

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BORFOSFATLAR VE METAL BORFOSFATLAR ÜZERİNE
YAPILAN VE ELDE EDİLEN BİLİMSEL SONUÇLARIN
KRONOLOJİK OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEREN NECLA AKÇINAR

BALIKESİR, TEMMUZ - 2018

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BORFOSFATLAR VE METAL BORFOSFATLAR ÜZERİNE
YAPILAN VE ELDE EDİLEN BİLİMSEL SONUÇLARIN
KRONOLOJİK OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEREN NECLA AKÇINAR

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Halil GÜLER (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Orhan ZEYBEK (Eş Danışmanı)

Doç. Dr. Çiğdem HOPA

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KARAHAN

BALIKESİR, TEMMUZ - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ceren Necla AKÇINAR tarafından hazırlanan "BORFOSFATLAR VE METAL BORFOSFATLAR ÜZERİNE YAPILAN VE ELDE EDİLEN BİLİMSEL SONUÇLARIN KRONOLOJİK OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 02.07.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Halil GÜLER

Üye
Doç. Dr. Çiğdem HOPA

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KARAHAN


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**BORFOSFATLAR VE METAL BORFOSFATLAR ÜZERİNE YAPILAN
VE ELDE EDİLEN BİLİMSEL SONUÇLARIN KRONOLOJİK OLARAK
DEĞERLENDİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
CEREN NECLA AKÇINAR
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HALİL GÜLER)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. ORHAN ZEYBEK)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2018**

Bu çalışmada, borfosfatlar ve metal borfosfatlar üzerine yapılan araştırmalar incelenmiş ve elde edilen bilimsel sonuçlar kronolojik olarak değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemlerden olan, SEM, XRD, NMR, hidrotermal ve mikrodalga destekli sentez, FT-IR Gama ışınması, tek kristal, katı hal sentezi, solvotermal sentezi, düşük sıcaklık akış sentezi, iyonotermal sentez yöntemleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bu çalışmada borfosfatlar ve metal borfosfatların teknolojik ve kimyasal önemlerine değinilmiştir. Literatürde rapor edilen değerler ve çalışma kapsamında edinilen bilgilere dayanılarak önerilerde bulunulmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Bor kimyası, bor fosfatlar, metal bor fosfatlar, katı hal kimyası.

ABSTRACT

CHRONOLOGICAL EVALUATION OF SCIENTIFIC RESULTS ON STUDIES ON BORPHOSPHATES AND METAL BORPHOSPHATES

MSC THESIS

CEREN NECLA AKCINAR

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. HALIL GULER)

(CO-SUPERVISOR:PROF. DR. ORHAN ZEYBEK)

BALIKESİR, JULY 2018

In this work, investigations on borophosphates and metal borophosphates were investigated and the scientific results obtained were evaluated chronologically.

SEM, XRD, NMR, hydrothermal and microwave assisted synthesis, FT-IR Gamma system, single crystal, solid state synthesis, solvothermal synthesis, low temperature flow synthesis, iono-thermal synthesis methods which are used in experimental studies have been examined in detail.

In this work, the technological and chemical significance of borophosphates and metal borophosphates is mentioned. Based on the values reported in the literature and the information obtained within the scope of the study, suggestions were made.

KEYWORDS: Boron chemistry, boron phosphates, metal boron phosphates, solid state chemistry.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | iv |
| TABLO LİSTESİ..... | v |
| SEMBOL LİSTESİ..... | vi |
| ÖNSÖZ..... | vii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Bor | 1 |
| 1.1.1 Bor Kullanım Alanları | 2 |
| 1.1.2 Bor Tarihçesi | 2 |
| 1.1.3 Bor Madeninin Anadolu'daki Tarihçesi | 2 |
| 1.2 Fosfor | 3 |
| 1.2.1 Fosfat | 4 |
| 1.3 Metal Borfosfatlar | 5 |
| 2. BORFOSFATLAR VE METAL BORFOSFATLAR ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ | 6 |
| 3. HİDROTERMAL SENTEZ..... | 10 |
| 3.1 Borofosfatların Hidrotermal Sentezi | 10 |
| 4. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ | 16 |
| 4.1 Kristal Yapılı Borofosfatların Karakterizasyonunda NMR Tekniğinin Kullanılması..... | 17 |
| 4.1.1 $\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ | 17 |
| 4.1.2 $\text{Rb}_3[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$ | 18 |
| 4.1.3 $\text{K}_3[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_3]$ | 19 |
| 5. DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK AKTİVİTEYE SAHİP ALTI VE ONİKİ ÜYELİ BOROFOSFAT HALKA YAPISININ SENTEZİ | 21 |
| 6. YENİ AÇIK ÇERÇEVELİ METAL BOROFOSFATLARIN İYONOTERMAL SENTEZLERİ VE KARAKTERİZASYONLARI | 23 |
| 7. P-O-P BOROFOSFAT SERİLERİNİN DOĞRUSAL OPTİK ÖZELLİKLERİ | 25 |
| 7.1 Optik Özellikler..... | 25 |
| 7.2 Elektronik , Bağ Sırası, Alakalimetal P-O-P Bağlantı Borofosfat Serileri | 26 |
| 7.2.1 P-O-P Bağlantı Yapısı | 28 |
| 8. BOROFOSFAT KATKILI CAMLARDA TEK GEÇİŞLİ METAL İYONLARIN ELEKTRON TAŞIMA ÇALIŞMALARI | 32 |
| 9. DENEYSEL YÖNTEMLER..... | 34 |
| 9.1 Hidrotermal Sentez..... | 34 |
| 9.2 $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 'İN Hidrotermal ve Mikrodalga Destekli Sentezi | 35 |
| 9.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi..... | 39 |
| 9.3.1 Gama Işınlamasının Camlara Etkisi | 45 |
| 10. SONUÇ VE ÖNERİLER | 46 |
| 11. KAYNAKLAR | 49 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1: Fosfat..... | 4 |
| Şekil 4.1: NMR spektrumu. | 16 |
| Şekil 4.2: $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ kristal yapısında koordinasyon polimeri bağlanması..... | 18 |
| Şekil 4.3: Farklı döndürme hızlarında $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ için ^{11}B $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR eğrisi ölçümleri..... | 19 |
| Şekil 4.4: Farklı döndürme hızlarında $\text{K}_3[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_3]$ için ^{11}B $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR eğrisi ölçümleri..... | 20 |
| Şekil 7.1: (a) KBP ($\text{K}_7\text{B}_2\text{P}_5\text{O}_{19}$), (b) LCBP ($\text{Li}_2\text{Cs}_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$), (c) LKBP ($\text{Li}_3\text{K}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$) ve LRBP ($\text{Li}_3\text{Rb}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$)' nin Temel Yapı Birimi (FBU)..... | 29 |
| Şekil 7.2: (a) Alternatif izomer BPBP, (b) Eşleştirilmiş izomer BBPP, (c) BPBP ve (d) BBPP 'nin bağ değerleri. | 31 |
| Şekil 9.1: $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ kristal yapısı. | 37 |
| Şekil 9.2: Mikrodalga yardımcı sentezle elde edilmiş olan $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 'ün X-ışını toz desenleri. | 38 |
| Şekil 9.3: $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{PO}_5]$ 'in ^{31}P PMAS-NMR spektrumu..... | 40 |
| Şekil 9.4: $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ 'in ^{11}B dört kutuplu kuplaj parametreleri. | 41 |
| Şekil 9.5: Gösterilen farklı eğirme hızlarında $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ için deneysel ^{31}P $\{^{11}\text{B}\}$ REDOR eğrisi. | 41 |
| Şekil 9.6: $\text{Rb}_3[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$ kristal yapısında koordinasyon polimeri bağlanması..... | 43 |
| Şekil 9.7: Farklı eğirme hızlarında $\text{Rb}_3[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$ için ölçülen ^{11}B $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR eğrisi..... | 44 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Tablo 3.1: Susuz borfosfatlar..... | 11 |
| Tablo 3.2: B:P>1 oranında hidratlanmış borofosfatlar | 14 |
| Tablo 3.3: B:P=1 molar oranında hidratlanmış borfosfatlar. | 15 |
| Tablo 7.1: KBP, LCBP, LKBP ve LRBP'nin bant aralığı değeri..... | 30 |
| Tablo 7.2: KBP, LCBP, LKBP ve LRBP'nin hesaplanan çift kırılma değeri..... | 30 |
| Tablo 8.1: Camların fiziksel özellikleri..... | 33 |

SEMBOL LİSTESİ

| Sembol Adı | Açıklama |
|----------------|--|
| CASTEP | Cambridge Serial Total Energy Package |
| CPS | Cycle Per Seconds (Counts Per Seconds) |
| DFT | Discrete Fourier Transform (Ayrık Fourier Dönüşümü) |
| DNA | Deoksiribo Nükleik Asit |
| DTA | Diferansiyel Termal Analiz |
| EDS | Enerji Dağılımlı X ışını Spektrofotometresi |
| FBU | Temel Yapı Birimi |
| FT-IR | Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi |
| HT | Hidrotermal Deneş |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| ICP | İndüktif Olarak Bağlanmış Plazma |
| IR | Infrared (Kızılötesi) |
| KF | Kül Fırını Deneyi |
| MAS-NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| MD | Mikrodalga Fırın Deneyi |
| MTA | Maden Tetkik Arama |
| NLO | Non Linear Optics |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| PAW | Projektör Güçlendirilmiş Dalga |
| PXRD X | Toz X Işını Difraksiyonu |
| REDOR | Rotasyonel Eko Çift Rezonans |
| SGH | Toz İkinci Harmonik Üretimi |
| SPH | Küçük Polaron Atlamalı |
| TG | Termogravimetrik |
| TMI | Geçiş Metal İyonları |
| UV | Ultraviyole |
| UV-VIS | Ultraviyole Visible |
| VASP | Viyana Ab Initio Simülasyon Paketi |
| VRH | Değişken Aralık Atlamalı |
| XPS | Fotoelektron Spektroskopisi |
| XRD | Işınları Toz Kırınımı |

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca değerli bilgilerini ve desteğini esirgemeyen ve çalışmalarına yön veren, vaktini bana ayırarak Yüksek Lisans eğitimimin her aşamasında bana yardımcı olan tez danışmanı ve yardımcı tez danışmanı olan hocalarım sayın Prof. Dr. Halil Güler'e ve Prof. Dr. Orhan Zeybek'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her türlü kolaylığı sağlayan Balıkesir Büyükşehir Belediye Başkanlığı, Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığına ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili aileme ve eğitim sürem boyunca bana manevi desteği olan tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi borç bilirim.

1. GİRİŞ

1.1 Bor

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilmekte olup atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor elementi, periyodik cetvelin 3A grubunda bulunan ilk ve en hafif üyesidir. Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında, Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir. Bor elementi, yer kabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor elementi doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir [1].

Bor kristali, elmadan sonra en sert element olup özgül ağırlığı 2.43 g/cm³ tür. Amorf bor ise, gri renkte ve toz halde olup özgül ağırlığı 1.73 g/cm³, erime noktası 2300 °C'dir. Elektrik akımını çok az iletir. Amorf bor havada ısıtıldığında 700 °C'da tutuşmakta ve B₂O₃ oluşturmaktadır. Sıcakta Cl₂, Br₂ ve kükürt ile birleşerek BCl₃, BBr₃ ve B₂S₃ oluşturur. 900 °C'dan sonra ise azotla bor nitür verir. Bor, derişik nitrat asidi veya altın suyu ile bor asidi vermek üzere reaksiyona girer. Derişik sülfürik asit ve fosforik asitle bor olarak yüksek sıcaklıklarda etkiler [2].

Bor elementi boş bir p orbitaline sahip olduğu için elektronca fakirdir. Bu nedenle genelde Lewis asidi olarak davranır, yani elektron zengini bileşiklerle kolayca bağlanarak elektron ihtiyacını giderir. Ayrıca bor, metal olmayan elementler arasında en düşük elektronegativiteye sahip olduğundan reaksiyonlarda çoğunlukla elektronlarını kaybeder yani başka bir deyişle yükseltgenirler [3].

Bor elementinin kristal yapısına bakıldığında, bor elementinin dış yörüngesinde 3 adet elektron bulunduğundan 3 tane bağ yapabildiği anlaşılmaktadır. Bor kristalinin birim hücresinde ise 12 bor atomu bulunmaktadır. 12 bor atomu içeren birimlerin birbirine değişik bağlanması ile üç farklı kristal yapı oluşmaktadır. Bu kristal yapılar, alfa-rombohedral, tetragonal ve beta-rombohedraldir [4].

1.1.1 Bor Kullanım Alanları

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde genellikle bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi derişik bor ürünleri olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri; cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, metalürji, tarım, nano teknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, elektronik ve iletişim sektörü, uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar ve inşaat gibi pek çok alanda farklı kullanılmaktadır. Ancak, 2015 yılında tüketilen bor ürünlerinin % 84'nün cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı, borosilikat cam ve panel cam), seramik hamuru, tarım ve deterjan-temizlik sektörlerinde ağırlıklı olarak kullanıldığı rapor edilmektedir [5].

1.1.2 Bor Tarihçesi

Bor ve türevleri uzun yıllardır kullanılmaktadır. Borun tarihçesine bakılınca, bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı anlaşılmaktadır. 875 yılında, Araplar ilk defa bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Modern Bor Endüstrisi, 13. yüzyılda Marco Polo'nun Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. Ülkemizde ise ilk işletmenin 1865 yılında Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [6].

1.1.3 Bor Madeninin Anadolu'daki Tarihçesi

Türkiye'deki bor madenlerinin Doğu Roma imparatorluğu devrinden beri bilindiği ve kullanılmakta olduğu tahmin edilmektedir. İlk bor minerali yataklarına Balıkesir ili, Susurluk ilçesinin Sultançayırı bölgesinde rastlanılmıştır. Dünyanın en zengin boraks yatakları Türkiye'nin orta ve batı bölgelerinde bulunmaktadır. Balıkesir'de Sultançayırı ve Bigadiç, Eskişehir'de Seyitgazi (Kırka) ve Kütahya'da Emet önemli bor çıkartım alanlarıdır. Etibank ve MTA gibi yerli kuruluşlar 1935 yılında 2804 ve 2805 Sayılı Kanunlarla arama ruhsatlarını almışlardır. II. Dünya Savaşı'ndan sonra arama faaliyetlerini daha çok yaygınlaştırmışlardır. Başlangıçta

yabancı şirketler tarafından işletilen bor madenlerimiz, 1968 yılında yabancı şirketlerin imtiyazlarının devlete devredilmesi ile Etibank ve bir kısım küçük ölçekli yerli şirket tarafından işletilmeye başlanmıştır. 1978 yılında bor madenlerinin devlet tarafından işletilmesi kararından itibaren de yatırım, madencilik, üretim ve pazarlama konusundaki tüm aktiviteler Etibank (bugünkü Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) tarafından yerine getirilmektedir [3,6].

Bor fosfat tipli bileşiklerincelemeden önce fosfor elementi ve ilgili bileşiklerihakkında kısa bir literatür taraması yapılmıştır.

1.2 Fosfor

Fosfor insan vücudunda kalsiyumdan sonra en fazla bulunan kimyasal elementtir. Simgesi P ve atom numarası 15'dir. Bütün organizmalar için fosfor birleşimleri DNA yapıları için çok büyük önem taşır. Bunun haricinde insan vücudu fosfora kemik ve diş oluşumu, hücre büyümesi ve onarımı, enerji üretimi, kalp kasının kasılması, sinir ve kas hareketleri, böbrek işlevleri açısından ihtiyaç duymaktadır. Fosfor ayrıca vitaminlerin kullanımı ile besinlerin enerjiye dönüştürülmesinde yardımcı olarak vücuda yarar sağlamaktadır. Fosfat (fosforun % 85 kadarı kemikte fosfat formunda depolanır) hücre içi sıvıların ana anyonudur. Fosfatlar dönüştürülebilir olduğundan, birçok koenzim sistemi ve metabolizma fonksiyonlarının işlenmesi için gerekli bileşiklerle birleşme yeteneğine de sahiptir [7].

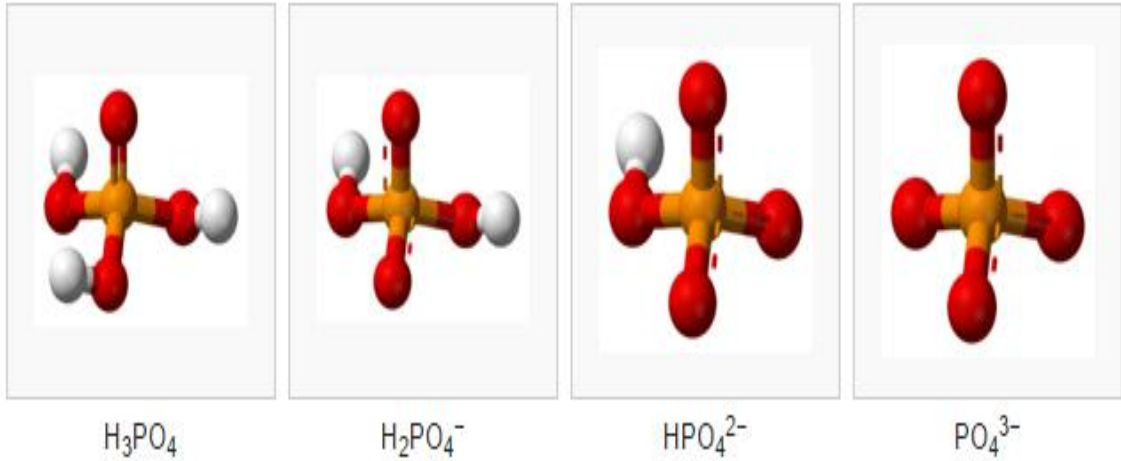
Fosforun üç allotropu vardır. Beyaz fosfor, sarı ve mum kıvamında bir katı olup P_4 molekülünden oluşur. Havada birdenbire alev alarak yanar. Karbon sülfürde çözünür ayrıca çok zehirlidir. Yoğunluğu 1.86, ergime noktası $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Su altında saklanır ve su altında demir maşayla tutularak kesilmektedir. Kırmızı fosfor koyu kırmızı toz halindedir. Beyaz fosforun, azot ya da karbondioksit atmosferi altında $240\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılması sonucunda elde edilmektedir. Yoğunluğu 2,28 'dir ve $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ergimeden süblimleşir. Zehirli değildir, karbon sülfürde çözünmeye uğramaz. $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutuşarak fosfor pentaokside dönüşür. Metalik fosfor, beyaz fosfordan $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve basınç altında elde edilir ve siyah renktedir. Grafite benzemektedir. Fosfor (beyaz) havada kendiliğinden yanarak fosfor trioksit ve pentaoksit verir.

Halojenlerle, kükürt ve bazı metallerle de tepkimeye girebilir. Kibrit, böcek öldürücü, cephane, çelik, fosfor tuncu, fosforik asit ve fosfatlı gübre yapımında kullanılabilir. Beyaz fosfor, sodyum hidroksit çözeltisiyle kaynatıldığında ise renksiz ve son derece zehirli bir gaz olan fosfine (PH₃) dönüşmektedir. Bu gaz kimyasal silah olarak da kullanılmıştır [8].

Fosfor yaşamımızı sürdürmemiz için de gerekli bir elementtir. Kemikte kalsiyum fosfat biçiminde bulunur. Çeşitli alaşımların yapımına katılan fosfor, sodyum ampullerinin yapımında kullanılan camların eldesinde önem teşkil etmektedir. Fosforik asit, özellikle gübre eldesindeki kullanımıyla, son yıllarda tarım ve hayvancılıkta büyük önem taşımaktadır. Havai fişek, deterjan, kibrit ve diş macunu yapımında kullanılan fosfor, zararlılarla mücadelede kullanılan çoğu kimyasalın (pestisitlerin) bileşiminde de bulunmaktadır [8].

1.2.1 Fosfat

Fosfat, kimyada bir köktür. Fosfatın simgesi PO₄⁻³ şeklindedir. Anyonik yapıdadır ve fosforik asidi oluşturan katyon köküdür. Simgesinde görüldüğü gibi eksi üç yük taşır. Bir fosfor, dört oksijen atomundan oluşmaktadır [9].



Şekil 1.1: Fosfat.

1.3 Metal Borfosfatlar

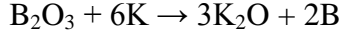
Günümüz endüstrisinde, metal borfosfatlı bileşiklerin uygulama alanları giderek artmaktadır. Metal borfosfatların sentezlenmesiyle ilgili çalışmalarda son zamanlarda hızlı bir artış gözlenmektedir. Bu bileşiklerin sentezlenmesinde, katı hal kimyasal tepkimelerinden yararlanılmakla ayrıca en çok yüksek ısı fırınlar, mikrodalga enerji yöntemi ile hidrotermal yöntem kullanılmaktadır [10].

Metal borfosfatların kullanım alanlarına örnek verecek olursak, bir polimer tutkalda düzenlice dağılmış $M(BPO_5)$ tozlarının metal yüzeyini korozyondan koruduğu anlaşılmıştır. Ayrıca metal borfosfatların farklı türevlerinin antioksidan olarakta kullanılmakta olduğunu ayrıca alüminyum borfosfatında, killer ve fosfatlarda tutkal vazifesi gördüğü açıklanmıştır [10].

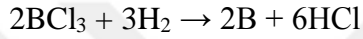
BPO_4 endüstride, hidratasyon, dihidratasyon ve oligomerizasyonu içeren birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel üretimde borfosfatlar, cam-seramik bileşimlerinin elde edilmesinde de kullanılmaktadır. Katot ışını tüplerinde ve plazma gösteri panellerinde, floresans özellik göstermesinden dolayı bu malzemelerin kullanımı tercih edilmektedir [10].

2. BORFOSFATLAR VE METAL BORFOSFATLAR ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ

Bor eldesinden bahsedecek olursak, bor oksit potasyum ile indirgenerek elde edilir.



Bor eldesinde diğer metotlar ise BCl_3 ün hidrojenle (H_2) indirgenmesiyle elde edilir.



Borofosfatlar ($\text{M}_x\text{O}_y\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(H}_2\text{O)}$) sisteminin ara bileşikleri) BO_4 , BO_3 ve PO_4 gruplarından karmaşık anyonik yapılar ve kısmen protonlanmış türler içerirler. Borofosfatların yapısal kimyasının geliştirilmesine yönelik ilk yaklaşım, silikat kristal kimyasının genel çizgisini takip eden birincil yapı birimlerinin ilkelerini birbirine bağlaması üzerine kurulmuştur. Borofosfatların kristal yapıları önceliklidir. Susuz ve hidratlı fazlara bölünmektedirler. Ayrıca, anyonların yapısal kimyası izole edilmiş türleri, oligomerleri, halkaları ve zincirleri katmanlara ve çerçevelere dönüştürmektedirler. Düzlemsel BO_3 gruplarının entegrasyonu, tercih edilen üç elemanlı halkalar oluşumu ve olağandışı tetrahedral zincirlerin dallanması şeklinde gerçekleşmektedir [11].

Borofosfatlar, $\text{M}_x\text{O}_y\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(H}_2\text{O)}$ kompleks sistemleri içeren BO_4 , BO_3 ve PO_4 anyonik yapı grupları ve bunların kısmen protonlanmış türleridir. Borofosfatların sistematik olarak incelenmesine 5 yıl önce başlanmış olmasına rağmen bugüne kadar çok sayıda borofosfat ve bunların kristal yapıları literatürde yayımlanmıştır. Örnek olarak, (M) Li, Na, K, (NH^{4+}), Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ag ve Pb gösterilebilir. Borofosfatların yapısal kimyasının geliştirilmesine yönelik ilk yaklaşımlar, silikat kristal kimyasının genel çizgisini takip eden birincil yapı birimlerinin bağlantı prensiplerine dayandırılmaktadır. Katyonların yük, boyut ve koordinasyon davranışının, anyonik yapısal birimlerin boyutsallığı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmekte olup bu

aşamadaki sınıflandırmanın sadece anyonik kısmi yapılara odaklandığı belirtilmektedir [11].

Borofosfatların kristal yapıları önce susuz ve hidratlı fazlara ayrılmaktadır. Diğerleri (molar) B:P oranlarına dayanmaktadır. Günümüzde, borofosfat anyonlarının yapısal kimyası, izole edilmiş türlerden, oligomerlerden, halkalardan ve zincirlerden katmanlara ve çerçevelere kadar uzanmaktadır [11].

Geleneksel zeolitler, alümosilikatlar ve ilgili gözenekli materyalleri içeren kristalin anorganik açık çerçeveleri mikro elektronikten medikal teşhis alanlarına kadar olan alanlarda bilimsel ve teknolojik açıdan ilgilidir. Örnekler, $AlPO_n$ (Al-P-O sistemleri), $GaPO_n$ (Ga-P-O sistemleri), $MeAPO_n$ (metal-Al-P-O sistemleri) ve analoglarıdır. Hepsinin ortak noktası karmaşık okso-anyonlar, açık çerçeve yapılara neden olan oksijen atom köprüleri yoluyla birbirine bağlanmaktadır. Bu sınıf bileşiklere yönelik geniş ilgi zeolitlere benzer çerçeve yapılarının yalnızca yüzeylerinde değil malzemenin tümünde atomlar, iyonlar ve moleküller ile etkileşime girebilmesinden kaynaklanmaktadır [12].

BPO_4 'ün kendisi endüstriyel olarak hidrasyon, dehidrasyon, alkilasyon ve oligomerizasyon reaksiyonları için bir katalizör olarak uygulanmasına rağmen borofosfatların ve ilgili M-B-P-O (M- metal atomları) sistemlerinin çerçeve yapılarının günümüze kadar çok ilgi görmediği bilinmektedir [12].

1994'te yapılan öncü bir çalışmadan sonra, oligomerik üniteler, zincirler, şeritler, katmanlar ve üç boyutlu çerçeveleri rapor edilmiştir. Anyonların yapı kümesi $B_{\psi 3}$, $B_{\psi 4}$ ve $P_{\psi 4}$, protonuz ve protonlanmış ($\psi = O, OH$) yalnızca çok yönlü bağlara sahip değildir, yalancı tetrahedral yapı blokları merkezi olmayan simetrik ve kiral yapılara bile neden olabilir. Bu doğrusal olmayan optik (Non Linear Optics, NLO) materyalleri keşfetmek için büyük bir motivasyonu sağlamaktadır [12].

Borofosfatlar için potansiyel uygulamalar, lüminesans, manyetizma ve iletkenlik gibi ilginç fiziksel özelliklere sahip olan metal katyonların yanı sıra geliştirilmiş katalitik özelliklerin eklenmesi ile daha da arttırılabilir. Yapısal ve kompozisyonel çeşitlilik, potansiyel özellikler ile birlikte, araştırmacılara gelişmiş fonksiyonel anorganik katıları tasarlamak için geniş bir araç hazinesi kazandırmıştır [12].

Borofosfat yapısal kimyasını sistemleştirmeye yönelik ilk yaklaşım, 1997'de ortaya çıkmıştır. Uygulanabildiğinde, Liebau ve Pauling tarafından silikatlar için geliştirilen klasifikasyon ilkeleri BPO'ya devredilmiş ve BPO'lar birincil yapı birimlerinin bağlantı esaslarına dayanılarak sınıflandırılmıştır.

BPO yapılarının istikrarlı bir şekilde büyümesi, Kniep ve arkadaşlarının, anyonik bileşimlere ve bağlantı modellerine dayanılarak BPO'lar için geliştirilmiş bir sınıflandırma geliştirmelerine neden olmuştur.

Anyonik düzenlemeler bor ve fosforun tetrahedral koordine edildiği "tetrahedral" BPO'lara bölünmüşken, "karışık koordine edilmiş" BPO'lar için trigonal BO_3 grupları da gözlemlenebilmektedir. Metal borofosfatlar ilave olarak yoğunlaşmış makro anyonlarda metal tetrahedra birimleri içerir. Koordinasyon kalıbı, B:P oranı ve boyutsallık temelinde 30'dan fazla temel yapı birimi (FBU) tanımlanmıştır. Temel yapı birimleri için özel bir temsilci adlandırması geliştirilmiş ve tetrahedral üniteler kare "□" ile, üçgensel düzlemsel üniteler ise üçgen "Δ" ile gösterilmiş, halkalar için çokyüzlü payda "<...>", merkez birimler tarafından bir dallandırma ünitesi tarafından "[...]" ile çevrilmekte ve dallar "|" ile ayrılmaktadır. İki ünite paylaşılan durumlarda ise paylaşılan çokyüzlü yüzeyler sayısı -, =, ≡ ile belirtilmektedir.

Bilinen yapıların detaylı analizi, yeni yapı ilkelerini ortaya koymuştur. Örneğin, metal borofosfatlar ($MBPO_n$) için, eşit dört yüzlü örnekler de hiçbir bağlantı anyonik kısmi yapılarda bulunmamaktadır. Başlıca yapısal motif, bir borat birimi ve bir okso-metal tetrahedron ile birbirine bağlanmış iki fosfat grubunun dört üyeli bir halkasından oluşmaktadır. B:P oranı ile borofosfatların boyutsallığı ilişkilidir ve karışık koordineli borofosfat anyonlarının boyutlarının bir boyut ile sınırlı olduğu anlaşılmaktadır [12].

Günümüzde de devam etmekte olan araştırma faaliyetleri ile yeni BPO yapı türlerinin sayısı sürekli olarak artmakta ve genel yapı ilkeleri ile yapısal kalıplar daha belirgin hale gelmektedir. $KMBP_2O_8$ 'de (M=Sr, Ba) açık dallı, 12 üyeli bir halka bulunmuştur. $[H_2B_2P_4O_{16}]^{4-}$, $[B_2P_3O_{14}(OH)]^{8-}$ ve $[B_6P_9O_36OH]_3$ gibi yeni üç boyutlu anyon kısmi yapıları keşfedilmiştir. $Li_2B_3PO_8$ yapısının aydınlatılması karışık koordine BPO'lar için temel yapı birimini iki boyuta genişletmiştir. P-O-P

bağlantılarının gözlemlendiği birkaç BPO bileşiklerinde ise BPO'ların bağlantı biçimlerini Pauling belirtmiştir [12].

BPO'ların pratik uygulamalarında hızlı bir gelişmenin yanı sıra, yeni temel yapı biriminin yükselişi, potansiyel uygulamaların daha iyi anlaşılması ve kullanılması için sentetik teknikler ve yapısal kimyadaki BPO'ların en yeni yönlerini kapsayan acil olarak daha fazla araştırma önerilmektedir [12].

"N" yeni temel yapı birimlerini, "K" Kniep ve arkadaşlarının incelemesinde tanımlanan bilinen temel yapı birimlerini belirtmektedir. "Q" bor ve fosforun bağlandığını ve n koordinasyon numarasını gösterir. "T", yapıda sadece tetrahedral kompleks anyonların mevcut olduğu anlamına gelmektedir ve "M" karışık koordineli anyonik kısmi yapıları ifade etmektedir [12].

BPO₄ bileşiğinin sentezleri için farklı türde kimyasal reaksiyonların varlığı literatür bilgilerinde mevcut olup [10-12] bunlardan en önemlilerini aşağıda sırasıyla verilmiştir;

- i) $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s}) \rightarrow 4\text{BPO}_4(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 11\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- ii) $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{P}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightarrow 2\text{BPO}_4(\text{s})$
- iii) $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{s}) \rightarrow 2\text{BPO}_4(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

3. HİDROTERMAL SENTEZ

Hidrotermal sentez yöntemi, maddeleri yüksek buhar basıncında, yüksek sıcaklık sulu çözeltilerinden kristallendirmeyi sağlayan çeşitli teknikleri içeren sentez yöntemidir. Hidrotermal terimi jeolojik kökenlidir. Jeokimyacılar ve mineral bilimciler, bu yüzyılın başlarından bu yana hidrotermal faz dengesi üzerine çalışmalar yapmaktadırlar. Hidrotermal sentez, çeşitli ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. En çok kullanılan ortam ise paslanmaz çelik teflon otoklavdır. Alman kimyacı Robert Bunsen 1839 yılında, 200 °C sıcaklık ve 100 bar basınç altındaki sulu çözeltileri sabit basınç altında tutmuştur. Kristallerin hidrotermal büyütülmesine yönelik diğer çalışmalar 1845 yılında Schafhült ve 1851 yılında da Sénarmont tarafından yapılmış olup sadece mikroskobik kristaller elde edilmiştir. Bunların haricinde Nacken (1946), Hale (1948), Brown (1951), Walker (1950) ve Kohman (1955) gibi bilim adamları da önemli çalışmalar gerçekleştirmişlerdir [13].

Elementler, basit ve karmaşık oksitler, tungstenatlar, molibdenatlar, karbonatlar, apatitler, boratlar, silikatlar, vanadatlar, fosfatlar vb. birçok farklı sınıfa ait olan çok sayıdaki bileşikler hidrotermal koşullarda sentezlenmişlerdir. Hidrotermal sentez, sentetik kuvars, değerli taşlar ve ticari önemi olan tek kristalleri büyütmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Verimli şekilde büyütülmüş kristallerin bazıları zümrüt, yakut, kuvars ve aleksandrit taşıdır. Bu metot hem özgün fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin araştırılmasında hem de yüksek sıcaklık ve basınç altındaki karmaşık çok bileşenli sistemlerin fizikokimyasal olarak sistematik incelenmesinde oldukça verimli bir yaklaşım olduğu anlaşılmaktadır [13].






3.1 Borofosfatların Hidrotermal Sentezi

Açık çerçeveli anorganik materyaller, soğurma ve ayırma, heterojen kataliz ve iyon değişimi alanlarındaki geniş uygulamaları nedeniyle başarılı bir araştırma yapmıştır. Silikatlar, alüminosilikatlar ve alüminofosfatlar üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Son yirmi yılda, çeşitli yapısal tipleri olan birkaç açık çerçeve

borofosfat, hidrotermal ve borik asit akış yöntemleri gibi farklı teknikler kullanılarak sentezlendiği görülmüştür. Bununla beraber, bu borofosfat çerçevelerinin çoğu geçiş metali atomlarını içermekte ancak bunların sadece bir azınlığı üç boyutlu anyonik kısmi yapılara sahip olduğu anlaşılmaktadır. Metal atomlarla bağlantılı olan çerçevelerle karşılaştırıldığında, üç boyutlu anyonik kısmi yapılardan oluşan bu çerçevelerin, en üst düzey kanallar oluşturma potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir [14].

B_3P_2 'nin belirgin bir dezavantajı, düşük termal kararlılığıdır. Bu nedenle, geliştirilmiş termal kararlılıkları olan yeni açık çerçeve borofosfatların üretimi için yeni sentez yollarının geliştirilmesi önemlidir. Bu bağlamda, değişken Si/Al oranlarını kullanarak alüminosilikat zeolitlerinin kontrollü sentezinde kullanılanlar önemlidir [14].

Tablo 3.1: Susuz borofosfatlar.

| KOMPLEKS ANYONLAR | | B[CN] | B:P | BİLEŞİK |
|-------------------|---|-------|------------------|--|
| TEK |  | [3] | 1 | $\alpha\text{-Zn}_3[\text{BPO}_7]$ |
| ÇİFT/TEK |  | [3] | $\frac{1}{0.33}$ | $\text{Co}_5[\text{BP}_3\text{O}_{14}]$ |
| ZİNCİR |  | [4] | 1 | $\text{M}[\text{BPO}_5]$ M=Ca, Sr M=Pb |
| KAPALI HALKA |  | [4] | 0.66 | $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ |
| AÇIK HALKA |  | [4] | 0.33 | $\text{M}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ M=Ba M=Pb |

Tetrahedral borat ve bor atomları mavi, fosfat tetrahedral kırmızı, BO_3 gruplarının oksijen atomları gri küreler, CN koordinasyon numarasıdır [11].

Susuz borofosfatlar tablo 1'de verilmiştir. Yapısal ayrıntıları tartışmadan önce "susuz" sınıflamasının, hazırlanma için hidrotermal koşulları hariç tutmadığına dikkat edilmelidir.

Verilen zincir yapıları, BO_4 düzgün dörtyüzlülerin tüm köşelerinin komşu tetrahedral ile ortak köşeler paylaştığı ortak ilkeyi göstermektedir. Zincir anyonları 3 katlı ve tetrahedral koordinasyonlu bor içerir. BO_3 grupları sadece borat türlerine bağlıdır. BO_3 gruplarının sıkışık olmayan oksijen pozisyonları daima protonlanmaktadır. BO_4 tetrahedranın tüm köşeleri, ortak köşelerini zincirlerdeki komşu birliklerle paylaşmaktadır.

BO_4 ve $PO_3OH / (PO_4)$ gruplarının dönüşümlü olarak ortaklaşa paylaşılması, köşelerin lityum ve amonyum bileşiklerinin döngü dalları, düzlemsel dimerik birimler $B_2O_3(OH)_2$ ile yoğunlaşma ve üç üyeli borat halkaları oluşumu ile tek borat tetrahedral ile sınırlandırılmıştır [11].

Hidratlı borofosfatlardan $B:P=1$ ve $B:P<1$ olanlar sadece düzgün dörtyüzlü borat ve fosfat oluşmuş olup bunlar üçgensel düzlem koordinasyonunda bor içermezler. Dallanmamış dört yüzlü $Fe[B_2P_2O_7(OH)_5]$ 'in kristal yapısında tek zincir bulunur, tetrahedral boratın kesilmemiş köşeleri OH gruplarına karşılık gelir veya komşu polimerlere "simetrik" hidrojen köprülerinde bulunmaktadır. Karmaşık çerçeve tetrahedral 3-, 4-, 6-, 9- ve 12- üyeli halkalardan oluşmaktadır. Borat tetrahedranın tüm köşeleri komşu borat ve fosfat gruplarının köşeleriyle bağlantılıdır.

Bileşikler fazla fosfatı temsil etmesine rağmen hiçbir P-O-P bağlanması gözlemlenmemektedir. En küçük tetrahedral oligomer, iki fosfat grubunun dalsız üçlüsü ve ortak köşeleri paylaşan bir borat birimi $(NaFe[BP_2O_7OH])_3$ ve $Mg_2[BP_2O_7(OH)_3]$ 'dir. İki dalsız tetrahedral üçlüler açık dallı dört üyeli bir halka $(K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2])$ ve bir döngüsel dallanmış zincir fragmanı $(Na_4Cu_3[B_2P_4O_{15}(OH)_2] \cdot 2HPO_4)$ 'e karşılık gelmektedir [11].

Sodyum-bakır bileşiği ek olarak izole HPO_4 grupları içerir. Merkezi zincir borat ve fosfat birimlerinden oluşmaktadır. Zincir boyunca ilave bir PO_4 grubu ile iki borat tetrahedranın bağlanması, dört üyeli tetrahedral halkaların oluşumuna yol açmaktadır. $M[B_2P_2O_8(OH)]$ çerçeve yapısının özellikleriyle uyumlu olarak, katman yapılarında üçüncül fosfat tetrahedralı da bulunmaktadır.

Şimdiye kadar bilinen borofosfatların kesin kristal yapılarının sayısı oldukça küçüktür. Yapısal sınıflamalara dayanarak şu ek ilkeleri inceleyelim;




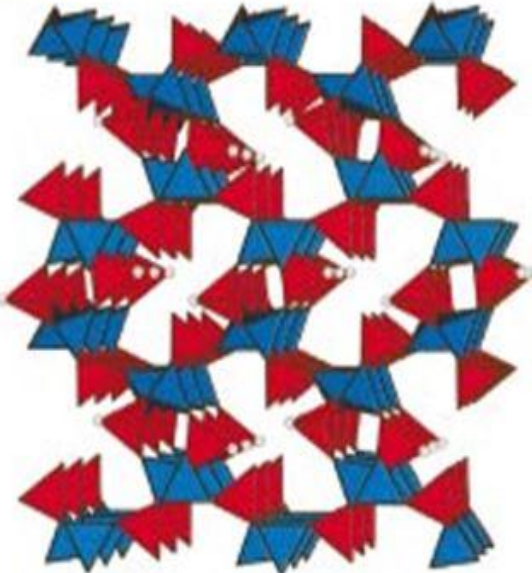
- 1) B:P>1 molar oranına sahip bileşikler 3 katlı bor ve tetrahedral koordinasyonu içermektedir.
- 2) Hidratlı fazlardaki borat türlerinin köşeler arası kesişme noktası, OH gruplarına karşılık gelmektedir.
- 3) Boratların yapısal kimyasına yaklaşım, sıklıkla üç elemanlı halkaların oluşması ile verilmektedir.
- 4) P-O-P bağlanması gözlenmemiştir.
- 5) Fosfatların yapısal kimyasıyla ilişkiler, katman ve çerçeve yapılarında üçüncül fosfat tetrahedral varlığı ile verilmektedir [11].

Tablo 3.2: B:P>1 oranında hidratlanmış borofosfatlar.

| KOMPLEKS ANYONLAR | B[CN] | B:P | BİLEŞİK |
|------------------------|---------|-----|---------------------------|
| ZİNCİR | | | |
| DALLI DÖNGÜ | [3]+[4] | 5 | $K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$ |
| AÇIK DALLI DÖNGÜ | [3]+[4] | 3 | $Li[B_3PO_6(OH)_3]$ |
| AÇIK DALLI DÖNGÜ | [3]+[4] | 3 | $(NH_4)_2[B_3PO_7(OH)_2]$ |

Tetrahedral koordinatlı borat ve bor atomları mavi, tetrahedral fosfat kırmızı, üçgensel düzlem bordaki oksijen atomları gri küreler, OH grupları siyah küreler, CN koordinasyon numarası olarak belirtilmiştir [11].

Tablo 3.3: B:P=1 molar oranında hidratlanmış borfosfatlar.

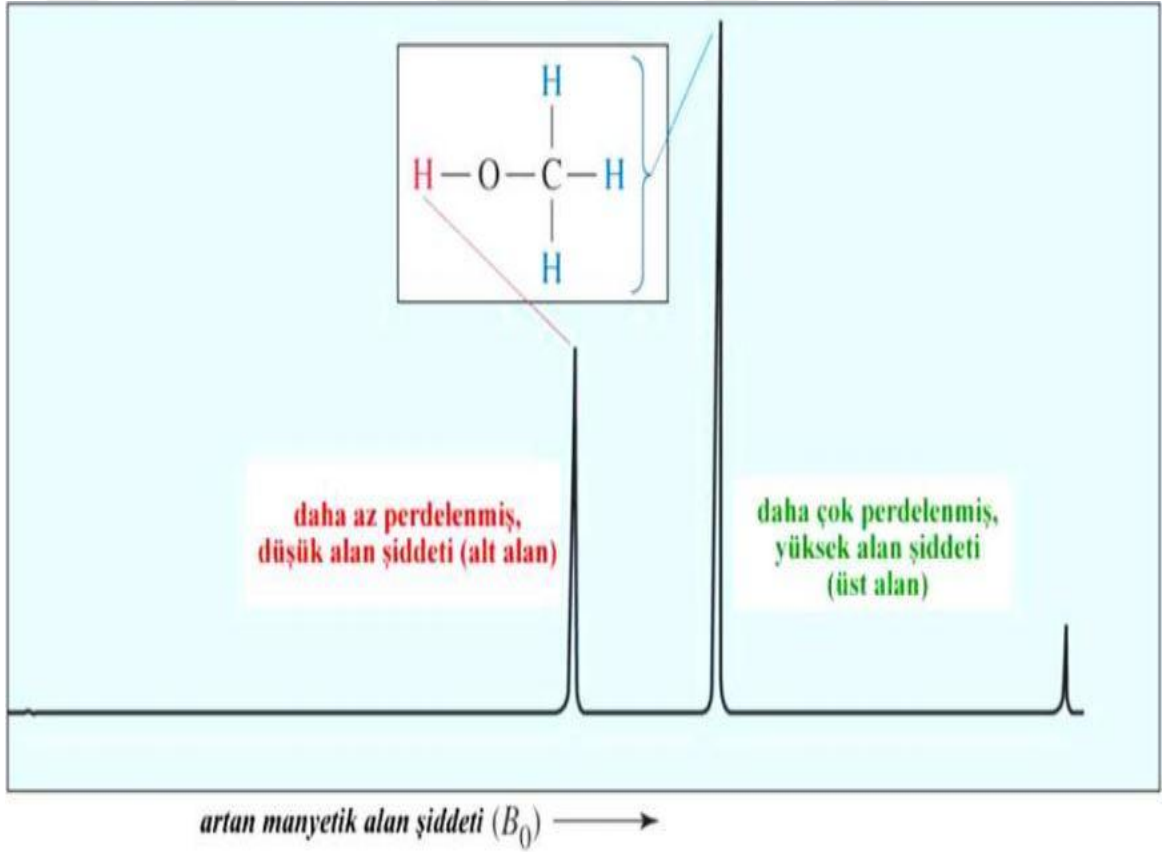
| KOMPLEKS ANYONLAR | B[CN] | BİLEŞİK |
|---|-------|---|
| <p>TEK</p>  | [4] | $\text{Mn}_3(\text{OH})_2[\text{B}(\text{OH})_4][\text{PO}_4]$ |
| <p>ÇİFT</p>  | [4] | $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$ |
| <p>DALSIZ ZİNCİR</p>  | [4] | $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ |
| <p>BAĞ ÇERÇEVESİ</p>  <p>3-, 4-, 6-, 9- ve 12 ÜYELİ HALKALAR</p> | [4] | $\text{M}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ M=Rb,Cs |

Tetrahedral borat mavi, Tetrahedral fosfat kırmızı, OH grupları gri küreler, CN Koordinasyon Numarası olarak belirtilmiştir [11].

4. NÜKLEER MANYETİK REZONANS (NMR) SPEKTROSKOPİSİ

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Çok çeşitli çekirdeklerin çalışılmasında kullanılabilir. Bunlar; ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P 'dir [15].

NMR spektrofotometresi 4 ana bölümden oluşur. Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs, radyo frekans vericisi, radyo frekans alıcısı, kaydedicidir [16].



Şekil 4.1: NMR spektrumu.

4.1 Kristal Yapılı Borofosfatların Karakterizasyonunda NMR Tekniğinin Kullanılması

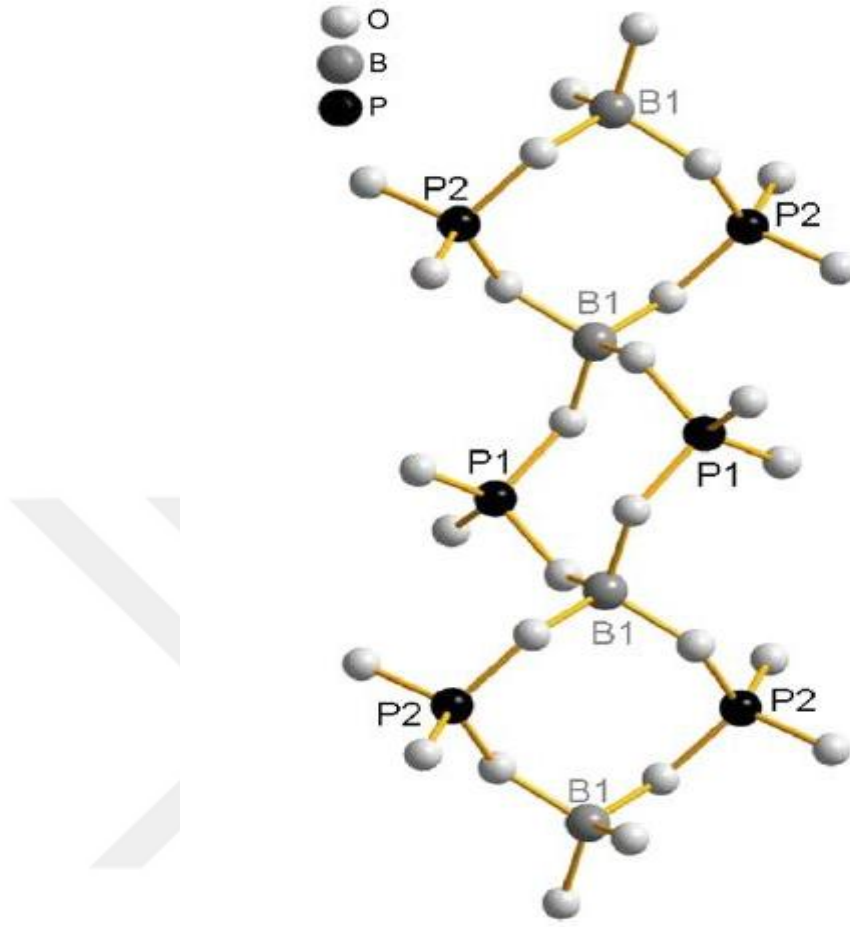
Temel bilimin bakış açısının yanı sıra borofosfatlar, kataliz ve seramik mühendisliğinde ve hızlı iyon ileten malzemeler için çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanıldığı dikkat çekmektedir. Günümüzde amorf sistemlerin yapıları ile ilgili en değerli bilgiler katı hal NMR incelemelerinden gelmektedir. Bu bağlamda, camı malzemelerdeki ikinci en yakın komşu dağılımlar (ağa bağlılıklar) hakkında değerli bir bilgi kaynağı olarak rotasyonel eko çift rezonans (REDOR) gibi gelişmiş iki kutuplu yöntemler son zamanlarda geliştirilmiştir.

Borofosfatların yapıları, birbirine bağlı olan ve bir, iki ve üç boyutlu topolojilerle karmaşık ağlar oluşturabilen BO_3 , BO_4 ve PO_4 ünitelerinden oluşmaktadır. Son yıllardaki çalışmalar, borofosfat camlarında bor-oksijen-fosfor bağlantısının kapsamı hakkında önemli ayrıntıları ortaya çıkarmak için REDOR deneylerinin ortaya koymuştur. Bununla birlikte, bu tür çalışmalar nükleer aralıklı uzaklık dağılımlarının iyi bilinen kristal modeli bileşikleri üzerinde dikkatle geçerli kılınması veya ölçümleme çalışmalarını gerektirir [17,18].

4.1.1 $NH_4[ZnBP_2O_8]$

Bu bileşik, çinko borofosfat ve ortak köşeleri paylaşan çinkoat, borat ve fosfat tetrahedral ile değiştirilerek inşa edilmiş kalsiyum alüminosilikat tipi topoloji ile bir açık yapı oluşturmaktadır. Borofosfat kısmi kristal yapısı, birbirine bağlı $P=2B$ ve $B=4P$ birimleri katmanlarına (bir eşsiz bor ve iki az farklı fosfor bölgesi) dayanmaktadır. Şekil 4.3, ^{11}B $\{^{31}P\}$ REDOR sonuçlarını göstermektedir. Daha önce belirtildiği gibi bu tutarsızlık telafi edilmiş REDOR deneyiyle dengelenememiş ^{31}P kimyasal kayma anizotropisinin neden olduğu sistematik bir hatadan ortaya çıkabilmektedir [18].

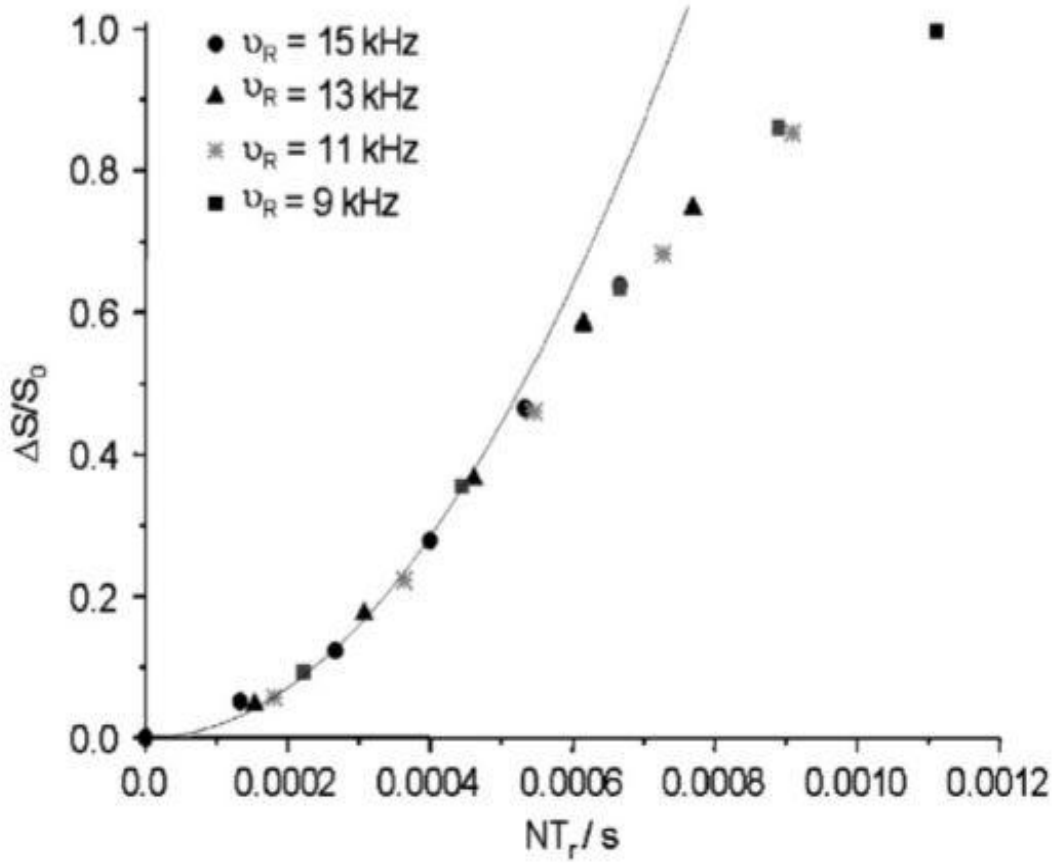
Yapısal parametreleri (P-O bağ uzunluğu ve O-P-O bağ açısı dağılımları) gerçekten çok benzer olan kristalografik açıdan farklı iki fosfor alanı bu spektrumda çözülememektedir [18].



Şekil 4.2: $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ kristal yapısında koordinasyon polimeri bağlanması.

4.1.2 $\text{Rb}_3[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$

Bu borofosfat, $P21/c$ uzay grubunda kristalleşmektedir. Ortak köşeler vasıtasıyla zincir yönünde tetrahedral fosfat P(1) ile bağlanan bitişik bozulmuş borat tetrahedral çiftlerinden oluşan tek boyutlu sonsuz anyonik düzen oluşturur. İki bitişik borat birimi kalan köşelerini iki döngü dallı hidrojen fosfat grubuyla paylaşmaktadır. Yerel bor ortamı bu nedenle üç B-O-P bağı ve bir B-O-B bağı ($\text{B}_3\text{P}^{(4)}$ birimleri) kapsar ve iki bitişik borat birimi kristalografik olarak eşdeğer olduğu görülmektedir.

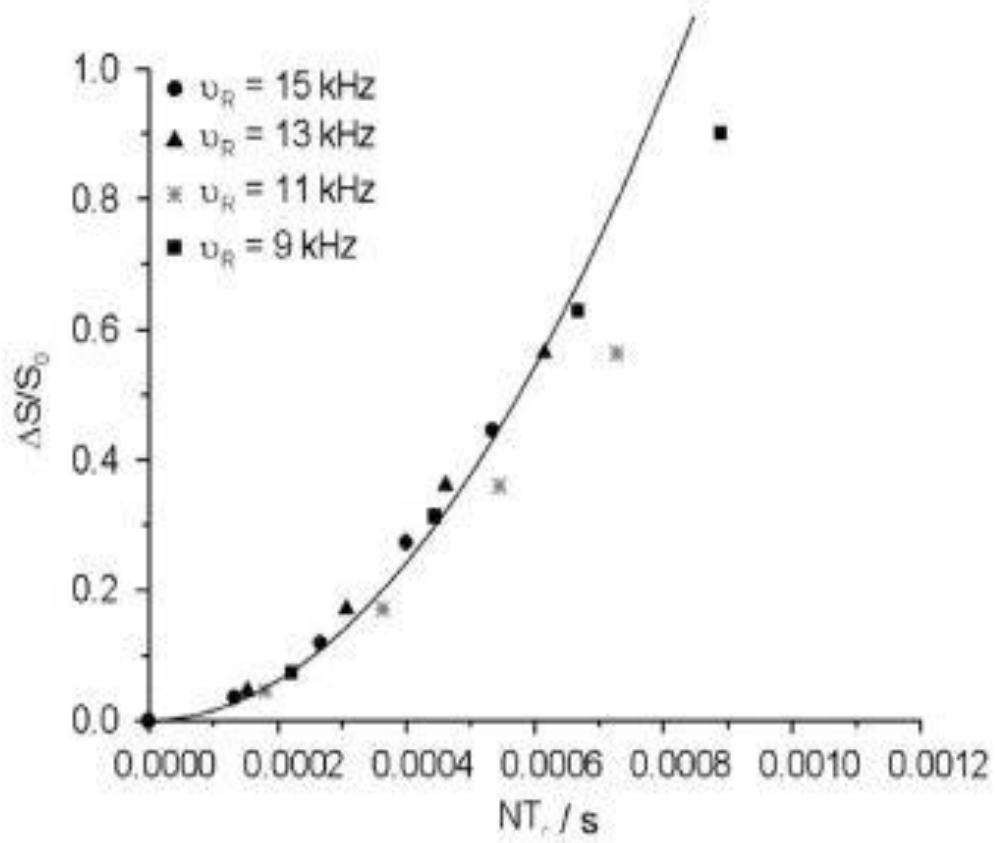


Şekil 4.3: Farklı döndürme hızlarında $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ için ^{11}B $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR eğrisi ölçümleri.

4.1.3 $\text{K}_3[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_3]$

$\text{K}_3[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_3]$, C2/c uzay grubunda kristalleşir ve tepe noktası vasıtasıyla bağlanan borattan ve mono hidrojen fosfat tetrahedraldan oluşan karmaşık $\frac{1}{\infty}[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_3]$ anyonları içermektedir. Kristalografik olarak bor, dört B-O-P bağını ($B_{4P}^{(4)}$ birimleri) içerir. ^{11}B MAS-NMR spektrumu (Şekil 4.3), B-O bağ uzaklıklarının küçük aralıkları (145.9-146.9 pm) ve O-B-O bağ açılarında (107.2-113.01) tutarlı olan oldukça zayıf dörtlü kutupsal birleşmeyi göstermektedir. Ayrıca ^{11}B $\{^{31}\text{P}\}$ dipol-dipol bağlantısının büyüklüğü muhtemelen daha öncede belirtilen aynı nedenlerden dolayı daha düşük tahmin edilmiştir.

Fosfor atomlarının çevreleri ile ilgili olarak, kristal yapısı üç farklı fosforlu bölgedir. P atomu iki borat birimi bağlar ($P_{2B}^{(2)}$ birim), fosfor atomlarından ikisinde bir P-O-B köprüsü ve üç adet köprü oluşturmeyen oksijen atomları bulunmaktadır. Ayrıca rezonanslar, heteronükleer ^{31}P - ^1H skalar etkileşimleri ile bölünür. Bu etki, özellikle, $\sim 11.5\text{ppm}$ 'de sinyal olarak görülmektedir [18].



Şekil 4.4: Farklı dönüş hızlarında $\text{K}_3[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_3]$ için $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR eğrisi ölçümleri.

5. DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK AKTİVİTEYE SAHİP ALTI VE ONİKİ ÜYELİ BOROFOSFAT HALKA YAPISININ SENTEZİ

Doğrusal olmayan optik, kimya, fizik, biyoloji ve mühendislik alanlarında ve çeşitli alanlarda dinamik rol oynayan geniş bir araştırma alanıdır, ayrıca teknoloji alanını da kapsamaktadır. Boratlar ve fosfatlar göze çarpan anorganik NLO (nonlinear optics) malzemelerinin önemli kriterleridir. Örnek verecek olursak, β -BaB₂O₄ (BBO), LiB₃O₅ (LBO), CsLiB₆O₁₀ (CLBO), CsB₃O₅ (CBO), KTiOPO₄ (KTP) ve KH₂PO₄ (KDP) örneklerini verebiliriz. Bu malzemeler, yüksek hasar eşiğine, geniş ultra mor şeffaflığa, hafif bir çift kırılmaya ve mükemmellik doğrusal olmamasına karşın onları çeşitli alanlara uygulayabiliriz. Son zamanlarda bilim adamları ilginç yapısal kimyaları ve potansiyel uygulamaları nedeniyle metal borofosfatlara çok dikkat ettiğini görmekteyiz. Borat ve fosfat içeren malzemeler iki sınıfa ayrılmaktadır. Boratlar ve fosfatların anyonik grupları borofosfat içinde bağlanırken borat fosfatta borat ve fosfat anyonik birimleri arasında hiçbir bağ yoktur ve bunlar BO₃, BO₄ ve PO₄ grupları gibi karmaşık anyonik gruplar tarafından oluşturulmaktadır. Bunların arasında, üçgensel düzlemlili BO₃, geniş ikinci nesil harmonik etkisi de dahil olmak üzere farklı özellikleri gösterir ve BO₄ gruplarına kıyasla derin UV ve NLO yapılarına daha fazla katkıda bulunur. Böylelikle, kimyasal yapıları geniş varyasyon gösteren borofosfat yeni bileşiklerin araştırılması için büyük ilgi uyandırmaktadır [19].

Bugüne kadar, borat ve fosfat gruplarını içeren birkaç malzeme BO₃ ve PO₄ gruplarına sahip ilk borofosfat olan Co₅BP₃O₁₄, manyetik özelliklere sahiptir. Çeşitli temel yapı birimlerini içeren Li₂Cs₂B₂P₄O₁₅, LiK₂BP₂O₈, Li₃M₂BP₄O₁₄ [M=K, Rb]. Ba₃ (ZnB₅O₁₀) PO₄, Cd₃BPO₇, BPO₄, β -Zn₃BPO₇, MBPO₅ (M=Sr ve Ba) ve AXBP₂O₈ (A=K, X=Sr, Ba ve A=K, Rb, X=Pb) NLO materyalleri örnek gösterilebilir. Diğer örnekler arasında ise K₇B₂P₅O₁₉, Na₃B₆PO₁₃ ve Na₃BP₂O₈, Li₂B₃PO₈, Li₃BP₂O₈, Sr₆BP₅O₂, Li₂NaBP₂O₈ ve LiNa₂B₅P₂O₄, Li₃Cs₂M₂B₃P₆O₂₄ bulunmaktadır. Ayrıca Kniep ve arkadaşları çalışmalarında borofosfat bileşiklerini ayrıntılı bir şekilde incelemiştir [19].

Borofosfatlar yeni ve modern teknolojide, benzersiz yapısal özelliklere ve uygulamalara sahip önemli bir sınıftır. Etkileyici kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle, araştırmacıların dikkati bu tür bileşiklerin tasarımına, sentezine ve karakterize edilmesine yöneldiği görülmektedir. Bu bileşikler çoğunlukla hidrotermal koşullar altında sentezlenmiştir. Susuz borofosfat bileşikleri oldukça nadir bulunur ve yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonu yoluyla sentezlenir. Burada, 6 ve 12 elemanlı halka yapılarının üç boyutlu çerçevesine sahip iki borofosfat bileşiği yani $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ ve $\text{RbBaBP}_2\text{O}_8$, başarıyla sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin sentezinde ve karakterizasyon çalışmalarında ise ICP, tek kristal X ışını kırınım analizi, IR, UV-VIS, TG ve ikinci harmonik üretim ölçümleri de en çok katı-hal tepkimeleri ile gerçekleştirilmiştir [19].

6. YENİ AÇIK ÇERÇEVELİ METAL BOROFOSFATLARIN İYONOTERMAL SENTEZLERİ VE KARAKTERİZASYONLARI

Çözücü olarak iyonik sıvı halde 1 etil 3 metilimidazolyum ([Emin]Br) iyonotermal koşullar altında üç yeni açık çerçeve metal borofosfat ($[\text{Na}_6\text{Co}_3\text{B}_2\text{P}_5\text{O}_{21}\text{Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CİS-4), $\text{K}_5\text{Mn}_2\text{B}_2\text{P}_5\text{O}_{19}(\text{OH})_2$ (CİS-5), $(\text{NH}_4)_8[\text{Co}_2\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_3(\text{OH})_4]$ (CİS-6) hazırlanmıştır. Anorganik açık çerçeve bileşikleri özelliğinde olan metal borofosfatlar, iyon değiştiriciler veya moleküler elekler olarak uygulamaları nedeniyle kimya ve malzeme bilimine büyük ilgi duymaktadır. Geniş kapsamlı araştırma, optik ve elektro fizikteki çeşitli yapısal mimarileri ve ilginç özellikleri nedeniyle son yıllarda çerçeve metal borofosfatları yoğunlaştırmıştır. İlk borofosfatın $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ açık bir çerçeve yapısına sahip olduğu 1996 yılında bildirilmiştir [20].

Çeşitli boyutlarda ve stokiyometrilere sahip geniş bir borofosfat spektrumu, şablon olarak organik aminli ya da organik olmayan hidro-solvotermal ve borik asit akı yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Borofosfatların yapısal kimyası, oligomerik üniteler, zincirler, kurdeleler, katmanlar ve üç boyutlu çerçeveler gibi çeşitli B/P oranları ve çeşitli anyonik kısmi yapıları (sadece bor ve fosforlu polihedraller içerir) sunmaktadır. Bununla birlikte, açık çerçeve borofosfatlar ailesinde, B/P oranı 2/5 olan bileşiklerin sadece iki raporlanmış yapı içerdiğini belirtmeliyiz. Çeşitli anyonik kısmi yapıların yanı sıra geçiş metali iyonları borofosfat yapılarının oluşmasında önemli rol oynamaktadır ve koordinasyon geometrilerinin ve eşgüdüm ortamlarının zengin çeşitliliğini göstermektedir. Bugüne kadar, borofosfatların tüm aileleri için karmaşık anyonların, oksoligonlarının yerine konulduğu bilinmektedir. Ayrıca borofosfatların tüm aileleri için bile, kompleks anyonların oksoligonlarının yerine konulduğu bilinmektedir [20].

Açık çerçeve malzemeleri tipik olarak hidro/solvotermal yöntemler kullanılarak sentezlenmektedir. Son araştırmalar, iyonotermal sentezin yani çözücü olarak iyonik sıvının ve bazen şablonun veya yapı yöneltici maddenin kullanılmasının, rutin olarak elde edilmesi güç olan yeni yapılar ve özel özelliklere

sahip inorganik açık çerçevelerin hazırlanmasında umut verici bir teknik olduğunu ortaya koymaktadır. İyonik termal sentez hidro/solvotermal koşullarda geleneksel olarak kullanılan su/alkol oranına kıyasla iyonik sıvı çözücü sisteminin farklı kimyası nedeniyle kimyagerler tarafından büyük ilgi görmüştür. Yeni yapısal mimarilere ve yeni kompozisyonlara, ilginç özelliklere sahip daha birçok açık çerçeve bileşiği, iyonotermal yöntemle hazırlanmıştır. Borofosfat sisteminde oynanan geçiş metal iyonlarının önemli rolü göz önüne alındığında, benzersiz yapı özelliklerine sahip yeni metal borofosfatların, iyonotermal metotla hazırlanacağı beklenmektedir [20].



7. P-O-P BOROFOSFAT SERİLERİNİN DOĞRUSAL OPTİK ÖZELLİKLERİ

Bir dizi P-O-P bağlantılı alkali metal borofosfatlar, yoğunluk fonksiyonu teorisi (Density Function Theory, DFT) içindeki deney ve düzlem dalga potansiyel teknolojisine dayanılarak incelenmiştir. Temel yapı birimlerinin yapısal kimyası, elektronik yapı ve doğrusal optik özellikler materyal açısından tartışılmaktadır. Bağlanma sırası değerinin sonuçları, B-O-P bağlantısındaki P-O bağının P-O-P bağlantısındaki bağlamdan göreceli olarak daha kuvvetli olduğunu ortaya koymaktadır. Popülasyon analizi ayrıca P-O bağının özelliklerini açıklamak için de kullanılmaktadır. Elektronik yapı ve absorpsiyon kenarı, deneyler ve hesaplamalara dayanarak ayrıntılı olarak incelenmiş ve tartışılmıştır. Hesaplanan çift kırılma, BO_4 ve tetrahedral PO_4 'dan oluşturulmuş anyonik çerçeve için oldukça küçüktür. BO_3 veya BO_4 ve PO_4 gruplarından kompleks anyonik yapılar içeren borofosfatlar, $M_xO_y-B_2O_3-P_2O_5(-H_2O)$ (M = ana grup/geçiş metali, amonyum) sistemleri ve bunların kısmen protonlanmış türlerinin ara bileşikleri olarak belirtilmektedir [21].

7.1 Optik Özellikler

Işık, ısı, radar, radyo dalgaları, x-ışınları ve elektromanyetik radyasyonun değişik formlarıdır. Bunların her biri sahip oldukları dalga boylarına göre karakterize edilmektedirler. Her elektromanyetik radyasyon boşluğu aynı hızda geçer (3×10^8 m/s). Bu hız, c boşluğun elektriksel geçirgenliği ve manyetik geçirgenliği ile alakalıdır [22].

7.2 Elektronik, Bağ Sırası, Alkali metal P-O-P Bağlantı Borofosfat Serileri

Borofosfatlı bileşikler, son yıllarda doğrusal olmayan optik malzemeler, moleküler elek, piller, lüminesans, manyetizma ve gelişmiş katalitik özellikler gibi alanlarda çeşitli yapılar, iyi fizikokimyasal sağlamlığı ve potansiyel uygulamaları nedeniyle oldukça fazla araştırılmış ve sentezlenmiştir. İlk tanımlanan borofosfat, Nöllner tarafından 1870 yılına kadar uzayabilen, doğal olarak oluşan bir kimyasal bileşik olan Lüneburgit ($Mg_3(H_2O)_6[B_2(OH)_6-(PO_4)_2]$)'dir [21].

Yüzlerce borofosfat, yüksek sıcaklıkta katı hal, hidrotermal, solvotermal, düşük sıcaklıkta akı, iyonotermal ve diğer yöntemler kullanılarak sentezlenmektedir. Borofosfatların kristal yapıları önce R. Kniep tarafından sistematik olarak dehidre ve hidratlı fazlara bölünmüştür. 2007'de R. Kniep tarafından yeni bir sınıflandırma getirilmiş ve anyonik yapılar, anyonik bileşimler ve bağlantı şekillerine dayanılarak tetrahedral ve karışık koordine borofosfatlar olarak sınıflandırılmıştır. Diğer derecelendirmeler ise boratın fosfatın molar oranına (B:P) bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Boratın fosfata oranı, sınıflandırma üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve dikkat çekici bir şekilde, anyonik yapıların boyutsallığı üzerinde de önemli bir etkiye sahiptir. Borat açısından zengin fazlar için, iki boyutlu bir tabaka yapısı olan $Li_2B_3PO_8$ hariç sadece bir boyutlu karışık koordinatlı anyonik yapılar rapor edilmiştir [21].

B:P=1 olduğunda sıfır boyutlu ve tetrahedral anyonik yapılarda sıfırdan üç boyutluya kadar karışık koordinatlı anyonik yapılar ortaya çıkmaktadır. Bileşikler fazla fosfatı temsil etse de, borofosfatlarda P-O-P bağlantısı nadiren görülmektedir. P-O-P bağlantısının önlenmesine ilişkin açıklamalarından biri Pauling'in dördüncü kuralıdır. Bu kuralda, küçük eşgüdüm sayısına sahip katyonların etrafındaki çok yüzlü ögeleri birbirleriyle paylaşma eğiliminde değildirler [21].

P-O-P bağlantılı borofosfatların ilk raporu 2010'da $Cs_2Cr_3(BP_4O_{14})-(P_4O_{13})$ ve $CsFeBP_3O_{11}$ 'dir. Daha sonra diğer dört alkali metal anhidre borofosfat, yüksek sıcaklık katı hal yöntemiyle sentezlenmiştir. Bütün bu bileşikler, fosfat açısından zengin ve tetrahedral koordineli borofosfatlardır. Burada, dört alkali metal P-O-P bağlantı borofosfata odaklanmış olup Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density

Function Theory, DFT) yöntemiyle elektronik yapı ve optik özellikleri araştırılmıştır. B-O-P ve P-O-P bağlantılarının benzerliği, iki simüle edilmiş izomer kümesi ile açıklanmıştır [21].

$K_7B_2P_5O_{19}$ (KBP), $Li_2Cs_2B_2P_4O_{15}$ (LCBP), $Li_3K_2BP_4O_{14}$ (LKBP) ve $Li_3Rb_2BP_4O_{14}$ (LRBP) malzemeleri polarizasyon uygulanan bir alana anlık yanıt vermez. Bu hem karmaşık hem de frekans bağımlı bir dielektrik ile ifade edilebilen, dielektrik kaybına neden olmaktadır.

Gerçek malzemeler, ışığı içinden geçirdiğinden iyi bir izolatör değildir, bir kısmı zayıflamaktadır.

Gerçek kısım n normal kırılma indisiyle aynıdır ve k 'ya sönüm katsayısı denir. Bir maddenin kırılma indisi ve bağıl dielektrik sabiti arasındaki ilişki Maxwell denklemlerinden türetilir.

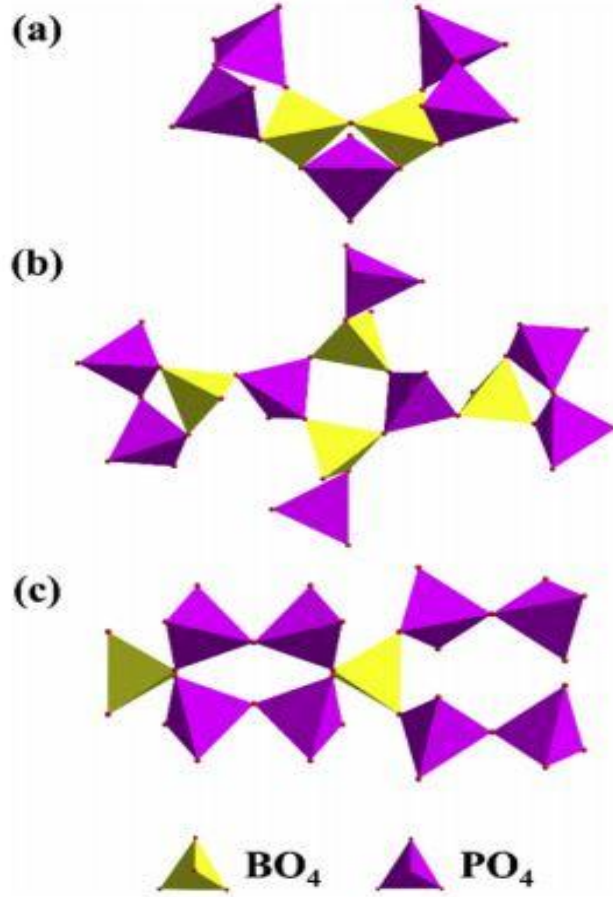
Dielektrik sabiti nedensel bir tepki gösterdiğinden, gerçek ve hayali kısımlar Kramerse Kronig dönüşümü ile bağlantılıdır. Malzemelerin doğrusal optik özellikleri ilk prensiplerden olan elektronik bant yapısı sonuçlarına göre çıkarılabilmektedir [21].

7.2.1 P-O-P Bağlantı Yapısı

P-O-P bağlantı yapılarından bahsedecek olursak, $\text{Li}_3\text{K}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ (LKBP) ve $\text{Li}_3\text{Rb}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ (LRBP) bileşiklerinin izotip olduğu ve aynı uzay grubunda kristalleştiği için yalnızca LKBO bileşiğinin yapısı ayrıntılı olarak tartışılmaktadır. $\text{K}_7\text{B}_2\text{P}_5\text{O}_{19}$ (KBP), $\text{Li}_2\text{Cs}_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$ (LCBP), $\text{Li}_3\text{K}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ (LKBP) ve $\text{Li}_3\text{Rb}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ (LRBP) bileşiklerinin yapısı Şekil 4.2 'de gösterilmektedir. Bu bileşikler, borofosfatlarda nadir bulunan bir P-O-P bağlantısına sahiptir. P-O-P bağlantısını içeren temel yapı birimi (FBU) Şekil 4.2 'de gösterilmektedir. $[\text{B}_2\text{P}_5\text{O}_{19}]$ FBU için, tetrahedral BO_4 'ü paylaşarak birbirine bağlı iki farklı halka $[\text{BP}_2\text{O}_9]$ ve $[\text{B}_2\text{PO}_9]$ tarafından oluşturulmuştur [21].

Tüm bu iki tür halka sadece tetrahedral koordinasyonda BO_4 ve PO_4 gruplar içermektedir. $[\text{BP}_2\text{O}_9]$ halkası P-O-P bağlantısını içermektedir. $[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{30}]$, O atomlarını paylaşarak birbirine bağlayan BO_4 ve PO_4 'ten oluşan LCBP'nin FBU'sudur. $[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{30}]$ birimi iki farklı çemberden oluşmaktadır [21].

Biri dallı sekiz halkalı halka $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}]$, diğeri altı elemanlı halka $[\text{BP}_2\text{O}_9]$ olup P-O-P bağı içerir. LKBP ve LRBP'nin FBU'su, ayrı bağ uzunluğu ve açısı ile iki farklı P-O-P bağlantısını kapsayan BO_4 ve PO_4 tetrahedral yapılardan oluşmaktadır [21].



Şekil 7.1: (a) KBP ($K_7B_2P_5O_{19}$), (b) LCBP ($Li_2Cs_2B_2P_4O_{15}$), (c) LKBP ($Li_3K_2BP_4O_{14}$) ve LRBP ($Li_3Rb_2BP_4O_{14}$)'nin Temel Yapı Birimi (FBU).

B-O-P ve P-O-P bağlantısı arasındaki P-O bağının farkını açıklamak için iki izomer kümesi oluşmuştur. Bir izomer, P-O-P bağlantısının yokluğunda dönüşümlü formudur (P-O-B-O-P-O-B) diğeri ise P-O-P bağının varlığı ile eşlenmiş form (P-O-P-O-B-O-B)'dir.

Alternatif form ve eşlenmiş form sırasıyla BPBP ve BBPP olarak adlandırılır. Dönüşümlü form BPBP daha düşük bir enerji ve daha büyük bir HOMO-LUMO boşluğuna sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 7.1: KBP, LCBP, LKBP ve LRBP'nin bant aralığı değeri.

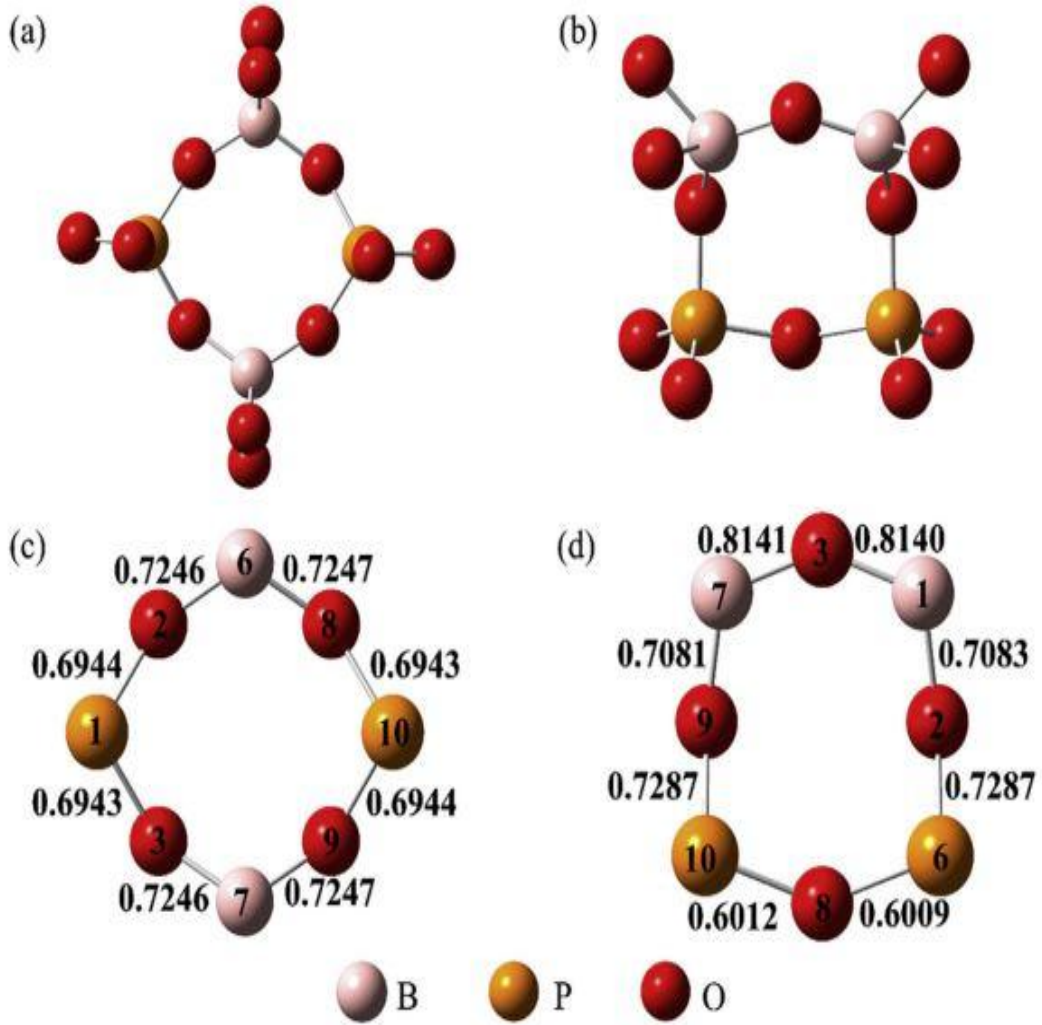
| Bileşikler | KBP | LCBP | LKBP | LRBP |
|---------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| GGA PBE (eV) | 4.33 | 5.07 | 5.26 | 5.28 |
| HSE06 (eV) | 6.38 | 6.62 | 7.40 | 7.36 |

Tablo 7.2: KBP, LCBP, LKBP ve LRBP'nin hesaplanan çift kırılma değeri.

| Bileşikler | KBP | LCBP | LKBP | LRBP |
|-------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Çift Kırılma (1064 nm) | 0.004 | 0.004 | 0.018 | 0.018 |

Wiberg bağ endeksi, atomlar arasındaki elektron yoğunluğuyla ilgili elektronik bir parametredir. Wiberg bağ indeks matrisi ve bazı önemli değerler gözlemlenmiştir. Berraklık sağlanması için birkaç oksijen atomu ihmal edilmiştir. Alternatif form için değerler 0.69'dan büyüktür [21].

Bağlanma sırası değeriyle karşılaştırıldığında, B'nin verilmesi veya B-O-P bağlantısının varlığı P-O bağının mukavemetini arttırmaktadır. P-O-P bağlantısının P-O bağ değerleri BBPP'nin bağ değerlerine çok benzemektir [21].



Şekil 7.2: (a) Alternatif izomer BPBP, (b) eşleştirilmiş izomer BBPP, (c) BPBP ve (d) BBPP'nin bağ değerleri.

Periyodik yapıların ve periyodik olmayan kümelerin farkını düşündüğümüzde, bu dört bileşiğin popülasyon analizini yapmak için CASTEP'i (Cambridge Serial Total Energy Package) de kullanabiliriz. Kolayca netleştirmek için, bu dört kristalin bir kısmı atom element simgesi ve rakamlarla işaretlenmiştir. Aynı uzay grubundaki LKBP ve LRBP bileşikleri olarak yalnızca LRBP fragmanlarının popülasyonu da literatürlerle tartışıldığı görülmektedir [21].

8. BOROFOSFAT KATKILI CAMLARDA TEK GEÇİŞLİ METAL İYONLARIN ELEKTRON TAŞIMA ÇALIŞMALARI

Tek geçişli metal iyonları, CuO, Fe₂O₃ ve CoO ile borofosfat cam serileri, eriyik soğutma yöntemi ile hazırlanmıştır. 325 K ile 600 K sıcaklık aralığında, yoğunluğu ve dc elektrik iletkenlikleri araştırılmıştır. Yoğunluk, her üç seride geçiş metali iyonu yoğunluğuyla artmıştır. Ölçülen iletkenlik sırasıyla CoO, CuO ve Fe₂O₃ katkılı camlar için 10⁻⁷, 10⁻⁶ ve 10⁻³ ile 10⁻⁶, Ω⁻¹ m⁻¹ düzeyindedir. Tüm sıcaklıklarda, Fe₂O₃ katkılı camların iletkenliği, diğer iki cam serisinde ölçülenlerden daha yüksektir. İletkenlik CuO ve Fe₂O₃'ün artan içeriği ile ilgili camlardaki serilerinde artmıştır. CoO katkılı camlarda CoO içeriği arttıkça iletkenlik azalmıştır. Genel olarak tüm serilerde artan sıcaklık ile iletkenlik artmıştır. Mott'un küçük polar atlamalı sferik cam (SPH) modeli göz önüne alınmış ve yüksek sıcaklık aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Molar hacim, polar atlama mesafesi, yarıçap, bant genişliği gibi çeşitli fiziksel parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır [23, 24].

Geçiş metal iyonları (Transition Metal Ions, TMI) içeren oksit camları, çok değerlikli hallerde (Transition Metal Ions, TMI) varlığından kaynaklanan yarı iletkenlik özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Farklı cam türleri arasında, fosfat esaslı camlar ise düşük erime ve cam geçiş sıcaklıkları ve opto elektronik, katı hal piller, yüksek güçlü lazerler vb. alanlardaki önemli uygulamalar nedeniyle bilim insanlarının ilgisini çekmektedir. Zayıf kimyasal dayanıklılık ve düşük termal fosfat camları üzerinde sınırlı çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte, birkaç bor atomunun fosfat camlarının net çalışmasına dahil edilmesi kimyasal dayanıklılığını artırmıştır. TMI katkılı oksit camlardaki iletkenliğin sıcaklık bağımlılığını açıklamak için Mott'un küçük polar atlamalı sferik cam (SPH), değişken aralık atlamalı (VRH) ve Greaves VRH modelleri gibi çeşitli teorik modeller de kullanılmıştır [23, 25].

Tablo 8.1: Camların fiziksel özellikleri.

| Cam | Geçiş Metal İyonlarının Mol Yüzdesi | D ± 0.002 (gm/cm ³) | V _m ± 0.002 (cm ³ /mol) | N ± 0.01 (x10 ²¹ cm ³) | R ± 0.01 (nm) | σ (at 500 K $\Omega^{-1}m^{-1}$) |
|-----|-------------------------------------|---|---|---|-------------------------|---|
| CO1 | 0.1 | 2.426 | 59.500 | 1.214 | 0.9375 | 9.553x10 ⁻⁷ |
| CO2 | 0.2 | 3.020 | 51.153 | 3.021 | 0.6918 | 7.221x10 ⁻⁷ |
| CO3 | 0.3 | 3.300 | 49.808 | 4.952 | 0.5867 | 5.299x10 ⁻⁷ |
| CO4 | 0.4 | 4.468 | 38.996 | 8.94 | 0.4818 | 3.640x10 ⁻⁷ |
| CU1 | 0.1 | 2.102 | 61.118 | 3.183 | 0.6799 | 1.043x10 ⁻⁶ |
| CU2 | 0.3 | 2.382 | 54.650 | 10.82 | 0.4521 | 1.818x10 ⁻⁶ |
| CU3 | 0.5 | 2.749 | 37.649 | 20.81 | 0.3635 | 5.182x10 ⁻⁶ |
| CU4 | 0.6 | 3.385 | 28.737 | 30.75 | 0.3192 | 1.179x10 ⁻⁶ |
| FE1 | 0.1 | 2.137 | 63.868 | 1.612 | 0.8529 | 1.350x10 ⁻⁶ |
| FE2 | 0.2 | 3.112 | 44.421 | 4.695 | 0.5972 | 4.867x10 ⁻⁵ |
| FE3 | 0.4 | 3.414 | 41.535 | 1.030 | 0.4596 | 3.095x10 ⁻³ |
| FE4 | 0.5 | 3.789 | 37.891 | 1.429 | 0.4121 | 3.295x10 ⁻³ |

Tablo 4 incelendiğinde, CoO içeriği arttıkça polar atlama mesafesinin (R) azaldığı ve dolayısıyla iletkenliğin CoO ile artacağı anlaşılmaktadır. İletkenliğin CoO ile azaldığı görülmektedir. Camdaki yapısal değişikliklerin, CoO 'nun artmasıyla polaronik hareketlerin ise gittikçe daha fazla engel oluşturacağı anlaşılmaktadır. Bu gibi durumlarda, polaron iletimi için aktivasyon enerjisi CoO 'de çok artış olmaktadır. Üstelik bu camlar üzerinde yapılan herhangi bir yapı araştırması, sadece CoO 'nun oynadığı engellerin rolünü ortaya koyabilir [25, 26].

Fe₂O₃'ün artmasıyla daha fazla polar iletim bandına eklenmekte ve bu da daha yüksek iletkenlik sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca Fe₂O₃ artışı ile aktivasyon enerjisinin azaldığı ayrıca Fe₂O₃ ünitelerinin cam ağı içerisindeki polaronik hareketlerin engellenmesinde rolü olmadığını açıkça gözlenmektedir [27, 28].

9. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde giriş bölümünde bahsettiğimiz borfosfatlı ve metal borfosfatlı bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu çalışmalarıyla ilgili yapılan deneysel yöntemlerden sırasıyla bahsedilecektir.

9.1 Hidrotermal Sentez

Sun W., Huang Y. X., Nokhrin S., Pan Y. ve Mi J. X.'in çalışmalarının amacı, borofosfatların hidrotermal sentezinde çalışma hipotezi, B/P oranını ayarlayarak borofosfatların ısıl kararlılığını artırmak için uygun bir yöntem elde edebilmektir. Bu hipotez, yapısal kimyaya dayanmaktadır. Bu iki Temel Yapı Birimi (FBU) arasındaki tek fark terminaller olduğu görülmekte ve B/P oranını ayarlayarak $[BO_2(OH)]$ ve $[PO_3(OH)]$ arasındaki dönüşüm elde edildiği anlaşılmaktadır. $[B_2O(PO_4)_2(PO_3(OH))]$ FBU ile yeni bir açık çerçeve borofosfatın, farklı termal kararlılığa ve diğer özelliklere (örneğin, morfoloji kontrolü ile ayarlanabilen katalitik özelliklere) sahip olması beklenmektedir [14, 30].

$[B_2O(PO_4)_2(PO_3(OH))]$ temel yapı birimi içermektedir ve üç boyutlu açık yapıya sahiptir. Burada açıklayacağımız sonuçlar, bu yeni hidrotermal yolun borik asit akı yöntemi ile hazırlanan daha önce bildirilen B_3P_2 'yi de sentezleyebildiğini göstermektedir. Aslında, yeni hidrotermal yol istenilen kristal yapıları yani, B_2P_3 ve B_3P_2 üretmek üzere ayarlanabilir, aynı zamanda B_2P_3 ve B_3P_2 bileşimlerini ayırt etmeye yardımcı olan kristal morfolojisini kontrol edebildikleri gösterilmiştir [15, 26].

Yeni hidrotermal yoldan elde edilen, B_2P_3 ve B_3P_2 bileşikleri, termogravimetrik (TG), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS), Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR), ^{11}B ve ^{31}P ile karakterize edildiği görülmektedir. Nükleer manyetik rezonans (MAS NMR), toz X ışını difraksiyonu (PXRD), tek kristal X-ışını kırınımı ve yerinde PXRD analizleri, B_2P_3 'teki V^{4+} değerlik durumu ayrıca X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ve

manyetik duyarlılık analizi ile araştırılmıştır. Buna ek olarak, Sun W., Huang Y. X., Nokhrin S., Pan Y. ve Mi J. X.'in çalışmalarında B_2P_3 'ün tersinir su emme özelliğini de ortaya çıkarmıştır [15].

9.2 $Na_5[B_2P_3O_{13}]$ 'İN Hidrotermal ve Mikrodalga Destekli Sentezi

Mikrodalga enerji yönetiminden bahsedecek olursak, katıların sentezlenmesi ve yeni yöntemlerin geliştirilmesi için malzeme kimyasında önem taşımaktadır. Mikrodalga enerjinin kullanılması malzeme sentezlenmesinde uygulanır ayrıca çok yeni bir metottur ve araştırmalarda hızlıca geniş uygulama alanları bulmuştur. Bu sebeple malzemelerin sentezlenmesinde, mikrodalga enerji yönteminin kullanılması, malzeme ve sentez biliminde büyük önem taşımaktadır. Mikrodalga enerjisiyle yapılan sentezler, geleneksel metotlardan daha hızlı, daha ekonomik ve daha temizdir. Karbürler, karmaşık oksitler, nitrürler, zeolitler, silikatlar ve apatitler gibi malzemeler, mikrodalga enerji yöntemiyle sentezlenebilmektedirler. Bu malzemelerin çoğu, ekonomik, endüstriyel ve teknolojik olarak önem taşımaktadırlar [10].

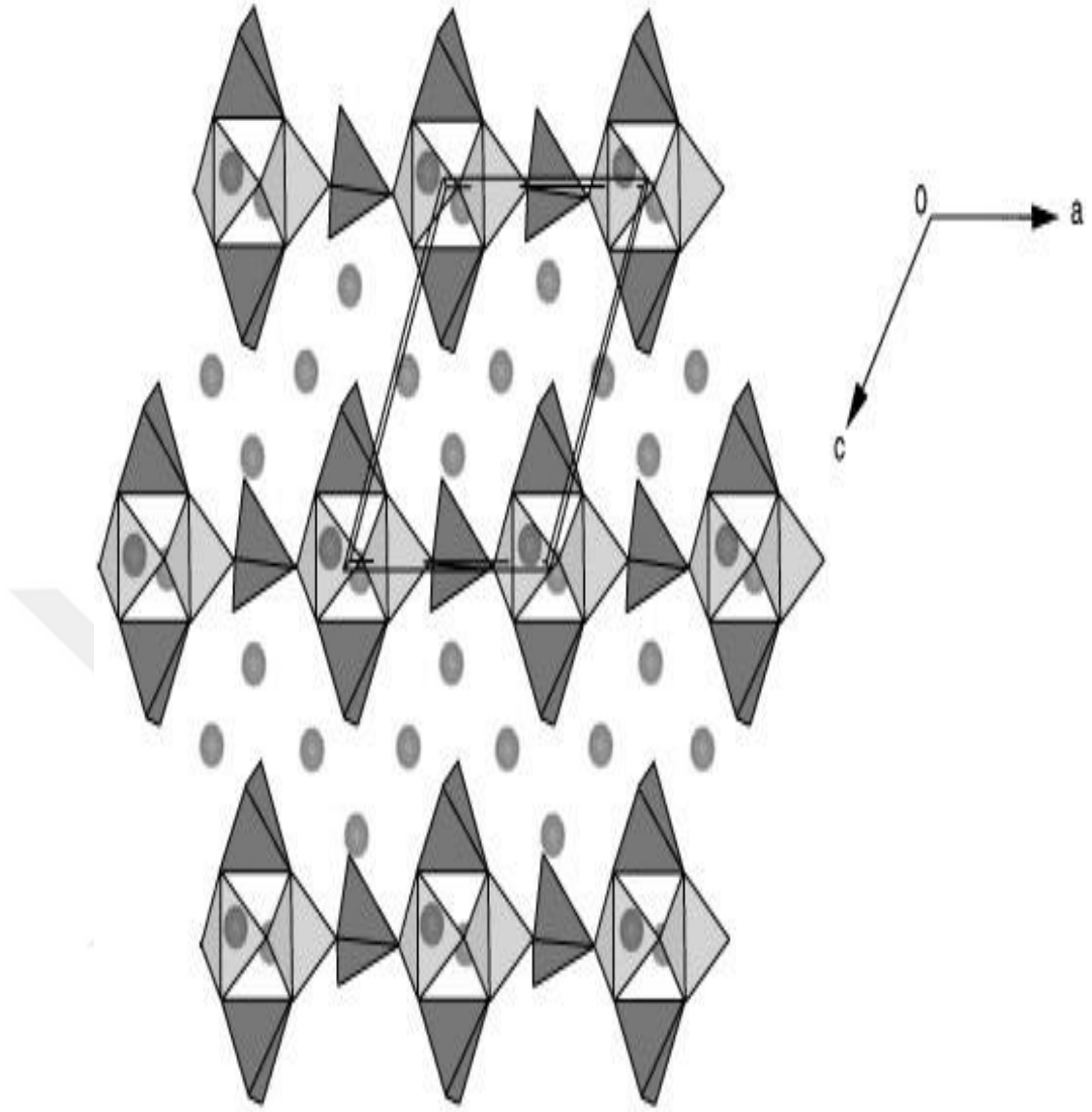
Hauf C., Yılmaz A., Kızılyallı M. ve Kniep R., çalışmalarında, $Na_5[B_2P_3O_{13}]$ ilk olarak yüksek sıcaklık sentezi ($T_{max}=780\text{ }^{\circ}C$) ile hazırlamış ve yakın zamanda X-ışını tek kristal incelemeleri ile karakterize etmişlerdir. Bileşiğin hidrotermal sentezinde başarılı olduğu ve 1-2 gün sonra $150\text{ }^{\circ}C$ 'de tek fazlı ürünler elde edildiği anlaşılmaktadır. Mikrodalga yardımlı bir sentez borat ve fosfat hidratlarının katı bir karışımını kristal halinde başlık bileşiğine dönüştürmenin yalnızca 2 dakika sürdüğü gözlemlenmiştir. Saf $Na_5[B_2P_3O_{13}]$, $747\text{ }^{\circ}C$ 'de erir ve soğutma sırasında katılaşmaktadır ve sonucunda homojen bir cam oluşturduğunu ortaya koymuşlardır [15].

$Na_5[B_2P_3O_{13}]$ ilk önce platinyum potalarda ($T_{max} = 780\text{ }^{\circ}C$) yüksek sıcaklık sentezi ile $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ve $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ karışımlarından hazırlanmıştır. Kristal yapısı (Şekil 9.1), monoklinik kristal yapının yönünde ilerleyen zincir anyonları $[B_2P_3O_{13}]$ oluşturmak için ortak noktaları paylaşan BO_4 ve PO_4 tetrahedralleri içermektedir. Çok sayıda borofosfat $M_2O/MO-B_2O_3-P_2O_5(-H_2O)$ sistemlerinde ara fazlar zaten bilinmektedir ve borofosfat yapısal kimyasına ilk yaklaşım sadece yakın

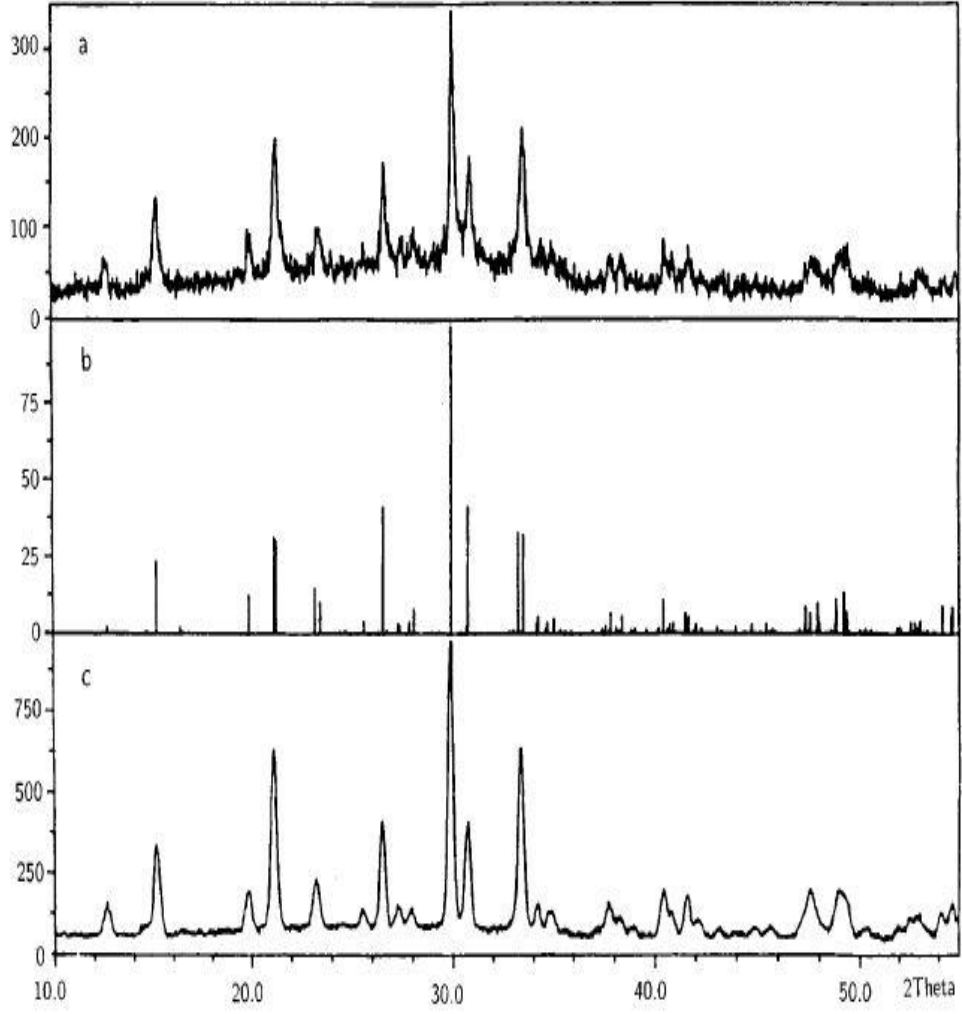
zamanda geliştirilmiştir. Borofosfatların çoğu, tercihen hidrotermal yöntemle 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda hazırlanmaktadır. Borofosfatların mikrodalga yardımıyla hazırlanmasında temel fikir, indirgenmiş materyal olarak kullanılan fosfat ve borat hidratların yüksek mikrodalga duyarlılıklarının gözlenmesi ile tutarlı olduğu anlaşılmaktadır [15].

C. Hauf, A. Yılmaz, M. Kizilyalli ve R. Kniep yapmış olduğu deneyde, saf $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$, 2:3 mol oranında $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karışımlarından (12 g) başlanarak hidrotermal sentez yoluyla çalışma sağlanmışlardır. Yapılan bu çalışmada, 15 ml H_2O eklendikten sonra sistem 90 °C'ye kadar ısıtıldı ve toplam hacim suyun buharlaştırılmasıyla 10 ml'ye düşürülmüştür. Son derece yapışkan çözelti teflon otoklavlarına (Roth, doldurma derecesi % 50) doldurulmuş ve iki gün boyunca 150 °C'de tutulmuştur. 0.4 mm uzunluğa kadar olan kristalin reaksiyon ürünü $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ monoklinik prizmalar süzülmüş, çözülden ayrılmış ve nihayet su ile yıkandığı anlaşılmaktadır. Reaksiyon aynı zamanda bir borat kaynağı olarak peroksoborat $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak da gerçekleştirilebilir [15].

Mikrodalga yardımıyla $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ sentezi için bir kuru ve öğütülmüş katı karışım (2 g) $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2:3 molar oranı) bir Teflon otoklavına doldurulmuş ve geleneksel bir mutfak mikrodalga fırında (2,450 GHz, maksimum 1650 W) sadece 2 dakika kısa bir süre için bekletilmiştir. Bu çok kısa reaksiyon süresinden sonra katı ürün, tek-fazlı $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ olarak X-ışını toz muayeneleri (STOE, STADI P2) ile tanımlanmıştır. Reaksiyon ürününün kristalinitesi iki saat boyunca 100 °C'de ek tavlama ile geliştirilmiştir. Mikrodalga yardımıyla sentez için temel reaksiyon, $2\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PNa}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}] + 9\text{H}_2\text{O}$ ile temsil edilebilir. Kurutulmuş ürün bile mikrodalga emilimine göre aktif olduğu görülmektedir. Borat bileşeninin dehidrasyonu eşzamanlı olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 9.1: Na₅ [B₂P₃O₁₃] kristal yapısı.



Şekil 9.2: Mikrodalga yardımlı sentezle elde edilmiş olan $\text{Na}_5 [\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 'ün X-ışını toz desenleri.

(A) mikrodalgalarla 2 dakika boyunca muamele edildikten sonra X-ışını toz deseni; (B) $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 'ün X-ışını toz yapısı, kristal yapı verilerinden hesaplandı (1); (C) Mikrodalga muamelesinden 2 dakika sonra ve 100°C 'de 2 saat süreyle ilave tavlama sonrasında bir numunenin röntgen toz yapısı; $\text{CuK}\alpha$ radyasyon belirtilmiştir [15].

9.3 Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

Örnek (proton içeren herhangi bir bileşik), homojen alan içerisine koyulmuştur. Daha homojen bir alan elde etmek için numune döndürülmüştür. Manyetik alanda proton farklı enerji seviyelerine dağıldığı anlaşılmaktadır. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan numune üzerine gönderilmiştir. Radyo frekans vericisinin oluşturduğu değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji soğurulmaktadır. Böylece kaybolan enerji radyo frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafında sinyal olarak kaydedilir. Bir NMR spektrumunun bize vermiş olduğu bilgiler şu şekildedir;

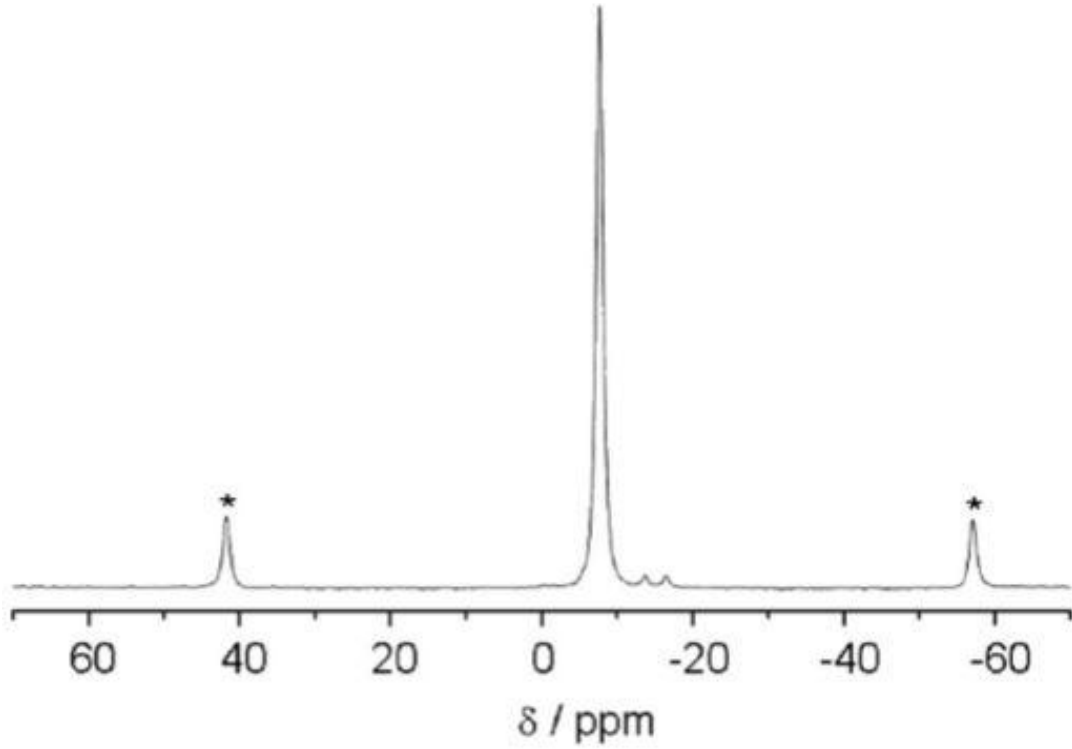
- NMR spektrumunda kaç çeşit proton olduğu
- Sinyal gruplarının yerleri protonun türünü (aromatik, alifatik, olefinik)
- Sinyal gruplarındaki yarılmalar komşu gruptaki proton sayısını ve bağ özelliği
- Sıcaklık değiştirilerek moleküldeki bulunan prosesler belirlenebilir
- Sinyal gruplarının altında kalan alanların integrasyonu, protonların sayıları hakkında bilgi vermektedir [18, 31].

Proton NMR spektrofotometresin de örnek hazırlama sırasında kullanılan çözücünün yapısında bulunan proton (H), alınan spektrumda hatalara neden olacağından döterolanmış çözücüler ile çalışılması zorunludur. Uygulamaların doğru sonuç vermesi ve yöntemin hassasiyeti kullanılan bu döteryumlu bileşikler ile doğrudan ilişkilidir [32, 33].

Ayrıca bilinmeyen örneklerin analizi referans maddeler ile karşılaştırılırken hem bilinmeyen örneğin hem de referans maddesinin aynı çözücü içerisinde hazırlanmış olmasına dikkat edilmelidir. Farklı çözücüler kullanıldığında aynı maddenin pikleri farklılık göstermektedir. Etanol buna verilebilecek en güzel örnektir [34, 35].

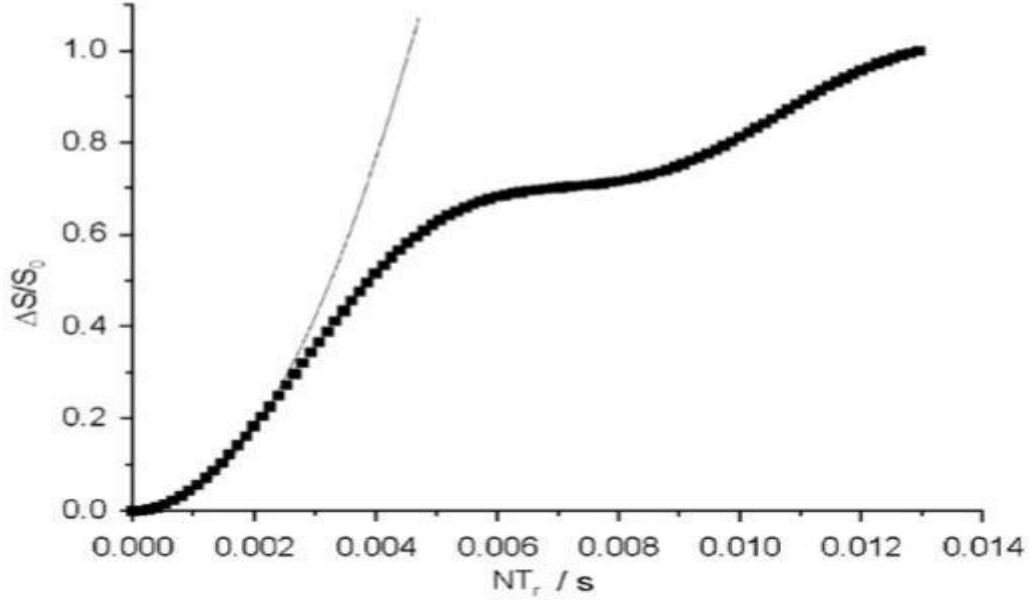
Şekil 9.4'te, deneysel dörtlü bağlama parametrelerine dayanılarak, 1 kHz'lik bir dipolar bağlaşım sabiti için ^{31}P $\{^{11}\text{B}\}$ REDOR eğrisinin iki türlü bir simülasyonunun sonucu görülmektedir. Bu simüle edilmiş eğriye kısa evrim

zamanlarında bir parabol yerleştirerek $f_1=0.84$ belirlemişlerdir. Şekil 9.5 deneysel ^{31}P $\{^{11}\text{B}\}$ REDOR verilerini parabolik analizi ile birlikte göstermektedir. M_2 (^{31}P $\{^{11}\text{B}\}$) değeri sadece kristal yapısından beklenen değerle orta düzeyde uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır [16].



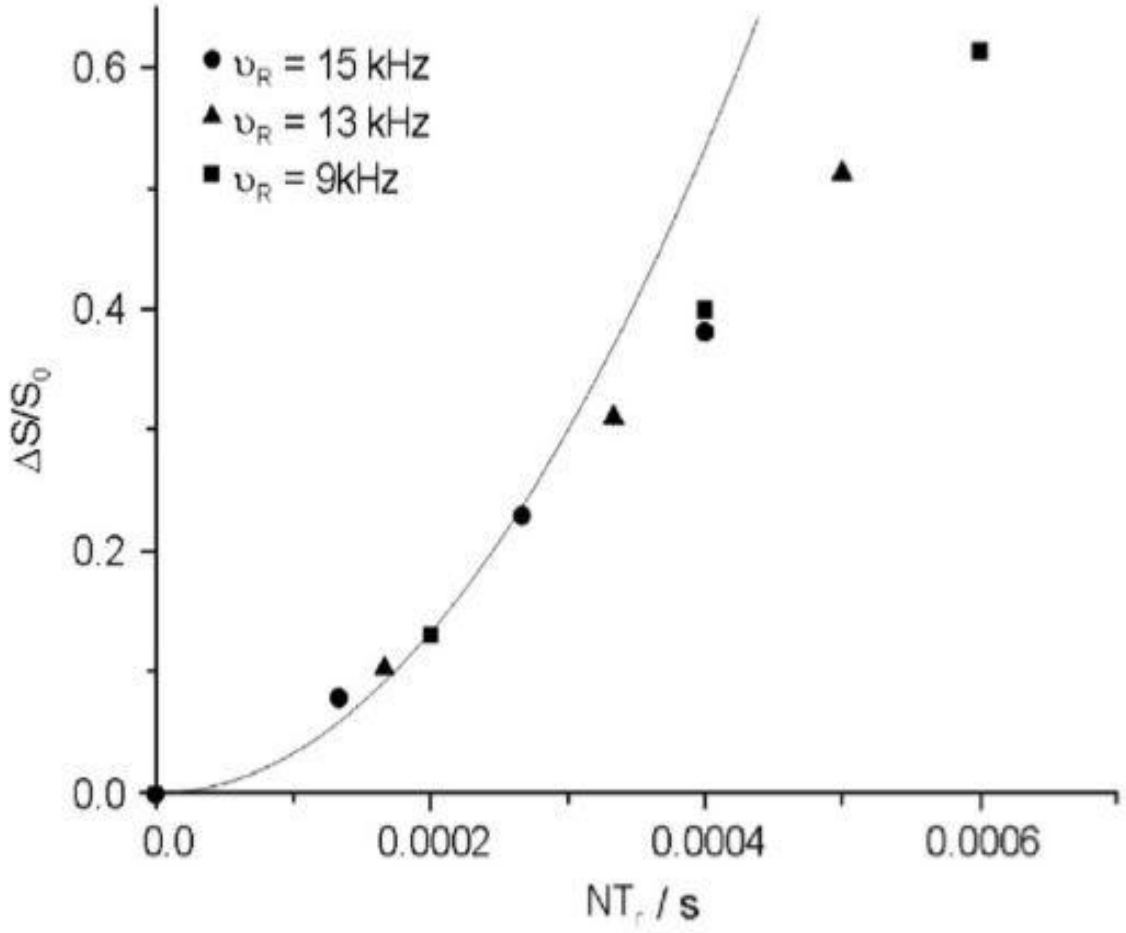
Şekil 9.3: $\text{NH}_4[\text{ZnB}_2\text{POs}]$ 'in ^{31}P MAS-NMR spektrumu.

İplik yan bantları yıldız işareti ile gösterilir. Saf olmayan fazlarına 12 ve 16 ppm yakınlarındaki küçük tepeler şeklinde atanır.



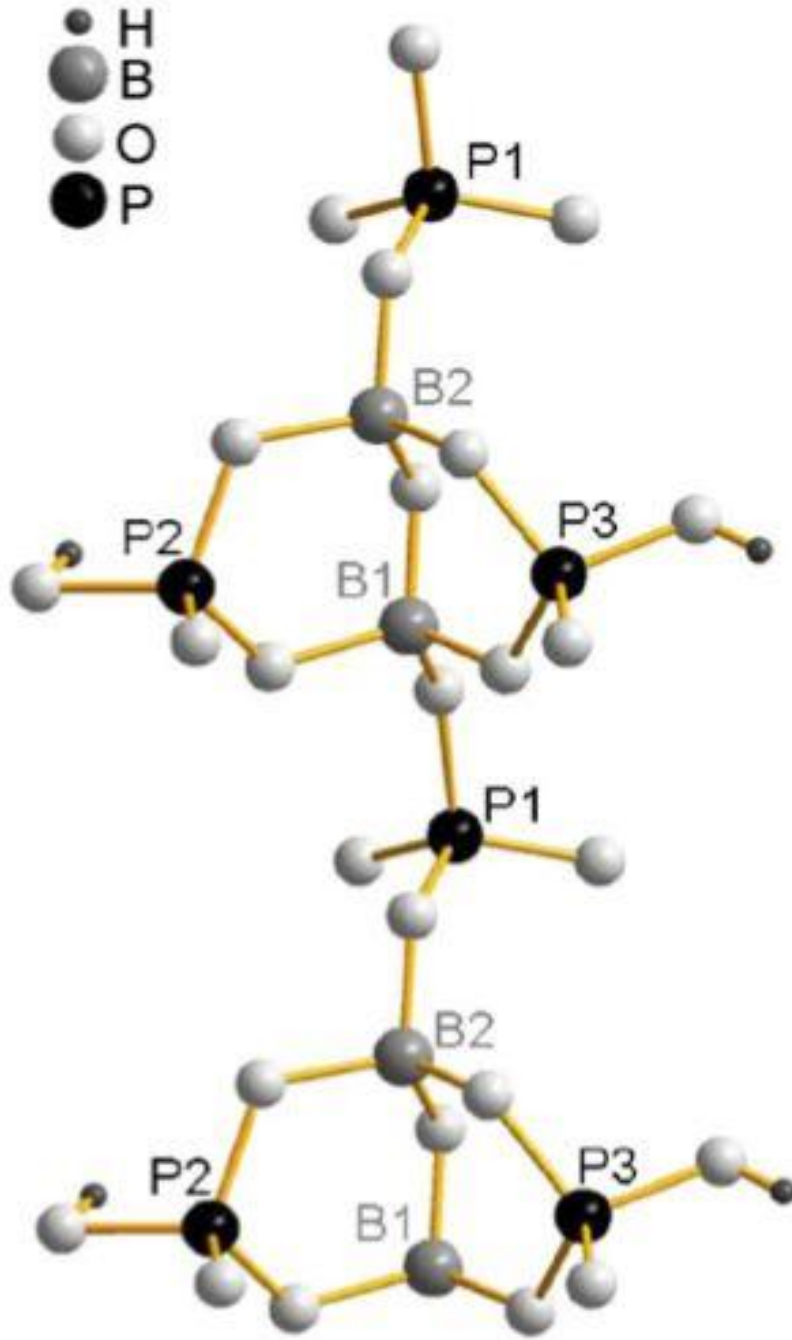
Şekil 9.4: $\text{NH}_4 [\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ 'in ^{11}B dört kutuplu kuplaj parametreleri.

Yapılan deneyde kesin koşullarında 1 kHz bir dipolar bağlaşım sabitine sahip iki dönen bir sistem için $^{31}\text{P} \{^{11}\text{B}\}$ REDOR eğrisinin simülasyonu görülmektedir. Parabolik fiilden sınırdaki ($0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} \leq 0.2$) veriye kadar, etkinlik faktörü $f_1 = 0.84$ çıkarılmıştır.



Şekil 9.5: Gösterilen farklı eşirme hızlarında $\text{NH}_4 [\text{ZnB}_2\text{PO}_8]$ için deneysel $^{31}\text{P} \{^{11}\text{B}\}$ REDOR eğrisi.

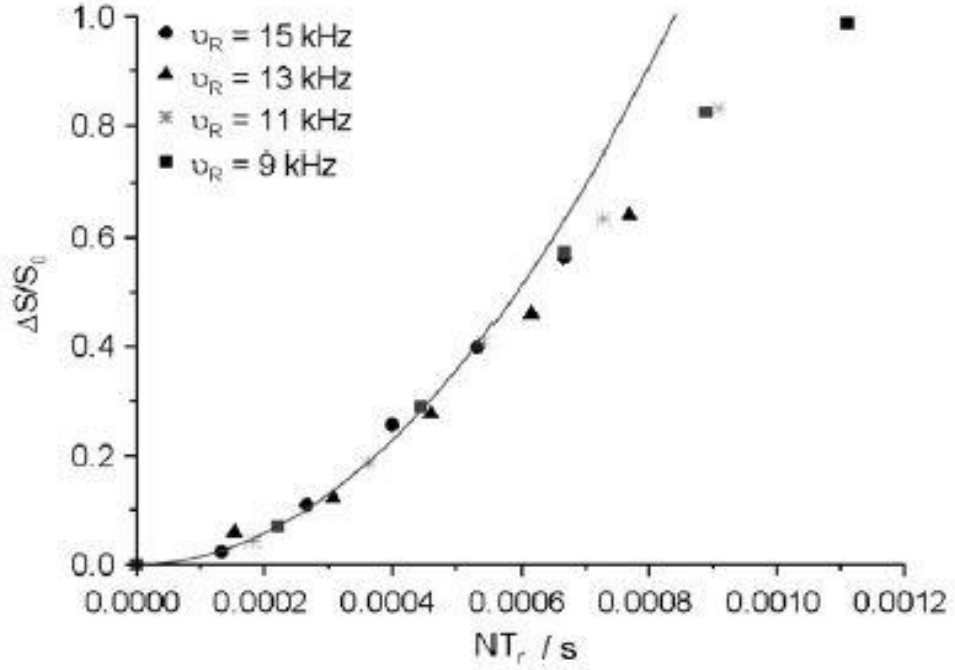
Kesintisiz eğri, Eq. (4) ilk veri aralığında ($0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} \leq 0.25$)



Şekil 9.6: $\text{Rb}_3[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$ kristal yapısında koordinasyon polimeri bağlanması.

Her çiftin iki eş değerli bor yeri arasındaki kimyasal kayma farkını çözemeyen ^{11}B MAS-NMR spektrumu gözlemlenmektedir. Geniş eğirme yan bant örüntüsü oldukça güçlü dört kutuplu kuplajı yansıtmaktadır [16].

Bu kapsamda, her iki bor ortamında bulunan B-O bağ mesafelerinin (141.3-151.4 pm) ve O-B-O bağ açıları geniş aralığı ile tutarlıdır. Bu kapsamda yan bant örüntüsünün şekiller ile karşılaştırılmasında $CQ = 750$ kHz ve $Z = 0.3$ 'ü göstermektedir [16].



Şekil 9.7: Farklı eğirme hızlarında $Rb_3 [B_2P_3O_{11} (OH)_2]$ için ölçülen ^{11}B $\{^{31}P\}$ REDOR eğrisi.

Kesintisiz eğri Eq. (3) ilk veri aralığında ($0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} \leq 0.2$) asimetrik ünitenin üç ayrı fosfor bölgesi $P = 2B \ 2B$ tipindeyse de, ^{31}P MAS-NMR spektrumunda iyi çözülmüştür. $CQ = 0.75$ ve $Z = 0,3$ olduğu varsayılarak $f1 = 0,316$ elde edilirken, kimyasal olarak hesaplanan kuantum değerlerinin ortalaması $CQ = 0.826$ ve $Z = 0.155$ elde edildiğinde deney hatasında aynı olan $f1 = 0.320$ olur [16].

9.3.1 Gama Işınlamasının Camlara Etkisi

Yüksek enerjili ışınım (X ışını, c ışınları, morötesi ışık) ile camların maruz kalmasının kimyasal, optik, elektriksel, manyetik ve mekanik özellikler de dahil olmak üzere özelliklerinde çeşitli değişiklikler meydana getirdiği kabul edilmiştir.

Bununla birlikte, bazı yazarlar, ağır metal oksitler içeren camların (PbO, Bi₂O₃, WO₃, MoO₃) ardışık gama ışınlamasına karşı koruyucu davranış sergilediği sonucuna vardılar. Ayrıca, bazı geçiş metali iyonlarının varlığı bu koruyucu etkiyi arttırdığı gözlemlenmiştir [16].



10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tüm bu çalışmaların sonucunda yeni BPO yapılarının keşfinin hızla artmasıyla birlikte BPO kimyası çok heyecan verici bir çağa girdiği anlaşılmaktadır.

Li, M. ve Mudring, A. V. [12] çalışmalarında borofosfatların hâlihazırdaki yapısal mimarileri ve potansiyel özellikleri arasındaki ilişkilere dair gelişmelerin üzerinde durulmuştur. Çalışmada yer alan bilgilerin değerlendirilmesinde farklı sentetik metotlar açısından ele alınan bazı bileşikler belirli ve özel şartlarda oluşturuldukları için tercih edilmiştir. Örneğin P-O-P bağı içeren BPO'lar geleneksel katı hal reaksiyonlarıyla hazırlanmıştır. Mikrodalga destekli yaklaşım kullanılarak kısa sürede yapılacak bir sentez yüksek ürün saflığı ve seçiciliği sağlar. BPO sentezi için iyonotermal sentezi gibi yeni sentetik teknikler tanıtılmıştır. Daha az yoğun yapıları iyonik sıvıların yardımıyla oluşturulan iyonik ortam, oluşması beklenen çok büyük gözenekli materyallerinin oluşumunu engellemiştir. Farklı B/P oranına sahip farklı boyutlulukta yeni FBU yapılarının keşfi BPO bağlantı motiflerinin büyük esneklik ve çeşitliliğe sahip olduğunu kanıtlamıştır.

Ülkemiz bor minerallerinde dünya rezervinin büyük bir kısmına sahiptir. Bor bileşiklerinin endüstriyel, teknolojik ve enerji kaynağı olarak kullanılması araştırmacıların bu konu üzerine çok daha büyük ilgi ve önem göstermelerine sebep olmuştur.

Sun, W. ve arkadaşları [14, 29], çalışmalarında izo zeolit RHO- tipi ağın üç boyutlu açık çerçeve yapısına sahip yeni bir borofosfat olan B_2P_3 , yeni bir hidrotermal rota kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrotermal yol, sulu başlangıç malzemeleri içermektedir ancak herhangi bir serbest su ilavesi içermez. Su aktivitesini arttırmak için fosfat ve borat gruplarının polimerizasyonunu azaltır. B_2P_3 'ün kristal yapısı, kristal eksenleri boyunca 16 halka ve 8 halkalı kanalların yanı sıra kübik hücrenin diyagonal boyunca 12 halka kanalları da dahil olmak üzere mükemmel küresel kafesler ve kompleks kanalları içerdiği anlaşılmaktadır. Yapılan tüm bu çalışmaların sonucunda, başlangıç materyalindeki B/P oranını ayarlayarak zeolitik borofosfatların fizikokimyasal özelliklerini ayarlamak için yeni bir yol ortaya konmuştur.

Su, T., ve arkadaşları ise [20], çalışmalarında, iyonik sıvılardaki benzersiz yapılar ile üç yeni metal borofosfatın başarılı bir şekilde hazırlanması, benzersiz yapılar ile daha birçok açık çerçeve borofosfat elde edilmesinin yanı sıra, iyonotermal metodun yeni tür açık çerçeve materyalleri sentezlemek için umut verici bir yöntem olduğunu ortaya koymuşlardır.

Hou, D., ve arkadaşlarının [21], çalışmalarının sonuçlarında ise; bir dizi alkalimetal P-O-P bağlantı borofosfatı, DFT'ye dayanan düzlem dalga teknolojisi ile incelenmiştir. KBP, LCBP, LKBP ve LRBP için hesaplanan bant aralığı sırasıyla 4.33, 5.07, 5.26 ve 5.28 eV'dir. Bu kristaller için çift kırılma optik özelliğinin hesaplanmış değeri oldukça düşük olduğunu saptamışlardır. BO_4 ve PO_4 tetrahedral koordinasyonlarından oluşan kristaller genellikle küçük bir çift kırılma özelliğine sahiptirler. Ayrıca, P-O-P bağlantısının P-O bağ popülasyon değerinin B-O-P bağlantısından nispeten daha küçük olduğunda çalışmalardan anlaşılmıştır.

Elbatal, F. H., grubunun [4], yapmış olduğu çalışmada ise, camların gama ışınlanması üzerine spektroskopik özellikleri içindeki değişiklikleri tanımlamak için, doymamış ve NdF_3 katkılı borofosfat camlarının ultraviyole görünür ve Fourier dönüşümü kızılötesi absorpsiyon spektrumları, gama ışınlamasından önce ve sonra çalışılmıştır. Donmamış borofosfat camın optik absorpsiyon spektrumu, bu tür borofosfat camının hazırlanması için kullanılan hammaddeler içinde kirlenmiş demir kirliliklerinin varlığı ile ilgili güçlü bir UV absorpsiyon bandı ortaya çıkarmıştır. Asbestsiz ve NdF_3 katkılı camların Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu, hem fosfat hem de borat gruplarının ortak karakteristik titreşimlerinden dolayı IR absorpsiyon bantları ortaya çıkarmaktadır.

Yapılan bazı bilimsel çalışmalar incelendiğinde, son yıllarda sentez tepkimelerinde mikrodalga enerjinin direk ya da dolaylı kullanılmasıyla, 15 dakika gibi kısa bir sürede kimyasal malzemelerin elde edilmesi bu yöntemi tercih edilmiştir. Bu sebeple araştırmalarda kullanılan mikrodalga enerji yöntemi, yeni tip ve bilinen bazı metal içerikli borat, bor fosfatlı bileşikler ve fosfatlı bileşiklerin kısa sürelerde sentezlenmesine de yol açmıştır [15].

Bu tez çalışmasında, ülkemizde ve dünyada gerçekleştirilmiş olan bazı önemli borfosfatlar ve metal borfosfatlar üzerine yapılan ve elde edilen bilimsel sonuçların kronolojik olarak değerlendirilmesinin yapılmasına çalışılmıştır. Sonuç olarak son yıllarda gerçekleştirilmiş bu çalışmaların ışığında, metal bor fosfatlı bileşikler hakkında önemli bir literatür birikiminin oluştuğunu ve sentezlenen bu malzemelerin bir çok önemli endüstriyel ve teknolojik uygulama alanları bulmuş olmaları, ülkemizdeki önemli bor madenlerinin, araştırmacıların ve endüstriyel üretim merkezlerinin kazanılmış bu bilgi birikiminin uğraşları ile, ileri teknoloji ve endüstriyel bor ürünlerine dönüşümü sayesinde, ülkemizin de yakın bir gelecekte bu konularda, önemli bilimsel birikim ve tecrübelerin yanında, büyük ekonomik girdiler de kazandıracığı düşüncesindeyiz.



11. KAYNAKLAR

- [1] Bor Elementi, (01 Mayıs 2017), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi>, (2017).
- [2] Taşcıoğlu, S., *Bor ve Silisyum Kimyası*, İstanbul: Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Döner Sermaye İşleri Matbaa Birimi, 1-64, (2017).
- [3] Bor (27 Şubat 2017), <https://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>, (2017).
- [4] Elbatal, F. H., İbrahim, S. and Abdelghany, A. M., “Optical and FTIR spectra of NdF3-doped borophosphate glasses and effect of gamma irradiation”, *J. of Molecular Structure*, 1030, 107-112, (2012).
- [5] Bor, (05 Mayıs 2017), <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Bor>, (2017).
- [6] Bor Tarihçesi, (01 Mayıs 2017), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi>, (2017).
- [7] Fosfor, (01 Şubat 2017), <https://tr.wikipedia.org/wiki/Fosfor>, (2017).
- [8] Fosfor Elementi ve Kullanım Alanları Hakkında Bilgi, (04 Mart 2017), <http://www.dersimiz.com/bilgibankasi/FOSFOR-ELEMENTI-VE-KULLANIM-ALANLARI-HAKKINDA-BILGI-390.html>, (2017).
- [9] Fosfat, (01 Şubat 2017), <https://tr.wikipedia.org/wiki/Fosfat>, (2017).
- [10] Demiral Kurtuluş, F. ve Güler, H., “Bazı metal içeren boratlı ve borfosfatlı bileşiklerin katı-hal yöntemleriyle sentezlenmesi”, *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.* (5.1), (2003).
- [11] Raskar, D., Eckert, H., Ewald, B. and Kniep, R., “Characterization of local environments in crystalline borophosphates using single and double resonance NMR”, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 34, 20-31, (2008).
- [12] Li, M. and Verena-Mudring, A., “New Developments in the Synthesis, Structure, and Applications of Borophosphates and Metalloborophosphates”, *Crystal Growth & Design*, 16, 2441-2458, (2016).
- [13] Çelik, G., “Bazı Tek ve Çift Metal Atomları İçeren Vanadat, Borat ve Fosfat Tipli Bileşiklerin Senezlenmeleri ve Karakterizasyonları”, (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).
- [14] Sun, W., Huang, Y., Nokhrin, S., Pan, Y. and Mi, J., “Hydrothermal Synthesis of Open-Framework Borophosphates with Tunable Micropore

- Sizes, Crystal Morphologies, and Thermal Stabilities”, *Crystal Growth & Design*, 15, 3594-3601, (2015).
- [15] Merey, G. Aletli Analiz Yöntemleri, (24 Kasım 2017), http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_8K5V.pdf, (2017).
- [16] NMR Spektroskopisi, (08 Mayıs 2017), <http://www.kimyaevi.org/Genel>, (2017).
- [17] Hauf, C., Yılmaz, A., Kızılyallı, M. and Kniep, R., “Borophosphates: Hydrothermal and Microwave-Assisted Synthesis of Na₅[B₂P₃O₁₃]”, *J. of Solid State Chemistry*, 140, 154-156, (1998).
- [18] Raskar, D., Eckert, H., Ewald, B. and Kniep, R., “Characterization of local environments in crystalline borophosphates using single and double resonance NMR”, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 34, 20-31, (2008).
- [19] Khan, M. A., Li, Y., Lin, Hua., Zhang, L., Liu, P., Zhao, H., Duan, R., Wang, J. and Chen, L., “Syntheses of six and twelve membered borophosphate ring structure with nonlinear optical activity”, *J. of Solid State Chemistry*, 243, 259-266, (2016).
- [20] Su, T., Xing, H., Xu, J., Yu, J. and Xu, R., “onothermal Syntheses and Characterizations of New Open-Framework Metal Borophosphates”, *Inorg. Chem.*, 50, 1073-1078, (2011).
- [21] Hou, D., Yang, Z. and Pan, S., “ Electronic, Band Order, Linear Optical Properties of Series of Alkalimetal P-O-P Linkage Borophosphates”, *Journal of Alloys and Compounds*, 706, 589-595, (2017).
- [22] Optik Özellikler, (01 Mayıs 2017), akademi.itu.edu.tr/atahanh/DosyaGetir/70162/ch10_Optik%20Ozellikler.pdf, (2017).
- [23] Vijaya kumar, B., Sankarappa, T., Santoshkumar and Veenna, S., “Electron transport studies in single transition metal ions doped borophosphate glasses”, *Materials Science and Engineering*, 2, (012047), 757-899, (2009).
- [24] Altan C., “Preperation and Characterization of Glass fiber Reinforced Polyethylene Terephthalate”, (Yükseklisans), Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2004).
- [25] Saçak M., *Polimer Kimyası*, Ankara: Gazi Kitabevi, (2002).
- [26] Akovalı G., Pulat, E., Alyürük, K., “ Temel ve Uygulamalı Polimer ”, (1984).

- [27] Chowdari, B. V. R., Mock, K. F., and Xie, J. M., and Gopalkrishnan, R., “Electrical and structural studies of lithium fluorophosphate glasses”, *Solid State Ionics*, 76, 189-192, (1995).
- [28] Devidas, G. B., Sankarappa, T., Chougule, B. K., and Prasad, G., “DC Conductivity in single and mixed alkali vanadophosphate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 426-434 (2007).
- [29] Feng, M., L., Kong, D., N., Xie, Z., L., and Huang, X., Y., “Three-dimensional chiral microporous germanium antimony sulfide with ion-exchange properties”, *Angew Chem. Int. Ed.*, 47(45), 8623-6, (2008).
- [30] Sevov, S. C., “Synthesis and Structure of $\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$: The First Metal Borophosphate with an Open Framework Structure”, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 2630-2632, (1996).
- [31] Hauf, C., Friedrich, T., and Kniep, R., “Crystal structure of pentasodium catena-(diborato-triphosphate), $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ ”, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, V. 210, Iss. 6, 446-446, (1995).
- [32] Hauf, C., Yilmaz, A., Kizilyalli, M., and Kniep, R., “Borophosphates: Hydrothermal and Microwave-Assisted Synthesis of $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ ”, *J. of Solid State Chem.*, V.140. Iss. 1, 154-156, (1998).
- [33] Ewald, B., Prots, Y., Menezes, P., Natarajan, S., Zhang, H., and Kniep, R., “Chain structures in alkali metal borophosphates: synthesis and characterization of $\text{K}_3[\text{BP}_3\text{O}_9(\text{OH})_3]$ and $\text{Rb}_3[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]$ ”, *Inorganic Chemistry*, 44(18), 6431-6438, (2005).
- [34] Kniep, R. and Schafer G., “Isotype Borophosphate $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn}$)”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, 141-147, (2000).
- [35] Huang, Y.X., Ewald, B., Schnelle, W., Prots, Y., Kniep, R., “Chirality and magnetism in a novel series of isotypic borophosphates: $\text{M}^{\text{III}}[\text{BPO}_4(\text{OH})_2]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn, Fe, Co}$)”, *Inorg. Chem.*, 45 (19), 7578-7580 (2006).