3.0APS-KMo bileşiğinin *Escherichiacoli*'a karşı antibakteriyel aktivitesi [15]

Hermann ve arkadaşları $[V_xMo_{6-x}O_{19}]^{n-}$ (M= W, Mo; x= 0,1,2) bileşiklerinin solvatokromik ve termokromik özelliklerini incelemişlerdir. Küme anyonlarının, kimyasal ortamlarına (solvent polaritesi, sıcaklık vb.) bağlı olarak elektronik yapılarında belirgin değişiklikler gösterdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, moleküler optik sensörlerin tasarımı için yeni yollar açmaktadır [16].

Soussi ve arkadaşlarının $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiği (*m-XDAV2W4*) için yaptıkları optik araştırma, bileşiğin stabilitesini ve mavi ışıma davranışını gösteren önemli bir HOMO-LUMO bant boşluğu olduğunu ortaya koymaktadır. Antibakteriyel ve antifungal özelliklerinin incelendiği çalışmada; *m-XDAV2W4* bileşiğinin bakteri ve mantarlara karşı yüksek inhibisyon etkisi gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 2.2.1.5) [17].



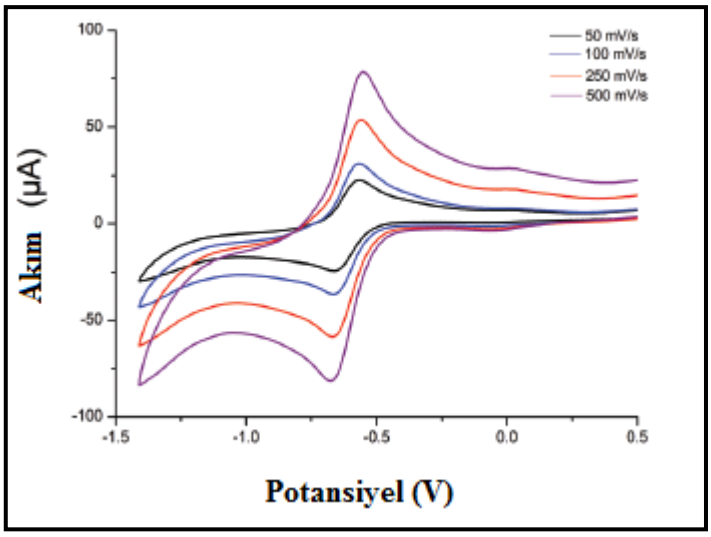
Şekil 2.2.1. 5 $(C_8H_{14}N_2)_2[W_4V_2O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiğinin çeşitli bakterilere karşı biyolojik aktivitesi [17]

Maalaoui ve arkadaşları Lindqvist-tip vanadotungstat bileşiklerinin $(H_2pip)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ ve $(H_2pipEtOH)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri incelemiştir. Tablo 2.2.1.4'teki veriler incelendiğinde bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerinin yüksek olduğu görülmektedir [18].

Tablo 2.2.1. 4 $(H_2pip)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ ve $(H_2pipEtOH)_2[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$ bileşiklerinin antibakteriyel ve antifungal aktivite çalışmaları sonrasında elde edilen veriler [18]

Bakteri	M (μg/mL)	$(H_2pip)_2$ $[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$	$(H_2pipEtOH)_2$ $[V_2W_4O_{19}]\cdot 4H_2O$
E. Coli (ATCC 8739 G(-))	100	8.5±0.1	9.2±0.2
	150	11.5±0.2	12.5±0.2
	200	13.5±0.3	15.5±0.1
S. typhimurium (ATCC 14028 G(-))	100	9±0.0	10.5±0.0
	150	12.2±0.1	12.5±0.5
	200	14±0.0	14.8±0.2
S. aureus (ATCC 6538 G(+))	100	11±0.0	12.8±0.2
	150	13.5±0.7	14.3±0.7
	200	14.5±0.7	15.5±0.5
E. faecium (ATCC 19434 G(+))	100	10.7±0.1	11.5±0.1
	150	14±0.0	15±0.0
	200	15.5±0.3	17±0.3
Streptocoque B G(+)	100	11±0.3	11.5±0.3
	150	14.5±0.7	14.7±0.3
	200	14±0.0	16±0.5
Candida albicans	100	12.5±0.4	13.5±0.3
	150	13.5±0.3	14.5±0.3
	200	15.3±0.3	16.5±0.5

Karoui ve arkadaşları $(TBA)_4[\beta\text{-}Mo_8O_{24}]$ ile $(TBA)_3[H_3V_{10}O_{28}]$ bileşiğinin mikrodalga reaksiyonu sonucunda genel formülü $(TBA)_2[V_3Mo_3O_{16}\text{-}(O_3\text{–}R)]$ (R: C_5H_9O **1**; R: $C_7H_{11}O_2$ **2,** R: C_4H_8N **3**) üç farklı bileşik sentezlemişlerdir. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltammetri analizi ile incelenmiştir. Üç bileşikte de bir V^V'nin V^{VI}'ya indirgenmesi olarak atfedilen bir elektronlu yarı tersinir indirgenme dalga potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir. $(TBA)_2[V_3Mo_3O_{16}\text{-}(C_7H_{11}O_5)]$ (**2**) bileşiğinin döngüsel voltammogramı Şekil 2.2.1.6'da yer almaktadır [19].



Şekil 2.2.1. 6 $(TBA)_2[V_3Mo_3O_{16}\text{-}(C_7H_{11}O_5)]$ (**2**) bileşiğinin döngüsel voltammogramı [19]

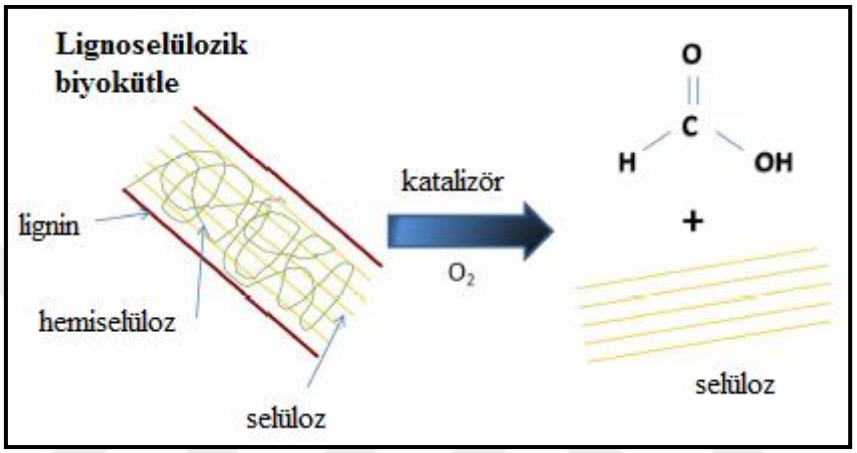
Albert ve arkadaşlarının seçici biyokütle oksidasyonu çalışmasında, katalizör olarak Lindqvist izopolioksometalatlar $[V_mW_{(6-m)}O_{19}]^{(2+m)-}$ (m= 0-3, 6) kullanılmıştır. İzopolioksometalatlar için kataliz reaksiyonlarında yeni bir uygulama alanı olan glikozun formik aside oksidasyonunda sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin homojen katalizörler olarak aktiviteleri incelenmiştir. $Cs_4[V_2W_4O_{19}]$ bileşiğinin katalizlediği reaksiyonda %39'luk değerle en yüksek formik asite dönüşüm verimi elde edilmiştir (Tablo 2.2.1.5) [20].

Tablo 2.2.1. 5 Glikozun formik aside oksidasyonunda farklı izopolianyonlar kullanıldığında elde edilen % verimler [20]

Katalizörler	**Formik aside dönüşüm verimi (%)**
$K_2[W_6O_{19}]$	0
$Na_4H_4[V_6O_{19}]$	34,4
$K_3[VW_5O_{19}]$	0
$K_4[V_2W_4O_{19}]$	23,3
$Na_4[V_2W_4O_{19}]$	26,3
$Cs_4[V_2W_4O_{19}]$	39,0
$K_5[V_3W_3O_{19}]$	37,6

Reaksiyon Koşulları: 1,80 g (10 mmol) ve 1 mmol katalizör 100 g H_2O'da çözülüp 20 bar O_2'de, 90°C'de, 24 saat, 1000 rpm hızla karıştırılmıştır.

Albert yaptığı bir başka çalışmada Şekil 2.2.1.7'de tarama deneylerinin amacının, lignoselülozik biyokütlenin yarı selüloz ve lignin fraksiyonlarını seçici olarak dönüştüren ve selüloz parçasını oksitlemeyen bir katalizör bulmak olduğunu göstermiştir. Lignoselülozik biyokütlenin tüm ana bileşenlerinin dönüşümünde optimize edilmiş Lindqvist-tip $K_5V_3W_3O_{19}$ bileşiğinin selüloz, hemiselüloz ve ligninin dönüşümü 8 saatlik reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.2.1.6'da verilmiştir [21].



Şekil 2.2.1. 7 Katalizör tarama deneylerinin amacı [21]

Tablo 2.2.1. 6 Lindqvist-tip POM $K_5V_3W_3O_{19}$ kullanılarak lignoselülozik biyokütlenin tüm ana bileşenlerinin formik asit ve yüksek dereceli selüloza dönüştürülmesinden elde edilen veriler [21]

Subsrat	Moleküler Bileşim	**Formik aside dönüşüm verimi (%)**
Selüloz	$C_{1,07}H_{1,88}O_1$	0
Hemiselüloz	$C_{0,99}H_{1,76}O_1$	8,3
Lignin	$C_{1,70}H_{1,84}O_1$	2,4

Reaksiyon Koşulları: 1 mmol subsrat ve 0,1 mmol katalizör 10 g H_2O'da çözülüp 20 bar O_2'de, 90^oC'de, 8 saat, 1000 rpm hızla karıştırılmıştır.

Voss ve arkadaşlarının çalışmasında Lindqvist tip polioksometalat katalizör olan $K_5V_3W_3O_{19}$'un üç farklı türdeki lignoselülozik biyokütlenin fraksiyonlu dönüşümü için uygulanabilirliği; lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenlerinin dönüşümünü ve daha verimli gaz sürükleme kullanarak sürecin ölçeklendirilmesinin etkisi incelenmiştir. $K_5V_3W_3O_{19}$ katalizörü, hemiselüloz (ksiloz, arabinoz, mannoz ve galaktoz) için model bileşiklerin yanı sıra lignin için model bileşiğini (fenol, 4-hidroksi-3-metilbenzoik asit (4H3MB)) seçici olarak formik asite dönüştür elde edilen sonuçlar Tablo 2.2.1.7'de verilmektedir [22].

Tablo 2.2.1. 7 Lindqvist-tip POM $K_5V_3W_3O_{19}$ kullanılarak lignoselülozik biyokütlenin tüm ana bileşenlerinin model subsratlara dönüştürülmesinden elde edilen veriler [22]

Subsrat	Moleküler Bileşim	**Formik aside dönüşüm verimi (%)**
Sellobioz	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0
Ksiloz	$C_5H_{10}O_5$	10
4H3MB	$C_8H_8O_4$	1,4

Reaksiyon Koşulları: 10-kat, 2 mmol subsrat ve 0,1 mmol katalizör 10 g H_2O'da çözülüp 30 bar O_2'de, 90^oC'de, 6 saat, 1100 rpm hızla karıştırılmıştır.

2.3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.3.1. Materyal

2.3.1.1. Kullanılan Cihazlar

GC : AGILENT 7980 A

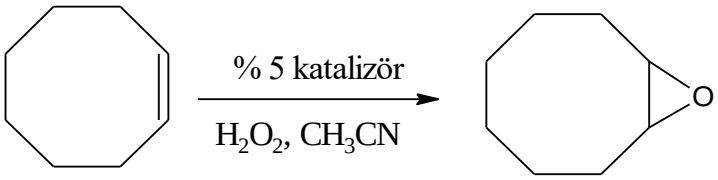
2.3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

H_2O_2 (%30), siklookten, dodekan, siklookten oksit, asetonitril, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, MnO_2: Merck; *t*-BuOOH (%70), dietileter: Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

2.3.2. Yöntemler

2.3.2.1. Katalitik Çalışmalar

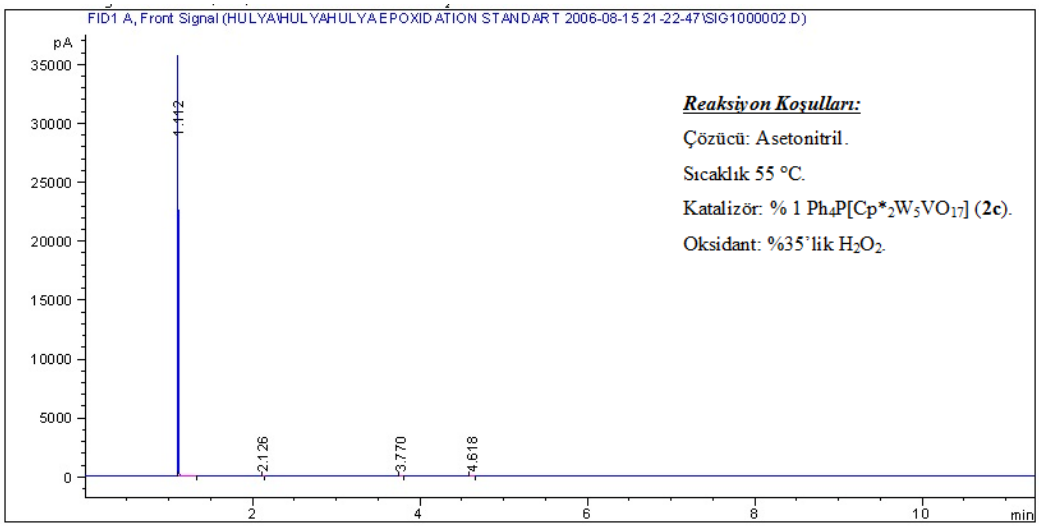
2.3.2.1.1.Epoksidasyon Reaksiyonlarının GC ile İncelenmesinin Genel Prosedürü



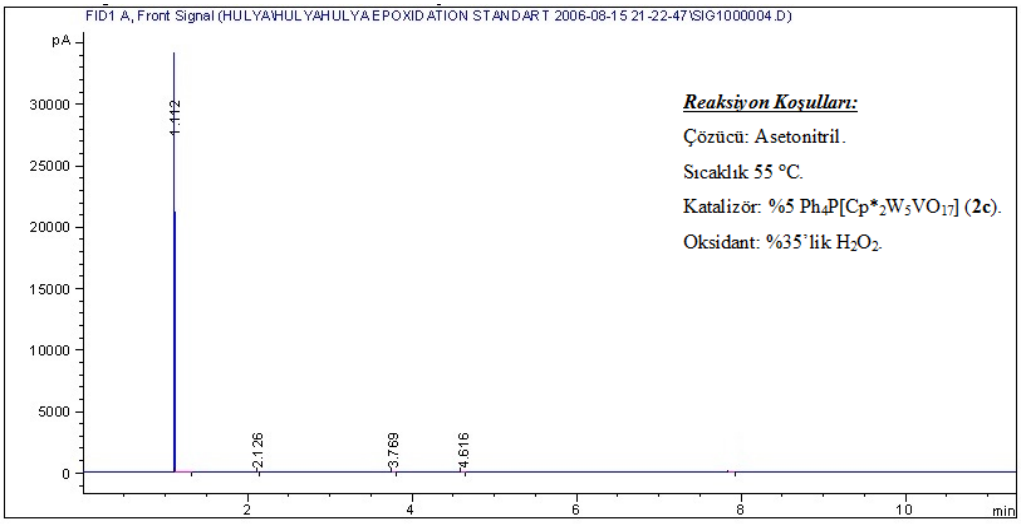
Siklooktenden siklookten oksit eldesi

25 mL'lik reaksiyon balonuna siklookten (100,2 mg, 0,91 mmol), internal standart dodekan (101,3 mg, 0,588 mmol), POM, ($Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$, **2c**) (0,083 g, 0,045 mmol), $NaHCO_3$ (7,6 mg; 0,09 mmol), 10 mL asetonitril, en son %35'lik H_2O_2 (0,156 mL, 1,82 mmol) eklendi. Reaksiyon 55ºC'de 24 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımından 0,2 mL numune alınarak üzerine MnO_2 ve Na_2SO_4 eklendi. Pasteur pipeti kullanılarak 5 mL eterle süzme ve yıkama işlemleri yapıldı. Organik faz analizi gaz kromatografisi kullanılarak gerçekleştirildi.

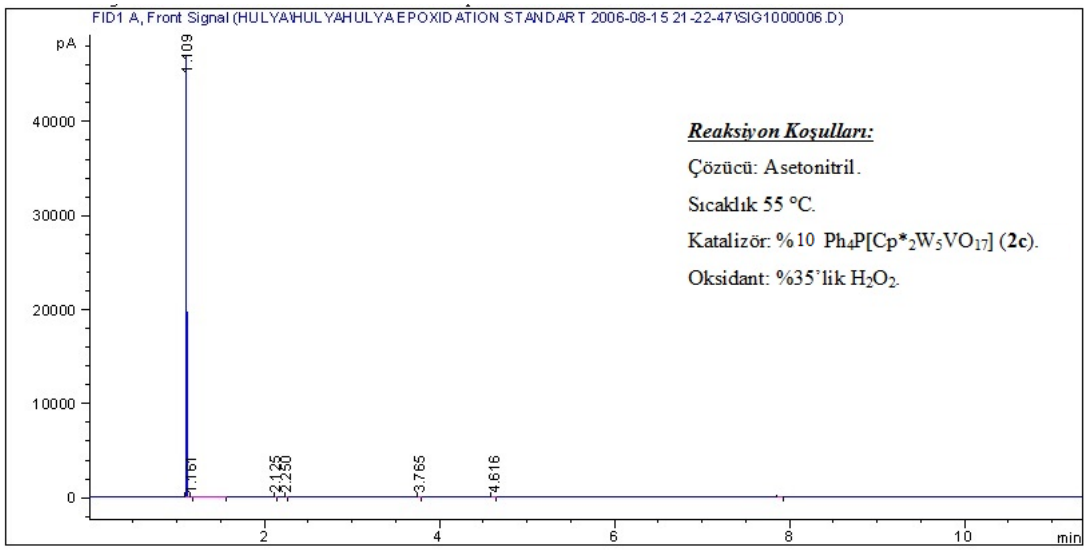
Katalitik işlemlerin ürünleri, SPB-5 kapiler kolon (30 m x 0,25 µm x 0,25 µm) ve bir alev iyonlaşma detektörü içeren Agilent 7980 A modeli bir gaz kromatografi spektrometresi (GC) kullanılarak izlenmiştir. Analiz, aşağıdaki gaz kromatografi parametreleri kullanılarak yapılmıştır: enjektör sıcaklığı, 280 ^{o}C; ilk fırın sıcaklığı 80 ^{o}C, 10 ^{o}C dk^{-1} oranında 220 ^{o}C'ye yükseltilmiştir. Bir GC çalışması için gereken toplam süre 12 dakikadır. İnlet, split modda çalıştırılmıştır (1:100 oranı). Epoksidasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen GC kromatogramlarından bazıları Şekil 2.3.1.1-4'te yer almaktadır.



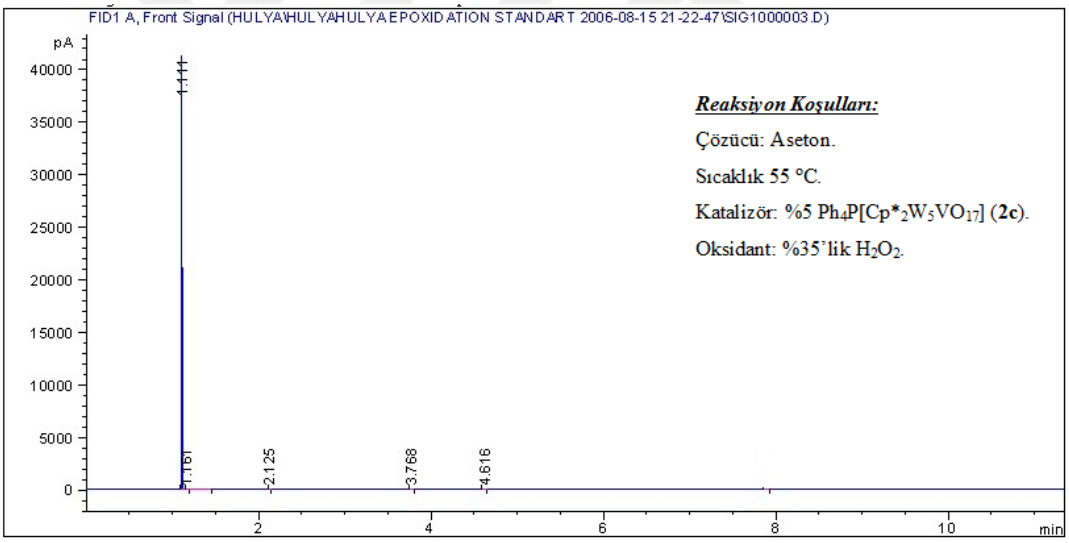
Şekil 2.3.1. 1 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı



Şekil 2.3.1. 2 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı



Şekil 2.3.1. 3 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı



Şekil 2.3.1. 4 Epoksidasyon reaksiyonuna ait CG kromatogramı

2.3.2.2. Antimikrobiyal Çalışmalar

Başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve yeni sentezlenen tüm bileşiklerin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) antimikrobiyal aktivite tayini Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir.

2.3.2.2.1. Antibakteriyel testler

Başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve yeni sentezlenen tüm bileşiklerin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) antibakteriyel testleri gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerden yararlanılarak disk difüzyon metodu ile yapılmıştır. Gram-pozitif bakteri olarak *Staphylcoccus aureus* (DSM 799), gram-negatif bakteri olarak ise başka bir patojen olan *Klebsiella pnuemenia* (DSM 789) kullanılmıştır. -80ºC'de gliserol içerisinde saklanan suşlar Tryptic Soy Broth'da 37ºC'de 165 rpm'de 24 saat aktive edilmiştir. Ardından, bu ortamlardan 100 µL hücre süspansiyonu alınarak Tryptic Soy Agar içeren petrilere aşılama yapılmıştır. Steril boş diskler agar yüzeyine yerleştirildikten sonra başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve **1a-d, 2a-d** nolu bileşiklerin son konsantrasyonu 4 mg/mL olacak şekilde hazırlanan stok çözeltilerinden (DMSO içinde) 30 µL disklere emdirilmiştir. DMSO negatif kontrol, Amfisilin (100 µg/mL) pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petriler 48 saat 37ºC'de inkübe edilip, inhibisyon zonları takip edilmiştir. Bütün testler her bileşik için iki kez tekrarlanarak yapılmıştır.

2.3.2.2.2. Antifungal testler

Yeni sentezlenen tüm bileşiklerin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[C^*p_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) antifungal testleri disk difüzyon metodu ile *Aspergillus niger* (ATCC 6275) spor süspansiyonları kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla 100 µL spor süspansiyonu Potato Dextrose Agar içeren petrilere aşılama yapılmıştır. Steril boş diskler agar yüzeyine yerleştirildikten sonra **1a-d, 2a-d** nolu bileşiklerin son konsantrasyonu 4 mg/mL olacak şekilde hazırlanan stok çözeltilerden (DMSO içinde) 30 µL disklere emdirilmiştir. DMSO'nun suşlar üzerine toksik bir etkisinin olmadığı bilinmektedir, bu nedenle negatif kontrol olarak kullanılmıştır. Petriler 10 gün boyunca 28^oC'de inkübe edilip, inhibisyon zonları takip edilmiştir. Bütün testler her bileşik için iki kez tekrarlanarak yapılmıştır.

2.4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

2.4.1. Katalitik Çalışmalar

Katalitik çalışmalarda AGILENT 7980A markalı gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır. Bileşiklerin katalitik aktivitesi, epoksidasyon reaksiyonunda (*siklooktenden siklookten oksit eldesi*) test edilmiştir. Katalitik çalışmalar için öncelikle optimum koşullar belirlenmiş; belirlenen optimum koşullar altında bütün bileşiklerin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**)) katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

2.4.1.1. Optimum koşulların belirlenmesi

2.4.1.1.1. Sıcaklık ve Süre Etkisi

Tablo 2.4.1.1.1'den elde edilen sonuçlara göre 25 ^oC'deki verimlerin 55 ve 85 ^oC'deki değerlere göre biraz daha düşük olduğu; 55 ve 85 ^oC'de ise verimlerin birbirinden çok farklı olmadığı görülmektedir. Ayrıca reaksiyon için optimum süre belirlenirken 1 saat sonunda elde edilen verimlerle 24 saat sonunda elde edilen verimlerin de farklı olmadığı görülmüştür. Katalitik tepkimelerin düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleşebilmesi avantajlı bir durum olduğundan **optimum sıcaklık 55^{o}C süre 1 saat** olarak belirlenmiştir.

Tablo 2.4.1.1. 1 Sıcaklık ve süre etkisi

Sıcaklık (^{o}C)	**Süre**			
	1s	**2s**	**4s**	**24s**
25	8,89	13,44	14,30	14,37
55	17,86	19,51	20,23	20,73
85	17,93	19,47	19,67	19,69

Reaksiyon Koşulları: Çözücü: Asetonitril.
Katalizör: $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**). Oksidant: %35'lik H_2O_2.

2.4.1.1.2. Katalizör/Subsrat Oranı Etkisi

Tablo 2.4.1.1.2'de katalizör/subsrat oranı değişiminin etkisi görülmektedir. Katalizör/subsrat oranı %1 olarak kullanıldığında elde edilen verimlerin düşük olduğu; %5 ve %10 kullanıldığında ise verimlerin çok değişmediği görülmektedir. %10 oranda aşırı katalizör sarfiyatı olduğu için **optimum katalizör/subsrat oranı %5** olarak belirlenmiştir.

Tablo 2.4.1.1. 2 Katalizör/substrat oranı etkisi

Katalizör/substrat oranı	**Süre**			
	1s	**2s**	**4s**	**24s**
%1	7,40	7,70	8,24	10,37
%5	17,86	19,51	20,23	20,73
%10	18,28	18,48	19,35	20,88

Reaksiyon Koşulları: Çözücü: Asetonitril. Sıcaklık 55 ^{o}C. Katalizör: $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**). Oksidant: %35'lik H_2O_2.

2.4.1.1.3. Çözücü Etkisi

Tablo 2.4.1.1.3'de epoksidasyon reaksiyonu için farklı çözücülerin kullanıldığı görülmektedir. Kloroform, DMF ve CCl_4 gibi çözücüler kullanıldığında epoksit oluşumu gözlenememiştir. Kullanılan çözücülerde en yüksek verim asetonitrilde elde edildiğinden **optimum çözücü asetonitril** olarak belirlenmiştir.

Tablo 2.4.1.1. 3 Çözücü etkisi

Çözücü	**Süre**			
	1s	**2s**	**4s**	**24s**
Asetonitril	17,86	19,51	20,23	20,73
Aseton	4,13	4,22	4,5	4,54
Kloroform	0	0	0	0
DMF	0	0	0	0
CCl_4	0	0	0	0

Reaksiyon Koşulları: Sıcaklık 55 ^{o}C. Katalizör: $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**). Oksidant: %35'lik H_2O_2.

2.4.1.1.4. Oksidant Etkisi

Tablo 2.4.1.1.4'te epoksidasyon reaksiyonu için ortamdaki farklı oksidant (%70'lik TBHP/H_2O) varlığında verimlerin değişimleri incelenmiş fakat oksidantın değiştirilmesi durumunda epoksit oluşumu gözlenememiştir.

Tablo 2.4.1.1. 4 Oksidant %70'lik TBHP/H_2O kullanıldığında elde edilen verimler

Katalizör	**Süre**			
	1s	**2s**	**4s**	**24s**
$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$	0	0	0	0
$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$	0	0	0	0

Reaksiyon Koşulları: Çözücü: Asetonitril. Sıcaklık 55 ^oC. Oksidant: %70'lik TBHP.

2.4.1.2. Yeni POM Bileşiklerinin Katalitik Aktivitesi

Tablo 2.4.1.2.1'de sentezi yeni gerçekleştirilen vanadyum türevli POM bileşiklerinin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**)) belirlenen optimum koşullarda (sıcaklık: 55^oC, çözücü: asetonitril, katalizör subsrat oranı: %5, oksidant: %35'lik H_2O_2) katalitik aktiviteleri yer almaktadır. Ayrıca reaksiyon ortamına katalizör eklenmeden reaksiyon takibi yapılmıştır. 1 saat sonunda ürün oluşumu gözlenmemiş ancak 24 saat sonunda %6,30'luk çok düşük bir verim elde edilmiştir. Tablo 2.4.1.2.1 incelendiğinde %20,59'luk verimle en yüksek katalitik aktiviteye sahip bileşiğin $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ **(2d)** olduğu görülmektedir. Katalizörlerin reaksiyon verimini çok arttırmadığı ve tungsten içeren katalizörlerin molibden içeren katalizörlere göre aktivitelerinin ortalama iki kat daha yüksek olduğu görülmektedir.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde Ishikawa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3[VW_5O_{19}]$ bileşiği siklooktenden epoksit eldesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış, %87'lik reaksiyon verimine sahip olduğu rapor edilmiştir [13]. Elde edilen değerler litetarürdeki verilerle kıyaslandığında yeni POM bileşiklerinin (**1a-d, 2a-d**) siklooktenden epoksit eldesi reaksiyonu için etkin bir katalizör olmadığını göstermektedir.

Tablo 2.4.1.2. 1 Farklı katalizörler kullanıldığında elde edilen verimler

Bileşik No	**Katalizör**	**Süre**			
		1s	**2s**	**4s**	**24s**
	Katalizörsüz	**-**	**-**	**0**	**6,30**
1a	**$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	10,58	10,75	10,99	11,18
1b	**$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	6,12	7,33	7,74	7,80
1c	**$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	6,91	7,19	7,43	8,78
1d	**$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	10,54	10,71	10,91	10,98
2a	**$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	19,42	20,39	20,71	20,46
2b	**$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	18,88	19,98	20,70	20,77
2c	**$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	17,86	19,51	20,23	20,73
2d	**$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	20,59	21,81	21,9	22,05

Reaksiyon Koşulları: Çözücü: Asetonitril. Sıcaklık 55 ^oC.
Oksidant: %35'lik H_2O_2.

2.4.2. Antimikrobiyal Çalışmalar

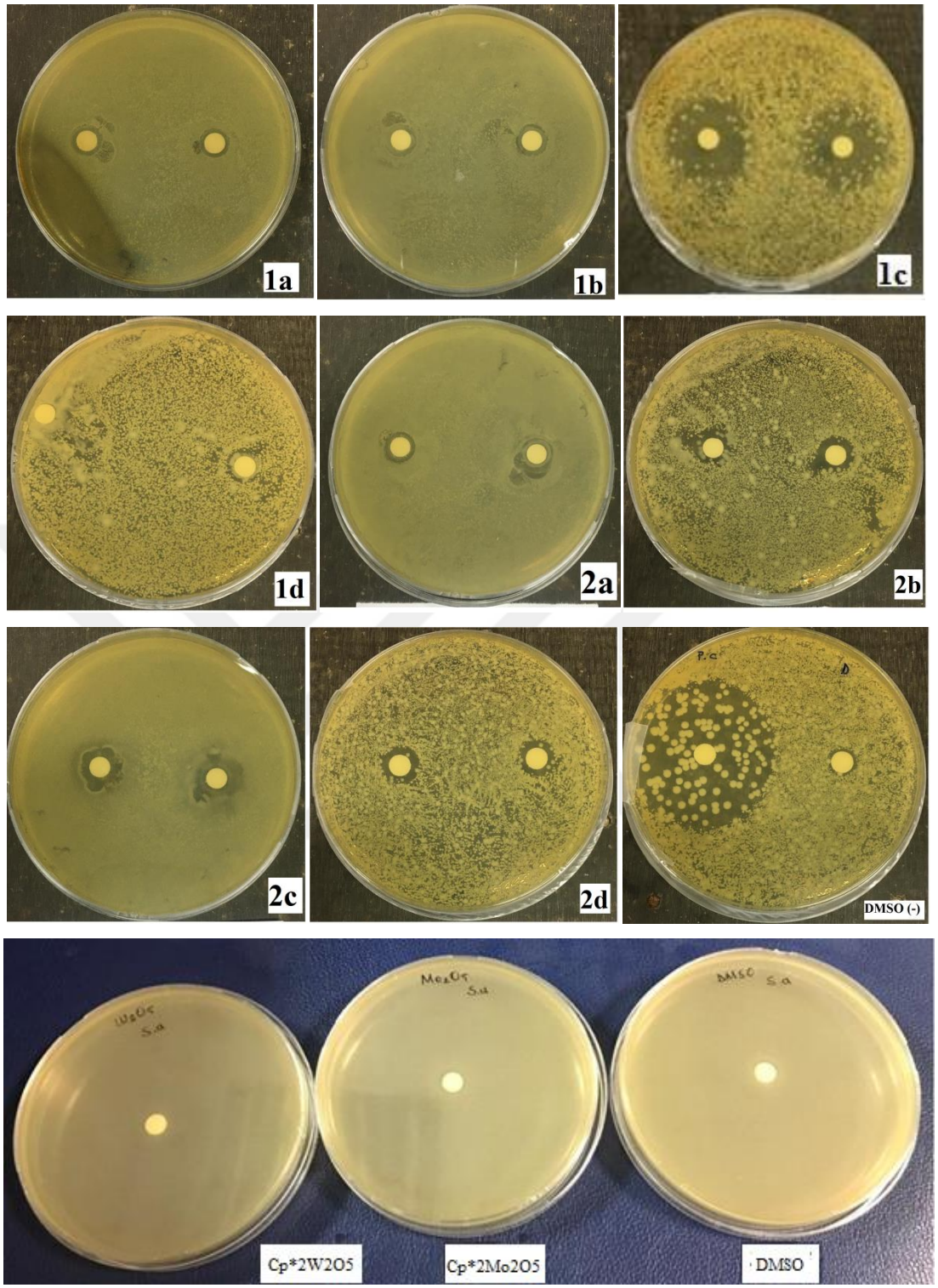
2.4.2.1. Antibakteriyel Testler

2.4.2.1.1. Gram-Pozitif

Tüm bileşikler (**1a-d** ve **2a-d**) ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla gram-pozitif bakteri olarak *Staphylcoccus aureus* (DSM 799) ile gerçekleştirilen disk difüzyon testlerine ilişkin görüntüler Şekil 2.4.2.1.1'de; makroskopik inceleme sonucunda belirlenen zon çapları ise Tablo 2.4.2.1.1'de verilmektedir. Elde edilen verilere göre, başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) bileşiğinde gözlenen temas zonunun DMSO kaynaklı olduğu bu nedenle de bu bileşiklerin gram-pozitif bakteriler üzerine herhangi bir antibakteriyel etkisinin olmadığı saptanmıştır. Diğer tüm bileşikler (**1a-c** ve **2a-d**) gram-pozitif bakteriler üzerine antibakteriyel etki göstermekte ve en etkin antibakteriyel aktivite ise $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ **(1c**) bileşiğinde görülmektedir. **1c** bileşiğinin antimikrobiyal aktivitesinin daha önce rapor edilen benzer yapıdaki Lindqvist tip polioksometalatların aktivitesinden oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [15, 17-18].

Tablo 2.4.2.1. 1 Başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve **1a-d**, **2a-d** bileşiklerinin inhibisyon zon çapları (gram + bakteride)

Bileşik No	Bileşik	İnhibisyon Zon Çapı (mm)
1a	**$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	9,38
1b	**$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	9,75
1c	**$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	25,63
1d	**$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	Temas Zonu
2a	**$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	10
2b	**$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	11
2c	**$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	13,25
2d	**$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	10
	$Cp^*_2Mo_2O_5$	Temas Zonu
	$Cp^*_2W_2O_5$	Temas Zonu
	DMSO	Temas Zonu



Şekil 2.4.2.1. 1 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşikler ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) *Staphylcoccus aureus'a* (DSM 799) karşı antibakteriyel aktivite sonuçları

(DMSO negatif kontrol, Amfisilin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)

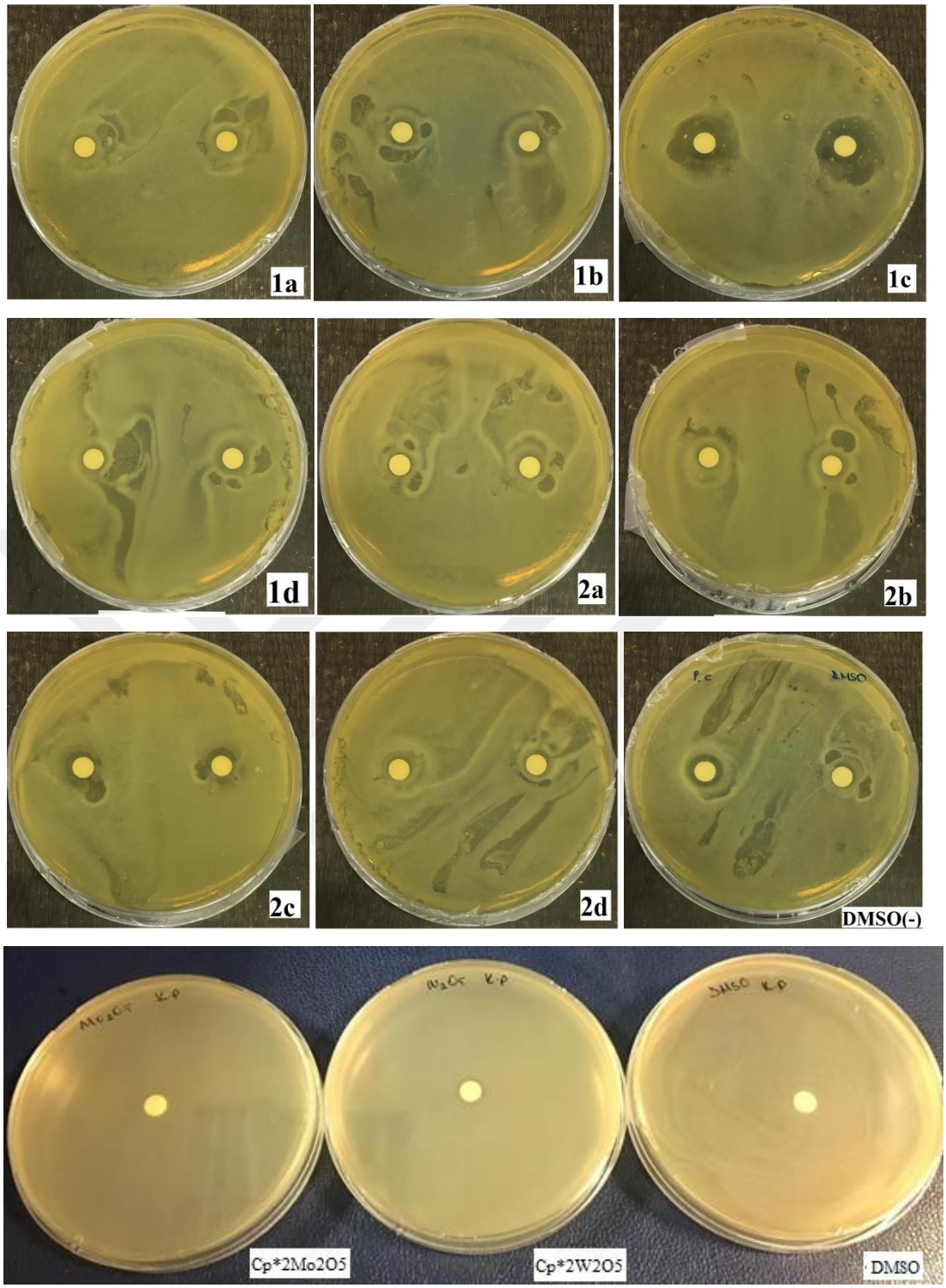
2.4.2.1.2. Gram-Negatif

Tüm bileşikler (**1a-d** ve **2a-d**) ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla gram-negatif bakteri olarak *Klebsiella pnuemenia* (DSM 789) ile gerçekleştirilen disk difüzyon testlerine ilişkin görüntüler Şekil 2.4.2.1.2'de; makroskopik inceleme sonucunda belirlenen zon çapları ise Tablo 2.4.2.1.2'de verilmektedir.

Elde edilen verilere göre; başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve **1a, 1b, 1d**; **2a, 2b, 2d** nolu bileşiklerinde gözlenen temas zonunun DMSO kaynaklı olduğu bu nedenle de bu bileşiklerin gram-negatif bakteriler üzerine herhangi bir antibakteriyel etkisinin olmadığı saptanmıştır. **$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$** (**1c**) ve **$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$** (**2c**) bileşikleri gram-pozitif bakteriler üzerine antibakteriyel etki göstermekte ve en etkin antibakteriyel aktivite ise **$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$** (**1c**) bileşiğinde görülmektedir.

Tablo 2.4.2.1. 2 Başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve **1a-d**, **2a-d** bileşiklerinin inhibisyon zon çapları (gram - bakteride)

Bileşik No	Bileşik	İnhibisyon Zon Çapı (mm)
1a	**$Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	Temas Zonu
1b	**$Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	Temas Zonu
1c	**$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	21
1d	**$BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$**	Temas Zonu
2a	**$Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	Temas Zonu
2b	**$Bu_4N[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	Temas Zonu
2c	**$Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	10
2d	**$BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$**	Temas Zonu
	$Cp^*_2Mo_2O_5$	Temas Zonu
	$Cp^*_2W_2O_5$	Temas Zonu
	DMSO	Temas Zonu

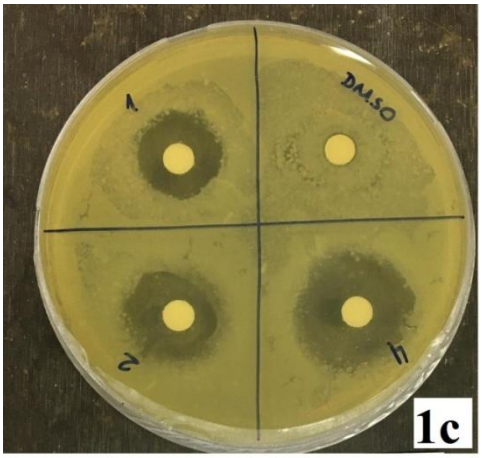


Şekil 2.4.2.1. 2 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşikler ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) *Klebsiella pnuemenia* (DSM 789) için antibakteriyel aktivite sonuçları (DMSO negatif kontrol, Amfisilin pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)

2.4.2.2. $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (1c) Minimum İnhibisyon Konsantrasyonunun (MIC) belirlenmesi

$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**)'nin hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösteren en etkin bileşik olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, **$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$** (**1c**) bileşiğinin minimum inhibisyon konsantrasyonu (MIC) araştırılmıştır.

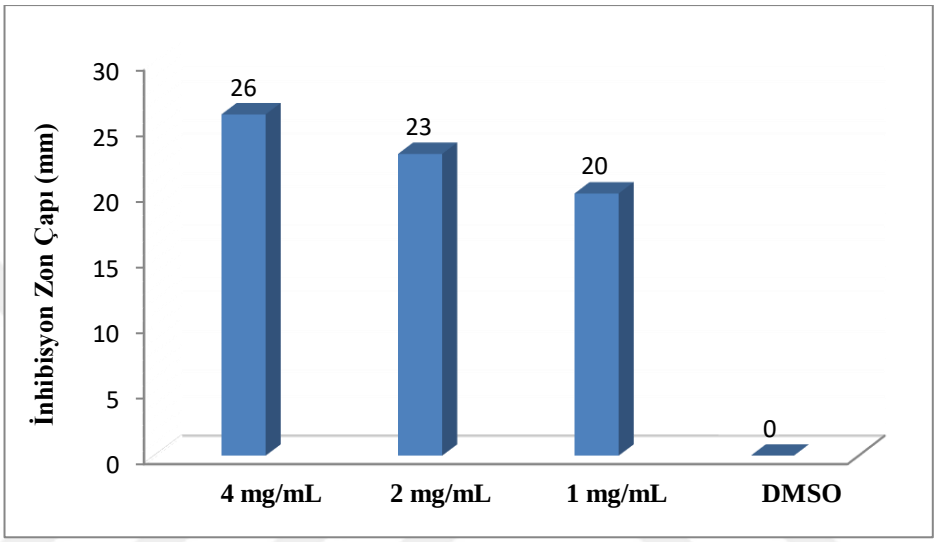
Farklı konsantrasyonlarda **$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$** (**1c**) bileşiğinin stok çözeltileri hazırlanarak Bölüm 2.3.1.2.1'de verilen yönteme göre disk difüzyon testi tekrarlanmıştır. **$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$** (**1c**) bileşiğinin minimum inhibisyon konsantrasyonun (MIC) belirlenmesi amacıyla gram-pozitif bakteri olarak *Staphylcoccus aureus* (DSM 799) ile gerçekleştirilen disk difüzyon testlerine ilişkin görüntüler Şekil 2.4.2.2.1'de, makroskopik inceleme sonucunda belirlenen zon çapları ise Tablo 2.4.2.2.1'de verilmektedir. **$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$** (**1c**) bileşiğinin konsantrasyonu düştükçe inhibisyon zon çapının da azaldığı Şekil 2.4.2.2.2'deki diyagramda görülmektedir.



Şekil 2.4.2.2. 1 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) bileşiğinin MIC analizi için *Staphylcoccus aureus* (DSM 799) ile gerçekleştirilen disk difüzyon test sonuçları

Tablo 2.4.2.2. 1 $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) bileşiğinin inhibisyon zon çapları

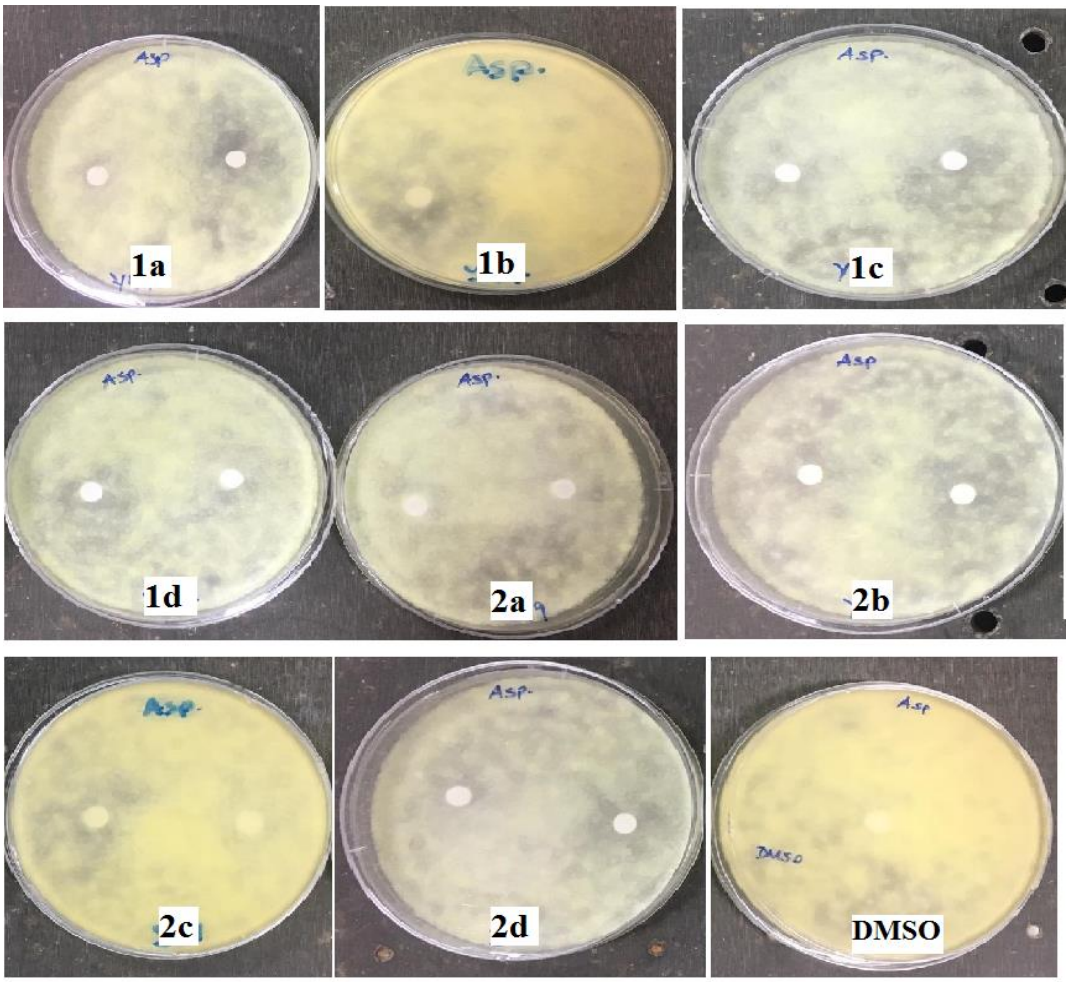
Konsantrasyon (mg/mL)	İnhibisyon Zon Çapı (mm)
4	26
2	23
1	20
DMSO	Temas Zonu



Şekil 2.4.2.2. 2 **1c**'nin *Staphylcoccus aureus* (DSM 799)'a karşı farklı konsantrasyonların etkisi

2.4.2.3. Antifungal Testler

Tüm bileşiklerin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), $Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**)) antifungal aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla *Aspergillus niger* (ATCC 6275) ile gerçekleştirilen disk difüzyon testlerine ilişkin görüntüler Şekil 2.4.2.3.1'de verilmektedir. Makroskopik inceleme sonucunda herhangi bir inhibisyon ya da temas zonu gözlenmemiştir. Bu nedenle, bileşiklerinin tümünün antifungal aktivitesinin olmadığı tespit edilmiştir.



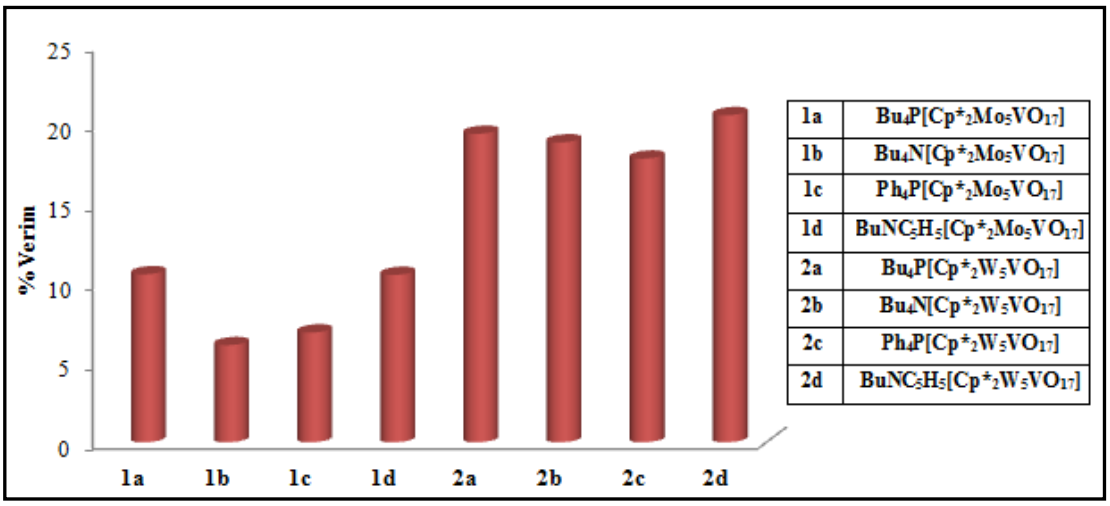
Şekil 2.4.2.3. 1 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşiklerin *Aspergillus niger* (ATCC 6275) için antifungal aktivite sonuçları

(DMSO'nun suşlar üzerine toksik bir etkisinin olmadığı bilinmektedir, bu nedenle negatif kontrol olarak kullanılmıştır. Petri kapları önden görüntülenmiştir.)

2.5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bölüm 2'de yeni POM bileşiklerinin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**)) epoksidasyon reaksiyonundaki (*siklooktenden, siklookten oksit eldesi*) katalitik aktiviteleri gaz kromatografisi yöntemi kullanılarak belirlenmiş ve bu bileşiklerin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir.

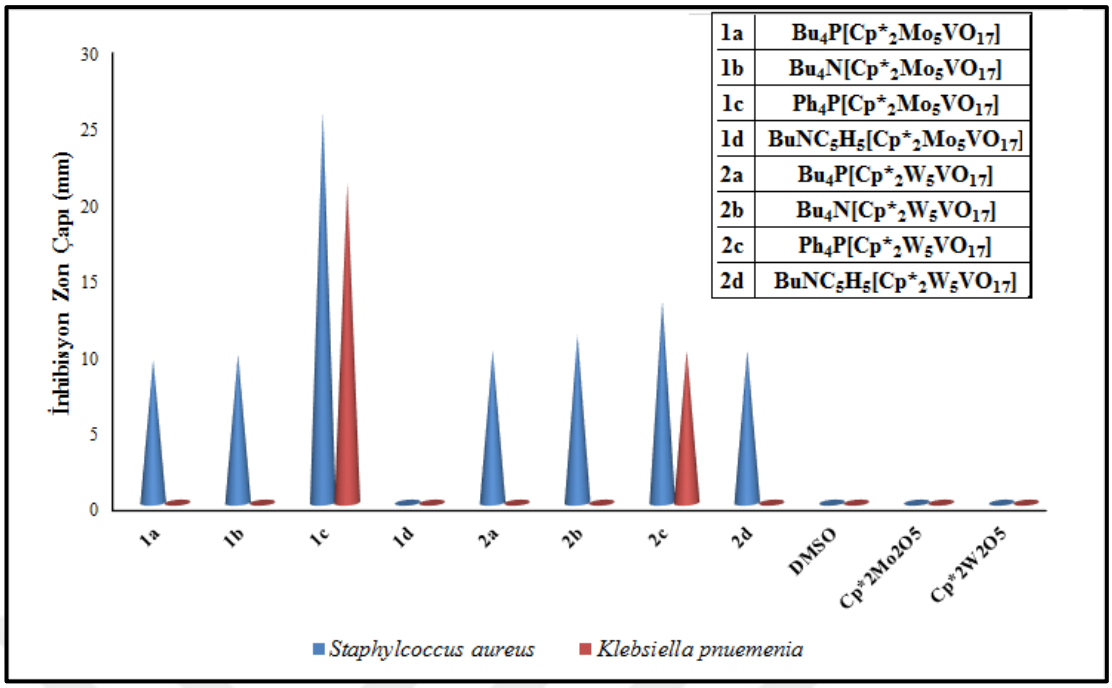
Katalitik aktivite çalışması için öncelikle epoksidasyon reaksiyonun optimum koşulları belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda (sıcaklık: 55^oC, çözücü: asetonitril, katalizör subsrat oranı: %5, oksidant: %35'lik H_2O_2) tüm bileşiklerin (**1a-d, 2a-d**) katalitik aktivitesi incelenmiştir. %20,59'luk verimle en yüksek katalitik aktiviteye sahip bileşiğin $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**) olduğu; katalizörlerin reaksiyon verimini çok arttırmadığı ve tungsten içeren katalizörlerin, molibden içeren katalizörlere göre aktivitelerinin ortalama iki kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen % verimlere ilişkin karşılaştırma grafiği Şekil 2.5.1'de verilmiştir. Ishikawa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [$(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3[VW_5O_{19}$] bileşiği siklooktenden epoksit eldesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış, %87'lik reaksiyon verimine sahip olduğu rapor edilmiştir [13]. Elde edilen değerler litetarürdeki verilerle kıyaslandığında yeni POM bileşiklerinin (**1a-d, 2a-d**) siklooktenden epoksit eldesi reaksiyonu için etkin bir katalizör olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.5. 1 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşiklerin 1 saat sonundaki % verimlerinin karşılaştırılması

Bileşiklere ilişkin antibakteriyel çalışmalarda; başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) bileşiği dışında tüm bileşiklerin gram-pozitif bakteri olan *Staphylcoccus aureus*'a (DSM 799) karşı aktivite gösterdiği, gram-negatif bakteri olan *Klebsiella pnuemenia*'ya (DSM 789) karşı sadece $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) ve $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**) bileşiklerinin aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Bileşiklerden hiçbiri *Aspergillus niger*'a (ATCC 6275) karşı antifungal aktivite göstermemiştir.

$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösteren en etkin bileşik olduğu Şekil 2.5.2'deki grafikte görülmektedir. Antimikrobiyal aktivitesinin yüksek olması nedeniyle, bu bileşiğin minimum inhibisyon konsantrasyonu (MIC) araştırılmıştır. $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) bileşiğinin konsantrasyonun düştükçe inhibisyon zon çapının da azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 2.5. 2 **1a-d** ve **2a-d** nolu bileşikler ile başlangıç maddelerinin ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) *Staphylcoccus aureus* ve *Klebsiella pnuemenia*'ya karşı antibakteriyel aktivite sonuçlarının karşılaştırılması

KAYNAKLAR

1. Fareghi-Alamdari, R., Hafshejani., S.M., Taghiyar, H., Yadollahi, B., Farsani, M.R. Recyclable, green and efficient epoxidation of olefins in water with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalate nanocapsule. Catalysis Communications. 2016, 78, 64–67.
2. Kikukawa, Y., Yamaguchi, K., Mizuno, N. Zinc (II) Containing g-Keggin Sandwich-Type Silicotungstate: Synthesis in Organic Media and Oxidation Catalysis. Angewandte Chemie International Edition. 2010, 49, 6096 –6100.
3. Long, D-L., Tsunashima, R., Cronin, L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems. Angewandte Chemie International Edition. 2010, 49, 1736 – 1758.
4. Bijelic, A., Rompel, A. The use of polyoxometalates in protein crystallography – An attempt to widen a well-known bottleneck. Coordination Chemistry Reviews. 2015, 299, 22-38.
5. Hill, C.L., Weeks, M.S., Schinazi, R.F. Anti-HIV-1 Activity, Toxicity, and Stability Studies of Representative Structural Families of Polyoxometalates. Journal of Medicinal Chemistry. 1990, 33, 2767-2772.
6. Ogata, A., Yanagie, H., Ishikawa, E., Morishita, Y., Mitsui, S., Yamashita, A., Hasumi, K., Takamoto, S., Yamase, T., Eriguchi, M. Antitumour effect of polyoxomolybdates: induction of apoptotic cell death and autophagy in in vitro and in vivo models. British Journal of Cancer. 2008, 98, 399 – 409.
7. Yamase, T., Fujita, H., Fukushima, K. Medical Chemistry of Polyoxometalates. Part 1. Potent Antitumor Activity of Polyoxomolybdates on Animal Transplantable Tumors and Human Cancer Xenograft. Inorganica Chimica Acta. 1988, 151, 15-18.
8. Tajima, Y., Nagasawa, Z., Tadano, J. A Factor Found in AgedTungstateSolution Enhanced the Antibacterial Effect of R-Lactams on Methicillin-Resistant Staphylococcusaureus. Microbiology and Immunology. 1993, 37(9), 695-703.
9. Inouye, N., Tokutake, Y., Kunihara, J., Yoshida, T., Yamase, T., Nakata, A., Nakamura, S. Suppressive Effect of Polyoxometalates on the Cytopathogenicity of Human Immunodeficiency Virus Type 1 (HIV-1) in Vitro and Their Inhibitory Activity against HIV-1 Reverse Transcriptase. Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1992, 40(3), 805-807.
10. Abramov, P.A., Peresypkina, E.V., Izarova, N.V., Vicent, C., Zhdanov, A.A., Kompankov, N.B., Gutsul, T., Sokolov, M.N. Polyoxoanions assembled by condensation of Vanadate, Tungstate and Selenite: Solution Studies and Crystal Structures of Mixed Metal Derivatives $(NMe_4)_2Na_2[W^{VI}_4V^{V}_2O_{19}]\cdot 8H_2O$ and $(NMe_4)_{4.83}[(Se^{IV}W^{VI}_{4.57}V^{V}_{4.43}O_{33})_2(W^{VI}(O)(H_2O))(V^{V}O)_{2.6}]\cdot 10.57H_2O$ New Journal of Chemistry. 2016, 40, 937-944.
11. Tucher, J., Wu, Y., Nye, L.C., Ivanovic-Burmazovic, I., Khusniyarov, M.M., Streb, C. Metal substitution in a Lindqvist polyoxometalate leads to improved photocatalytic performance. Dalton Transactions. 2012, 41, 9938-9943.
12. Tucher, J., Schlicht, S., Kollhoff, F., Streb, C. Photocatalytic reactivity tuning by heterometal and addenda metal variation in Lindqvist polyoxometalates. Dalton Transactions. 2014, 43, 17029-17033.
13. Ishikawa, E., Kihara, D., Togawa, Y., Ookawa, C. [Cyclooctene Epoxidation by Hydrogen Peroxide in the Presence of Vanadium-Substituted Lindqvist-Type Polyoxotungstate $[VW_5O_{19}]^{3-}$. European Journal of Inorganic Chemistry. 2019, 402–409.

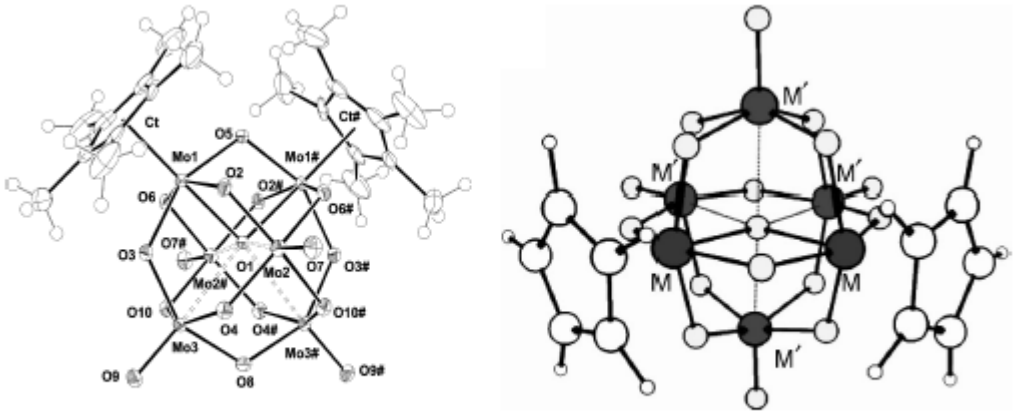
14. Wang, X., Zhou, B., Zhong, C., Ji, M. Crystal structure and electrochemical behavior of a novel polyoxometalate $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ with Lindqvist-type structure. Crystal Research and Technology. 2006, 41, 874–879.
15. Arreche, R., Igal, K., Bellotti, N., Vázquez, P. Microbiological prevention using functionalized materials as ecological additives in hygienic paints. Procedia Materials Science. 2015, 9, 635 – 642.
16. Hermann, S., Margraf, J. T., Clark, T., Streb, C. Thermochromic and solvatochromic properties of Lindqvist polyoxometalates. Chemical Communications. 2015, 51, 13702-13705.
17. Soussi, I., Maalaoui, A., Pe´rez, O., Rzaigui, M., Akriche, S. Hydrothermal Synthesis, Structural and Optical Elucidation with Hirshfeld Surface Analysis of a Bioactive Hybrid Compound Based Mixed-Metal Cluster Anion $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$. Journal of Cluster Science. 2016, 27, 1863-1876.
18. Maalaoui, A., Perez, O., Rzaigui, M., Akriche, S.T. Enhancement with Hirshfeld surface analysis of structural, electrical, dielectric and luminescent performance of two bioactive V-substituted polytungstates. Journal of Alloys and Compounds. 2017, 695, 1061-1072.
19. Karoui, H., Ritchie, C. Microwave-assisted synthesis of organically functionalized hexa-molybdovanadates. New Journal of Chemistry. 2018, 42, 25-28.
20. Albert, J., Mehler, J., Tucher, J., Kastner, K., Streb, C. [One–step Synthesizable Lindqvist_isopolyoxometalates as Promising New Catalysts for Selective Conversion of Glucose as a Model Substrate for Lignocellulosic Biomass to Formic Acid. ChemistrySelect. 2016, 1, 2889 – 2894.
21. Albert, J. Selective oxidation of lignocellulosic biomass to formic acid and high-grade cellulose with tailor-made polyoxometalate catalysts. Faraday Discussions. 2017, 202, 99-109.
22. Voss, D., Pickel, H., Albert, J. Improving the Fractionated Catalytic Oxidation of Lignocellulosic Biomass to Formic Acid and Cellulose by Using Design of Experiments. Sustainable Chemistry & Engineering. 2019, 7, 9754−9762.

3.GENEL SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında, [$Cp^*_2M_2O_5$] (M=W, Mo) ile $NaVO_3$'ın 1/10 mol oranında asidik su-metanol ortamındaki reaksiyonları sonucunda oluşan Linqvist-tip [Kat][$Cp^*_2M_5VO_{17}$] (M= Mo (**1**), W (**2**)) ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**)) yapıdaki yeni POM bileşikleri izole edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin (Bu_4P[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1a**), (Bu_4N[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1b**), Ph_4P[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1c**), $BuNC_5H_5$[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) yapıları elementel analiz, toz X-ışını kırınımı (XRD), TGA ve bazı spektroskopik yöntemlerlerden (FT-IR, NMR, ESI) elde edilen verilerin değerlendirilmesiyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Havada kararlı olan bu bileşikler, suda çözünmemekte, organik çözgenlerde ise sınırlı olarak çözünmektedirler. Defalarca denenmesine rağmen bu ürünlere ilişkin X-Ray analizine uygun kristal elde edilememiştir. ICP-MS analizi tüm bileşkler için gerçekleştirilmiş; yapıda vanadyum olduğu kalitatif olarak tespit edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklere ilişkin elementel analiz, XRD, TGA ve bazı spektroskopik yöntemlerlerden (FT-IR, NMR, ESI) elde edilen veriler, [Kat][$Cp^*_2M_5VO_{17}$] ([Kat]: Bu_4P^+ (**1a**, **2a**), Bu_4N^+ (**1b**, **2b**), Ph_4P^+ (**1c**, **2c**), $BuNC_5H_5^+$ (**1d**, **2d**), M= Mo (**1**), W (**2**)) genel formülüne sahip POM bileşiklerinin Lindqvist yapıda olduklarını desteklemektedir.

Literatürde $Cp^*_2Mo_2O_5$ dimeri ile Na_2MoO_4'ın reaksiyonu sonucu elde edilen ORTEP diyagramı aşağıda verilen (**a**) nötral POM bileşiği $Cp^*_2Mo_2O_{17}$ [Bölüm 1; 81] ve [$Cp^*_2M_2O_5$] dimerleri ile Na_2MO_4'ın (M=Mo, W) asidik sulu ortamdaki reaksiyonu sonucunda elde edilen genel yapısı aşağıda verilen (**b**) nötral POM bileşiklerinin $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ (x=0,2,4,6) [Bölüm 1; 83] Lindqvist yapıda olması; sentezlenen yeni POM bileşiklerinin (Bu_4P[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1a**), (Bu_4N[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1b**), Ph_4P[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1c**), $BuNC_5H_5$[$Cp^*_2Mo_5VO_{17}$] (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevlerinin (**2a-d**)) Lindqvist yapıda olabileceklerine dair kuvvetli kanıt niteliğindedir [Bölüm 1; [81,83].



a **b**

a) $Cp^*_2Mo_2O_{17}$'nın ORTEP diyagramı [81] **b)** $Cp^*_2Mo_xW_{6-x}O_{17}$ (x=0,2,4,6) [83]

$[Cp^*_2Mo_2O_5]$ dimerinin Na_3VO_4 ile farklı stokiyometrik oranlarda (1/4 mol, 1/8 mol, 1/10 mol); $[Cp^*_2W_2O_5]$ dimerinin ise Na_3VO_4 ile 1/10 mol stokiyometrik oranında asidik su-metanol (1:1) ortamında Bu_4PBr ile reaksiyonları denenmiş fakat herhangi bir ürün oluşumu gözlenememiştir (Bknz. Bölüm 1.3.2.2.3.).

Tüm bileşiklerin FT-IR spektrumlarında karakteristik terminal oksijen atomuna ait $M{=}O_t$ (M= Mo, W, V) gerilme titreşimleri (gözlenen: 973-979 cm^{-1}), köprü oksijen atomlarına ait $M\text{-}O_b\text{-}M$ (M= Mo, W, V) asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden (gözlenen: 400-800 cm^{-1}) daha yüksek frekanslarda gözlenmiş; bileşiklerde Mo ve W metalinin yer değiştirmesi sonucunda birçok gerilme titreşiminin daha yüksek dalga sayısına kaydığı belirlenmiştir. ^1H NMR spektrumlarında Cp* grubu, yapı $[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]^-$ olduğunda 1,91 ppm'de $[Cp^*_2W_5VO_{17}]^-$ olduğunda ise 2,21 ppm'de sinyal vermiştir. Ayrıca katyon gruplarına ait proton pikleri beklenen alanlarda gözlenmiştir. ^{31}P NMR spektrumlarında fosfonyum gruplarına ait katyon rezonansı Bu_4P^+ için 33,79 ppm'de $Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**) 33,78 ppm'de $Bu_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2a**); Ph_4P^+ için 22,33 ppm'de $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) 22,22 ppm'de $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**) gözlenmiştir. Bileşiklerin termal davranışları TGA yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Teorik olarak elde edilen değerlerin hesaplanan değerlerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bileşiklere ilişkin hem anyonik hem de katyonik gruplar ESI yöntemi ile incelenmiştir. ESI (-) spektrumlarında beklenen moleküler anyon gözlenememiştir. Bileşiklerin anyonik grubunun $[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M= Mo, W) yapısında olduğunu destekleyen şiddetli parçalanma ürünleri

belirlenmiştir. ESI (+) spektrumlarından elde edilen veriler teorik değerlerle uyum içindedir. Bileşiklerin kristal yapıda olmamasından dolayı iyi kalitede XRD spektrumları elde edilememiştir. Spektrumlar kristalografik veri tabanındaki verilerden herhangi biriyle eşleşmemiştir.

Sentez ve yapı karakterizasyonu gerçekleştirilen Linqvist-tip $[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M= Mo, W) yapıdaki yeni POM bileşiklerinin ($Bu_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1a**), ($Bu_4N[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1b**), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**), $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) ve bu bileşiklerin W türevleri (**2a-d**)) iki farklı uygulama alanındaki aktiviteleri incelenmiştir. Yapılan çalışmada bu bileşiklerin epoksidasyon reaksiyonunda (*siklooktenden, siklookten oksit eldesi*) gaz kromatografisi yöntemi kullanılarak katalitik aktivitesi araştırılmıştır. Yeni sentezlenen POM bileşikleri epoksidasyon reaksiyonunda maalesef yüksek katalitik aktivite göstermemişlerdir. Katalitik aktivite değerleri %6,12 ile %20,59 arasında değişmektedir. En yüksek katalitik aktiviteyi %20,59'luk verimle $BuNC_5H_5[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**) bileşiği göstermiştir. Tungsten içeren katalizörlerin, molibden içeren katalizörlere göre aktivitelerinin ortalama iki kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bileşiklere ilişkin antibakteriyel çalışmalarda; başlangıç maddeleri ($Cp^*_2Mo_2O_5$ ve $Cp^*_2W_2O_5$) ve $BuNC_5H_5[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1d**) bileşiği dışında tüm bileşiklerin gram-pozitif bakteri olan *Staphylcoccus aureus*'a (DSM 799), $Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) ve $Ph_4P[Cp^*_2W_5VO_{17}]$ (**2c**) bileşiklerinin ise gram-negatif bakteri olan *Klebsiella pnuemenia*'ya (DSM 789) karşı aktivite gösterdiği sonuçlarına ulaşılmıştır. Bileşiklerden hiçbiri *Aspergillus niger*'a (ATCC 6275) karşı antifungal aktivite göstermemiştir.

$Ph_4P[Cp^*_2Mo_5VO_{17}]$ (**1c**) hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösteren en etkin bileşik olması bu bileşiğin standart antibiyotiklerden (*Amfisilin*) bile daha etkili olabileceğini göstermektedir.

Literatürde yer alan çalışmalarda Lindqvist kümede vanadyum olmasının fotokatalitik aktiviteyi arttırdığı rapor edilmiştir [Bölüm 2, 11-12]. Yeni POM bileşiklerinin fotokatalitik etki potansiyeline sahip olması ilerleyen çalışmalar açısından oldukça ilgi çekici olabilir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hülya AVCI ÖZBEK

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Dr. Binnaz Ege-Dr. Rıdvan Ege Anadolu Lisesi, 2004.

Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi, Kimya Öğrt. Bölümü, 2009.
: Anadolu Üniversitesi, İktisat Bölümü, 2012.

Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2013.

Mesleki Deneyim

MCBÜ, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi 2010-…(halen)

Yayınları

1. Avcı Özbek, H., Sözen Aktaş, P., Daran, J.C., Oskay, M., Demirhan, F., Çetinkaya, B. Synthesis, Structure, Electrochemical and Antimicrobial properties of *N,N′*-bis(ferrocenylmethyl)imidazolinium Salts. Inorganica Chimica Acta. 2014, 423, Part A, 435–442.

2. Akcan Kardaş, T., Avcı Özbek, H., Akgül, Y., Demirhan, F. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of *N,N′*-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine Schiff Base and Its Meal Complexes. Inorganic and Nano-Metal Chemistry. 2017, Vol. 47, No. 10, 1475-1479.

3. Avcı Özbek, H., Kopar Erden, E., Demirhan, F. Synthesis, Structure and Antimicrobial Properties of Mixed-Metal Organometallic Polyoxometalates $[Cp^*_2M_5VO_{17}]^-$ (M= Mo, W). Journal of Coordination Chemistry. 2021, Vol. 74, No. 11, 1794-1809.

4. Avcı Özbek, H., Çınar, S., Oskay, M., Aydemir, T., Demirhan, F. Antimicrobial and SOD-Like Activities of *N,N′*-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine Schiff Base and Its Metal Complexes. Journal of the Chilean Chemical Society. 2021, 66, No. 3, 5237-5241.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildirileri

1. Avcı Özbek, H., Demirhan, F., Çetinkaya, B. "Ferrosen Grubu İçeren İmidazolinyum Tuzunun Sentezi ve Karakterizasyonu", XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, Ekim 2012. -Poster-
2. Musaoğlu, D., Avcı Özbek, H., Demirhan, F. "Palladyum/ Diferrosenilmetilimidazolinyum Tuzlarının Mizoroki-Heck Kenetlenme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi", 7. Ulusal Kataliz Kongresi, Denizli, Eylül 2018. -Poster-
3. Günaltay, M., Avcı Özbek, H., Demirhan, F. "Palladyum/ Diferrosenilmetilimidazolinyum Tuzlarının Suzuki-Miyaura Kenetlenme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi", 7. Ulusal Kataliz Kongresi, Denizli, Eylül 2018. -Poster-

Projeler

1. "Ferrosen Grubu İçeren Karben Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", Celal Bayar Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 2011-033, Araştırmacı.
2. "1,3-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum Klorür Tuzunun Döngüsel Voltammetrik Özelliklerinin İncelenmesi", Celal Bayar Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 2012-078, Araştırmacı.
3. *"N,N′*-Bis(ferrosenilmetil)imidazolinyum Klorür ve/veya Bromür Tuzlarının Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi", Celal Bayar Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 2015-168, Araştırmacı.
4. "Vanadyum ve/veya Krom İçeren Polioksometalatlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Uygulamaları", Celal Bayar Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 2017-168, Araştırmacı.
5. "Yeni Ti(IV)-Schiff Baz Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi", Celal Bayar Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, 2020-035, Araştırmacı.