

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OROTİK ASİTE İLE 1,10 FENANTROLİN İÇEREN KARIŞIK  
LİGAND KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI,  
YAPILARININ TAYİNİ VE HİDROJEN DEPOLAMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Banu ÖZTÜRK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE**

**Haziran 2014  
ÇORUM**

**OROTİK ASİTE İLE 1,10 FENANTROLİN İÇEREN KARIŞIK LİGAND  
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI, YAPILARININ TAYİNİ VE  
HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Banu ÖZTÜRK

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2014

**ÖZET**

Çalışma dahilinde, geçiş metal katyonlarından  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  iyonlarının orotik asit içeren üç farklı grupta koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. İlk grup olarak sadece bir mol orotik asit içeren dianyonik şelat yapılı koordinasyon küresinin sularla tamamlandığı kompleks yapılar sentezlenmiştir. İkinci grup olarak iki mol orotik asit monoanyonik monodentate yapılı sulu kompleksleri sentezlenmiştir. Son grup olarak yine monoanyonik monodentate olarak iki mol orotik asit ve şelat yapılı 1,10-fenentrolin içeren karışık yapılı kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, elementel analiz, manyetik duyarlılık, katı UV, TG-DrTG/DTA, FT-IR, erime noktası gibi tekniklerle yapısal karakterizasyonları literatüre dayanılarak belirlenmiştir. Daha sonra moleküllerin hidrojen depolama özellikleri HPVA (High Pressure Volumetric Analyzer) cihazı kullanılarak saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Orotik Asit, Karışık Ligand Kompleksler, Hidrojen Depolama

**PREPERATIN OF OROTIC ACID AND 1,10 PHENANTROLINE  
INCLUDED MIX LIGAND COMPLEXES, DETERMINING STRUCTURES  
AND INVESTIGATION OF HYDROGEN STORAGE PROPERTIES**

Banu ÖZTÜRK

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2014

**ABSTRACT**

Orotic acid and  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  as transition metal cations were used to synthesized three set of coordination compounds in this study. First set of compounds are formed with one mol orotic acid and di-anionic chelat structured coordination spheres which were covered with aqua molecules. The second set were formed with one mole orotic acid and mono-anionic monodentate structures which were including aqua molecules inside. The last set were formed as mix ligand coordination compounds with two moles of orotic acids and chelate structured 1,10 phenantroline as mono-anionic monodentate structures.

Structural characterization of synthesized compounds are realized by using melting point, elemental analysis, magnetic susceptibility, solid UV, TG-DrTG/DTA, FT-IR techniques associated with literature. And then, hydrogen storage properties of characterized structures are measured by using High Pressure Volumetric Analyzer (HPVA).

**Keywords:** Orotic Acid, Mix Ligand Complexes, Hydrogen Storage

## TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlarken her konuda her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince her türlü problemimde yardımlarını esirgemeyen Hitit Üniversitesi Kimya ve Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca sabır ve manevi desteklerinden dolayı eşim Zeynel ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

TÜBİTAK-1002 Hızlı Destek programı kapsamında çalışmalarımı 111T608 numaralı projeye destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
1.GİRİŞ .....	1
2.HİDROJEN ENERJİSİ .....	2
2.1.Hidrojen Enerjisi Sistemi .....	3
2.1.1.Hidrojen enerjisi sisteminin avantaj ve dezavantajları .....	3
2.1.2.Hidrojen üretimi .....	3
2.1.2.1.Solar hidrojen üretimi .....	4
2.1.2.2.Baraj, güneş panelleri ve rüzgar türbinlerinde elektrik yardımıyla hidrojen üretimi .....	5
2.1.2.3.Biyolojik süreçlerle hidrojen üretimi .....	5
2.1.2.4.Reformasyonla hidrojen üretimi .....	5
2.1.2.5.Kısmi oksidasyonla hidrojen üretimi .....	6
2.1.3. Hidrojen enerji dönüşümü .....	7
2.1.3.1.İçten yanmalı motorlar .....	7
2.1.3.2.Yakıt pilleri .....	7
2.1.4. Hidrojenin depolanması .....	9
2.1.4.1.Basınçlı tüplerde gaz ve sıvılaştırılmış hidrojen depolama .....	10
2.1.4.2.Metal hidrürler .....	10

	<b>Sayfa</b>
2.1.4.3.Boratlar .....	11
2.1.4.4.Yüzey etkileşimli depolama .....	11
2.2.Metal Organik Kafes (MOF) Yapılı Bileşikler.....	14
2.3.Genel MOF Sentezi .....	17
2.3.1.Hidrotermal sentez yöntemi.....	17
2.3.2.Solvotermal sentez yöntemi.....	17
2.3.3.Oda sıcaklığı sentez yöntemi .....	17
2.4.Çalışmanın Amacı .....	18
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
3.1.Materyal .....	19
3.2.Sentez.....	19
3.2.1.Monoanyonik tek dişli (monodentate) orotat kompleksleri .....	19
3.2.2. Dianyonik çift dişli (bidentate) ototat kompleksleri.....	20
3.2.3. Monoanyonik monodentate orotat/1,10 fenantrolin karışık ligand kompleksleri.....	21
3.3.Karakterizasyon Analizleri .....	21
4.BULGULAR ve TARTIŞMA.....	23
4.1.Monoanyonik Tek dişli (Monodentate) Orotat Kompleksleri .....	23
4.1.1.UV-visible sonuçları.....	23
4.1.2.FT-IR sonuçları.....	24
4.1.3.Termal analiz sonuçları .....	25
4.1.4.X-ışınları kırınım analizi sonuçları.....	29
4.1.5. HPVA (high pressure volumetric analysis) ölçümleri.....	31
4.2.Dianyonik çift dişli (bidentate) orotat kompleksleri.....	32
4.2.1. UV-visible sonuçları.....	33
4.2.2.FT-IR sonuçları.....	34

	<b>Sayfa</b>
4.2.3.Termal analiz sonuçları .....	35
4.2.4.X-ışınlar kırınım analizi.....	39
4.2.5.HPVA (high pressure volume analysis) ölçümleri .....	41
4.3.Monoanyonik tek dişli (monodentate) orotat/1,10-fenantrolin karışık ligand kompleksleri.....	43
4.3.1. UV-vis sonuçları.....	43
4.3.2.FT-IR sonuçları.....	44
4.3.3.Termal analiz sonuçları .....	45
4.3.4.HPVA (high pressure volume analysis) ölçümleri .....	49
5.SONUÇ .....	50
KAYNAKLAR .....	52
EKLER.....	56
EK I. Tahmini Ağ Yapılar ve Hidrojenin Depolanabileceği Boşluklu Yapı Gösterimleri .....	56
EK II. Özgeçmiş .....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Hidrojenin depolandığı ortamların kıyas çizelgesi .....	9
Çizelge 4.1. Komplekslerin analitik verileri. ....	23
Çizelge 4.2. Monoanyonik, tekdişli 1:2 metal:ligand oranına sahip oratat komplekslerinin önemli FT-IR pikleri. ....	24
Çizelge 4.3. Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları.....	28
Çizelge 4.4. [Co(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin kristal verileri ve yapı analizi ..	29
Çizelge 4.5. Komplekslerin analitik verileri. ....	33
Çizelge 4.6. Danyonik, çiftdişli 1:1 metal:ligand oranına sahip oratat komplekslerinin önemli FT-IR pikleri. ....	35
Çizelge 4.7. Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları.....	38
Çizelge 4.8. [Co(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] kompleksinin kristal verileri ve yapı analizi. ....	39
Çizelge 4.9. Komplekslerin analitik verileri. ....	43
Çizelge 4.10. Danyonik, çiftdişli 1:1 metal:ligand oranına sahip oratat komplekslerinin önemli FT-IR pikleri. ....	45
Çizelge 4.11. Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları.....	48



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Tek noktaya odaklı güneş ile hidrojen üretebilen iki proses .....	4
Şekil 2.2. Tipik reformer akış şeması.....	6
Şekil 2.3. Şematik PEM yakıt pili.....	8
Şekil 2.4. Hidrojen metal etkileşimi şematik gösterimi .....	10
Şekil 2.5. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüp moleküler görünümü.....	12
Şekil 2.6. Hidrojen ve karbon nanotüp etkileşimi şematik görünümü.....	12
Şekil 2.7. POF yapılı CNT-1 kristali şematik görünümü.....	13
Şekil 2.8. MOF yapılı MOF-5 kodlu bileşiğin şematik moleküler görünümü.....	14
Şekil 2.9. ZIF-8 Bileşiğinin TEM görüntüsü .....	15
Şekil 2.10. MOF-177 şematik kristal yapısı .....	16
Şekil 2.11. Nikotinamid ve salisilik asit içeren kobalt kompleksinin yapısı .....	16
Şekil 3.1. Amonyum orotat hazırlanış şeması.....	20
Şekil 3.2. Kompleks oluşma mekanizması .....	20
Şekil 3.3. Mono-anyonik çift dişli orotat kompleksleri sentez mekanizması .....	20
Şekil 3.4. Monoanyonik orotat/phen kompleks reaksiyon mekanizması.....	21
Şekil 4.1. Monoanyonik, tekdişli 1:2 metal:ligand oranına sahip orotat komplekslerinin FT-IR spektrumları. (a) Co <sup>II</sup> , (b) Ni <sup>II</sup> , (c) Cu <sup>II</sup> , (d) Ni <sup>II</sup> ..	24
Şekil 4.2. [Co(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri. ....	26
Şekil 4.3. [Ni(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri. ....	26
Şekil 4.4. [Cu(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri. ....	27
Şekil 4.5. [Zn(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri.....	27
Şekil 4.6. [Co(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin açık yapı formüllü .....	30
Şekil 4.7. [Co(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin birim hücre yapısı.....	30
Şekil 4.8. [Co(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin moleküler boşluklarını gösteren ağ örgü yapısı. ....	31

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.9. Maddelerinin kütlece % hidrojen-basınç grafikleri .....	32
Şekil 4.10. Maddelerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri .....	32
Şekil 4.11. Dianyonik, çift dişli 1:1 metal-ligand oranına sahip oratat komplekslerinin FT-IR spektrumları. (a) Co <sup>II</sup> , (b) Ni <sup>II</sup> , (c) Cu <sup>II</sup> , (d) Ni <sup>II</sup> ..	34
Şekil 4.12. [Co(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri.....	36
Şekil 4.13. [Ni(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] kompleksinin termal bozunma eğrileri. ....	36
Şekil 4.14. [Cu(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] kompleksinin termal bozunma eğrileri.....	37
Şekil 4.15. [Zn(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] kompleksinin termal bozunma eğrileri.....	37
Şekil 4.16. [Co(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] kompleksinin açık yapı formülü.....	40
Şekil 4.17. [Co(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] kompleksinin birim hücre yapısı. ....	40
Şekil 4.18. [Co(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] kompleksinin moleküler boşluklarını gösteren ağ örgü yapısı. ....	41
Şekil 4.19. Maddelerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri .....	42
Şekil 4.20. Maddelerinin kütlece yüzde hidrojen-basınç grafikleri .....	42
Şekil 4.21. Monoanyonik, tek dişli oratat/1,10-fenantrolin karışık ligand komplekslerinin FT-IR spektrumları. (a) Co <sup>II</sup> , (b)Ni <sup>II</sup> , (c)Cu <sup>II</sup> , (d)Ni <sup>II</sup> ....	44
Şekil 4.22. [Co(Phen)(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri..	46
Şekil 4.23. [Ni(Phen)(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri. .	46
Şekil 4.24. [Cu(Phen)(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri..	47
Şekil 4.25. [Zn(Phen)(H <sub>3</sub> Or) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O kompleksinin termal bozunma eğrileri..	47
Şekil 4.26. Maddelerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri .....	49
Şekil 4.27. Maddelerinin kütlece yüzde hidrojen-basınç grafikleri .....	49
Şekil 5.1. Tip 4 adsorpsiyon eğrisi.....	51
Şekil E 1.1. Monoanyonik tek dişli oratat komplekslerinin birim hücresi ve ağ örgü yapısı.....	56
Şekil E 1.2. Monoanyonik tek dişli oratat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşluklu yapı .....	56

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil E 1.3. Monoanyonik tek dişli orotat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşlukların gösterimi.....	57
Şekil E 1.4. Dianyonic çift dişli orotat komplekslerinin birim hücre ve ağ yapısı .....	57
Şekil E 1.5. Dianyonic çift dişli orotat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşlukların gösterimi .....	58
Şekil E 1.6. Dianyonic çift dişli orotat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşluklar .....	58
Şekil E 1.7. Monoanyonik monodentate orotat/1,10 fenantrolin ligand komplekslerinin birim hücre ve ağ örgü görünüşleri .....	59
Şekil E 1.8. Monoanyonik monodentate orotat/1,10 fenantrolin karışık ligand komplekslerin hidrojen depolayabileceği boşluklar .....	59
Şekil E 1.9. Monoanyonik monodentate orotat/1,10 fenantrolin karışık ligand komplekslerin hidrojen depolayabileceği boşluklar .....	60

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$v$	Gerilme
$\delta$	Eğilme
$\Delta v_{as-s}$	Asimetrik-simetrik gerilme farkı
<b>Kisaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
MOF	Metal organik kafes
PEMFC	Proton iletken membran yakıt pili
SOFC	Katı oksit yakıt pili
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
E.A.	Elementel analiz
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge
FT-IR	Fourier geçiş infrared
TG/DrTG	Termogravimetri/Diferansiyel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
HPVA	Yüksek Basınç volumetrik analiz
MW	Molekül kütlesi
d.p.	Bozunma sıcaklığı
BM	Bohr Magnetonu

## 1. GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus ve bununla bağlantılı olarak enerji ihtiyacı ve azalan doğal enerji kaynakları alternatiflerinin geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Öne çıkan birçok özelliklerinden bazıları; depolanabilir kaynağının olması ve enerji nakil hatlarına ihtiyaç duymaması, olan hidrojen enerjisi sistemi alternatif enerji sistemleri arasında öne çıkmaktadır. Ancak hidrojen enerjisi sisteminin en büyük çıkmazlarından olan efektif hidrojen depolama bu sistemin yaygınlaşması ve günlük hayatta kullanılabilirliği önünde bariyer oluşturmaktadır.

Hidrojen enerjisi sisteminin yaygınlaştırılması ve gündelik hayatta kullanımının önündeki bariyerin ortadan kalkması için birçok hidrojen depolama yöntemi araştırılmaktadır. Hidrojenin katı ortamlarda yüzey etkileşimli, diğer deyişle zayıf Van der Waals etkileşimleriyle fiziksel olarak depolanması bunlardan bir tanesidir. Bu sistem için oldukça fazla alternatif malzeme geliştirilmiş ve geliştirilmektedir.

Metal organik kafes (Metal Organic Framework; MOF) yapılı organometalik bileşikler hidrojenin depolanabileceği boşluklu yapılar olarak hidrojenin fiziksel depolanmasına olanak sağlamaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda bilim adamları, bilimsel olarak belirleyiciliğini kabul ettikleri Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (U.S.A. Department of Energy DOE)'nın belirlediği hidrojen depolama hedeflerini tutan MOF yapılı bileşikler elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Oratat komplekslerinin sentezinde, pH 5-9 arasında en önemli potansiyel koordinasyon bölgeleri, karboksilik asit oksijeni ve komşu pirimidin azot atomudur (N1). Bu bölgelerden bağlanarak kararlı şelat halkası oluşturur. Alkali oranı yüksek çözeltilerde, (N1) atomunun deprotonize olması ile farklı tautomerik formları kararlı hale gelmektedir (Nepveu ve ark., 1995; Doody ve ark., 1966; Maistralis ve ark., 2000). Literatürde izole edilmiş çeşitli tek çekirdekli ve çok çekirdekli oratat kompleks yapıları mevcuttur. Tek çekirdekli kristal yapılar olarak Ni (Sabat ve ark., 1980), Mg (Mutakainen ve ark., 1996), Co (Icbudak ve ark., 2003), Zn (Karipides ve Thomas, 1986) metal katyonlarının kompleksleri tanımlanmış olup, bu yapılarda oratat, dianyonik (H<sub>2</sub>Or)<sup>2-</sup> çift dişli (bidentate) ligand olarak işlev görür. Polimerik komplekslerinde ise yine dianyonik (H<sub>2</sub>Or)<sup>2-</sup> olup, çok dişli (polydentate) ligand olarak

işlev görür. 1D-polimerik zincirlerinde orotat Ca (Mutakainen, 1987), Cd (Mutakainen, 1987), Mn (Nepveu ve ark., 1995), Cu (Ha ve ark., 1999), Ni (Planter ve ark., 2002; Sun ve ark., 2002) metal iyonları arasında köprü ligand olarak işlev görmektedir. 2D-tabakalı metal komplekslerinde oluşturduğu hidrojen bağlarıyla tabakalar arasındaki etkileşimi sağlayarak ağörgü yapılarını oluşmasını sağlar (Sun ve ark., 2001). Monoanyonik  $(H_3Or)^{1-}$  orotat yapıları ile ilgili kayda değer bir literatür bilgisi mevcut değildir. Monoanyonik  $(H_3Or)^{1-}$  orotat ile ilgili kristal bilgisi olarak Mg (Lutz, 2001), Zn (Kumberger ve ark., 1993) ve Ni (Falvello ve ark., 2003) kompleksleri var olup, bunlarda da direkt metal ile orotat ligandı arasında bir koordinasyon mevcut değildir. Bu komplekslerde orotat yaptığı hidrojen bağları ile kompleksin yük denkliliğini sağlayan tamamlayıcı iyon (counter ion) olarak görev yapmaktadır. Bu tip izotopik kompleks yapılarında orotat ligandı metalin koordinasyon küresinin içerisine dahil olmamaktadır.

## **2. HİDROJEN ENERJİSİ**

### **2.1. Hidrojen Enerjisi Sistemi**

Hidrojen enerjisi sistemi diğer adıyla hidrojen ekonomisi; insan hayatında gerekli olan enerjinin hidrojen kullanılarak depolandığı ve gerekli olduğunda kullanıldığı sistemdir (Anonim, 2010). Hidrojen enerjisi sistemini üç ana kısma ayırmak mümkündür. Bunlar; birincil yenilenebilir enerji kaynakları olan; rüzgar, hidrolik ve güneş kullanılarak veya fosil kaynaklı diğer enerji türlerinden üretilmesi; yakıt pilleri veya içten yanmalı motorlarda enerji dönüştürülmesi; hidrojenin ihtiyaç duyulan yere taşınmak üzere depolanması ve muhafazasıdır.

#### **2.1.1. Hidrojen enerjisi sisteminin avantaj ve dezavantajları**

Hidrojen enerjisi sistemi mevcut enerji aktarım sistemi olan elektrik yerine kullanılması gerekliliği, elektriğin aktarım hatları kullanma zorunluluğu ve bu formdaki enerjinin yüksek miktarlarda depolanamaz durumda olmasıdır. Hidrojen enerjisi sistemi; sürdürülebilir, çevre dostu, kaynaklarının oldukça fazla jeopolitik dezavantajlarının olmaması, depolanabilir ve verimli olması yönleriyle diğer enerji sistemlerine tam bir alternatif oluşturmaktadır. Diğer yandan; altyapı eksikliği, yüksek maliyet ve depolama zorluklarından dolayı dezavantajlı olmaktadır (Anonim, 2005).

#### **2.1.2. Hidrojen üretimi**

Hidrojen üretimi, hidrojen ekonomisi veya diğer deyişle hidrojen enerjisi sisteminin popülerleşmesiyle ortaya çıkan ihtiyaç sayesinde çok gelişmiş bir süreç değildir. Kullanıldığı birçok endüstriden dolayı oldukça uzun süredir var olan hidrojen üretimi birçok şekilde sağlanabilmektedir. Özellikle hidrojen enerjisi sisteminin yenilenebilir enerji sistemleri arasında zikredilmesini sağlayan hidrojenin birincil yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesidir. Bunun yanında fosil yakıt kaynaklı hidrojen üretimi günümüzde talebin büyük bir kısmını karşılamaktadır. Hidrojen birincil yenilenebilir enerji kaynaklarından doğru üretilmez, ancak değişik enstrümanlarla üretimi söz konusudur. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen en fazla; solar, barajlarda elektrik kullanılarak, güneş panelleri yardımıyla elektrik aracılığıyla, rüzgar

türbinlerinde elektrik aracılığıyla ve biyolojik süreçlerde üretilmektedir. Diğer yandan endüstrinin ihtiyacını karşılayacak yüksek miktarda hidrojen fosil yakıtların buharlı reformasyonu ve kısmi oksidasyon yöntemleriyle üretilmektedir.

#### 2.1.2.1. Solar hidrojen üretimi

Güneşten gelen ışınların tek noktaya odaklanarak buradan elde edilen ısının hidrojen üretmek üzere türbine taşınması prensibiyle çalışır. Yüksek kalitedeki aynalar kullanılarak güneşten gelen ışınlar sayesinde 850 °C sıcaklıklara çıkılabilmekte ve dönüşümlerle elektrik üretilmektedir. Bu zincire suyun elektroliziyle hidrojen eklenerek yenilenebilir kaynak kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Anonim, 2014).



**Şekil 2.1.** Tek noktaya odaklı güneş ile hidrojen üretebilen iki proses

Güneş enerjisi kullanılarak suyun termal parçalanmasıyla direk elektrik üretimi mümkündür. Bu yöntem ile tek noktaya odaklanan güneş ışınları ortam sıcaklığını 500-2000°C sıcaklıklara çıkarır. Su 1700°C sıcaklıkta oksijen ve hidrojen olarak parçalanarak ayrıştırılıp saflaştırılır. Diğer yandan tek noktaya odaklanmış ışınlar tuzlu suyun ısıtılması ve türbine aktararak direkt elektrik üretiminde de kullanılabilir (Anonim, 2008).



### 2.1.2.2. Baraj, güneş panelleri ve rüzgar türbinlerinde elektrik yardımıyla hidrojen üretimi

Hidrojen, değişik yüksek sıcaklık, alkali ortam ve diğer elektroliz yöntemleriyle elektrikten üretilmektedir. Baraj, güneş panelleri ve rüzgar türbinlerinden elde edilen elektrik yardımıyla hidrojen üretimi mümkündür. Bu yöntemlerle elektrik yerine hidrojen üretilmesi depolanamaz durumda olan elektrik enerjisinin hidrojen sayesinde depolanabilir hale getirilmesidir.

### 2.1.2.3. Biyolojik süreçlerle hidrojen üretimi

Bulduğumuz yüzyılın başında hidrojen üreten alglerin keşfinden sonra üzerinde oldukça fazla araştırmalar yapılmış olan bu sisteme göre ışıklı veya karanlık ortamlarda endüstriyel tesislerin atıklarıyla beslenen biyolojik canlılar (algler, bakteriler) enzimatik işlemlerle hidrojen üretebilmektedirler. Hidrojen üreten yeşil algler oksijensiz ortamda ilk 20 saatte yaklaşık molce %50, 100 saat sonunda ise molce %80'e yakın hidrojen üretebilmektedirler (Hemschemeir ve ark., 2009).

### 2.1.2.4. Reformasyonla hidrojen üretimi

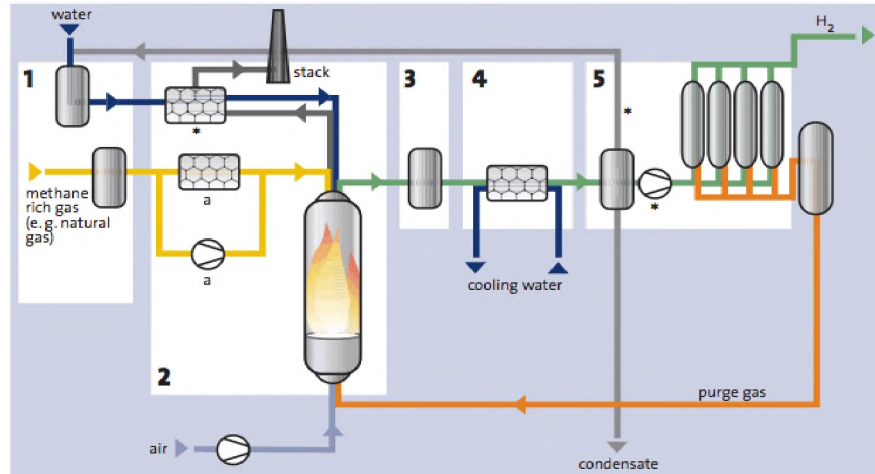
Endüstriyel talebi karşılamada en fazla kullanılan bu yöntemde ana girdi doğalgaz veya metandır. Reformer denilen prosesle;



Reaksiyonuna göre metandan hidrojen üretilmektedir. Bunun yanında atık ürün karbon monoksit;



Düşük sıcaklık gas-shift reaksiyonuyla karbondioksit dönüştürülerek ekstra hidrojen üretilmektedir.



**Şekil 2.2.** Tipik reformer akış şeması

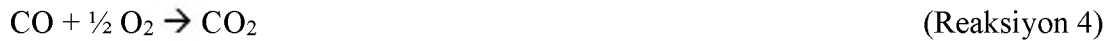
Şekil 2.2’de tipik bir reformer akış şeması görülmektedir. Buna göre 1 ile belirtilen beyaz kutu içerisinde reformer beslemesine ön işlem gerçekleştirilmektedir. 2 numaralı kısımda ise reformasyon ve buhar üretimi gerçekleştirilmektedir. 3 numaralı kısımda yüksek sıcaklıkta reaksiyon 1 ve reaksiyon 2 gerçekleşmektedir. 4 numaralı kısımda ısı değiştirici ile reaksiyon ürünleri soğutulur ve diğer reformerde olmayan saflaştırma ünitesine beslenir ve ayrıştırma işleminden sonra gazlar depolanır (Anonim, 2009).

#### 2.1.2.5. Kısmi oksidasyonla hidrojen üretimi

Metan oksijenle molce 2:1 oranda reaksiyona sokularak;



reaksiyonuna göre hidrojen üretilebilmektedir. Reaksiyon ürünü CO’i saflaştırmak için öncelikli kısmi oksidasyon



reaksiyonu gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem hidrojen üretiminde reformasyondan sonra en çok kullanılan yöntemdir (Welaya ve ark., 2012).

### 2.1.3. Hidrojen enerji dönüşümü

Enerji taşıyıcısı olarak kullanılan hidrojen elektrik ve ısı olmak üzere diğer enerji türlerine dönüştürülebilmektedir. En genel haliyle içten yanmalı motorlar ve yakıt pilleri kullanılarak gerçekleştirilen bu işlemler, enerji ihtiyacının bulunduğu yerde, mobil sistemlerde ve sabit sistemlerde olmak üzere sınıflandırılabilirler. Her iki dönüşüm yöntemi için de mobil ve yerleşik sistem teknolojileri mevcuttur.

#### 2.1.3.1. İçten yanmalı motorlar

İçten yanmalı motorlarda hidrojen enerji elde edilen sisteme günümüzde bilinen benzer sistem olan sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) sistemi örnek olarak gösterilebilir. LPG sistemine göre en büyük avantajı yanma sonucu neredeyse sıfır emisyon üretmesidir. Bu haliyle hidrojen çevreci bir yakıt olarak gösterilmektedir. Hidrojen içten yanmalı motor sistemine sıvılaştırılmış veya gaz formunda gönderilebileceği gibi diğer yakıtlarla karışım halinde de gönderilebilmektedir. Buna en uygun örnek jet motorları gösterilebilir. Bu tür hibrit sistemlerle yüksek itiş gücü elde edilebilmektedir. Çok yaygın olmayan içten yanmalı motorlarda hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı dönüşüm sistemi daha iyileştirilmiş yanma ve geliştirilen motorlarla yaygınlaştırılabileceği belirtilmiştir (White ve ark., 2006).

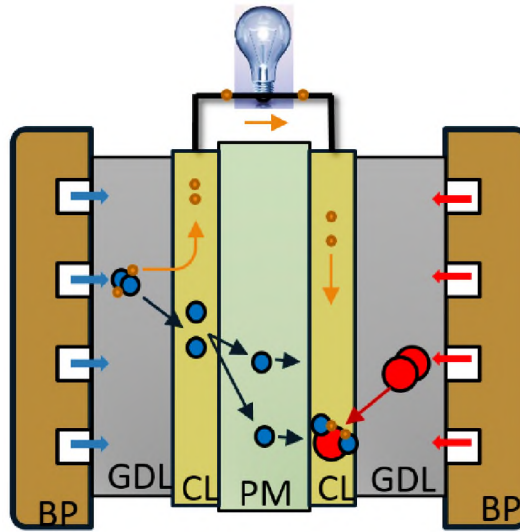
#### 2.1.3.2. Yakıt pilleri

Hidrojen enerji dönüşümünde içten yanmalı motorlara göre daha yüksek termodinamik verimle çalıştığından öne çıkmaktadır. Çalışma prensibi yakıt hidrojenin protonlara dönüştürülmesi ve elde edilen elektronlar dış devreden geçerek elektrik akımı üretirken diğer taraftan gelen oksidant ile yanmasına dayanır. Özellikle portatif sistemlere uygulanabilen çeşitleriyle hidrojen enerjisi sisteminin yaygınlaşması için oldukça önemlidir. Mobil uygulamalara en iyi örnek hidrojenle çalışan arabalardır (Trimm ve Onsan, 2011). En çok bilinen yakıt pili türleri proton değişiren membran yakıt pili (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEM-FC) ve katı oksit yakıt pili (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) dir. Diğer yakıt pili türleri ise; metal hidrür, elektro-galvanik, formik asit, çinko-hava, biyolojik, yukarı akımlı biyolojik,

tersinir, doğrudan bor hidrür, alkali, doğrudan metanol, fosforik asit, ergimiş karbonat ve doğrudan karbon yakıt pilleridir.

### Proton iletken membran (PEM) yakıt pili

İsminden de anlaşıldığı üzere proton seçici membran kullanılan bu yakıt pili türü özellikle mobil uygulamalar için uygun olduğundan ön plana çıkmaktadır (Trimm ve Onsan, 2011).



**Şekil 2.3.** Şematik PEM yakıt pili

Şekil 2.3'te gösterilen şematik yakıt pilinde BP; bipolar plaka (Bipolar Plate), GDL; gaz difüzyon tabakası (Gas Diffusion Layer), CL; katalizör tabaka (Catalst Layer) ve PM; polimerik membran (Polymer Membrane) terimlerini ifade etmektedir. BP'lerle taşınan hidrojen GDL yardımıyla CL'ye homojen bir şekilde aktarılarak burada protonlara parçalanmaktadır. Daha sonra PM'den geçen protonlar diğer tabakadan gelen oksidantla ve dış devreden dolaşan elektronlarla birleşerek su buharı olarak dışarı atılır.

Termik santrallerde termodinamik verim %25'lerdeyken PEM yakıt pili için bu rakam %50'lerin üzerindedir (Larminie ve Dicks, 2003).

### Katı oksit yakıt pilleri (SOFC)

Çalışma prensibi PEM-FC ile çok benzeyen bu tür yakıt pilinde farklı olan malzemelerin seramik olması ve yüksek sıcaklıklarda çalışmasıdır. Özellikle atık ısısında değerlendirilmesi durumunda sistem verimi oldukça fazla olmaktadır. SOFC seramikten üretildiklerinden dolayı ağır ve yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için daha çok yerleşik sistemler de kullanılmaktadırlar. Termodinamik verimleri %60-65 civarındadır (Badwal ve Foger, 1996).

### **2.1.4. Hidrojenin depolanması**

Hidrojen birçok ortamda değişik formlarda depolanabilmektedir. En çok bilinen ve yaygın olan depolama yöntemi hidrojenin silindirik tüplerde yüksek basınçlı gaz olarak depolandığı sistemdir. Bundan sonra en bilinen sistem ise sıvılaştırılmış gaz hidrojendir. Günümüzde sıvılaştırılmış hidrojen ve basınçlı gaz hidrojen birçok dezavantajından dolayı alternatif depolama sistemleri üzerinde birçok çalışmalar yapılmaktadır.

**Çizelge 2.1.** Hidrojenin depolandığı ortamların kıyas çizelgesi

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (Ağ. %)	Hacimce Yoğunluk* (H Atomu/L)(x1025)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ/kg	MJ/L
Gaz Halde H <sub>2</sub> (150 atm)	100	0,5	141,9	1,2
Sıvı H <sub>2</sub> (-253 C)	100	4,2	141,9	9,92
MgH <sub>2</sub>	7,65	6,7	9,92	14,32
NaAlH <sub>4</sub>	7,4	-		8,25
NaBH <sub>4</sub> (Katı)	10,6	6,8	-	-
NaBH <sub>4</sub> (%35 Sol.)	7,7	-	77	-
Karbon Nano Tüpler	1-10 (?)	-	?	?
Benzin	-	-	47,27	6,6-9,9
Metanol	-	-	22,69	5,9-8,9

\* Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir. (Schlapbach ve Zuttel, 2001)

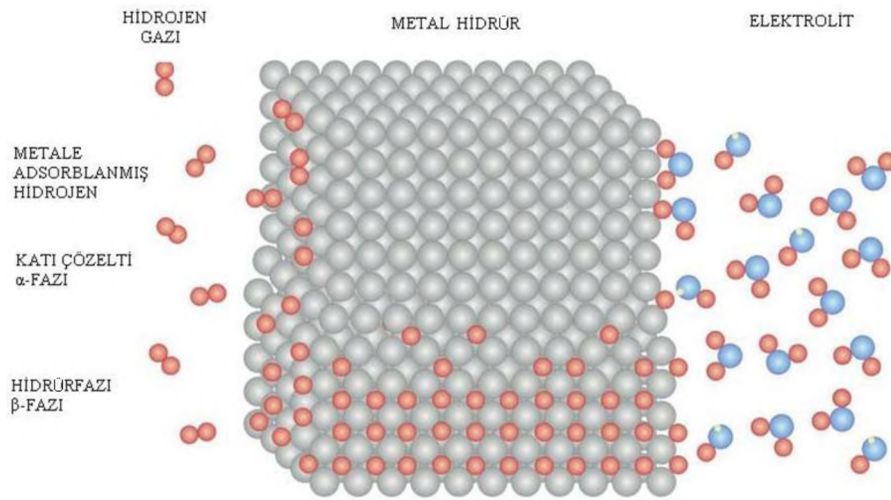
Alternatif depolama sistemleri arasında üzerinde en çok çalışma yapılan ve en iyi performans gösterenlere; metal hidrürler, boratlar ve adsorplayıcılarda yüzey etkileşimli depolama örnek olarak verilebilir. Tüm bu yöntemler haricinde hidrojenin depolanabileceği bazı yöntemlere hidrokarbonlarda kimyasal, mikro cam kürelerde fiziksel ve tükenmiş doğalgaz mağaralarında gaz formunda depolama örnek olarak verilebilir.

#### 2.1.4.1. Basınçlı tüplerde gaz ve sıvılaştırılmış hidrojen depolama

Hidrojen genellikle çelikten üretilmiş silindirik tüplerde endüstride 150 bar basıncında doldurulup depolanabilmektedir. Ancak büyük ölçekli depolama için oldukça zor ve uygulanamaz bir depolama şeklidir (Kohanoff ve ark., 1999). Sıvılaştırılmış hidrojen özellikle jet yakıtında katkı olarak kullanılabilmekte ve çok iyi itiş gücü elde edilebilmektedir. Ancak hidrojenin sıvılaştırma maliyeti ondan elde edilecek olan enerjinin % 30-40'ına denk geldiğinden yaygınlaştırılması ve büyük ölçekli kullanılabilirliği mevcut teknolojiyle zor görülmektedir (Wetzel, 1998).

#### 2.1.4.2. Metal hidrürler

Günümüzde ticari olarak ulaşılabilen metal hidrür tüpler mevcuttur. Bu sisteme göre oda sıcaklığından yüksek değişik sıcaklıklarda hidrojen metal veya metal alaşımları üzerine gönderilerek hidrürler oluşturması sağlanır.



**Şekil 2.4.** Hidrojen metal etkileşimi şematik gösterimi

Metal veya alaşımlarıyla hidrojen iki farklı ortamda üç çeşit olabilir. Bunlar gaz ortamı ve elektrolitik ortamlarda katı çözelti fazı (alfa-fazı), yüzeye tutunma ve hidrür fazı (beta-fazı) oluşturdukları durumlardır (Schlapbach ve Zuttel, 2001).

Oda sıcaklığında saklanan tüpler kullanılırken ısıtılması gerekmektedir. Metal hidrür sisteminin en büyük dezavantajı tekrar geri alınabilir hidrojen miktarının teorikten az olması ve belirli bir doldurma/boşaltma sayısından sonra metal hidrürlerin performanslarının düşmesidir. Bu sistemde özellikle metal alaşımları kullanılmakta ve ticari olarak örnekleri görülmektedir (Dantzer, 1997).

#### 2.1.4.3. Boratlar

Prensip olarak metal hidrürlere benzeyen bu sistem aynı zamanda kimyasal hidrojen depolamaya da örnek gösterilebilir.



reaksiyonuna göre sodyum bor hidrürden hidrojen elde edilebilmektedir. Reaksiyon hızı çok düşük olduğundan katalizlenerek hızlandırılmaktadır. Hatta katalizörsüz ortamda reaksiyon gerçekleşmiyor da denilebilir. Bu yüzden sulu pulp şeklindeki sodyum bor hidrür katalizör üzerinden geçirilerek hidrojen üretimi sağlanabilmektedir (Browning ve ark., 1997). Sistemin en büyük avantajı reaksiyon sonucu oluşan hidrojenin yarısının reaksiyon girdisi sudan kaynaklanmasıdır. Reaksiyon veriminin düşük ve ürün  $\text{NaBO}_2$ 'nin tekrar  $\text{NaBH}_4$ 'e dönüştürülmesi işleminin oldukça zor olması ise sistemin yaygınlaşması önündeki en büyük etkidir (Zhang ve ark., 2007).

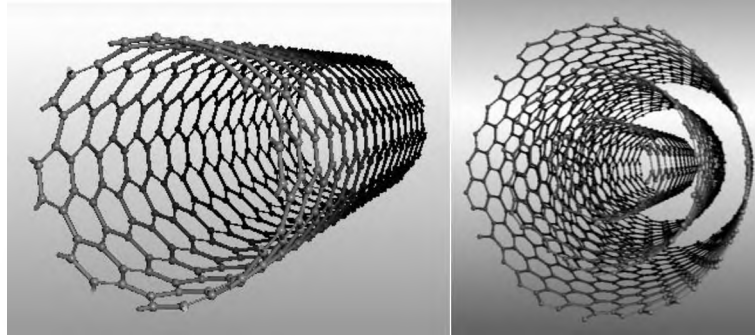
#### 2.1.4.4. Yüzey etkileşimli depolama

Hidrojen bazı tür malzemelerle etkileşimi zayıf Van der Waals etkileşimleri şeklinde fiziksel olarak gerçekleşir. Böyle etkileşimlerle hidrojenin depolanmasına fiziksel adsorpsiyon veya diğer adıyla fizisorpsiyon denir ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek performans gösterirler (Oura ve ark., 2003). En çok bilinen fiziksel adsorpsiyonla gaz depolayabilen maddeler; karbon nanotüpler, polimerik organik kafesler (Polymeric

Organic Frameworks; POFs) metal organik kafes yapıları (Metal Organic Framework; MOF) bileşikleridir.

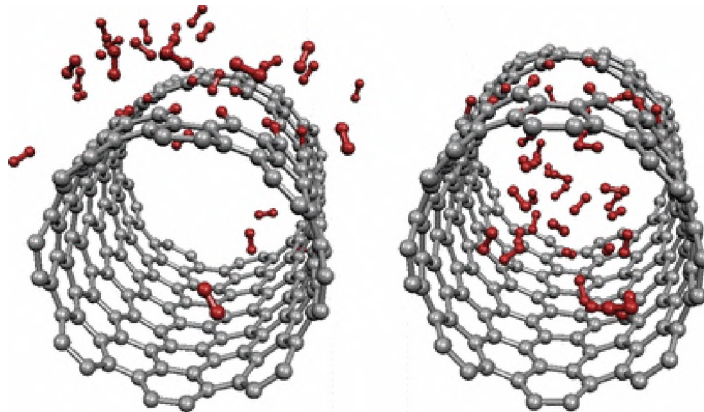
### Karbon nanotüpler

İsimlerinden de anlaşıldığı üzere karbon atomlarından oluşmuş ve silindirik tüp şeklindeki yapılardır. Nano boyutlarından dolayı aralarında ve içerlerinde hidrojen Van der Waals etkileşimleriyle tutunarak depolanabilmektedir. Birçok tür karbon nanotüp bulunmakla beraber en çok bilinen türleri tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüplerdir.



**Şekil 2.5.** Tek ve çok duvarlı karbon nanotüp moleküler görünümü

Yaptığı çalışmada Orellana tek duvarlı karbon nano tüp ile hidrojen etkileşimini incelemiş ve karbon nanotüp iç yüzeyine hidrojenlerin daha rahat dolabilmeleri için çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Orellana, 2009).



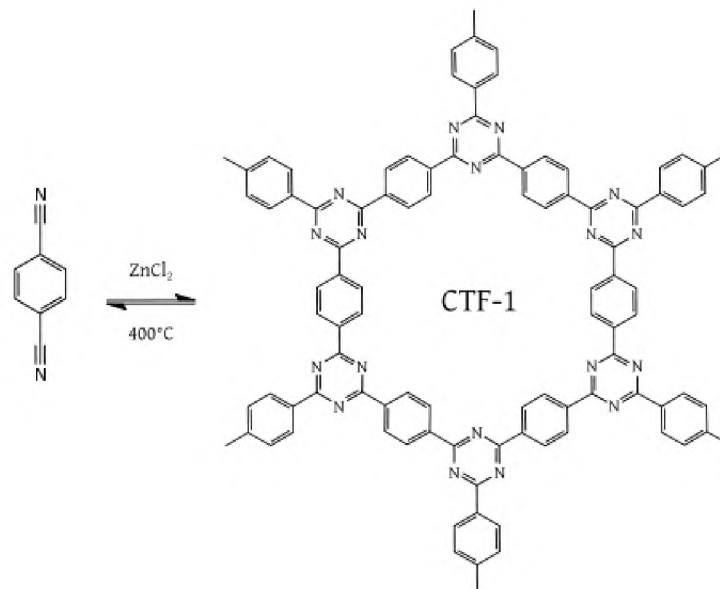
**Şekil 2.6.** Hidrojen ve karbon nanotüp etkileşimi şematik görünümü



Dresselhaus ve arkadaşları 1,85 nm (18,5 angstrom) çapa sahip tek duvarlı karbon nanotüpün 100 bar basınçta ve oda sıcaklığında kütlece % 4,2 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir. Atmosferik basınç ve oda sıcaklığında, depolanan hidrojenin %7,3'ünün etkin bir şekilde geri boşaldığını bildirmişlerdir (Dresselhaus ve ark., 1999).

### Polimerik organik kafes (POF) yapıları bileşikler

Polimerik organik bileşiklerde hidrojen fiziksel adsorpsiyonla tutulması moleküllerin içerisindeki hidrojenle etkileşebilecek yüzeylerin miktarıyla alakalıdır. Diğer bir deyişle POF içerisindeki hidrojenin depolanabileceği uygun boşlukların bulunması sayesinde mekanizma çalışmaktadır. POF yapıları bileşikler tamamen organik maddelerden oluşmaktadır, değişik basınç ve sıcaklıklar için hidrojen depolayabilmektedirler. Aşağıdaki şekilde halkalı başlangıç maddesiyle oluşturdukları triazol esaslı büyük halkalı kristal yapı (CFT-1) POF olarak adlandırılır (Kuhn ve ark., 2008).

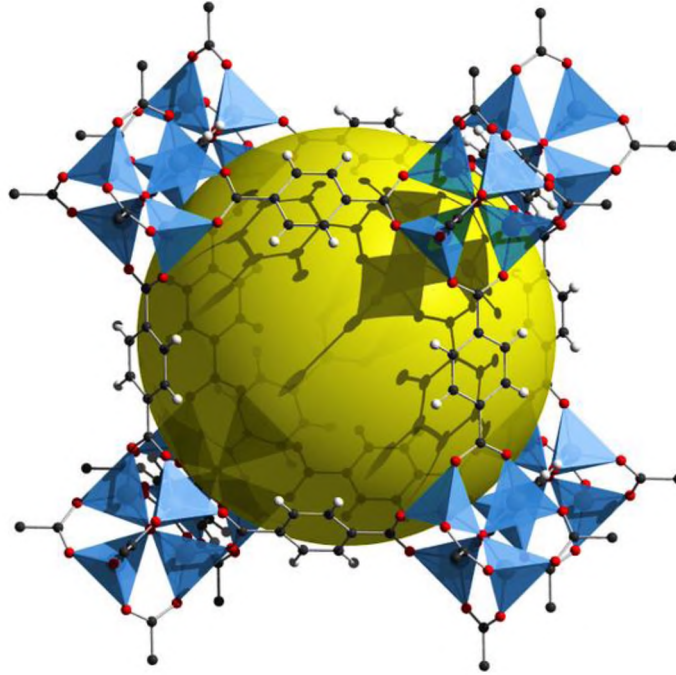


**Şekil 2.7.** POF yapıları CNT-1 kristali şematik görünümü

Cooper ve arkadaşları, sentezledikleri POF yapılı diklor ksilen esaslı kristal bileşiğin 77K ve 15 Bar basınçta kütlece % 3,7 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir (Cooper ve ark., 2007).

## 2.2. Metal Organik Kafes (MOF) Yapılı Bileşikler

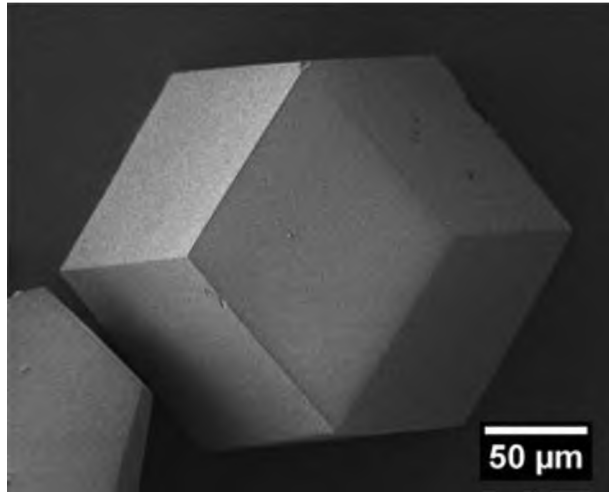
MOF yapılı bileşikler, içerisinde metal bulunan kristalin ve yüksek poroziteye sahip koordinasyon bileşikleri olarak tanımlanmaktadır (Yaghi ve Li, 1995). MOF yapılı bileşikler özellikle isteğe bağlı formlarda ve gözenek büyüklüklerinde sentezlenebilmeleri, yüksek porozite ve 400°C sıcaklıklara kadar termal kararlılıkları ile ön plana çıkmaktadırlar (Rowsell ve Yaghi, 2004).



**Şekil 2.8.** MOF yapılı MOF-5 kodlu bileşiğin şematik moleküler görünümü

Yukarıdaki şekilde gösterilen MOF-5 için yapının ortasında bulunan küre hidrojenin depolanabileceği hücre içi boşluğu göstermektedir. Köşelerde polihedron gösteriminde  $Zn_4O$  metal küme gösterilmekte ve metal kümeleri birbirine bağlayan tereftalik asit halkaları görülmektedir. Böylece üç boyutta da büyüyen kristal yapısıyla MOF-5 kristali oluşmaktadır (Rowsell ve Yaghi, 2004).

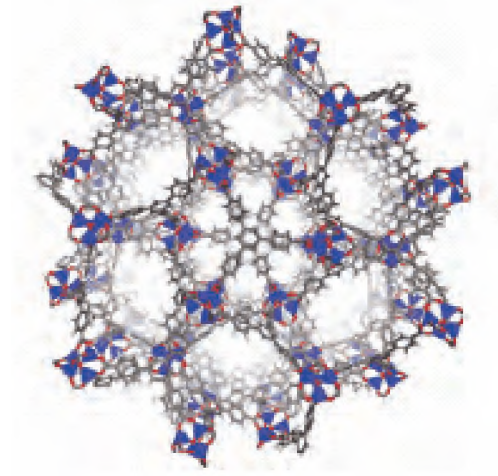
MOF yapılı bileşikler mükemmel kristal yapılarıyla ön plana çıkmaktadır. Cravillon ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ZIF-8 kodlu çinko metali ve 2-metil imidazol ligandı kullanarak zeolitik MOF yapılı bileşik elde edip morfolojisini aydınlatmışlardır. Çalışmalarında elde ettikleri transmisyon elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy; TEM) görüntüsüyle kristal yapılarının ne kadar düzgün olduğunu ortaya koymuşlardır (Cravillon ve ark., 2012).



**Şekil 2.9.** ZIF-8 Bileşiğinin TEM görüntüsü

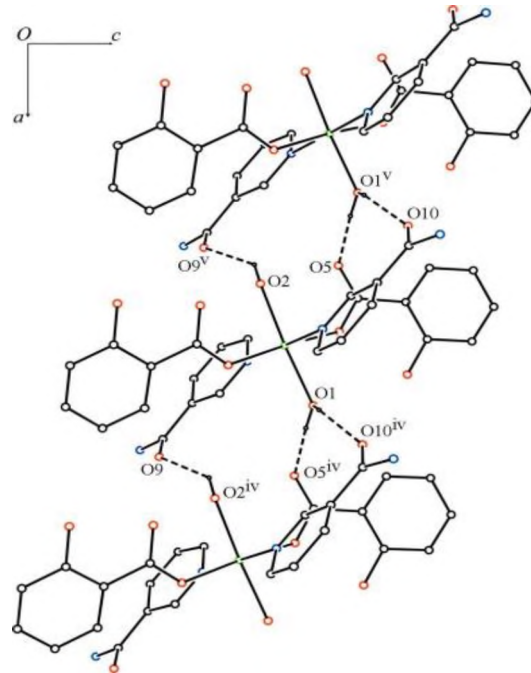
MOF yapılı bileşikler öne çıkan birçok uygulamasının yanında hidrojen depolama amacıyla çokça kullanılmaktadır. Öne çıkan diğer bazı uygulamaları kataliz (Ma ve ark., 2009), fotoluminesans (Sun ve ark., 2005) ve gaz saflaştırma (Keskin ve Sholl, 2010).

MOF yapılı bileşiklerin en büyük avantajı ulaşılabilir yüzey alanlarının yüksek olmasıdır. Diğer bir deyişle hidrojenin molekülün içerisine kadar sokulabilmesi için uygun kanal ve boşlukların bulunmasıdır. Bu özellikleriyle hidrojen depolama kapasiteleri ön plana çıkmaktadır. Yaghi ve arkadaşları molekülün içerlerine erişilebilir olan kristal formda sentezledikleri MOF-177'nin 80 bar ve 77 K sıcaklıkta kütlece yaklaşık % 7,5 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir (Wong-Foy ve Yaghi, 2006).



**Şekil 2.10.** MOF-177 şematik kristal yapısı

Diğer yandan erişilebilir yüzey alanı daha düşük ağısı yapıda olan organometalik bileşikler hidrojen depolama amacıyla kullanıldığında nispeten daha düşük hidrojen depolama özelliği göstermektedir. Zeynel ve arkadaşları yaptıkları çalışmada salisilik asit ve nikotinamid içeren organometalik kobalt kompleksi sentezlemiş ve hidrojen depolama performanslarını incelemişlerdir. Buna göre 77 K ve 100 bar basınçta kütlice yaklaşık % 3 hidrojen depoladığını bildirmişlerdir (Ozturk ve ark., 2013).



**Şekil 2.11.** Nikotinamid ve salisilik asit içeren kobalt kompleksinin yapısı

### **2.3. Genel MOF Sentezi**

MOF yapılı bileşiklerin sentezlenmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en bilinenleri; hidrotermal sentez, solvotermal sentez ve oda sıcaklığı sentez yöntemleridir.

#### **2.3.1. Hidrotermal sentez yöntemi**

Bu yönteme göre reaktantlar suda çözülerek karıştırıldıktan sonra teflon kaplı çelik kaba koyularak, programlı olarak ısıtılarak komplekslerin oluşması sağlanmaktadır. Daha sonra mikro veya uygun büyüklükteki kristaller süzülüp yıkandıktan sonra kurutularak elde edilir (Yaghi ve Li, 1995).

#### **2.3.2. Solvotermal sentez yöntemi**

Hidrotermal sentez yöntemine benzeyen bu yöntemde sadece su değil diğer tüm çözücüler uygulanabilir. Diğer deyişle reaktantların çözünebileceği uygun çözücüyle gerçekleştirilen sentezde devam eden işlemler hidrotermal sentez yönteminde olduğu gibi teflon kaplı çelik kaptaki ısıtılarak kompleksin elde edilmesinden sonra çözeltilerden ayrılarak yıkanıp saflaştırılması ve kurutulması prensibine dayanır (Saha ve ark., 2008).

#### **2.3.3. Oda sıcaklığı sentez yöntemi**

Bu yönteme göre tüm reaksiyonlar ısıtma gerektirmeden oda sıcaklığında uygun çözücülerle çözülen reaktantların uygun sırayla karıştırılarak komplekslerin elde edilmesi, süzülüp ayrılması, yıkanıp saflaştırılması ve kurutulması prensibine dayanır. Organometalik komplekslerin elde edilmesinde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle maddeler daha çok miktrokristalin olarak elde edilir (Transmontagne ve ark., 2008).

#### **2.4. Çalışmanın Amacı**

Çalışmanın amacı, mevcut hidrojen depolama probleminin çözümü için farklı kimyasal kompozisyonda organometalik komplekslerin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve hidrojen depolama performanslarının belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda termal olarak en az 150-200 °C sıcaklıklara kadar kararlı, üç boyutlu kristal formda ve gaz depolamaya uygun boşluklu yapılar elde edilmesi hedeflenmiştir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

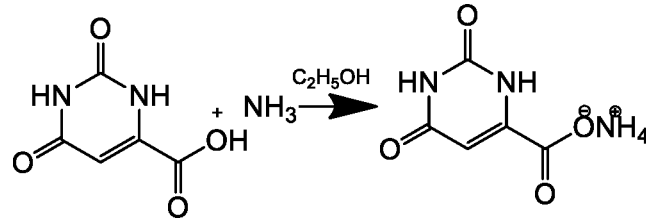
Bileşiklerin sentezinde, Sigma-Aldrich marka; Orotik asit,  $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Kimetsan marka mutlak etanol kullanılmıştır. Kimyasallar için başka saflaştırma veya ayırma işlemi yapılmamıştır.

#### 3.2. Sentez

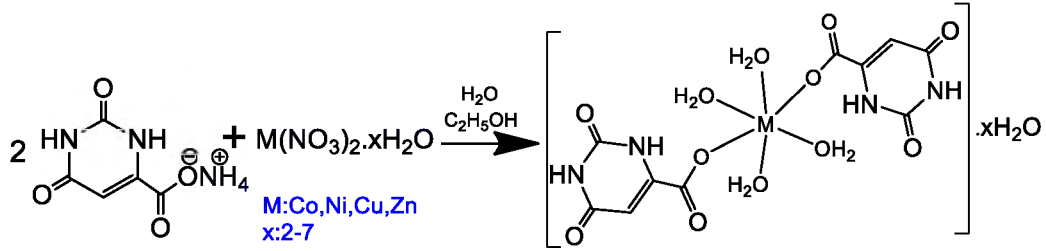
Malzemelerin sentezleri üç farklı yöntemle yapılmıştır. İlk yöntemde monoanyonik tekdişli (monodentate) orotat komplekslerinin sentezi gerçekleştirilirken, ikinci yöntemde dianyonik çiftlişli (bidentate) kompleks yapıları sentezlenmiştir. Üçüncü yöntemde ise orotatla beraber fenantrolin içeren karışık ligand komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

##### 3.2.1. Monoanyonik tek dişli (monodentate) orotat kompleksleri

Çözünürlüğü saf orotik aside göre daha yüksek olan amonyum orotat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Or}$ ) hazırlamak için, çözünürlüğü zayıf olan orotik asidin amonyak çözeltisi / alkol (%50/%50) karışımı içerisinde ısıtılarak ( $45-50^\circ\text{C}$ ) doymuş çözeltisi hazırlanmıştır (Kose ve ark., 2006). Oda sıcaklığında bir hafta bekletilen doymuş çözeltilerden elde edilen beyaz iğne şekilli amonyum orotat kristalleri süzülerek ayrılmıştır. Bu sayede monoanyonik ve çözünürlüğü diğer orotat tuzlarına göre daha yüksek olan amonyum orotat tuzu elde edilmiştir. Bu tuz formu ticari olarak satılmamakla beraber ticari olarak satılan sodyum tuzuna göre de çözünürlüğü yüksektir. Daha sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı üzerinde yaklaşık 5 saat karıştırılarak 0.02 mol amonyum orotat su ortamında çözülüp ve üzerine 0.01 mol (2:1) oranında ilgili metal asetat tuzları eklenmiştir. Elde edilen metal-orotat çözeltisi yaklaşık  $35-40^\circ\text{C}$  civarlarında ısıtıcıli magnetik karıştırıcı üzerinde 2-3 saat karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 2 hafta bekletilen çözeltilerden ilgili metallerin orotat kompleksleri kristalleri süzülerek ayrılmıştır.  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksi açık kahverengi,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksi açık yeşil,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksi koyu mavi ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  kompleksi beyaz renkli olarak elde edilmiştir.



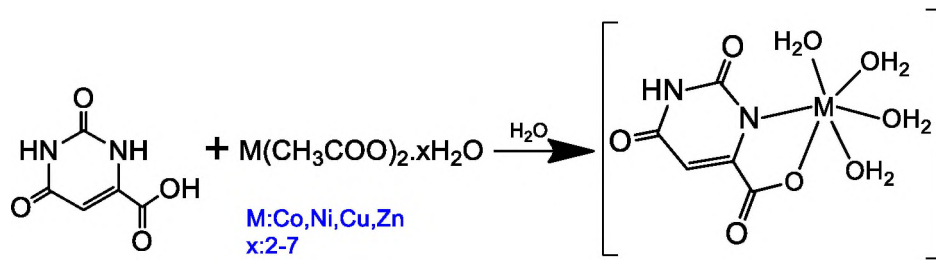
Şekil 3.1. Amonyum orotat hazırlanış şeması



Şekil 3.2. Kompleks oluşma mekanizması

### 3.2.2. Dianyonik çiftlişli (bidentate) orotat kompleksleri

Çiftlişli dianyonik metal orotat komplekslerinin sentezlenmesi için 0.01 orotik asit çözeltisi sulu ortamda 85-90°C'de ısıtılarak sulu ortamda çözünmesi sağlanmıştır. Orotik asidin geri çökmesinin engellenmesi için çözelti bu sıcaklıkta tutularak hazırlanan ilgili metal(II) katyonlarının asetat tuzları katı olarak çözeltilerin üzerlerine eklenmiş, elde edilen metal-orotat çözeltileri ortamlardan asetik asit kokuları gelmeye kadar ısıtıcıli magnetik karıştırıcı üzerinde, 85-90°C sıcaklıkta devamlı karıştırılmak suretiyle ve eksilen çözelti ortamı eklenen su ile sabit tutularak yaklaşık 10 saat karıştırılmıştır. Elde edilen son çözelti oda sıcaklığında kristallenmesi için yaklaşık olarak 2 hafta bekletilmiş, elde edilen ilgili metal krsitalleri süzülerek toplanmış ve vakum etüvde kurutulmuştur. Reaksiyon şeması Şekil 3.3'te özetlenmiştir.

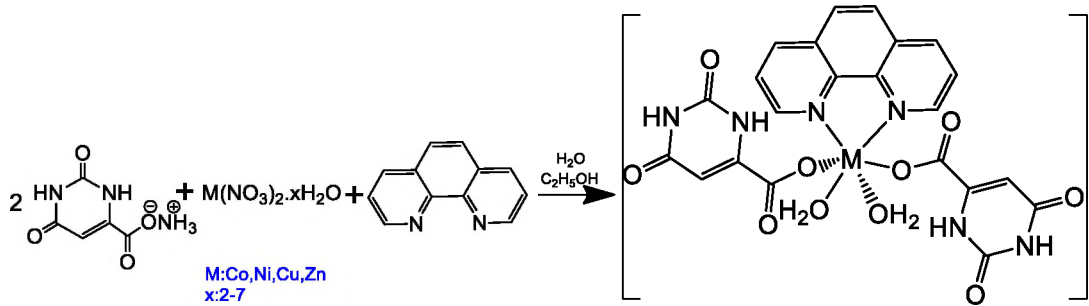


Şekil 3.3. Mono-anyonik çiftlişli orotat kompleksleri sentez mekanizması



### 3.2.3. Monoanyonik monodentate orotat/1,10-fenantrolin karışık ligand kompleksleri

Monoanyonik tek dişli orotat komplekslerinin sentezinde anlatıldığı şekilde amonyum orotat tuzuna dönüştürülen orotik asit ligandı monoanyonik bidentate kompleks oluşturacak şekilde ilgili metal kompleks çözeltileri hazırlanmış (1:2) ve bu çözeltiler magnetik karıştırıcılarda karıştırılırken üzerlerine (1:2:1) mol oranlarını sağlamak için 0.01 mol 1,10-fenantrolin çözeltileri ilave edilmiştir. Fenantrolin yapısındaki 1 ve 10 pozisyonlarında bulunan iki azot grubundan şelat bağlanabilen nötr bir ligandır. Reaksiyon akışı Şekil 3.4'te kısaca verilmiştir.



Şekil 3.4. Monoanyonik orotat/phen kompleks reaksiyon mekanizması

### 3.3. Karakterizasyon Analizleri

Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu için; erime noktası, elementel analiz, manyetik duyarlılık, UV-Vis elektronik geçişleri, FT-IR analizleri, termal analizler ve XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hidrojen depolama performansları volumetrik olarak ölçülerek belirlenmiştir.

*Erime Noktası Tayini;* Thermo Scientific marka programlanabilir erime noktası aparatıyla ölçülmüştür.

*Elementel Analiz;* hesaplanan kütlece yüzde N, H ve C miktarlarıyla kıyaslanmak üzere elementel analizler, Thermo marka Flash 2000 model cihazda gerçekleştirilmiştir.

*Manyetik Duyarlılık;* sentezlenen maddelerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi için Sherwood marka cihaz kullanılarak Bohr Magnetonu cinsinden manyetik duyarlılıklar hesaplanmıştır.

*UV-Vis Elektronik geçişleri;* sentezlenen maddelerin farklı dalga boylarındaki ışın absorpsiyonları Shimadzu marka UV-1800 model cihazda 2nm hassasiyette gerçekleştirilmiştir.

*FT-IR Analizleri;* maddelerin farklı dalga sayısındaki ışın absorpsiyonları 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında KBr disk yöntemine göre Perkin Elmer marka Spectrum One model cihazda oda sıcaklığında ve atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

*Termal Analziler;* Shimadzu marka DTG 60H model cihazda 10°C/dk sıcaklık artış hızında azot atmosferinde eş zamanlı olarak TG/DrTG ve DTA ölçümleri gerçekleştirilerek maddelerin bozunma basamakları hakkında bilgi ve termal kararlılıkları belirlenmeye çalışılmıştır.

*XRD Analzileri;* maddelerin X ışını saçılım pikleri ve kristal yapılarının belirlenmesi için Stoe marka IPDS-II model cihazda Cu alfa radyasyonu ile 20-70° aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

*HPVA;* Micromeritics marka HPVA-100 model cihazda 8 saat degaz süresinden sonra örneklere 77 K ve 100 bar basınca kadar basınçlarda hidrojen depolama ölçümleri volumetrik olarak gerçekleştirilmiştir.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Monoanyonik Tek dişli (Monodentate) Orotat Kompleksleri

Yukarıda verilen yöntem 2.2.1'deki sentez metodu kullanılarak  $\text{Co}(\text{H}_3\text{Or})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{H}_3\text{Or})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_3\text{Or})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Zn}(\text{H}_3\text{Or})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  metal kompleksleri sentezlenmiştir. İlgili komplekslerin C, H, N bileşimleri, magnetik duyarlılıkları ve çeşitli özellikleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.1.** Komplekslerin analitik verileri

Kompleks	MW g/mol	Yüzde Verim	İçerik %			Renk	d.p. °C	$\mu_{\text{eff}}$ BM
			Deneysel(Teorik)					
			C	H	N			
$[\text{Co}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CoN}_4\text{O}_{13}$	458,93	81	25,36 (26,15)	4,11 (3,49)	12,13 (12,20)	Mor	46	3,71
$[\text{Ni}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NiN}_4\text{O}_{14}$	476,69	83	25,77 (25,17)	4,67 (3,78)	11,51 (11,75)	Yeşil	62	2,52
$[\text{Cu}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$	445,55	89	26,21 (26,93)	3,73 (3,14)	12,16 (12,57)	Mavi	65	1,73
$[\text{Zn}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ZnN}_4\text{O}_{14}$	483,38	76	24,13 (24,83)	4,12 (3,72)	11,76 (11,59)	Beyaz	71	dia.

#### 4.1.1. UV-visible sonuçları

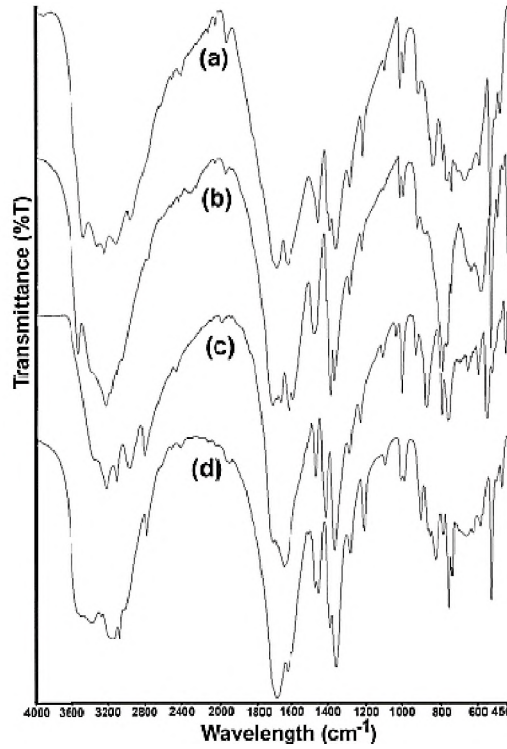
Komplekslerin elektronik geçiş spektrumları UV-NIR-Vis spektrofotometre ile kaydedilmiştir.  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksine ait elektronik spektrumda  $15886 \text{ cm}^{-1}$  ve  $20365 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde  $(4\text{T}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{2g})(\text{F})$  ve  $(4\text{T}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{1g})(\text{P})$  geçişlerine atfedilebilecek iki adet d-d orbital geçişi gözlenmiştir.  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksi için d-d orbital geçişleri olarak  $11123 \text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{A}_{2g} \rightarrow 3\text{T}_{1g})(\text{P})$ ,  $14324 \text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{A}_{2g} \rightarrow 3\text{T}_{1g})(\text{F})$  ve  $24671 \text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{A}_{2g} \rightarrow 3\text{T}_{2g})(\text{F})$  dalga boylarında üç farklı elektronik spectrum piki gözlemlenmiştir.  $\text{Co}^{\text{II}}$  ve  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksleri için kaydedilen bu geçiş bantları oktahedral geometriyi desteklemektedir.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksinde yaklaşık olarak  $11120\text{--}18200 \text{ cm}^{-1}$  arasında üst üste çakışık pikleri içeren yayvan bir bant gözlemlenmektedir. Bu durum  $\text{Cu}^{\text{II}}$  komplekslerinde gözlemlenen oktahedral yapının bozunmasına işaret etmektedir. Oktahedralden bozulan yapı beşli koordinasyonla karepiramit yapıya dönüştüğü düşünülmektedir.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  yapısındaki d-d elektronik geçişinin tepe noktası yaklaşık

$13145\text{ cm}^{-1}$  ( $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$ ) bandına karşılık gelmektedir. Magnetik duyarlılık sonuçlarına göre diamagnetik özellik gösteren  $Zn^{II}$  kompleksi için herhangi bir d-d elektronik geçişi beklenmemektedir.

Fakat  $Zn^{II}$  kompleksinde  $29564\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde kaydedilen yüksek şiddete sahip bir pik bulunmakta ve bu pik ligand  $\rightarrow$  metal yönünde yük transfer bandı olarak yorumlanmaktadır. Benzer pikler diğer metal komplekslerinde de görülmekte olup sırasıyla  $Co^{II}$  için  $28765\text{ cm}^{-1}$ ,  $Ni^{II}$  için  $30243\text{ cm}^{-1}$  ve  $Cu^{II}$  için  $30768\text{ cm}^{-1}$  bantlarına karşılık gelmektedir. Bu geçişler  $Zn^{II}$  kompleksinin aksine metal  $\rightarrow$  ligand yönünde yük transfer bantları olarak yorumlanabilirler (Kose ve ark., 2006; Kose ve ark., 2007; Kose ve Necefoglu, 2008; Kose ve ark., 2008).

#### 4.1.2. FT-IR sonuçları

Komplekslerin infrared spektrum desenleri kaydedilerek Şekil 4.1'de üst üste çakıştırılarak verilmiştir. Yapıların önemli pik değerleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.



**Şekil 4.1.** Monoanyonik, tekdişli 1:2 metal:ligand oranına sahip oratat bileşikleri FT-IR spektrumları. (a)  $Co^{II}$ , (b)  $Ni^{II}$ , (c)  $Cu^{II}$ , (d)  $Ni^{II}$

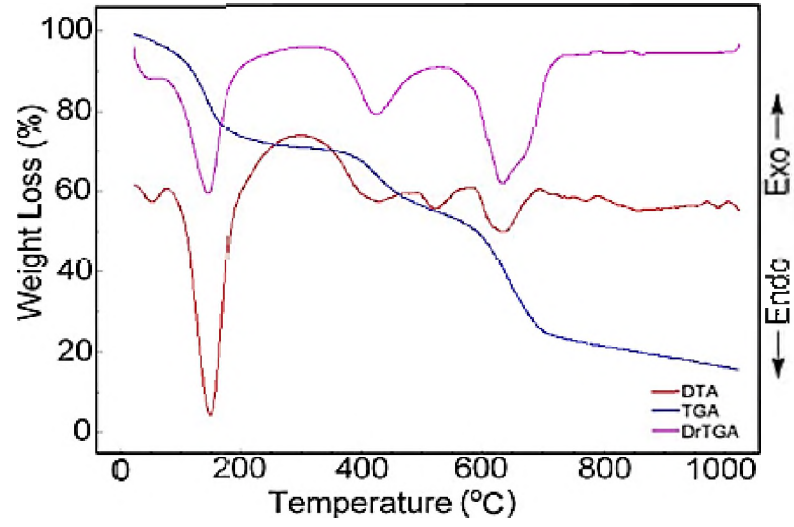
**Çizelge 4.2.** Monoanyonik, tekdişli 1:2 metal:ligand oranına sahip oratat komplekslerinin önemli FT-IR pikleri

Gruplar	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3600-2900	3600-2900	3500-2900	3600-3000
$\nu(\text{N1-H})$	3222	3239	3120	3162
$\nu(\text{N2-H})$	3362	3537	3335	3397
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1701	1718	1717	1705
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$	1642	1631	1658	1645
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$	1376	1381	1376	1378
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	266	250	282	267
$\nu(\text{CH}_2)$	2807,3051	2809,3066	2803,2987	2808,3067
$\delta(\text{N1-H})$	1409	1401	1428	1411
Halka	1474	1490	1481	1474
$\nu(\text{C-N})$	754-1035	7811012	767-1014	773-1031
$\nu(\text{M-O})$	547	541	557	546

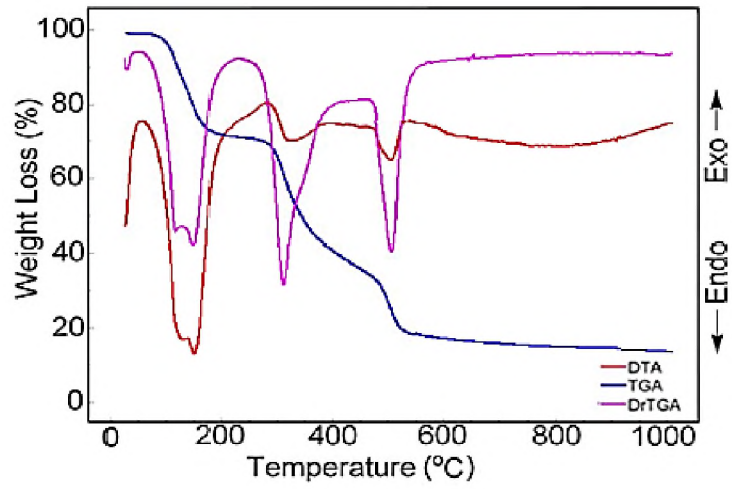
Komplekslerin Çizelge 4.2’de özetlenen önemli spektrum pik değerleri literatürle uyum içerisinde olmakla beraber kendi aralarında da çok yakın benzerlikler sergilemektedirler. Komplekslerde monoanyonik tekdişli bağlanma infrared desenlerinde açıkça görülmektedir.  $\Delta\nu_{\text{as-s}}$  değerlerinin 200’ün üzerinde olması karboksilik asit grubunun tekdişli bağlandığını ve N1-H pikinin gerilme ve eğilme titreşimlerinin varlığı da bu gruptan her hangi bir bağlanmanın gerçekleşmediğini açıkça ortaya koymaktadır. Ligandın metale koordine olduğunu gösteren gerilme titreşimi  $550 \text{ cm}^{-1}$  civarlarında kendini gösterirken komplekslerdeki suların varlığı ise  $3600-2900 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki geniş yayvan pikle desteklenmektedirler.

#### 4.1.3. Termal analiz sonuçları

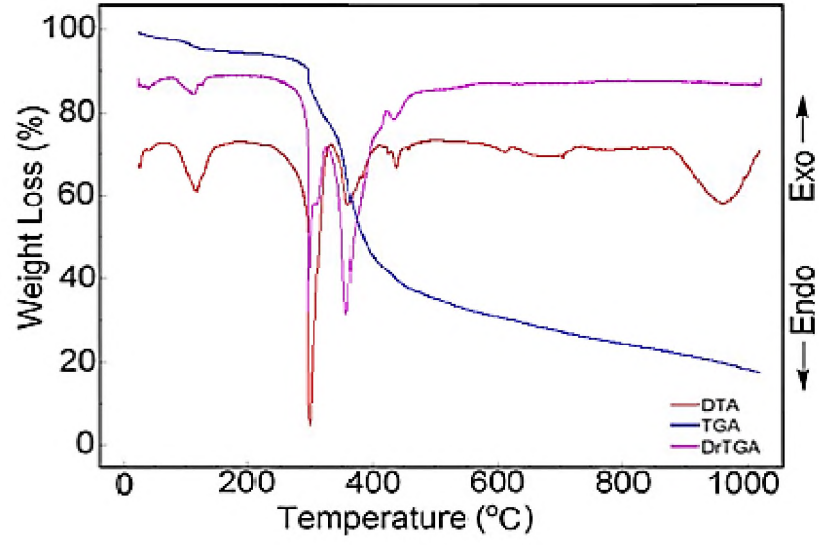
Komplekslerin  $25-1000^\circ\text{C}$  aralığında azot atmosferinde alınmış termal bozunma grafikleri (TG/DrTG-DTA) eğrileri Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’te verilmiştir. Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları Çizelge 4.3.’te özetlenmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrileri incelendiğinde komplekslerin benzer şekilde bozunmaya uğradıkları görülmektedir. Bozunma ürünlerinin ve bozunma basamaklarının yakınlığı da bu iddiamızı desteklerken deneysel ve teorik kütle kayıplarının kendi aralarında ve literatürle uyum içerisinde olması yapılarının birbirlerine benzerliği açısından güçlü bir kanıt olarak gösterilebilir.



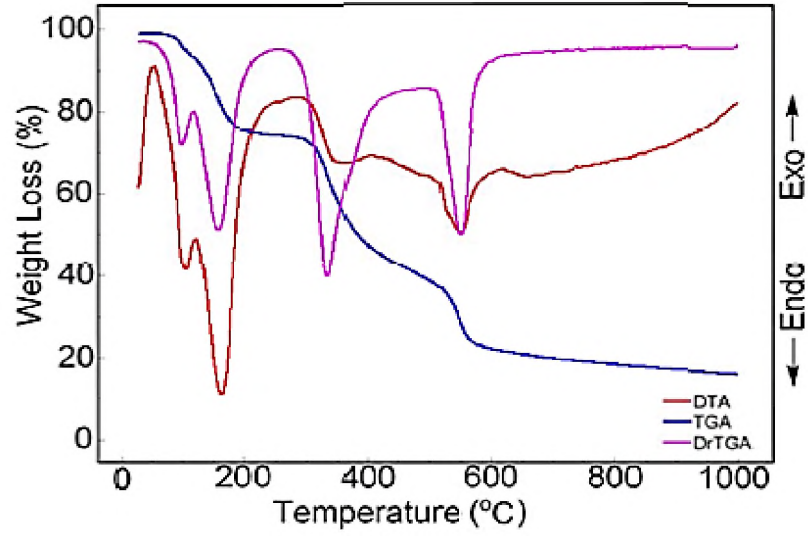
Şekil 4.2.  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri



Şekil 4.3.  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri



Şekil 4.4.  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri



Şekil 4.5.  $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri

**Çizelge 4.3.** Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları

Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Toplam Kayıp (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].H <sub>2</sub> O <b>458,93 g/mol</b>	1	46-98	58	H <sub>2</sub> O	4,12	3,27			Mor
	2	101-199	148	4H <sub>2</sub> O	16,72	15,69			
	3	378-535	418,511	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,29	33,77			
	4	539-711	647	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32,13	33,77	16,33	15,74	
[Ni(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>476,69 g/mol</b>	1	62-113	102	2H <sub>2</sub> O	6,97	7,55			Yeşil
	2	115-156	147	4H <sub>2</sub> O	15,22	15,10			
	3	262-351	309,342	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,28	32,52			
	4	355-602	506	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,96	32,52	14,57	15,67	
[Cu(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].H <sub>2</sub> O <b>445,55 g/mol</b>	1	65-154	98	H <sub>2</sub> O	3,62	4,04			Mavi
	2	202-277	268	3H <sub>2</sub> O	13,26	12,12			
	3	281-689	311,388,441	2C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	67,78	69,58	15,34	17,85	
[Zn(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>483,38 g/mol</b>	1	71-141	106	H <sub>2</sub> O	7,03	7,45			Beyaz
	2	143-198	165	2H <sub>2</sub> O	15,21	14,90			
	3	289-401	335,356	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,42	32,07			
	4	402-646	549	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30,69	32,07	15,65	16,84	

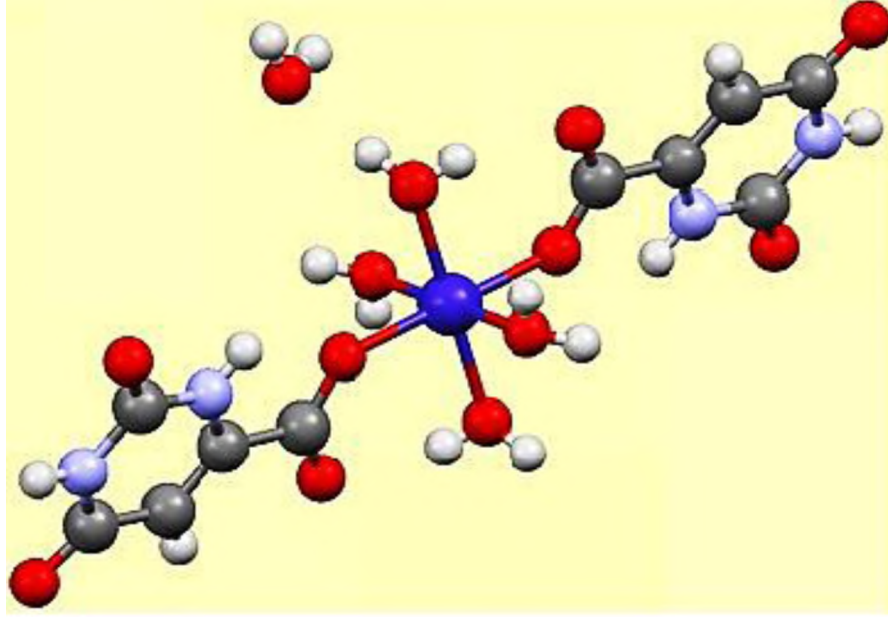


#### 4.1.4. X-ışınları kırınım analizi sonuçları

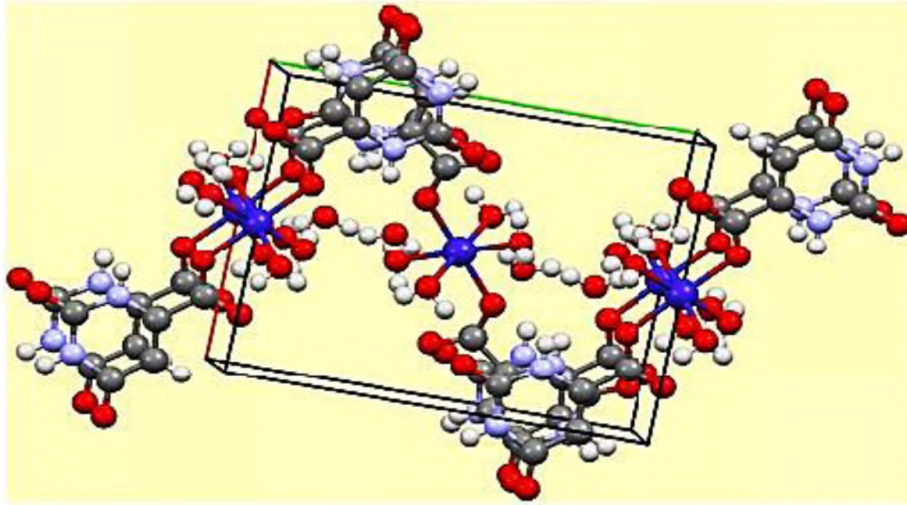
X-ışınları kırınımı analizi için bu gruptan sadece Co<sup>II</sup> kompleksi uygun kristaller şeklinde sentezlenebilmiştir. Yapılan yapı çözümlemesi literatürde varolan yapıya çok benzer olmakla beraber hidrat suları bakımından farklılık göstermektedir. Molekülün kristal verileri ve yapı analizi bilgileri Çizelge 4.4'de özetlenmiştir. Şekil 4.6 moleküler yapıyı, Şekil 4.7 kristalin birim hücre yapısını gösterirken, Şekil 4.8'de hidrojen depolama için uygun boşlukları gösteren ağ örgü yapısı verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** [Co(H<sub>3</sub>Or)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O kompleksinin kristal verileri ve yapı analizi

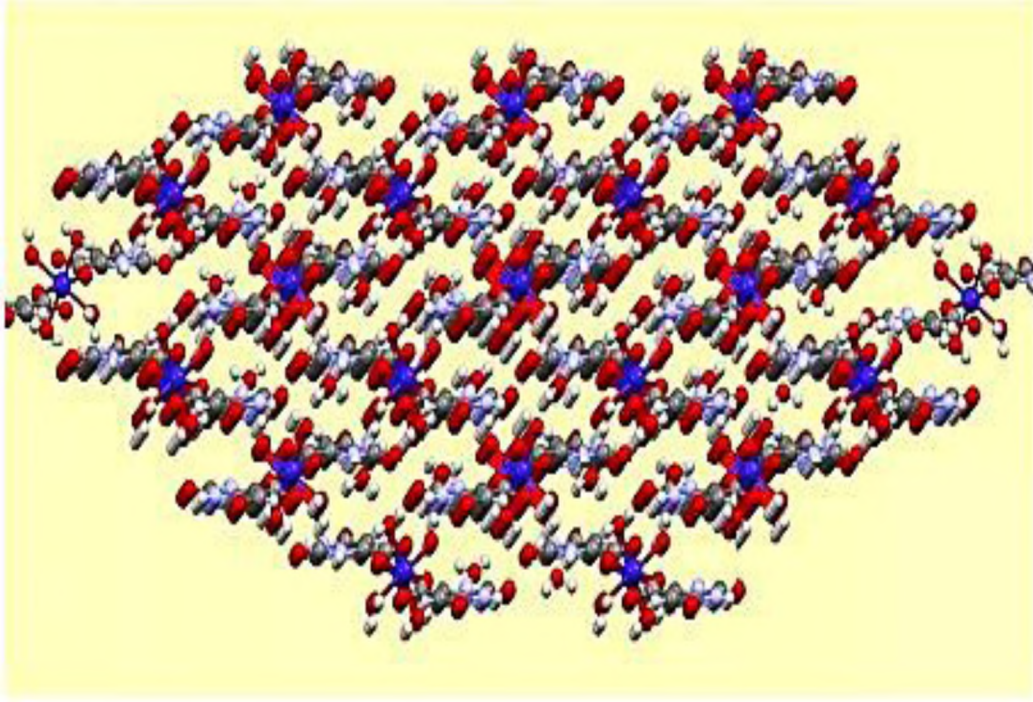
Ampirik formül	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
Formül Ağırlığı	458,93
Sıcaklık (K)	296
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
Birim hücre parametreleri	
a(Å)	9,7205(8)
b(Å)	12,4541(7)
c(Å)	7,1266(6)
$\beta$	96,520(6)
Hacim(Å <sup>3</sup> )	857,17(11)
Z	2
Hesaplanmış yoğunluk (mg/m <sup>-3</sup> )	1,849
Absorpsiyon sabiti (mm <sup>-1</sup> )	1,090
F(000)	490
Kristal ölçüleri (mm)	0,32x0,213x0,08
Data toplama için $\theta$ aralığı	2,11-15,99
İndeks aralığı	-11<h<11, -15<k<15, -8<l<8
Bağımsız yansıma	1681
Ölçülen yansıma	11,630
Absorpsiyon düzeltme	Integration
Aritma metodu	Full-matrix least-squares on F <sub>2</sub>
F <sub>2</sub> üzerine ayarlanmış mükemmellik	1,144
Son R indisleri [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1=0,047
R indisleri (bütün data)	R1=0,051
En geniş kırınım piki ve deliği	1,72 ve -0,51 e Å <sup>-3</sup>



Şekil 4.6.  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin açık yapı formülü



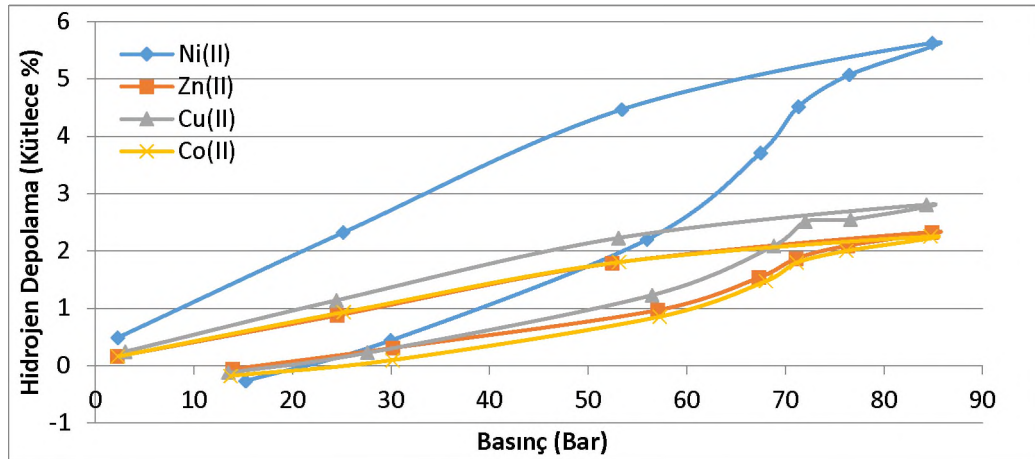
Şekil 4.7.  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin birim hücre yapısı



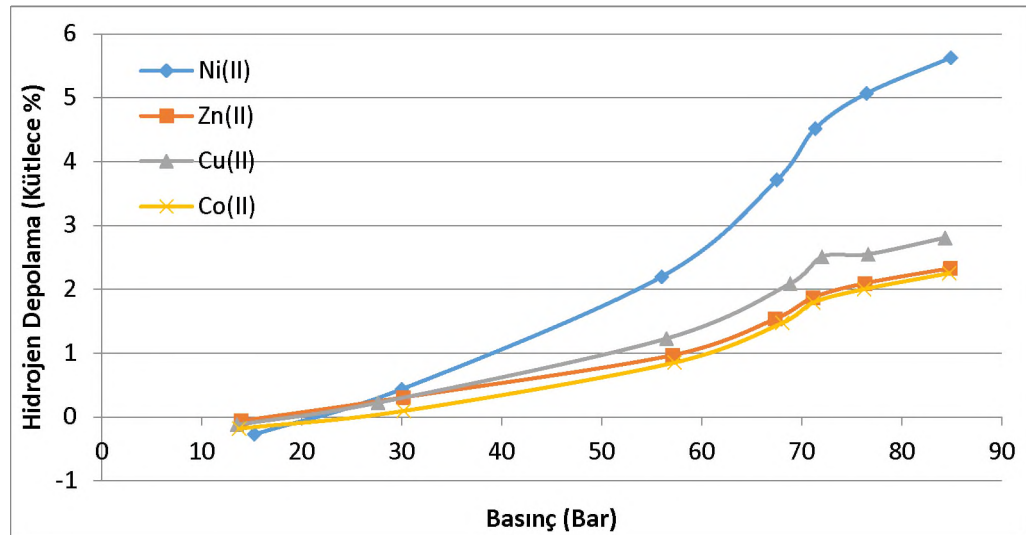
**Şekil 4.8.**  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin moleküler boşluklarını gösteren ağ örgü yapısı

#### **4.1.5. HPVA (high pressure volume analysis) ölçümleri**

Numunelerin, yüksek basınç hacimsel analiz (High Pressure Volumetric Analysis; HPVA) tekniğine göre deneysel olarak hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Maddelere 75-100°C aralığındaki sıcaklıklarda 4-8 saat bekletilmek suretiyle degaz ve aktifleştirme işlemleri yapıldıktan sonra 100 bar basınca kadar farklı basınçlarda ve 77 K sıcaklıkta hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Sentezlenen kompleks moleküllerinin hidrojen depolama kapasitelerini gösteren kütlece % hidrojen-basınç ve hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Maddelerinin kütlece % hidrojen-basınç grafikleri



Şekil 4.10. Maddelerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri

#### 4.2. Dianyonik çiftlişli (bidentate) orotat kompleksleri

Yukarıda verilen yöntem 2.2'deki sentez metodu kullanılarak  $\text{Co}(\text{H}_2\text{Or}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{Or}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{Or}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{Or}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  metal kompleksleri sentezlenmiştir. İlgili moleküllerin C, H, N bileşimleri, magnetik duyarlılıkları ve çeşitli özellikleri Çizelge 4.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.5. Komplekslerin analitik verileri

Kompleks	MW g/mol	Yüzde Verim	İçerik %			Renk	d.p. °C	$\mu_{\text{eff}}$ BM
			Deneysel(Teorik)					
			C	H	N			
[Co(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284,93	88	20,73 (21,06)	4,11 (3,51)	9,61 (9,83)	Açık Mor	155	3,82
[Ni(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NiN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284,69	84	21,91 (21,08)	4,07 (3,52)	9,51 (9,84)	Koyu Yeşil	140	2,77
[Cu(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	271,55	89	21,84 (22,11)	3,46 (2,95)	10,49 (10,32)	Koyu Mavi	115	1,81
[Zn(H <sub>2</sub> Or)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ZnN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	291,38	82	20,95 (20,59)	4,12 (3,43)	9,51 (9,61)	Soluk Beyaz	98	Dia.

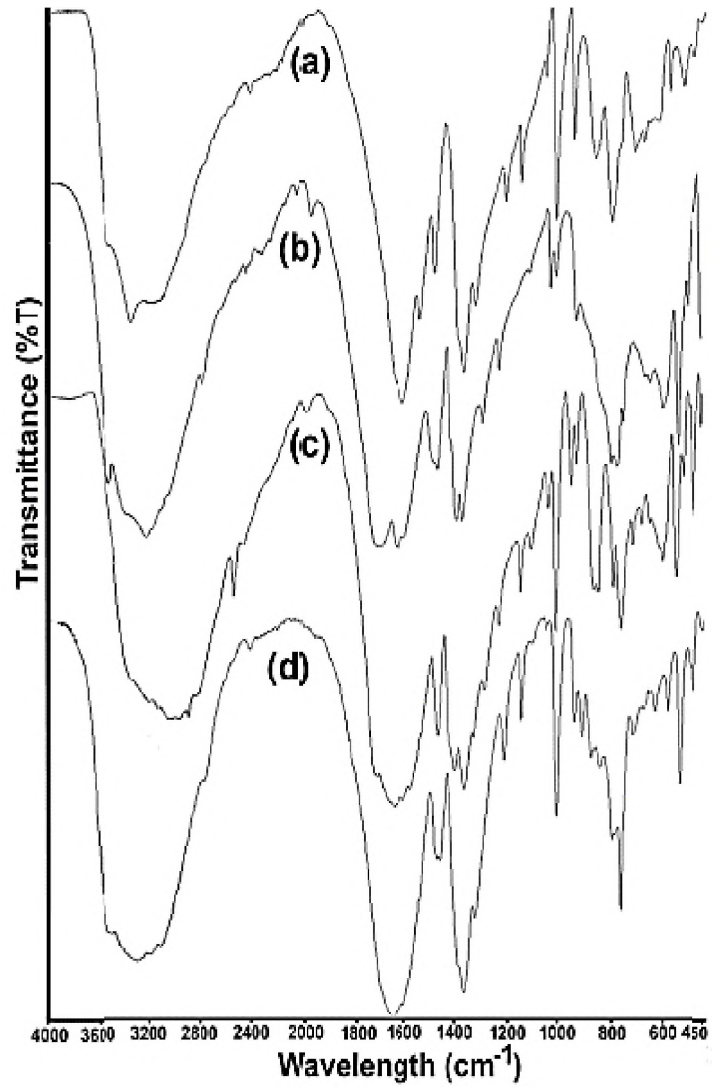
#### 4.2.1. UV-visible sonuçları

Komplekslerin elektronik geçiş spektrumları UV-NIR-Vis spektrofotometre ile kaydedilmiştir. 16129 cm<sup>-1</sup> ve 20984 cm<sup>-1</sup> bölgelerinde (4T<sub>1g</sub> → 4T<sub>2g</sub>)(F) ve (4T<sub>1g</sub> → 4T<sub>1g</sub>)(P) geçişlerine karşılık gelebilecek iki adet d-d orbital geçişi gözlenen Co<sup>II</sup> kompleksinin oktahedral düzende olduğu düşünülmektedir. Ni<sup>II</sup> kompleksi için de 12462 cm<sup>-1</sup> (3A<sub>2g</sub> → 3T<sub>1g</sub>)(P), 15659 cm<sup>-1</sup> (3A<sub>2g</sub> → 3T<sub>1g</sub>)(F) ve 24671 cm<sup>-1</sup> (3A<sub>2g</sub> → 3T<sub>2g</sub>)(F) dalga boylarında üç farklı d-d orbital geçişlerine ait olduğu düşünülen elektronik spektrum piki gözlemlenmiştir. Ni<sup>II</sup> kompleksi için de kaydedilen bu geçiş bantları oktahedral geometriyi desteklemektedir. Cu<sup>II</sup> kompleksinde yaklaşık olarak 10500–19200 cm<sup>-1</sup> arasında üst üste çakışık pikleri içeren yayvan bir bant gözlemlenmektedir. Bu durum Cu<sup>II</sup> komplekslerinde gözlemlenen oktahedral yapının bozunmasına işaret ettiği düşünülerek yapının oktahedralden bozunan beşli koordinasyona sahip karepiramit yapıya dönüştüğü söylenebilir. Cu<sup>II</sup> yapısındaki d-d elektronik geçişinin tepe noktası yaklaşık 14077 cm<sup>-1</sup> (2E<sub>g</sub> → 2T<sub>2g</sub>) bandına karşılık gelmektedir. Diamagnetik özellik gösteren Zn<sup>II</sup> kompleksi için herhangi bir d-d elektronik geçişi beklenmemektedir. Komplekslerde d-d geçişlerinin yanısıra daha düşük bölgede görülen ve d-d geçişlerine nazaran daha şiddetli olan yük aktarım bantları olarak yorumlanabilecek geçişler de kaydedilmiştir. Zn<sup>II</sup> kompleksi için 30143 cm<sup>-1</sup> bandı ligand → metal yönünde yük transfer bandı olarak yorumlanırken, Co<sup>II</sup> kompleksindeki 29132 cm<sup>-1</sup>, Ni<sup>II</sup> kompleksindeki 29967 cm<sup>-1</sup> ve Cu<sup>II</sup> kompleksindeki 30874 cm<sup>-1</sup> bantları metal → ligand yönünde yük transfer bantları olarak

yorumlanabilirler (Kose ve ark., 2006; Kose ve ark., 2007; Kose ve Necefoglu, 2008; Kose ve ark., 2008).

#### 4.2.2. FT-IR sonuçları

Komplekslerin infrared spektrum desenleri Şekil 4.11'de üst üste çakıştırılarak verilmiştir. Yapıların önemli pik değerleri Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.



**Şekil 4.11.** Dianyonik, çiftli 1:1 metal-ligand oranına sahip oratat komplekslerinin FT-IR spektrumları. (a)  $\text{Co}^{\text{II}}$ , (b)  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , (c)  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , (d)  $\text{Ni}^{\text{II}}$

**Çizelge 4.6.** Dianyonik, çiftli 1:1 metal:ligand oranına sahip oratat komplekslerinin önemli FT-IR pikleri

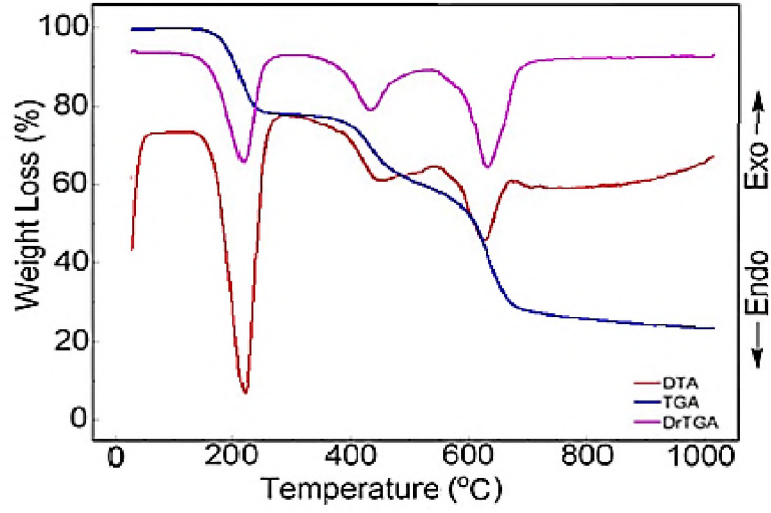
Gruplar	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3600-2900	3600-2900	3500-2800	3600-3000
$\nu(\text{N1-H})$	-	-	-	-
$\nu(\text{N2-H})$	3351	3537	3335	3397
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1697	1716	1723	1713
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$	1622	1633	1651	1664
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$	1382	1381	1376	1383
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	240	252	275	281
$\nu(\text{CH}_2)$	2861,3105	2825,3092	2812,2998	2824,3043
$\delta(\text{N1-H})$	-	-	-	-
Halka	1495	1477	1479	1490
$\nu(\text{C-N})$	809-1023	798-1034	768-1022	773-1021
$\nu(\text{M-N})$	491	503	488	492
$\nu(\text{M-O})$	585	541	554	544

Komplekslerin Çizelge 4.6'da özetlenen önemli spektrum pik değerleri literatürle uyum içerisinde olmakla beraber kendi aralarında da çok yakın benzerlikler sergilemektedirler. Komplekslerde dianyonik çiftli bağlanmayı infrared desenleri de desteklemektedirler.  $\Delta\nu_{\text{as-s}}$  değerlerinin 200'ün üzerinde olması karboksilik asit grubunun tekli monoanyonik bağlandığını ve N1-H pikinin gerilme ve eğilme titreşimlerinin tespit edilememesi bu gruptan monoanyonik ve tekli bir bağlanmanın daha gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca  $550 \text{ cm}^{-1}$  civarlarında beliren  $\nu(\text{M-O})$  gerilme titreşimine ilave olarak  $495 \text{ cm}^{-1}$  civarlarında görülen  $\nu(\text{M-N})$  gerilme titreşimi de N1-H azotundan anyonik bir bağlanmayı işaret etmektedir. Komplekslerde varlığı düşünülen ligand sularını destekleyen gerilme titreşimlerinin de  $3600-2800 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde geniş yayvan pik oluşturdukları görülmüştür.

#### 4.2.3. Termal analiz sonuçları

Komplekslerin  $25-1000^\circ\text{C}$  aralığında azot atmosferinde alınmış termal bozunma grafikleri (TG/DrTG-DTA) eğrileri Şekil 4.12, 4.13, 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrileri incelendiğinde komplekslerin benzer şekilde bozunmaya uğradıkları görülmektedir. Bozunma ürünlerinin ve bozunma basamaklarının yakınlığı da bu iddiamızı

desteklerken deneysel ve teorik kütle kayıplarının kendi aralarında ve literatürle uyum içerisinde olması yapılarının birbirlerine benzerliği açısından güçlü bir kanıt olarak gösterilebilir.

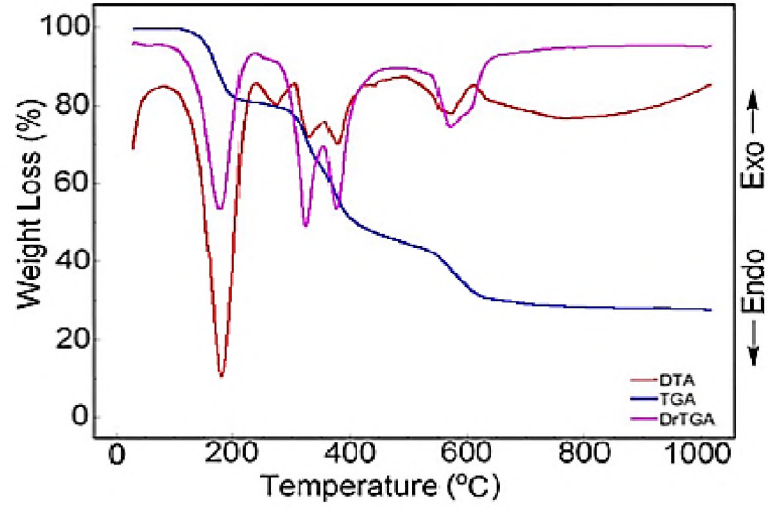


Şekil 4.12.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri

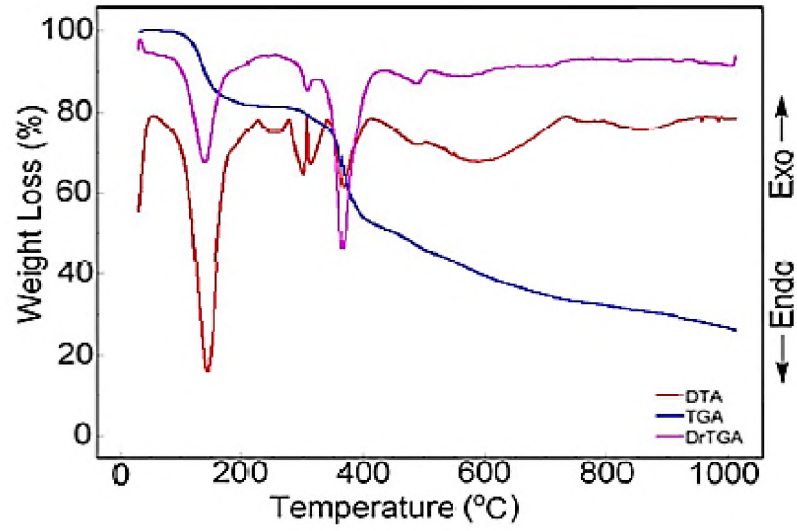


Şekil 4.13.  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinin termal bozunma eğrileri





Şekil 4.14. [Cu(H<sub>2</sub>Or)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] kompleksinin termal bozunma eğrileri



Şekil 4.15. [Zn(H<sub>2</sub>Or)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] kompleksinin termal bozunma eğrileri

**Çizelge 4.7.** Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları

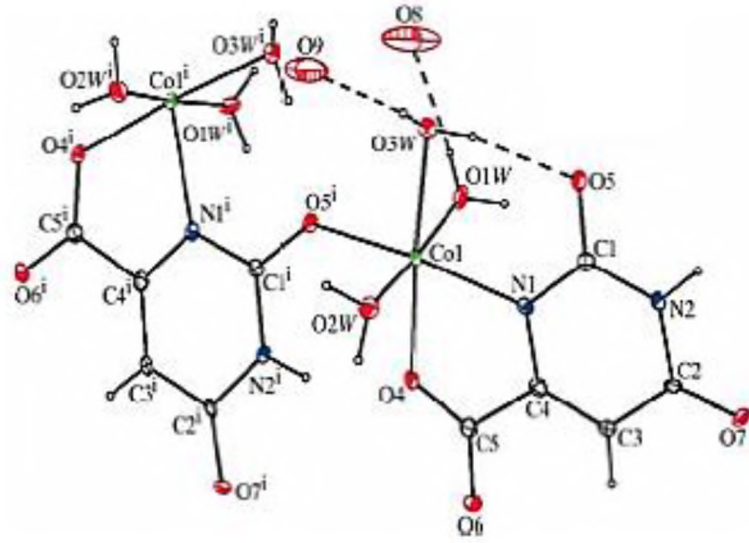
Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Toplam Kayıp (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <b>284,93 g/mol</b>	1	155-258	221	4H <sub>2</sub> O	24,66	25,27			Açık Mor
	2	377-755	446,627	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	53,62	54,05	25,12	26,30	CoO
[Ni(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <b>284,69 g/mol</b>	1	140-237	191	4H <sub>2</sub> O	24,12	25,29			Koyu Yeşil
	2	308-753	346,408,615,664	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	53,27	54,09	25,47	26,24	NiO
[Cu(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <b>271,55 g/mol</b>	1	115-222	181	4H <sub>2</sub> O	18,29	19,89			Koyu Mavi
	2	291-697	319,382,561,604	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	54,97	56,71	27,87	29,29	CuO
[Zn(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <b>291,38 g/mol</b>	1	98-202	147	4H <sub>2</sub> O	23,41	24,71			Soluk Beyaz
	2	275-725	299,353,489,571	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	52,85	50,38	26,21	27,93	ZnO

#### 4.2.4. X-ışınlar kırınım analizi

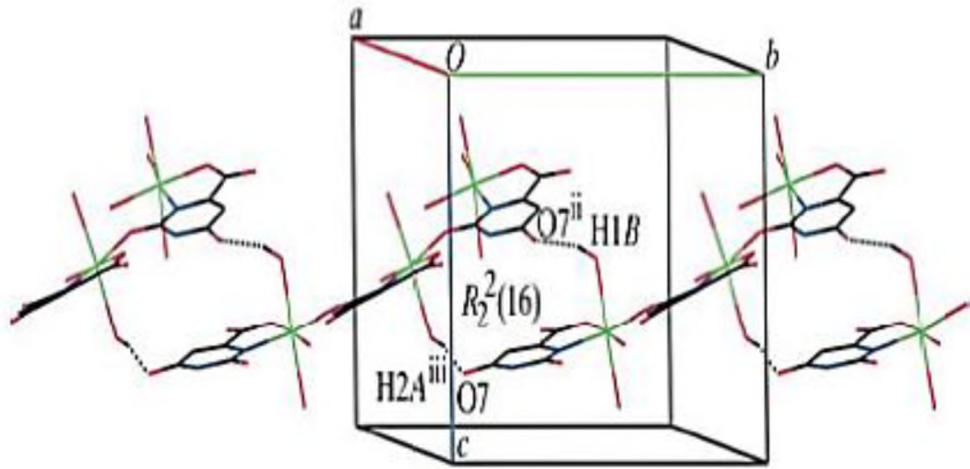
X-ışınları kırınımı analizi için bu gruptan sadece Co<sup>II</sup> kompleksi uygun kristaller şeklinde sentezlenebilmiştir. Yapılan yapı çözümlemesi molekülün bir 1:1 oranında metal:ligand içerdiğini ve yapının polimerik olduğunu göstermektedir. Molekülün kristal verileri ve yapı analizi bilgileri Çizelge 3.8'de özetlenmiştir. Şekil 3.16 moleküler yapıyı, Şekil 3.17 kristalin birim hücre yapısını gösterirken, Şekil 3.18'de hidrojen depolama için uygun boşlukları gösteren ağ örgü yapısı verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** [Co(H<sub>2</sub>Or)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] kompleksinin kristal verileri ve yapı analizi

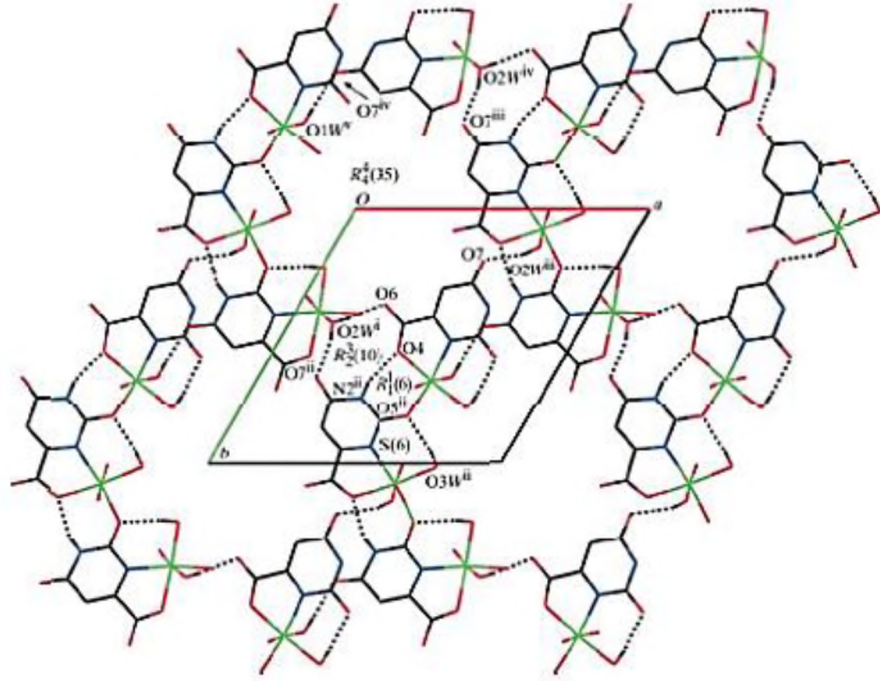
Ampirik formül	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Formül Ağırlığı	284,93
Sıcaklık (K)	100
Dalgaboyu (Å)	0,71073
Kristal Sistemi	Hegzagonal
Uzay Grubu	P6 <sub>1</sub>
Birim hücre parametreleri	
a(Å)	13,4646(8)
c(Å)	9,8777(7)
$\beta$	96,520(6)
Hacim(Å <sup>3</sup> )	1550,9(2)
Z	6
Hesaplanmış yoğunluk (mg/m <sup>-3</sup> )	1,893
Absorpsiyon sabiti (mm <sup>-1</sup> )	1,70
F(000)	490
Kristal ölçüleri (mm)	0,50x0,30x0,10
Data toplama için $\theta$ aralığı	0,036-26,0
Bağımsız yansıma	1993
Ölçülen yansıma	5840
Absorpsiyon düzeltme	Integration
Arıtma metodu	Full-matrix least-squares on F <sub>2</sub>
F <sub>2</sub> üzerine ayarlanmış mükemmellik	1,06
Son R indisleri [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> =0,038
R indisleri (bütün data)	R <sub>1</sub> =0,087
En geniş kırınım piki ve deliği	0,92 ve -0,94 e Å <sup>-3</sup>



Şekil 4.16.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinin açık yapı formülü



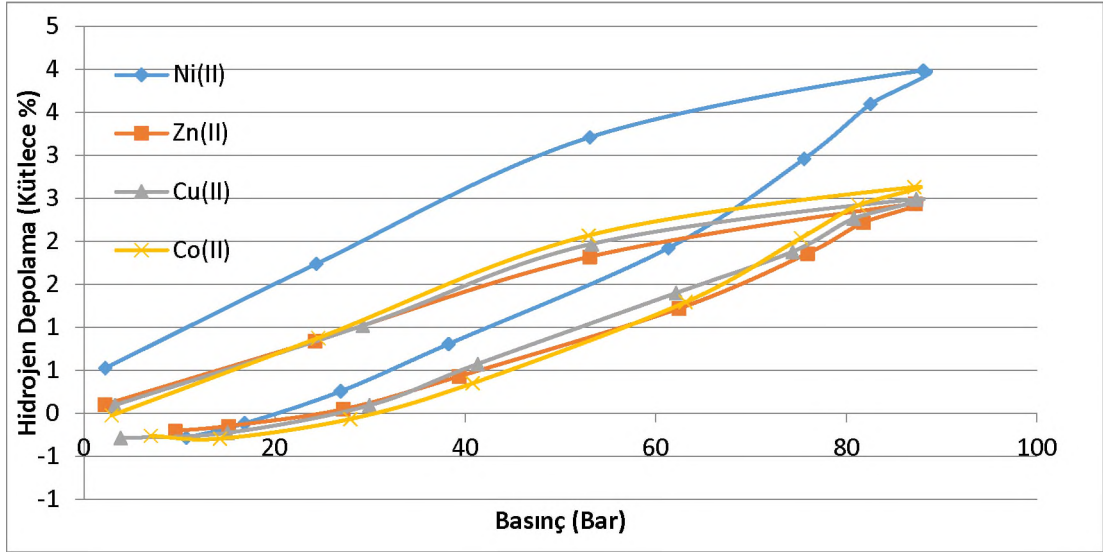
Şekil 4.17.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinin birim hücre yapısı



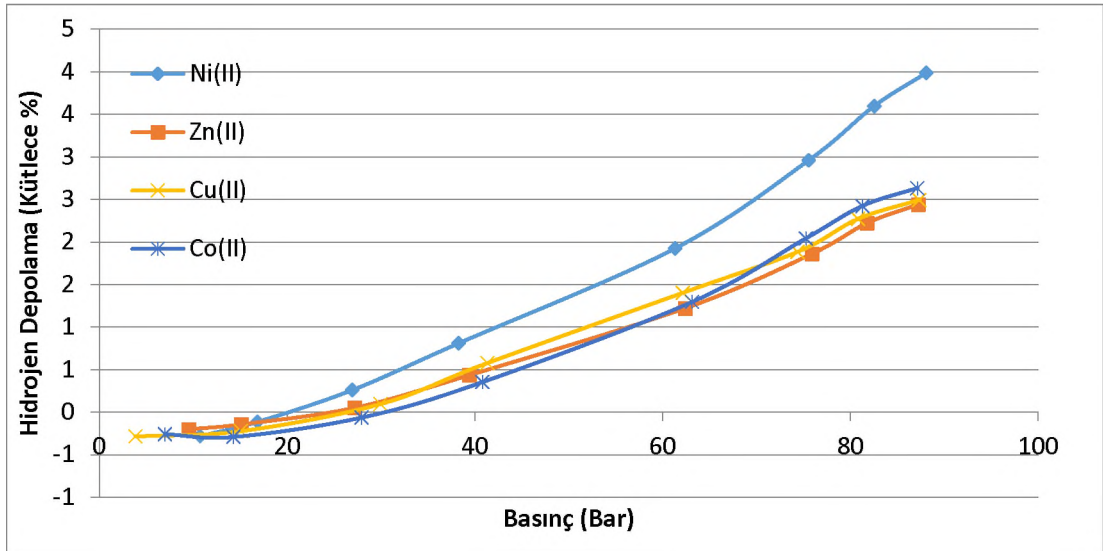
**Şekil 4.18.**  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleksinin moleküler boşluklarını gösteren ağ örgü yapısı

#### 4.2.5. HPVA (high pressure volume analysis) ölçümleri

Numunelerin, yüksek basınç hacimsel analiz (High Pressure Volumetric Analysis; HPVA) tekniğine göre deneysel olarak hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Maddelere 75-100°C aralığındaki sıcaklıklarda 4-8 saat bekletilmek suretiyle degaz ve aktifleştirme işlemleri yapıldıktan sonra 100 bar basınca kadar farklı basıçlarda ve 77 K sıcaklıkta hidrojen depolama kapasitelerini gösteren kütlece yüzde hidrojen-basınç ve hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Maddelerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.20. Maddelerinin kütleye yüzde hidrojen-basınç grafikleri

### 4.3. Monoanyonik tek dişli (monodentate) orotat/1,10-fenantrolin karışık ligand kompleksleri

Yukarıda 2.2.3 numaralı başlıkta verilen yöntemle göre  $\text{Co(phen)(H}_2\text{Or)}_2.n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni(phen)(H}_2\text{Or)}_2.n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu(phen)(H}_2\text{Or)}_2.n\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Zn(phen)(H}_2\text{Or)}_2.n\text{H}_2\text{O}$  karışık ligandlı metal kompleksleri sentezlenmiştir. İlgili moleküllerin C, H, N bileşimleri, magnetik duyarlılıkları ve çeşitli özellikleri Çizelge 4.9’da özetlenmiştir.

Çizelge 4.9. Komplekslerin analitik verileri

Kompleks	MW g/mol	Yüzde Verim	İçerik %			Renk	d.p. °C	$\mu_{\text{eff}}$ BM
			Deneysel(Teorik)					
			C	H	N			
$[\text{Co(Phen)(H}_3\text{Or)}_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{CoN}_6\text{O}_{11}$	602,93	69	43,11 (43,79)	4,23 (3,98)	13,66 (13,93)	Koyu Mor	57	3,61
$[\text{Ni(Phen)(H}_3\text{Or)}_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NiN}_6\text{O}_{11}$	602,69	73	43,29 (43,80)	4,67 (3,98)	14,05 (13,94)	Açık Yeşil	51	2,49
$[\text{Cu(Phen)(H}_3\text{Or)}_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{CuN}_6\text{O}_{10}$	589,55	82	43,97 (44,78)	4,06 (3,73)	14,16 (14,25)	Mavi	62	1,52
$[\text{Zn(Phen)(H}_3\text{Or)}_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Zn}$	609,38	67	42,92 (43,32)	4,27 (3,94)	13,58 (13,79)	Renk	68	Dia.

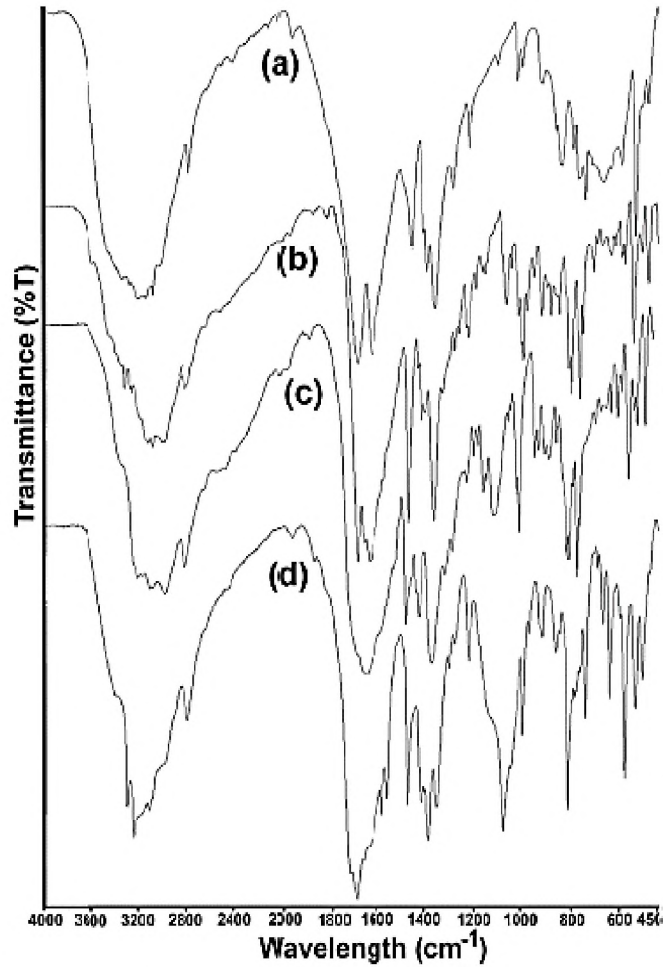
#### 4.3.1. UV-visible sonuçları

UV-NIR-vis spektrofotometre ile kaydedilen elektronik geçiş spektrumları göre,  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksinde  $15653\text{ cm}^{-1}$  ve  $20037\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde  $(4\text{T}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{2g})(\text{F})$  ve  $(4\text{T}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{1g})(\text{P})$  geçişlerine atfedilebilecek iki adet d-d orbital geçişi gözlenmiştir.  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksinde d-d orbital geçişleri olarak  $11450\text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{A}_{2g} \rightarrow 3\text{T}_{1g})(\text{P})$ ,  $14253\text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{A}_{2g} \rightarrow 3\text{T}_{1g})(\text{F})$  ve  $24296\text{ cm}^{-1}$  ( $3\text{A}_{2g} \rightarrow 3\text{T}_{2g})(\text{F})$  dalga boylarında üç farklı elektronik spectrum piki gözlemlenmiştir.  $\text{Co}^{\text{II}}$  ve  $\text{Ni}^{\text{II}}$  kompleksleri için kaydedilen bu geçiş bantları oktahedral geometriyi desteklemektedir.  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksinde yaklaşık olarak  $11200\text{--}18700\text{ cm}^{-1}$  arasında üst üste çakışık pikleri içeren yayvan bir bant gözlemlenmesi, bu kompleksde ayırt edilemeyen pekçok geçişin olduğunu ve yayvan bandın tepe noktasındaki  $13575\text{ cm}^{-1}$  ( $2\text{E}_g \rightarrow 2\text{T}_{2g}$ ) band ise en güçlü geçişi ifade etmektedir. Bu durum  $\text{Cu}^{\text{II}}$  kompleksi için oktahedralden bozulan beşli koordinasyona

sahip karepiramit yapıyı düşündürmektedir. Diamagnetik özellik gösteren  $Zn^{II}$  kompleksi için herhangi bir d-d elektronik geçişi beklenmemesine rağmen yüksek bölgede görülen şiddetli  $29962\text{ cm}^{-1}$  bandı ligand  $\rightarrow$  metal yönünde yük transfer bandı olarak yorumlanmaktadır. Benzer bandlar diğer metal komplekslerinde de görülmekte olup, sırasıyla  $Co^{II}$  için  $29249\text{ cm}^{-1}$ ,  $Ni^{II}$  için  $29965\text{ cm}^{-1}$  ve  $Cu^{II}$  için  $30893\text{ cm}^{-1}$  bantlarına karşılık gelmektedir. Bu geçişler  $Zn^{II}$  kompleksinin aksine metal  $\rightarrow$  ligand yönünde yük transfer bantları olarak yorumlanabilirler (Kose ve ark., 2006; Kose ve ark., 2007; Kose ve Necefoglu, 2008; Kose ve ark., 2008).

#### 4.3.2. FT-IR sonuçları

Komplekslerin infrared spektrum desenleri Şekil 4.21'de üst üste çakıştırılarak verilmiştir. Yapıları önemli pik değerleri Çizelge 4.10'da özetlenmiştir.



**Şekil 4.21.** Monoanyonik, tekdişli oratat/1,10-fenantrolin karışık ligand komplekslerinin FT-IR spektrumları. (a)  $Co^{II}$ , (b)  $Ni^{II}$ , (c)  $Cu^{II}$ , (d)  $Ni^{II}$



**Çizelge 4.10.** Dianyonik, çiftlişli 1:1 metal:ligand oranına sahip oratat komplekslerinin önemli FT-IR pikleri

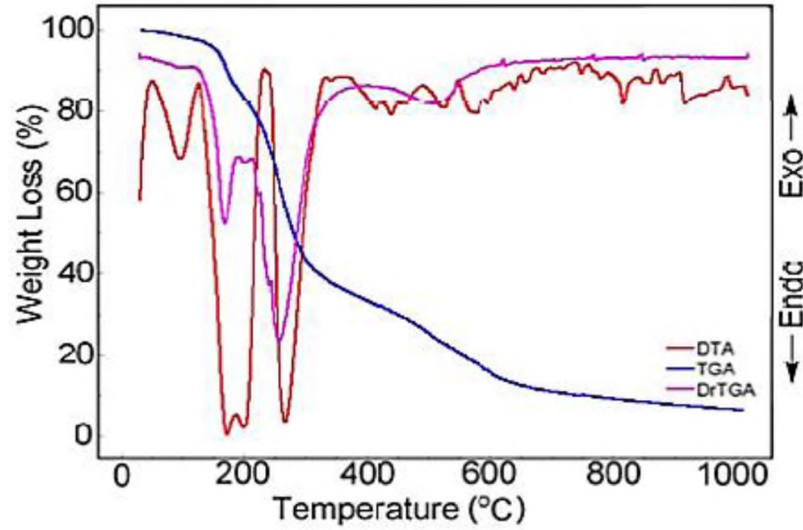
Gruplar	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3550-3000	3500-2900	3500-2800	3500-2900
$\nu(\text{N1-H})$	3225	3197	3119	3254
$\nu(\text{N2-H})$	3358	3335	3218	3309
$\nu(\text{C=O})_{\text{karbonil}}$	1702	1698	1711	1703
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$	1642	1651	1656	1675
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$	1376	1376	1375	1402
$\Delta\nu_{\text{as-s}}$	266	275	281	273
$\nu(\text{CH}_2)$	2807,3105	2831,3096	2829,2994	2811,3121
$\delta(\text{N1-H})$	1410	1429	1430	1432
Halka	1474	1483	1484	1488
$\nu(\text{C-N})$	754-1035	771-1005	770-1011	753-1013
$\nu(\text{M-N})_{\text{phen}}$	494, 523	487, 513	486, 521	519, 546
$\nu(\text{M-O})$	547	549	555	590

Komplekslerin Çizelge 4.10'da özetlenen önemli spektrum pik değerleri literatürle uyum içerisinde olmakla beraber kendi aralarında da çok yakın benzerlikler sergilemektedirler. Komplekslerde oratat ligandı monoanyonik teklişli bağlanırken 1,10-fenantrolin nötr ligand çiftlişli bağlanmaktadır. Bu durum iki farklı metal azot ( $\nu(\text{M-N})_{\text{oratat}}$  ve  $\nu(\text{M-N})_{\text{phen}}$ ) bağlanma pikinin varlığı ile desteklenmektedir. Dianyonik çiftlişli bağlanmayı infrared desenleri de desteklemektedirler.  $\Delta\nu_{\text{as-s}}$  değerlerinin 200'ün üzerinde olması karboksilik asit grubunun teklişli monoanyonik bağlandığını ve N1-H pikinin gerilme ve eğilme titreşimlerinin varlığı bu gruptan herhangi bir bağlanmanın gerçekleşmediğini göstermektedir.  $\nu(\text{M-O})$  gerilme titreşiminin 550  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında belirmesi ve komplekslerdeki su varlığını destekleyen gerilme titreşimlerinin de 3600-2800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde geniş yayvan pik oluşturmaları yapılan yapı analizi iddialarını desteklemektedirler.

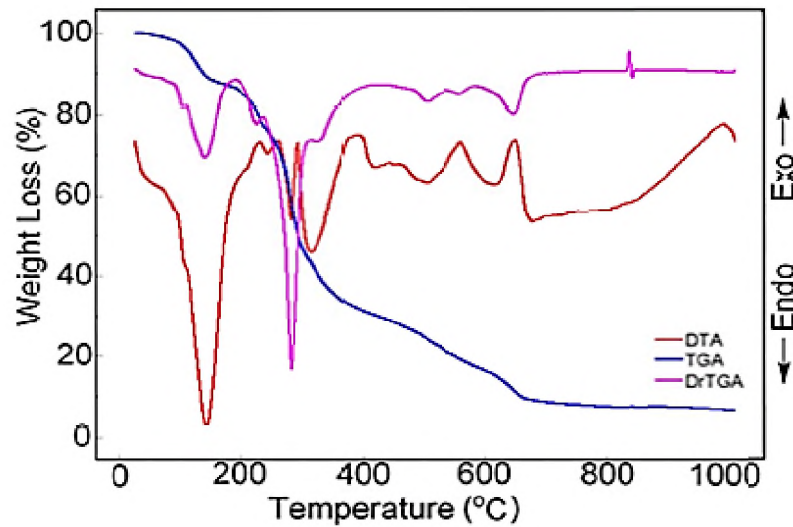
### 4.3.3. Termal analiz sonuçları

Komplekslerin 25-1000°C aralığında azot atmosferinde alınmış termal bozunma grafikleri (TG/DrTG-DTA) eğrileri Şekil 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25'te verilmiştir. Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları Çizelge 4.11'de özetlenmiştir. Kaydedilen termal analiz eğrileri incelendiğinde komplekslerin benzer şekilde bozunmaya uğradıkları görülmektedir.

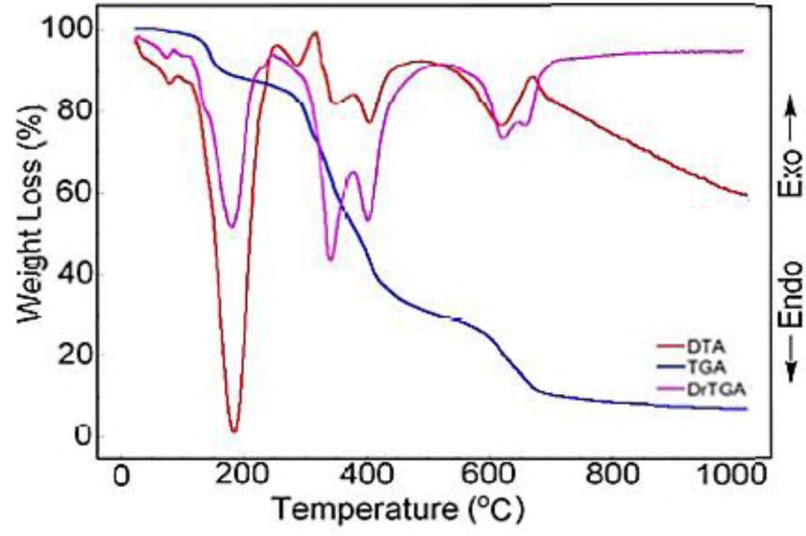
Bozunma ürünlerinin ve bozunma basamaklarının yakınlığı da bu iddiamızı desteklerken deneysel ve teorik kütle kayıplarının kendi aralarında ve literatürle uyum içerisinde olması yapılarının birbirlerine benzerliği açısından güçlü bir kanıt olarak gösterilebilir. Komplekslerde varolan iki farklı ligandan öncelikle nötr durumdaki 1,10-fenantrolin uzaklaşırken, son olarak yapılardan kalan iki mol orotat ligandı uzaklaşmaktadır. Ortamda son kalıntı ürünü olarak ilgili metal oksitlerin kaldığı tespit edilmiştir. TGA çalışmaları azot atmosferinde gerçekleştirildiğinden metal oksitlerin oksijeni son ligand olan orotatlardan sağlandığı düşünülmektedir. Deneysel ve teorik kütle kaybı sonuçları da iddiamızı desteklemektedir.



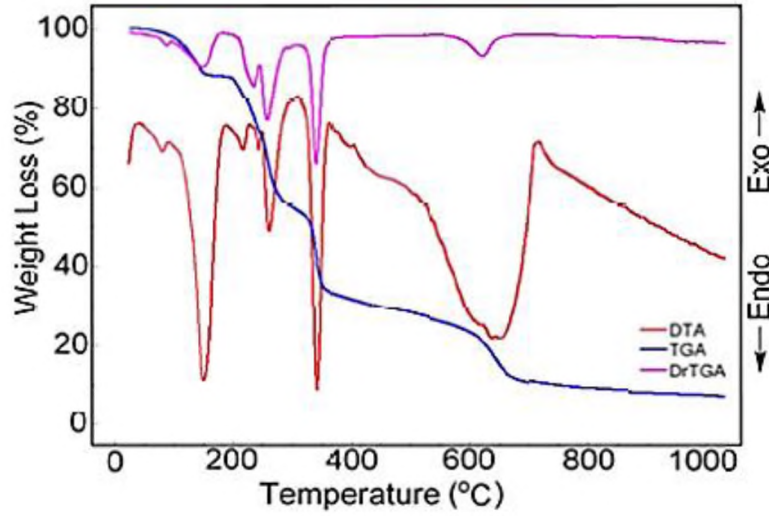
Şekil 4.22.  $[\text{Co}(\text{Phen})(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri



Şekil 4.23.  $[\text{Ni}(\text{Phen})(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri



Şekil 4.24.  $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri



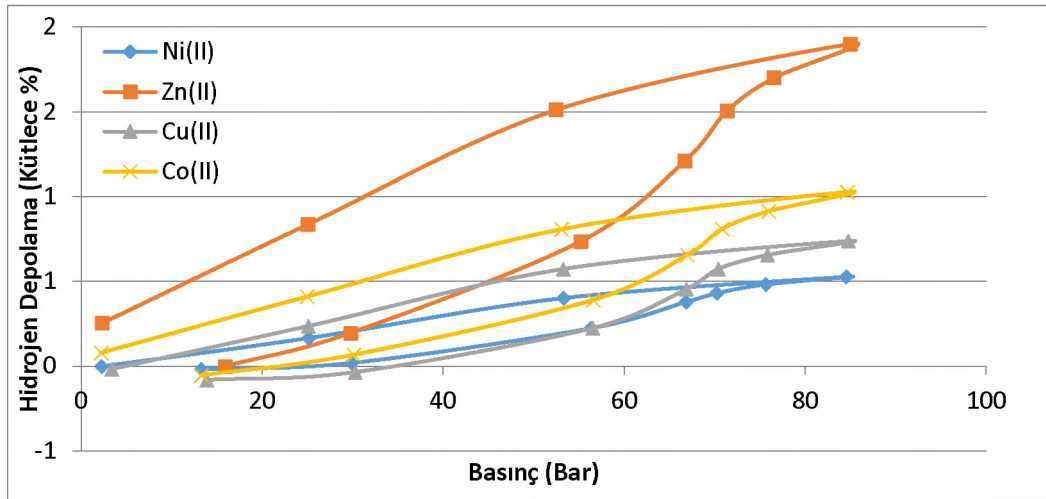
Şekil 4.25.  $[\text{Zn}(\text{Phen})(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  kompleksinin termal bozunma eğrileri

Çizelge 4.11. Komplekslerin bozunma sıcaklık aralıkları, muhtemel bozunma ürünleri ve bozunma kalıntıları

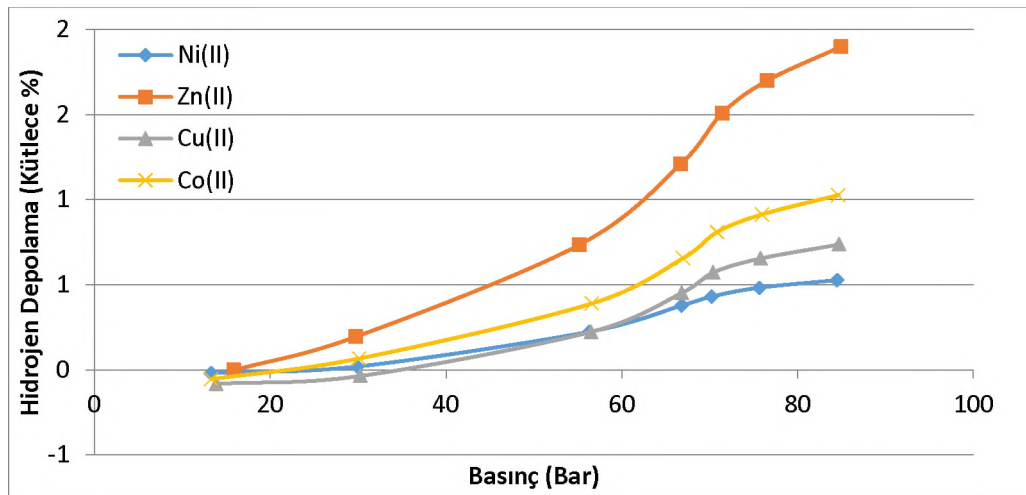
Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA <sub>max</sub> (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Toplam Kayıp (%)		Bozunma Ürünü	Renk
				Deney.	Teorik	Deney.	Teorik		
[Co(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O 602,93 g/mol	1	57-148	99	H <sub>2</sub> O	2,51	2,99			Koyu Mor
	2	150-195	172	2H <sub>2</sub> O	5,12	5,97			
	3	197-298	201,271	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	28,86	29,85			
	4	300-775	441,517,582	2C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	51,91	51,42	11,60	12,43	CoO
[Ni(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O 574,69 g/mol	1	51-111	97	H <sub>2</sub> O	3,22	2,99			Yeşil
	2	113-165	141	2H <sub>2</sub> O	6,25	5,97			
	3	171-289	237,285	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	28,52	29,87			
	4	291-787	315,430,497 616,677	2C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50,61	51,44	11,40	12,39	Açık Siyah
[Cu(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O 589,55 g/mol	1	62-135	85	H <sub>2</sub> O	2,87	3,05			Mavi
	2	137-196	177	H <sub>2</sub> O	3,96	3,05			
	3	241-368	285,342	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	28,93	30,53			
	4	369-785	405,601,562	2C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	51,69	52,58	12,55	13,55	Siyah
[Zn(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O 609,38 g/mol	1	68-143	83	H <sub>2</sub> O	2,66	2,95			Beyaz
	2	144-183	153	2H <sub>2</sub> O	5,62	5,91			
	3	204-279	211,245,259	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	28,73	29,54			
	4	282-810	349,611,653	2C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50,07	50,87	12,92	13,35	Gri

#### 4.3.4. HPVA (high pressure volume analysis) ölçümleri

Numunelerin, yüksek basınç hacimsel analiz (High Pressure Volumetric Analysis; HPVA) tekniğine göre deneysel olarak hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Maddelere 75-100°C aralığındaki sıcaklıklarda 4-8 saat bekletilmek suretiyle degaz ve aktifleştirme işlemleri yapıldıktan sonra 100 bar basınca kadar farklı basınçlarda ve 77 K sıcaklıkta hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Sentezlenen kompleks moleküllerinin hidrojen depolama kapasitelerini gösteren kütlece yüzde hidrojen-basınç ve hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Maddelerinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.27. Maddelerinin kütlece yüzde hidrojen-basınç grafikleri

## 5. SONUÇ

Çalışma kapsamında belirtilen metal katyonlarının ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) üç farklı metal ligand oranına sahip metal kompleksleri sentezlenmiştir. Her bir grubun yapı analizi çalışmaları yapılmıştır. Tüm gruplarda metal ligand ve su oranlarının farklı olmalarına rağmen  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ve  $\text{Zn}^{\text{II}}$  komplekslerinin yapılarının altılı koordinasyona sahip olup oktahedral geometride oldukları, fakat  $\text{Cu}^{\text{II}}$  metal katyonu içeren yapıların beşli koordinasyonda ve karepiramit yapıyı destekledikleri görülmüştür. Hesaplanan Bohr Magnetonu ve kaydedilen elektronik geçiş spectrum verilerine göre  $\text{Zn}^{\text{II}}$  metal katyonu içeren yapıların diamagnetik özellik gösterdikleri saptanmıştır. FT-IR spektrum desenleri incelendiğinde yapıların kendi grupları içerisinde benzerlikler gösterdikleri saptanmış olup bağlanma ve koordinasyon karakterleri infrared spektrum sonuçları ile de desteklenmiştir. Termal analiz verileri incelendiğinde komplekslerin yine kendi grupları içerisinde benzer bozunma basamakları ve bozunma ürünleri verdikleri gözlemlenmiştir. Tüm termal analiz sonuçlarında son bozunma ürünü olarak ilgili metalin oksidinin kaldığı tespit edilmiş olup, işlemin azot atmosferinde gerçekleştirilmesi sebebiyle kalıntı ürünündeki oksijenin ligandlarda sağlandığı saptanmıştır. Termal analizin deneysel ve teorik sonuçlarının uyum içerisinde oldukları belirlenmiştir. Uygun Kristal formları sentezlenebilen  $[\text{Co}(\text{H}_3\text{Or})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Or})(\text{H}_2\text{O})_4]$  komplekslerinin incelenen yapılarının spektroskopik verilerle elde ettiğimiz sonuçlar ile birebir örtüşükleri tespit edilmiştir. İkinci grup metal katyonu komplekslerinin polimerik yapıda oldukları x-ışınları sonuçlarıyla belirlenmiştir.

Tüm numunelerin, yüksek basınç hacimsel analiz HPVA tekniğine göre deneysel olarak hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Maddelere 75-100°C aralığındaki sıcaklıklarda 4-8 saat bekletilmek suretiyle degaz ve aktifleştirme işlemleri yapıldıktan sonra 100 bar basınca kadar farklı basınçlarda ve 77 K sıcaklıkta hidrojen depolama performansları ölçülmüştür. Kendi aralarındaki kıyaslamaya göre birinci seri  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Co}^{\text{II}}$ 'a göre çok büyük farkla, daha fazla hidrojen depolamaktadır. Bunun sebebi moleküler yapıda boşlukların daha fazla olması ve yığın yoğunluğunun diğerlerine göre daha yüksek olmasıdır denilebilir. Birinci seri için  $\text{Ni}^{\text{II}} > \text{Cu}^{\text{II}} > \text{Zn}^{\text{II}} > \text{Co}^{\text{II}}$  sıralaması hidrojen depolama performansları sıralamasıdır.

Metallerin bu sıralaması periyodik cetvelde soldan sağa şeklindedir ancak  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksi bu sıralamayı bozmaktadır. Bunun sebebi,  $\text{Co}^{\text{II}}$  kompleksinin diğer yapılara nazaran daha düzenli bir kristalin yapıda olması ve kristal boşluklarının daha az olması olarak yorumlanabilir. Aynı zamanda yapıların içerdiği hidrat suları da hidrojen depolayacak boşlukların azalmasına sebep olarak gösterilebilir. Buna benzer sıralama kristalin yapıdaki maddeler için mümkün olamamaktadır. Bunun sebebi maddelerin farklı kristal yapılarda (örn. triklinik, ortorombik) olabilmeleridir. Farklı kristal yapılar için farklı kafes boşlukları ve farklı hidrojen depolama kapasiteleri mümkündür. Bu yüzden amorf yapılar ve kristal yapıların hidrojen depolama performanslarının kıyaslanması çok mümkün olmamaktadır. Her tür kendi içerisinde kıyaslanabilir. Ancak genel anlamda kristal yapılar düzgün istiflenmiş yapılar olduğu için amorf yapılara göre daha düşük hidrojen depolama performansı göstermektedir.

Genel olarak sentezlenen maddeler tip V izotermi gösterecek şekilde adsorpsiyon gerçekleştirmişlerdir. Tip V izotermdeki adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki farkın sebebi kapiler boşluklardaki yoğunlaşmadan kaynaklanmaktadır. Tip V izotermi klasik görünümü Şekil 5.1'de görüldüğü gibidir. Bu tip izoterm daha çok mikro ve mezo gözenekli yapılar için sözkonusudur. Bu sonuca göre maddelerin mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 5.1.** Tip 4 adsorpsiyon eğrisi

Üçüncü seri  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ve  $\text{Co}^{\text{II}}$  maddeleri diğer maddelere göre daha az hidrojen depolayabildiği şekillerden görülmektedir. Bu maddeler bir nötr ve bir asidik ligandan oluşan karışık ligand kompleksler olduklarından dolayı polarlıklarıyla alakalıdır denilebilir ve bundan dolayı hidrojen etkileşimleri diğerlerine göre daha azdır. Dolayısıyla birinci ve ikinci seri maddeler göre daha az hidrojen depolamaktadırlar. Üçüncü seri komplekslerin hidrojen depolama performanslarına göre sıralamak gerekirse,  $\text{Zn}^{\text{II}} > \text{Co}^{\text{II}} > \text{Cu}^{\text{II}} > \text{Ni}^{\text{II}}$  şeklindedir.

## KAYNAKLAR

- Anonim, 2005. Conserve energy future, advantages disadvantages hydrogen energy. <http://www.conserve-energy-future.com/Advantages-Disadvantages-HydrogenEnergy.php> (19 04 2014).
- Anonim, 2008. Power technology. <http://www.power-technology.com/projects/seville-solar-tower/seville-solartower6.html> (19 04 2014).
- Anonim, 2009. Cute-hyfleet on-site steam reforming. [http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/Hydrogen Production/reforming](http://www.global-hydrogen-bus-platform.com/Technology/Hydrogen%20Production/reforming) (19 04 2014).
- Anonim, 2010. The history of hydrogen. [http://www.fchea.org/core/import/PDFs/factsheets/The%20History%20of%20Hydrogen\\_NEW.pdf](http://www.fchea.org/core/import/PDFs/factsheets/The%20History%20of%20Hydrogen_NEW.pdf) (19 04 2014).
- Anonim, 2014. The SHEC energy system in detail. <http://www.shecenergy.com/shec-energy-system-detail> (19 04 2014).
- Badwal, S.P., Foger, K., 1996. Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International*, 22, 257-265.
- Browning, D., Jones, P., Packer, K., 1997. An investigation of hydrogen storage methods for fuel cell operation with man-portable equipment. *Journal of Power Source*, 65(1-2), 187-195.
- Cooper, A.I., Colin, D.W., Bien, T., Abbie, T., 2007. Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks. *Chemical Materials*, 19, 2034-2048.
- Cravillion, J., Schroder, C.A., Bux, H., 2012. Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy. *Crystal Engineering Communications*, 14, 492-498.
- Dantzer, P., 1997. Metal-hydride technology: A critical review. *Topics in Applied Physics*, 73, 279-340.
- Doody, B.E., Tucci, E.R., Scrggs, R., Li, N.C., 1966. Metal complexes of pyrimidine derivatives and adenosine monophosphate-III. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 28, 883.
- Dresselhaus, M.S., Liu C., Fan, Y.Y, Liu, M., 1999. Hydrogen storage in singlewalled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 286(5442), 1127-1129.
- Falvello, L.R., Ferrer, D., Soler, T., Tomas, M., 2003. Hexaaquanickel diorotate(1-) dihydrate at 150 K. *Acta Crystallography*, C59, m149-m151.
- Ha, T.T., Larssonneur-Galibert, A.M., Castan, P., Joud, J., 1999. Polymeric copper (II)-orotato complexes,  $[(C_5H_2N_2O_4)Cu(H_2O)_2]_n$ . *Journal of Chemical Crystallography*, 29, 565.

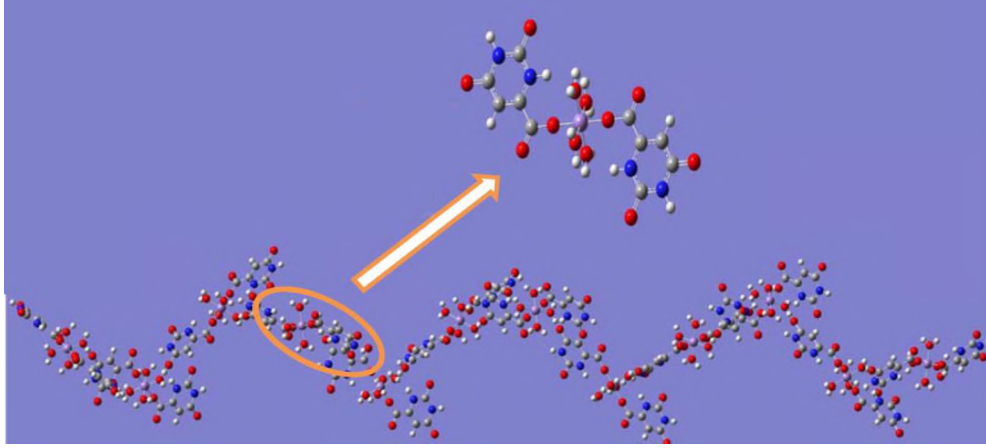


- Hemschemeir, A., Melis, A., Happe, T., 2009. Analytical approaches to photobiological hydrogen production in unicellular green algae. *Photosynthesis Research*, 102, 523-540.
- Icbudak, H., Olmez, H., Yesilel, O.Z., Arslan, F., Naumov, P., Jovanovski, G., Ibrahim, A.R., Usman, A., Fun, H.K., Shantrapomma, S., Ng, S.W., 2003. Syntheses, characterization and crystal structures of novel amine adducts of metal saccharinates, orotates and salicylates. *Journal of Molecular Structure*, 657, 225.
- Karipides, A., Thomas, B., 1986. The structures of tetraaqua(uracil-6-carboxylate)zinc(II) monohydrate (A) and tetraaqua(uracil-6-carboxylato)nickel(II) monohydrate (B). *Acta Crystallography*, C42, 1705.
- Keskin, S., Sholl, D.S., 2010. Selecting metal organic frameworks as enabling materials in mixed matrix membranes for high efficiency natural gas purification. *Energy Environment Science*, 3, 343-351.
- Kohanoff, J., Scandolo, S., Gironcoli, S.D., Tosatti, E., 1999. Dipole-quadrupole interactions and the nature of phase III of compressed hydrogen. *Physical Review Letters*, 83, 4097.
- Kose, D.A., Kaya, A., Necefoglu, H., 2007. Synthesis and characterization of bis(N,N-diethylnicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33(6), 422-427.
- Kose, D.A., Necefoglu, H., 2008. Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *Journal of Thermic Analytical Calorimetry*, 93(2), 509-514.
- Kose, D.A., Necefoglu, H., Icbudak, H., 2008. Synthesis and characterization of N,N-diethylnicotinamide-acetylsalicylato complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II). *Journal of Coordination Chemistry*, 61(21), 3508-3515.
- Kose, D.A., Zumreoglu Karan, B., Sahin, O., Buyukgungor, O., 2006. Transition metal(II) complexes of vitamin B13 with monodentate orotate(1-) ligands. *Journal of Molecular Structures*, 789, 147-151.
- Kuhn, P., Antonietti, M., Thomas, A., 2008. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 3450-3453.
- Kumberger, O., Riede, J., Schmidbaur, H., *Naturforsch., Z.*, 1993. Preparation and crystal structure of zinc bis[orotate(1-)] octahydrate. *Acta Crystallography*, E57, m103.
- Larminie, J., Dicks, A., 2003. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, New York.
- Lutz, M., 2001. Lithium orotate monohydrate. *Acta Crystallography*, m103, E57.

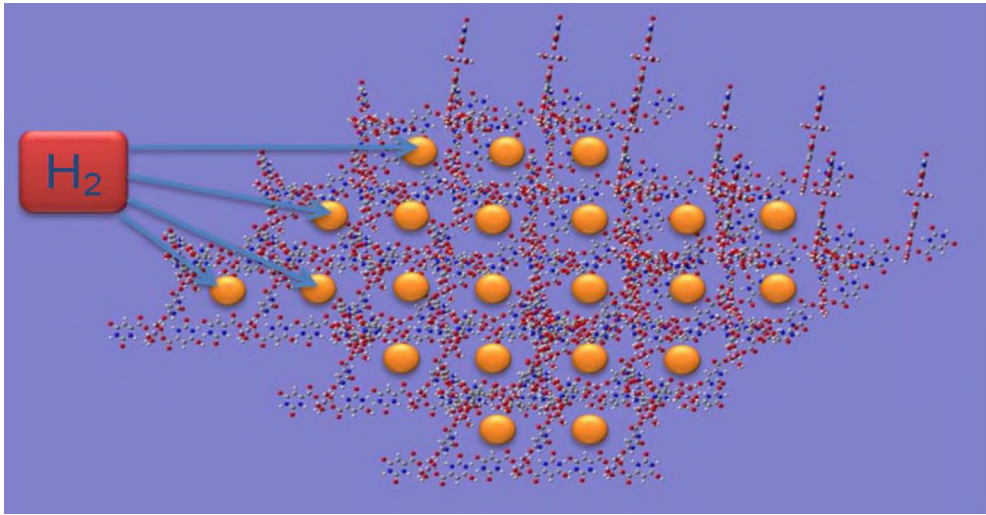
- Maistralis, G., Koutsodimou, A., Katsaros, N., 2000. Transition metal orotic acid complexes. *Transition Metal Chemistry*, 25, 166.
- Ma, L., Abney, C., Lin, W., 2009. Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. *Chemical Society Review*, 38, 1248-1256.
- Mutikainen, I., 1987. Proceedings of the third international conference on bioinorganic chemistry. *Recueil des Travaux Chimiques de Pays-Bas*, 106, 438.
- Mutikainen, I., 1987. The crystal structure of triammine(oxalato)zinc(II) monohydrate. *Inorganica Chimica Acta*, 136, 155.
- Mutikainen, I., Klinga, M., Orama, O., Turpeinen, U., 1996. Triclinic form of tetraaqua(oxalato-N,O)magnesium(II) hydrate at 153K. *Acta Crystallography*, C52, 2480.
- Nepveu, F., Gaultier, N., Korber, N., Jaud, J., Castan, P., 1995. New polynuclear manganese(II) complexes with orotic acid and some of its derivatives: crystal structures, spectroscopic and magnetic studies. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 24, 4005-4013.
- Orellana, W., 2009. Reaction and incorporation of H<sub>2</sub> molecules inside single-wall carbon nanotubes through multivacancy defects. *Physical Reviews B*, 80, 75421.
- Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A., Zotov, A.V., 2003. *Surface Science*. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Ozturk, Z., Kose, D.A., Ozturk, B., Asan, A., 2013. Bazı metal organik kafes yapılı bileşiklerin hidrojen depolama performanslarının incelenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(2), 333-338.
- Planter, M.J., Foreman, M.R., Skakle, J.M., Howie, R.A., 2002. Hydrothermal crystallisation of metal (II) oxalates (M=nickel, cobalt, manganese or zinc). Effect of 2,2-bipyridyl, 2,2-dipyridyl amine, 1-methyl-3-(2-pyridyl)pyrazole, phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline upon structure. *Inorganica Chimica Acta*, 332, 135.
- Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M., 2004. Metal-Organic Frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-14.
- Sabat, M., Zglinska, D., Jezowska-Trzebiatowska, B., 1980. Tetraaquaoxalatonickel(II) monohydrate. *Acta Crystallography*, B36, 1187-1188.
- Saha, D., Wei, Z., Deng, S., 2008. Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7479-7488.
- Schlapbach, L., Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353-358.

- Sun, D., Cao, R., Liang, Y., Hong, M., 2001. A novel lanthanide-transition metal complex constructed by orotic acid. *Chemistry Letters*, 9, 878-879.
- Sun, D., Cao, R., Liang, Y., 2002. Solvothermal syntheses and characterizations of two isomorphous one-dimensional chain complexes constructed by orotic acid. *Australian Journal of Chemistry*, 55, 681.
- Sun, D., Ma, S., Ke, Y., Petersen, T.M., Zhou, H.C., 2005. Synthesis, characterization, and photoluminescence of isostructural Mn, Co, and Zn MOFs having a diamondoid structure with large tetrahedral cages and high thermal stability. *Chemical Communications*, 21, 2663-2665.
- Transmontagne, D.J., Hunt, J., Yaghi, O.M., 2008. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks; MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199 and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64, 8553-8557.
- Trimm, D.L., Onsan, I., 2011. Onboard fuel conversion for hydrogen fuel cell driven vehicles. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 43(1-2), 31-84.
- Welaya, Y.M., Gohary, M.M.E. Ammar, N.R., 2012. Steam and partial oxidation reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells. *Alexandria Engineering Journal*, 51, 69-75.
- Wetzel, F.J., 1998. Improved handling of liquid hydrogen at filling stations: Review of six years' experience. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(5), 339-348.
- White, C.M., Steeper, R.R., Lutz, A.E., 2006. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1292-1305.
- Wong-Foy, A.G., Yaghi, O.M., 2006. Exceptional H<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal-organic frameworks. *Journal of American Chemical Society*, 128(11), 3494-3495.
- Yaghi, O.M., Li, H., 1995. Hydrothermal synthesis fo a metal organic framework containing large rectangular channels. *Journal of American Chemical Society*, 117, 10401-10402.
- Zhang, Q., Smith, G.M., Wu, Y., 2007. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in an integrated reactor for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4731-4735.

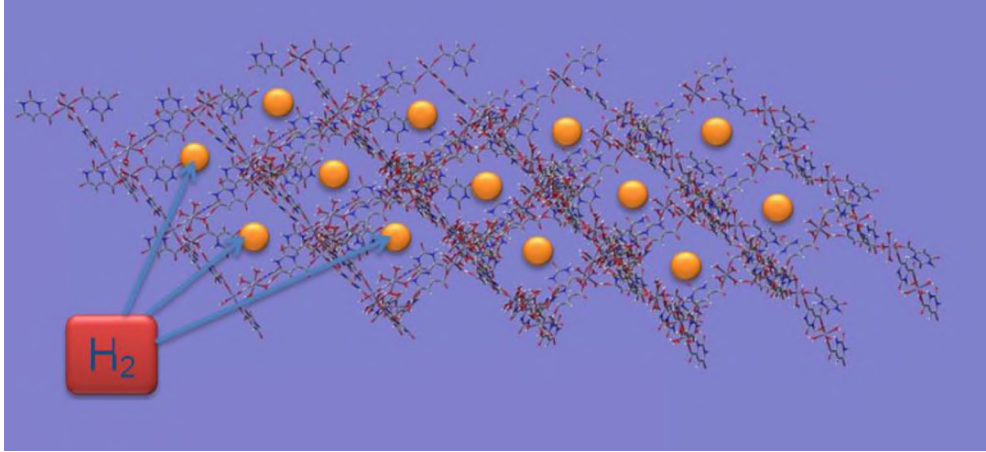
## EKLER

**EK I. Tahmini Ağ Yapılar ve Hidrojenin Depolanabileceği Boşluklu Yapı Gösterimleri**

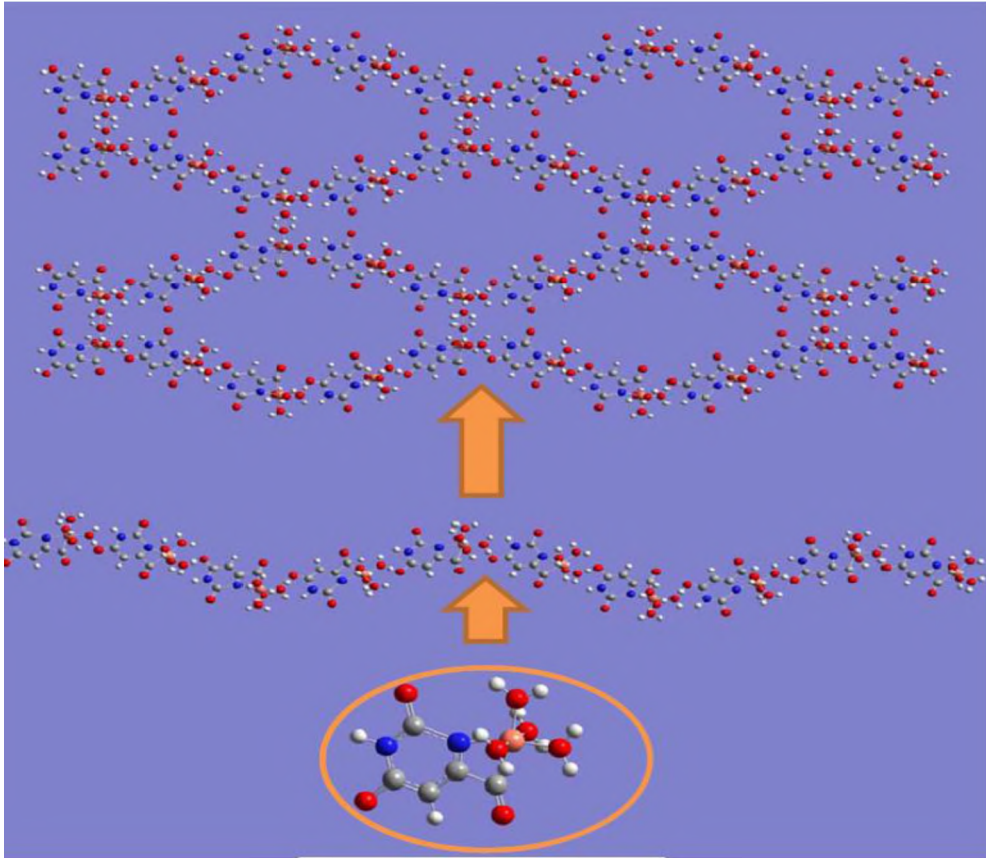
**Şekil E 1.1.** Monoanyonik tek dişli orotat komplekslerinin birim hücresi ve ağ örgü yapısı



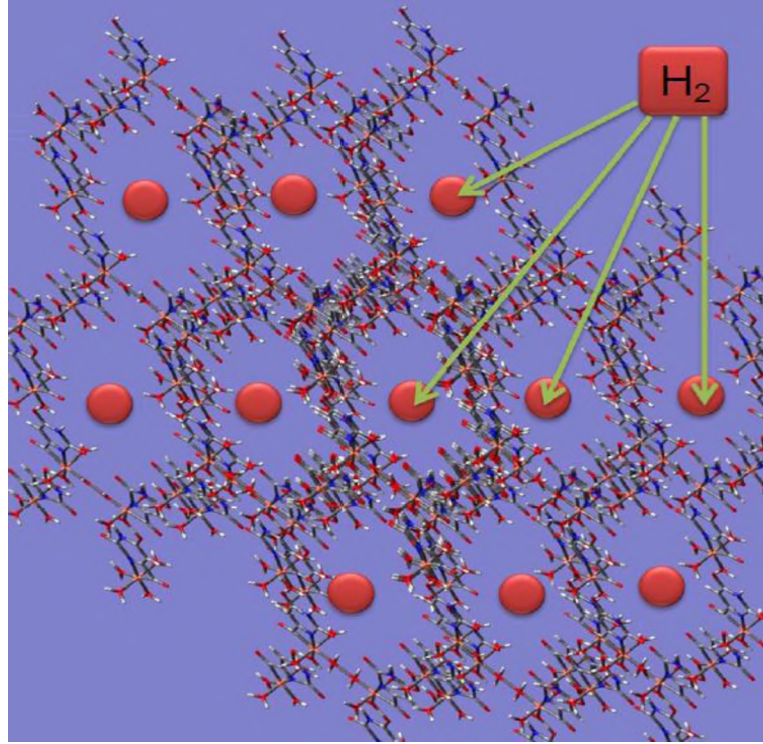
**Şekil E 1.2.** Monoanyonik tek dişli orotat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşluklu yapı



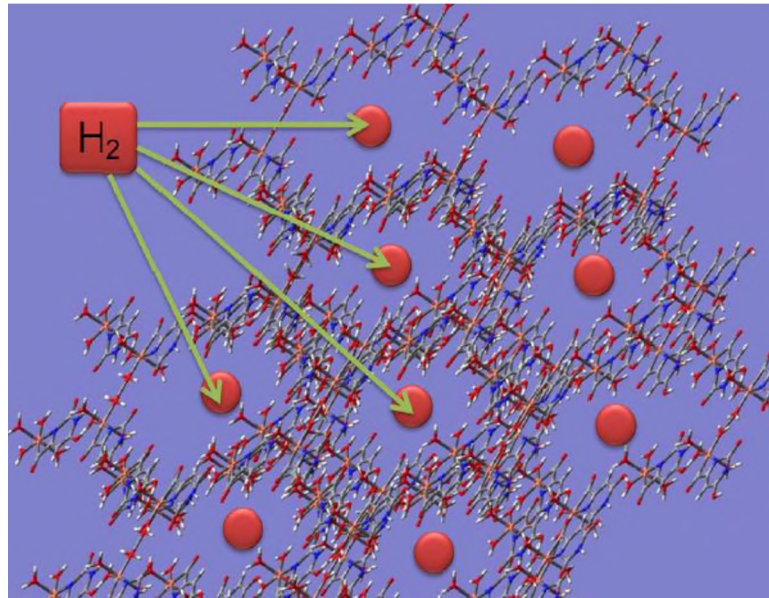
**Şekil E 1.3.** Monoanyonik tek dişli orotat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşlukların gösterimi



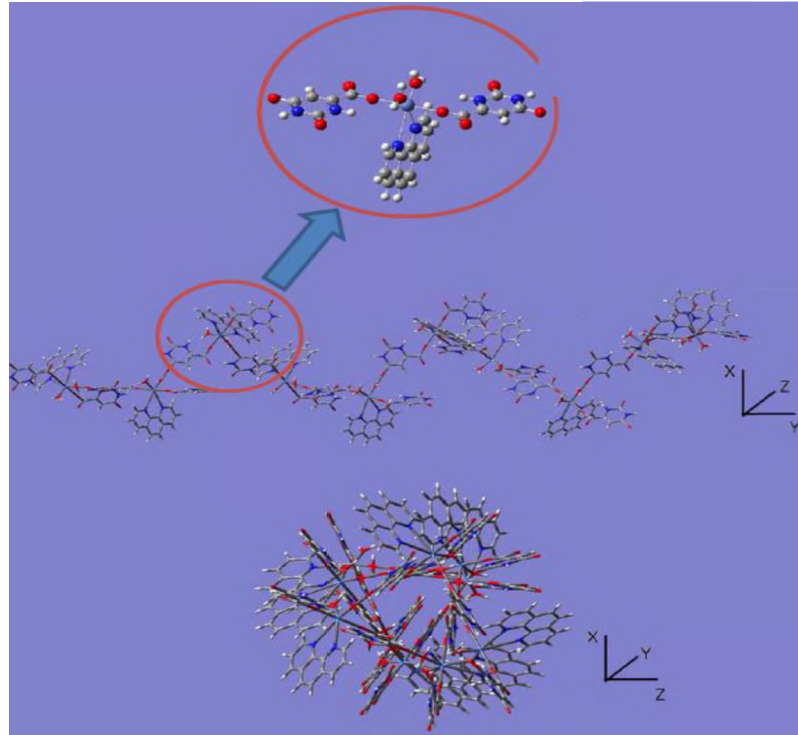
**Şekil E 1.4.** Dianyonik çift dişli orotat komplekslerinin birim hücre ve ağ yapısı



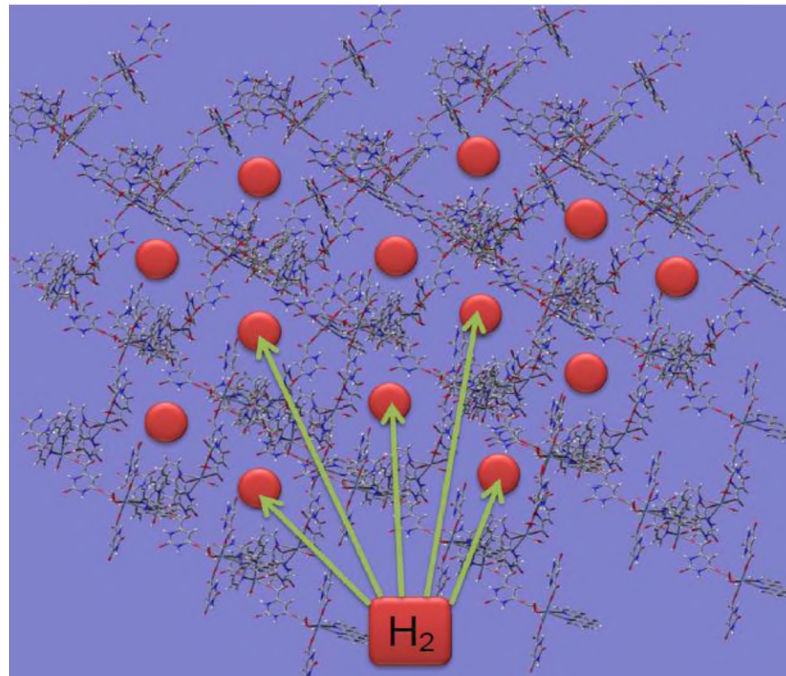
**Şekil E 1.5.** Dianyonik çift dişli orotat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşlukların gösterimi



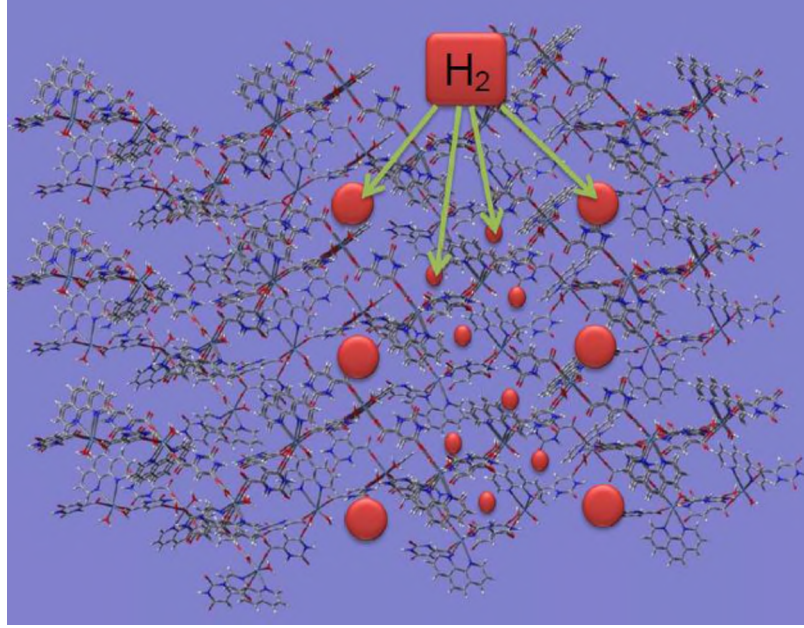
**Şekil E 1.6.** Dianyonik çift dişli orotat komplekslerinin hidrojen depolayabileceği boşluklar



**Şekil E 1.7.** Monoanyonik monodentate orotat/1,10 fenantrolin ligand komplekslerinin birim hücre ve ağ örgü görünüşleri



**Şekil E 1.8.** Monoanyonik monodentate orotat/1,10 fenantrolin karışık ligand komplekslerin hidrojen depolayabileceği boşluklar



**Şekil E 1.9.** Monoanyonik monodentate orotat/1,10 fenantrolin karışık ligand komplekslerin hidrojen depolayabileceği boşluklar



## EK II. Özgeçmiş

### GENEL

DÜZENLEME TARİHİ	25.04.2014		
T.C. KİMLİK NO	57643459306		
ÜNVANI ADI SOYADI	Banu ÖZTÜRK		
YAZIŞMA ADRESİ	Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi çevre yolu bulvarı 19030 ÇORUM		
DOĞUM YILI	1984		
TEL		GSM	0505 220 6760
E-POSTA	<a href="mailto:banuozturk61@yahoo.com">banuozturk61@yahoo.com</a>	FAX	

### EĞİTİM

MEZUNİYET TARİHİ	DERECE	ÜNİVERSİTE-FAKÜLTE-BÖLÜM/ANABİLİM DALI
2008	2,21	Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü- Kimya (Lisans)
Devam Ediyor	Devam Ediyor	Hitit Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü- Kimya (Y. Lisans)

### AKADEMİK VE MESLEKİ DENEYİM

KURUM/KURULUŞ	ÜLKE	ŞEHİR	BÖLÜM/ BİRİM	GÖREV	GÖREV DÖNEMİ
Medipro Medikal A.Ş.	Türkiye	Çorum	Kalite Kontrol	Kimyager	2010-2011

### PROJE DENEYİMİ

PROJE ADI	KURUM	BÜTÇE	TARİH	GÖREV	PROJE TÜRÜ	NO
Enerji Taşıyıcısı Hidrojen Depolayıcı MOF'ların Farklı Tekniklerle Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Performanslar	TUBITAK	25 000 TL	2011-2012	Bursiyer	1002	111T 608
MOF yapıları Bileşiklerle Poroz Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi	Hitit Üniv. BAP	20 000 TL	2013-2014	Yard. Arştır	19001	MUH 19001. 14. 003

## YAYINLAR

### A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler;

- A1. Kose, D.A., Ozturk, B., Sahin, O., Buyukgungor, O., 2013. Mixed ligand complexes of coumarilic acid/nicotinamide with transition metal complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 1515–1524.
- A2. Ozturk, Z., Kose, D.A., Asan, A., Ozturk, B., Andac, O., Ozkan, G., 2014. Hydrogen storage properties of mono and bi-dentate MOF structured orotate complexes. *Journal of Materials Research*, 29(2), 215-220.
- A3. Ozturk, Z., Kose D.A., Ozturk, B., Asan, A., 2013. Bazı metal organik kafes yapılı bileşiklerin hidrojen depolama performanslarının incelenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28(2), 333-337.
- A4. Ozturk, Z., Kose, D.A., Asan, A., Ozturk, B., 2012. A kind of energy storage technology: metal organic frameworks. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2, 184.

### E. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

- E1. Öztürk, B., Köse, D.A., Öztürk, Z., 2012. Bazı geçiş metallerinin fumarik asit ve 4-iyodo anilin karışık ligant komplekslerinin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve hidrojen depolama performanslarının belirlenmesi. 26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla.
- E2. Öztürk, B., Köse, D.A., Öztürk, Z., 2012. Malonik asit ve 4-iyododanilin'in bazı geçiş metalleriyle oluşturdukları komplekslerin sentezlenip karakterizasyonunun yapılması ve hidrojen depolama performansının ölçülmesi. 26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla.
- E3. Tabak, N., Köse, D.A., Öztürk, B., Asan, A., Öztürk, Z., 2012. Karışık ligantlı Al(II) metali ve 4-vinil piridin içeren koordinasyon bileşiğinin sentezi ve hidrojen depolama performansının belirlenmesi 10. Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, İstanbul.
- E4. Taşçı, E., Köse, D.A., Öztürk, B., Asan, A., Öztürk, Z., 2012. Metal organik kafes yapılı Cu(II) iyonu ve 4-vinil piridin ligantı içeren komplekslerin hidrojen depolama performansının incelenmesi. 10. Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, İstanbul.
- E5. Öztürk, B., Öztürk, Z., Köse, D.A., Andaç, Ö., 2012. Bazı geçiş metalleinin amonyum orotat komplekslerinin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve hidrojen depolama performanslarının belirlenmesi. 10. Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, İstanbul.
- E6. Öztürk, Z., Köse, D.A., Asan, A., Öztürk, B., Andaç, Ö., 2012. MOF yapılı komplekslerin yakıt pillerinde katalizör tabaka olarak uygulanabilirliklerinin incelenmesi. 10. Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-10, İstanbul.