

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**ORGANOMAGNEZYUM TEK BİLEŞENLİ ÖNCÜ BİLEŞİKLERDEN MgO
NANO-PARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ VE TERMOGRAVİMETRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Wema ALIDE

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİMİ DALI
YÜKSEK LİSANS

EYLÜL 2022

ANTALYA

T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**ORGANOMAGNEZYUM TEK BİLEŞENLİ ÖNCÜ BİLEŞİKLERDEN MgO
NANO-PARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ VE TERMOGRAVİMETRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Wema ALİDE

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİMİ DALI

YÜKSEK LİSANS

EYLÜL 2022

ANTALYA

T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANOMAGNEZYUM TEK BİLEŞENLİ ÖNCÜ BİLEŞİKLERDEN MgO
NANO-PARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ VE TERMOGRAVİMETRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Wema ALIDE

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİMİ DALI

YÜKSEK LİSANS

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından **YL-2021-5535** nolu proje ile desteklenmiştir.

EYLÜL 2022

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANOMAGNEZYUM TEK BİLEŞENLİ ÖNCÜ BİLEŞİKLERDEN MgO
NANO-PARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ VE TERMOGRAVİMETRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Wema ALİDE

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİMİ DALI
YÜKSEK LİSANS

Bu tez 09/09/2022 tarihinde jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Dr. Öğr.Üy. Seda DEMİREL TOPEL

ÖZET

ORGANOMAGNEZYUM TEK BİLEŞENLİ ÖNCÜ MgO NANO-PARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ VE TERMOGRAVİMETRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Wema ALİDE

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yılmaz AKSU

2022; 92 sayfa

Yüksek Lisans Tezini oluşturan bu çalışmada, yüksek yüzey alanlı MgO nanoparçacıkların üretilmesinde ilk olarak grubumuzda sentezi gerçekleştirilen ve yapıları aydınlatılmış olan kübik yapıdaki tek kaynaklı organometalik magnezyum öncü bileşikler, $[RMgOR']_4$ ($R=Me$, $R'=iPr$, tBu , $CyHex$) sentezlenip karakterize edilmiştir.

Organik çözücülerde çözünen bu bileşikler başka herhangi bir katkı maddesine ihtiyaç duyulmadan direkt olarak film olarak çalışabildiği gibi ısısal muamelelerle nanoparçacıklara kolayca dönüştürülebilmektedirler. Zayıf metal-oksijen ve metal-karbon bağlarından oluşan bu tek kaynaklı öncü metal alkoksitler düşük sıcaklıklarda karşılık gelen metal oksitlere dönüştüklerinden önemli enerji tasarrufu sağlamaktadırlar.

Bununla birlikte yapılarındaki organik ligantların çeşitlendirilmesiyle parçacık büyüklüğü ve gözenek yapısı kolaylıkla kontrol edilerek arzulanan özelliklere sahip MgO malzemeleri sentezlenebilecektir.

Elde edilen $[RMgOR']_4$ ($R=Me$, $R'=iPr$, tBu , $CyHex$) öncü bileşiklerin MgO dönüşümüne ait termogravimetrik özellikleri detaylarıyla tespit edilmiş ve non-izotermalkinetik verileri analiz edebilmek için KAS, FWO ve Starink'in izokonversiyon yöntemleri gibi modelsiz farklı teknikler kullanılmış ve buradan elde edilen sonuçlar detaylarıyla tartışılmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: MgO, Organometalik, Kinetik, Termogravimetri, Tek Kaynaklı Öncü Bileşikler

JÜRİ: Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Dr. Öğr.Üy. Seda DEMİREL TOPEL

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MgO NANO-PARTICLES FROM ORGANOMAGNESIUM SINGLE-SOURCE PRECURSOR COMPOUNDS and ANALYSIS of THEIR THERMOGRAVIMETRIC PROPERTIES

Wema ALIDE

MSc Thesis in Materials Science and Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Yılmaz AKSU

2022; 92 pages

In the studies aiding to the Master Thesis, in order to synthesize high surface area MgO nanoparticles, our group first synthesized and characterized single source organometallic magnesium precursor compounds $[RMgOR']_4$ ($R=Me$, $R'=iPr$, tBu , ^CyHex) in the cubic structure.

These compounds, which dissolve easily in common organic solvents, can either be worked directly as films without the need for any other additives, or they can be easily converted into nanoparticles by thermal treatments. Single-source precursor metal alkoxides, which consist of weak metal-oxygen and metal-carbon bonds, provide significant energy savings as they are converted to corresponding metal oxides at low temperatures. However, by changing the organic ligands in their structures, MgO materials with the desired properties, can be synthesized easily by controlling the particle size and pore structure.

In order to determine in details the thermogravimetric properties of the obtained $[RMgOR']_4$ ($R=Me$, $R'=iPr$, tBu , ^CyHex) precursor compounds as they produce MgO, nonisothermal kinetic modelless methods such as, KAS, FWO and Starink's isoconversional methods, have been used to analyze the process and the results obtained are discussed here in detail.

KEYWORDS: MgO, Organometallic, Kinetic, Thermogravimetry, Single Source Precursor.

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. Meltem ASILTÜRK ERSOY

Ass. Prof. Dr. Seda DEMİREŞ TOPEL

ÖNSÖZ

Tez çalışmasında yaş-kimya yaklaşımlarıyla organometalik tek kaynaklı öncü bileşikler kullanarak daha kolay bir yöntemle literatürde az rastlanılan yüksek yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip MgO nanoparçacıklar üretilmiş ve bu üretim süreçlerinin termokinetik parametrelerini incelenmiştir. Bu çalışma ile MgO'nun fonksiyonlarının anlaşılması alanında önemli bir katkı sağlanması ümit edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, tüm bilgi ve becerisini sunan, bilimsel çalışmalarında yaşadığım problemlerin çözümünde bana daima saygın yüksek etkili dergileri okumamı öneren, deneysel çalışmalara yoğunlaşmanın ve doğru bilgiye ulaşmada sabırlı olmanın önemini vurgulayan, Yüksek Lisans eğitimimi bana ders gibi anlatan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yılmaz AKSU'ya,

Öneri ve destekleri ile tez çalışmasında farklı bakış açısı ile bulgularımı değerlendirmemde büyük katkıları olan Yüksek Lisans Savunma Sınavı Jüri Üyeleri Sayın Prof. Dr. Meltem ASILTÜRK ERSOY (Akdeniz Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü) ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Seda DEMİREL TOPEL'e (Antalya Bilim Üniversitesi) teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek Lisans tez yazımı ve deneyler sürecinde yaşadığım tüm zorluklarda yanımda olan, destek ve sıcaklıklarını hep yanımda hissettiğim arkadaşlığın ve dayanışmanın bütün inceliklerini bana yaşatan Sayın Büşra ATKESEN'e,

Her zaman yanımda olan, karşılıksız sevgi ve sıcaklıklarını bütün hayatım boyunca bana hissettiren, yoğun çalışmalarım sırasında bana destek olmak için yaşam biçimlerini değiştiren, yaşadığım tüm zorluklarda her türlü desteği koşulsuz bir şekilde bana sunan aileme, sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Metal Oksitlerin Özellikleri	3
2.1.1. Kristal yapıları	3
2.1.2. İyonik koordinasyonlar.....	4
2.1.3. Yüzey Gözenekleri.....	5
2.2.Magnezyum Oksit'in Özellikleri.....	5
2.2.1.Magnezyum oksitin yüzey özellikleri	5
2.2.2. Magnezyum oksit'in yüzey kusurları.....	6
2.2.2. Bazık özellikler	8
2.2.3.Adsorpsiyon Özellikleri	10
2.2.4 Fotokatalitik özellikleri	11
2.3. Magnezyum Oksit'in Kullanım Alanları	12
2.3.1 Katalizdeki Uygulamalar	12
2.3.2 Biyolojik uygulamalar	14
2.3.3. İlaç Salımı.....	16
2.4 MgO'nun Elde Edilmesi	17
2.5. Termal Analizi.....	18

2.5.1. Termal Degradasyon Reaksiyonu	18
2.5.2. Termal Analiz ve Kinetik Modeller	21
2.5.3. Reaksiyon modelleri hesaplanması	28
2.5.4. Termodinamik Parametreleri ölçülmesi	30
2.6. Tezin Amacı	30
3. MATERYAL VE METOT	32
3.1. MgO'nun Hazırlanması	32
3.1.1. Metil Magnezyum İyodür (CH_3MgI)'ün Hazırlanması	32
3.1.2. Dimetil Magnezyum ($(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$)'ün Hazırlanması	33
3.1.3. $(\text{MeMg}(\text{OR}))_4$ Öncü Moleküllerin Hazırlanması	34
3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri	35
3.2.1 Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri	36
3.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	36
3.2.3. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)	37
3.2.4. Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)	38
3.2.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzeyi Alan Analizi	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4)$ Sentezlenmesi	40
4.1.1. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4)$ 'in NMR ile Karakterize Edilmesi	40
4.1.2. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4)$ 'in TGA ve DSC ile Termal Bozunmasının İncelenmesi	41
4.1.3. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4)$ 'iden elde edilen MgO'nun Karakterizasyonu	52
4.2. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ Sentezlenmesi	53
4.2.1. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ 'in NMR ile Karakterize Edilmesi	53
4.2.2. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ 'in TGA ve DSC ile Termal Bozunmasının İncelenmesi	55

4.2.3. (Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄)’den elde edilen MgO’nun karakterizasyonu	64
4.3. ((CH ₃) ₄ Mg ₄ (OC ₆ H ₁₁) ₄)’in Sentezlenmesi	64
4.3.1.((CH ₃) ₄ Mg ₄ (OC ₆ H ₁₁) ₄)’in NMR ile Karakterize Edilmesi.....	65
4.3.2. (CH ₃) ₄ Mg ₄ (OC ₆ H ₁₁) ₄)’in TGA ve DSC ile Termal Bozunmasının İncelenmesi.....	66
4.3.3. (CH ₃) ₄ Mg ₄ (OC ₆ H ₁₁) ₄)’den elde edilen MgO’nun Karakterizasyonu	76
5. SONUÇLAR.....	77
6. KAYNAKLAR	80
7. EKLER	88
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Organomagnezyum Tek Bileşenli Öncü Bileşiklerden MgONano-Parçacıklarının Sentezlenmesi ve Termogravimetrik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

09/09/2022

Wema ALIDE

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

MgO : Magnezyum Oksit

eV : Elektronvolt

nm : Nanometre

°C : Celcius

Kısaltmalar

SSP : Tek Kaynaklı Öncü

CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme

THF : Tetrahidrofuran

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

FT-İR : Fourier Transform İnfraRed (Fourier Dönüştürme Kızıl Ötesi Spektrometri)

TPD : Temperature Programmed Desorption (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon)

DSC : Differential Scanning Calorimetry

TGA : Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kristal yapıdaki farklı nokta kusurların gösterimi..	3
Şekil 2.2. TiO ₂ kristal yapısında düzlemsel kusurlar.....	4
Şekil 2.3. MgO yüzeyinde farklı koordinasyon sayılı merkezler (4C, 5C ve 6C)	4
Şekil 2.4. Farklı pozisyonlarda O _{Lc} ve Mg _{Lc} iyonları ile kademeli bir MgO (10 0) yüzeyinin şeması. Teras siteleri: O _{5c} , Mg _{5c} , kenar siteleri: O _{4c} , Mg _{4c} köşe siteleri, O _{3c} , Mg _{3c}	5
Şekil 2.5. NaCl kristallerindeki renk merkezleri.....	6
Şekil 2.6. (a) Karbonat türlerini oluşturan metal oksitlerin temel bölgelerinde CO ₂ adsorpsiyonu, (b) metal oksitlerin bazik bölgelerinde kloroform adsorpsiyonu, (c) CH ₃ CN'nin bazik bölgelerde adsorpsiyonu, (d) alkolün metal oksitler üzerinde tersinmez adsorpsiyonu, (e) güçlü lewis asit bölgelerinde tiyollerinadsorpsiyonu, (f) pirolün metal oksitlerin bazik bölgelerinde adsorpsiyonu	9
Şekil 2.7. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş MgO üzerinde CO ₂ adsorpsiyonunun TPD profilleri (298 K, 10K/dak ısıtma hızında). Üç desorpsiyon piki bulunur: 390 K'da düşük sıcaklık piki (yüzey OH gruplarında oluşan bikarbonatlar), 440 K'de orta sıcaklık piki (Mg ²⁺ -O ²⁻ çiftlerinden desorbe edilmiş iki dişli karbonatlara atfedilir). 550 K'da yüksek sıcaklık (düşük koordinasyonlu O ²⁻ anyonlarından salınan tanımlanmamış karbonatlardan kaynaklanan pik).....	10
Şekil 2.8. Kongo kırmızısının MgO nanoparçarcıkların üzerine hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimler yoluyla adsorpsiyonu	11
Şekil 2.9. UV-görünür kaynaklı fotokatalitik reaksiyon için önerilen mekanizma.....	12
Şekil 2.10. (a) Psödoiyonon ve iyonon sentezi için reaksiyon dizisi (b) sitral / aseton aldol kondenzasyon için reaksiyon mekanizması (c) diaseton alkol oluşturmak için MgO yüzeyinde aseton reaksiyonu.....	13
Şekil 2.11. Metal oksitlerin yüzey yapısı baryum oksit (BaO) ile katalize edilen olası transesterifikasyon reaksiyonu mekanizması.	13
Şekil 2.12. (a) Michael Katılma Reaksiyonu, (b) Knoevenagel Kondenzasyonu için reaksiyon mekanizması	14
Şekil 2.13. MgO'nun sitotoksisite potansiyelinin mekanizmasının şematik diyagramı	14
Şekil 2.14. (a) MgO Nanopartiküllerin hücreye infüzyonu, (b) çökmüş hücrenin şematik temsili, (c) antibakteriyel aktivitenin olası mekanizmaları	16
Şekil 2.15. MgO-DOX TDD sisteminin şematik gösterimi; DOX'unMgO yüzeyine bağlanmasını kolaylaştıran elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları.....	17
Şekil 2.16. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımları.....	18
Şekil 2.17. Basit bir termal bozunma reaksiyonu.....	18
Şekil 2.18.TGA cihazının şematik bir gösterimi.....	19
Şekil 2.19. Algal biyokütlenin pirolizinde; (a) Termogravimetrik eğriler; (b) diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğriler (DTG, TGA)'nın türevidir	20
Şekil 2.20. Tüm deneysel sıcaklık bölgesi boyunca E değerindeki bir değişimi takip etmeye izin veren dönüşüm derecesi ile değişir. Farklı ısıtma hızlarının, β_1 ve β_2 'nin kullanılması, aynı dönüşüm derecesinde (örneği α_3) farklı reaksiyon değerlerinin belirlenmesine izin verir.....	22
Şekil 2.21. Reaksiyon modelleri (a) teorik Z(α) ana grafikleri (b) Verilen şekilde deneysel (EXP) ve ideal katı hal modelleri arasında Z(α) ana eğri karşılaştırması	29
Şekil 3.1. Metil Magnezyum İyodürün Sentezlenmesi.....	32
Şekil 3.2. Titrasyon işlemi şeması.	33
Şekil 3.3. Dimetil Magnezyum ((CH ₃) ₂ Mg)' Sentezlenmesi ve Ayrılması.....	34

Şekil 3.4. (MeMg(OR)) ₄ Öncü Moleküllerin Hazırlanması.	35
Şekil 3.5. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi.	36
Şekil 3.6. Genel XRD ve X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması.	37
Şekil 3.7. EDX Spektroskopi modeli S50 ve EDX mekanizması.	38
Şekil 3.8. Azot gazı adsorpsiyonu ile BET yüzey alanının şematik diyagramı.	39
Şekil 4.1. (Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄)' in sentezlenmesi (R= ⁱ Pr).....	40
Şekil 4.2. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (200 MHz)	40
Şekil 4.3. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin ¹³ C{ ¹ H}-NMR Spektrumu (200 MHz)	41
Şekil 4.4. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinden TGA için Numune Alma İşlemi.	42
Şekil 4.5. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında TG Analizleri.	43
Şekil 4.6. Me ₄ Mg ₄ (OR) ₄ bileşiklerin muhtemel bozunma mekanizması.	43
Şekil 4.8. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Dönüşüm Derecesi (α) ile Sıcaklık İlişkisi.	44
Şekil 4.9. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi ve lnβ/T ² -1/T Grafikleri....	45
Şekil 4.10. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun FWO Yöntemine göre Analizi ve lnβ/T-1/T Grafikleri. ...	47
Şekil 4.11. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi Grafikleri.	49
Şekil 4.12. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E _a) Grafikleri.	50
Şekil 4.13. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun lnA- Aktivasyon Enerjileri (E _a) Grafikleri.	51
Şekil 4.14. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ bileşiğinin kuru hava akımı altında oksidasyonundan elde edilen MgO'nun TEM resimleri	52
Şekil 4.15. Me ₄ Mg ₄ (O ⁱ Pr) ₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında 5 C/dakika Isıtma Hızlarında Oksidasyonundan elde edilen MgO'nun PXRD Difraktogramı.	53
Şekil 4.16. (Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄)' in sentezlenmesi (R= ^t Bu).....	53
Şekil 4.17. (Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (200 MHz)	54
Şekil 4.18. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin ¹³ C{ ¹ H}-NMR Spektrumu (400 MHz).....	54
Şekil 4.19. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında TG Analizleri.	55
Şekil 4.20. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında DSC Analiz Eğrileri.	56
Şekil 4.21. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Dönüşüm Derecesi (α) ile Sıcaklık İlişkisi.	57
Şekil 4.22. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi grafikleri.	58
Şekil 4.23. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında FWO Yöntemine göre Analizi grafikleri.	60
Şekil 4.24. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Starink Yöntemine göre Analizi Grafikleri.	61
Şekil 4.25. Me ₄ Mg ₄ (O ^t Bu) ₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E _a) Grafikleri.	63

Şekil 4.26. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında InA- Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri.....	63
Şekil 4.27. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında MgO'nun EDX Spektrumu.	64
Şekil 4.28. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4)'$ in sentezlenmesi ($R = \text{C}_6\text{H}_{11}$).....	65
Şekil 4.29. $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğini ^1H -NMR Spektrumu (200 MHz).....	65
Şekil 4.30. $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin C_6D_6 Çözgenindeki $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu (400 MHz)	66
Şekil 4.31. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında TG analizleri.	67
Şekil 4.32. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında DSC analiz eğrileri.	68
Şekil 4.33. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Dönüşüm Derecesi (α) ile Sıcaklık İlişkisi.	68
Şekil 4.34. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında KAS Yöntemine göre Analizi Grafikleri.	69
Şekil 4.35. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında FWO Yöntemine göre Analizi Grafikleri.	71
Şekil 4.36. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Starink Yöntemine göre Analizi Grafikleri.	73
Şekil 4.37. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri	74
Şekil 4.38. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında InA- Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri.....	75
Şekil 4.39. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında 5 °C/dakika Isıtma Hızlarında Oksidasyonundan elde edilen MgO'nun PXRD Difraktogramı	76
EK-2. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin kuru hava akımı altında elde edilen DTG eğrileri.....	89
EK-3. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bileşiğinin kuru hava akımı altında elde edilen DTG eğrileri	90
EK-4. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin DTG eğrileri.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında KAS Yöntemine göre Analizi Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.	46
Çizelge 4.2. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında FWO Yöntemine göre Analizi Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.	47
Çizelge 4.3. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^{1.92}-1/T$ Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.....	49
Çizelge 4.4. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarındaki Oksidasyonuna ait E_a Değerlerinden Çekirdeklenme Modelinin Tahmin Edilmesi.....	51
Çizelge 4.5. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında KAS Yöntemine göre Analizi grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.....	58
Çizelge 4.7. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^{1.92}-1/T$ Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.....	61
Çizelge 4.8. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarındaki Oksidasyonuna ait E_a Değerlerinden Çekirdeklenme Modelinin Tahmin Edilmesi.....	63
Çizelge 4.9. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında KAS Yöntemine göre Analizi Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.....	70
Çizelge 4.10. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında FWO Yöntemine göre Analizi Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.....	72
Çizelge 4.11. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında Starink Yöntemine göre Analizi Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması.....	73
Çizelge 4.12. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin Kuru Hava Akımı Altında ait E_a Değerlerinden Çekirdeklenme Modelinin Tahmin Edilmesi	76
Çizelge 5.1. $[\text{RMgOR}']_4$ ($R=\text{CH}_3$; $R'=\text{}^i\text{Pr}$, $\text{}^t\text{Bu}$, $\text{}^{\text{Cy}}\text{Hex}$) Bileşiklerinden 20 mL Kuru Hava Akımı Altında 5 °C/dakika Isıtma Hızıyla Oksidasyonundan elde edilen MgO Malzemelerinin BET Analizleri	78
Çizelge 5.2. $[\text{RMgOR}']_4$ Bileşiklerinden KAS, FWO ve Starink Yöntemlerine Göre Hesaplanan Ortalama Aktivasyon Enerjileri	78

1. GİRİŞ

Malzemeler yüzyıllardır insanlar tarafından kullanılmaktadırlar ve hayatımızda her geçen gün daha da önemli olmaya devam etmektedirler. Çoğu malzeme, maddenin katı veya sıvı halinde bulunur. Sıvı malzemeler, akışkanlığı ve düşük yoğunluğu nedeniyle farklı endüstrilerde nadiren kullanılmaktadırlar. Katı malzemeler ise, yüksek mekanik kuvvetlere dayanma kabiliyeti ve yüksek yoğunluğa sahip oldukları için farklı mekanik ve yüksek teknolojik alanlarda tercih edilmektedirler (Callister vd. 2010).

Katı malzemeler iki farklı şekilde sınıflandırılabilir; doğal malzemeler ve sentetik malzemeler. Doğal malzemeler, doğada bulunan malzemelerden oluşur; örneğin, ahşap, kayalar ve benzeri. Teknolojinin gelişimiyle, farklı uygulamalarda kullanılabilecek malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, yüksek teknoloji ile tasarlanmış sentetik malzemeler ortaya çıkmıştır (Callister vd. 2010).

Malzemeler yukarıda belirtildiği gibi sınıflandırabilmekle birlikte, bir araya gelen atomların özelliklerine (metal, ametal, v.b.) ve kimyasal bağlarına göre (atomik bağlar ve moleküller arası bağlar) sınıflandırılabilirler. Atomik bağlar, farklı atomları elektronik yapılarına göre bir araya getirir ve farklı bileşikler oluştururlar. Kimyasal bileşikler üç temel atomik bağ yaparlar; iyonik bağ, kovalent bağ ve metalik bağ. Diğer yandan, moleküller arası bağlar, maddenin farklı hallerini oluşturmak için moleküller arasında meydana gelen ikincil bağlardır. Moleküller arası bağlar, Van der Waals kuvvetleri, moleküler dipoller ve hidrojen bağlarını içermektedir (Callister vd. 2010).

Yukarıda bahsedilen farklı bağ türleri, katı malzemelere değişen mekanik, elektriksel, termal ve optik özellikler kazandırabilirler. Katı malzemeler üç kategoriye ayrılabilir; bunlar metaller, seramikler ve polimerlerdir. Metaller, yoğun bir şekilde paketlenmiş olan metalik ve metalik olmayan elementlerden oluşurlar. Polimerler, karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan maddeler ve büyük moleküler yapılara sahip organik bileşiklerdir. Polimerler, üretim maliyetlerinin düşük olması ve yaygın olarak kullanılan uygulamaları nedeniyle yıllar boyunca temel araştırma konusu olmuşlardır. Ancak, bunların sebep oldukları çevre kirliliği nedeniyle, alternatif malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Seramikler, metalik ve metalik olmayan malzemeler arasındaki bileşiklerdir. Son zamanlarda metal oksitler gibi seramikler, ileri malzemeler olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. İleri malzemeler, yarı iletkenler, biyomalzemeler, akıllı malzemeler ve nanomalzemeler gibi yüksek teknolojik uygulamalarda kullanılan malzemelerdir (Callister vd. 2010).

Nomalzemeler, düz panel ekranlar, güneş enerjisi dönüştürücüleri, optik yükselticiler, elektrolüminesans cihazları, fotodiyotlar, biyo-dedektörler, renkli ekran, katalizörler, katı hal lazerleri için ana bilgisayar, katı elektrolitler, kimyasal sensörler gibi çeşitli alanlardaki ilginç uygulamaları nedeniyle ilgi görmektedirler (Callister vd. 2010; Khanna vd. 2019).

Nomalzemeler farklı boyutlarda bulunabilmektedirler; Sıfır boyutlu (0D) nanoyapılar (karbon bazlı malzemeler, metaller, metal oksitler, yarı iletkenler ve polimerler) (Qutaish vd. Goh vd. 2020), tek boyutlu (1D) nanomalzemeler (karbon nanotüpleri) (Scott vd. 2011) (DiCosimo vd. 2014), iki boyutlu (2D) nanomalzemeler (grafen) (Goh vd. 2020) ve üç boyutlu (3D) nanoyapılar (Goh vd. 2020).

Metal oksitler, metal katyonları ve oksijen anyonlarından oluşan bileşiklerdir. Çevremizde en çok bulunan metaller, alüminyum ve silikon olarak tespit edilmiştir. Metal oksitler elektriksel, manyetik, mekanik ve optik uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Nanoboyutta bulunan malzemeler, daha büyük ölçekli malzemelerden farklı özellikler sergilemektedirler. Bu özellikleri yüksek yüzey serbest enerjisi ve yüksek yüzey hacmi oranı nedeniyle gösterebilmektedirler (Callister vd.2010).

En temel metal oksit nanomalzemelerden bir tanesi magnezyum oksittir. Magnezyum oksit, doğada yaygın olarak bulunmaktadır (Prado vd. 2020). Magnezyum oksit kübik yapıda kristalleşen önemli bir malzemedir. Bu bileşik, 2800°C'lik yüksek bir erime noktası ve 3600°C'lik bir kaynama noktasına sahiptir. MgO nanomalzemeleri yüksek spesifik yüzey alanları nedeniyle, çeşitli organik reaksiyonları katalize ettikleri ve ayrıca kanser tedavisi için biyolojik ve tıbbi uygulamalarda kullanılabildikleri gösterilmiştir. Ayrıca magnezyum oksit nanoparçacıkları yüksek adsorpsiyon kabiliyeti nedeniyle atık su arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır (Prado vd. 2020) (Nijalingappa vd. 2019) (Bian vd.2010).

Son zamanlarda, magnezyum oksit üzerine yapılan araştırmalar farklı alanlarda genişlemiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

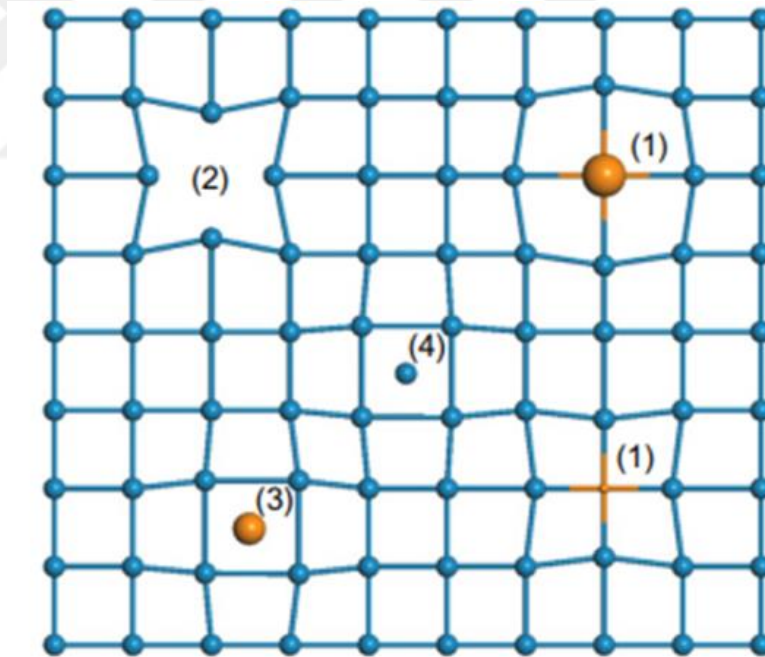
2.1. Metal Oksitlerin Özellikleri

2.1.1. Kristal yapıları

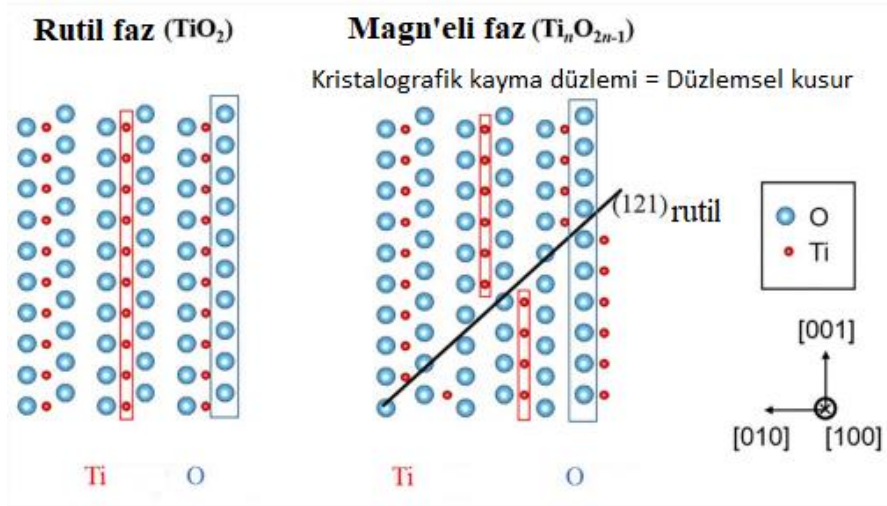
Yüklü metal katyonları, bir oksijen anyon kafesine yerleştirildiğinde, iyonik oksit yapı oluşturur. Oksitin kristal yapısını belirleyen en önemli faktörler stokiometri ve koordinasyon sayısıdır. Oksijen (O^{2-}), iyonik yarıçapı $r_O=140\text{pm}$ ve kararlı $2p^6$ konfigürasyonuna sahiptir. Oksitlerde metal iyonları, oktahedral veya tetrahedral koordinasyon sağlayan altı veya dört oksijen ligandı ile çevrilir. Oktahedral veya tetrahedral etrafında boş ara yer alanları, metal iyonlar ile doldurarak farklı oksit yapıları oluşturulabilir (yüzey merkezli kübik (fcc) ABCABC veya hegzagonal sıkı paketlenmiş (hcp) ABABAB kafesi) yapılar gibi (Satishchandra vd. 2013; Klaus vd. 2014).

2.1.1.1. Kristal yapılardaki kusurlar

Oksit yapılarda çeşitli kusurlar bulunabilir. Nokta kusurları, boş oksijen veya metal iyonlarından veya kristal yapıda bulunan yabancı maddeden kaynaklanan kusurlardır (şekil 2.1). Ancak düzlemsel kusurlar, kristal malzemedeki düzlemlerin kaymasından oluşmaktadırlar (şekil 2.2) (Klaus, 2014).



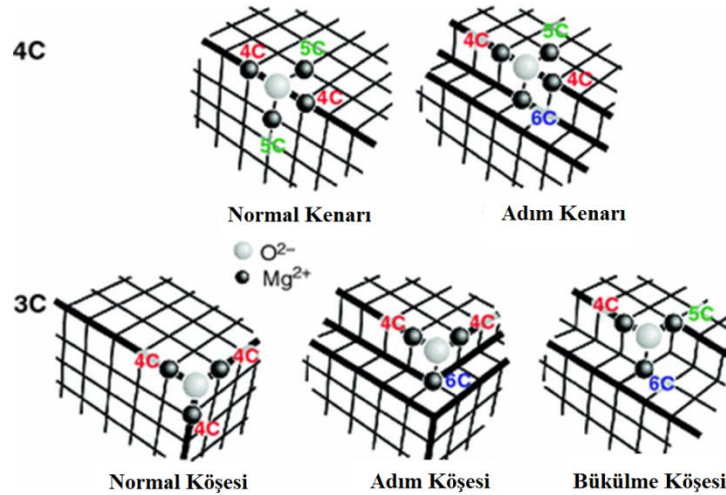
Şekil 2.1. Kristal yapıdaki farklı nokta kusurların gösterimi, (1) safsızlık, (2) boşluk, (3) arayer safsızlığı, (4) ara yer atomu. (Merckling vd. 2018)



Şekil 2.2. TiO_2 kristal yapısında düzlemsel kusurlar (Ok vd. 2017)

2.1.2. İyonik koordinasyonlar

Metal oksitlerin koordinasyonunda, sterik ve elektronik etkileşimler nedeniyle, bir metal atomunun veya iyonunun bağ yapabilecek mesafe içerisinde yalnızca sınırlı sayıda ligand bulunabilir. Bu nedenle, metal oksidin oksijen anyon ligandları, metal katyonun etrafında mümkün olduğunca yoğun bir şekilde paketlenirler. Metal oksitlerin oluşumu sırasında, bazı metal-oksijen bağları kırılır. Bu nedenle yüzey anyonları ve katyonları daha az sayıda liganda sahip olurlar. Bu şekilde oluşan yüzey anyonları ve katyonları, koordineli olarak doymamış (CUS) olarak adlandırılırlar (Şekil 2.3) (Harold, 1989).



Şekil 2.3. MgO yüzeyinde farklı koordinasyon sayılı merkezler (4C, 5C ve 6C) (Nilius vd. 2015)

Metal oksidin yüzeyinde, metal ve oksijen iyonunun koordinasyonu iç yüzeye göre daha düşüktür. Koordineli olarak doymamış iyonlar, adsorpsiyon işleminde adsorbe edilecek bileşikler ile bağ kurarak adsorpsiyon gerçekleştirirler. Ancak, yüzeyde

koordineli olarak doymuş iyonlar varsa, bağ oluşması zayıf olur ve adsorpsiyonun gerçekleşmesi zayıflar. Koordinasyon doymamışlık dereceleri, farklı metal oksit yüzeylerin farklı kararlılıklarını ve reaktivitelerini açıklamada kullanılan önemli bir unsur olmuştur (Robert vd. 2010) (Harold vd. 1989).

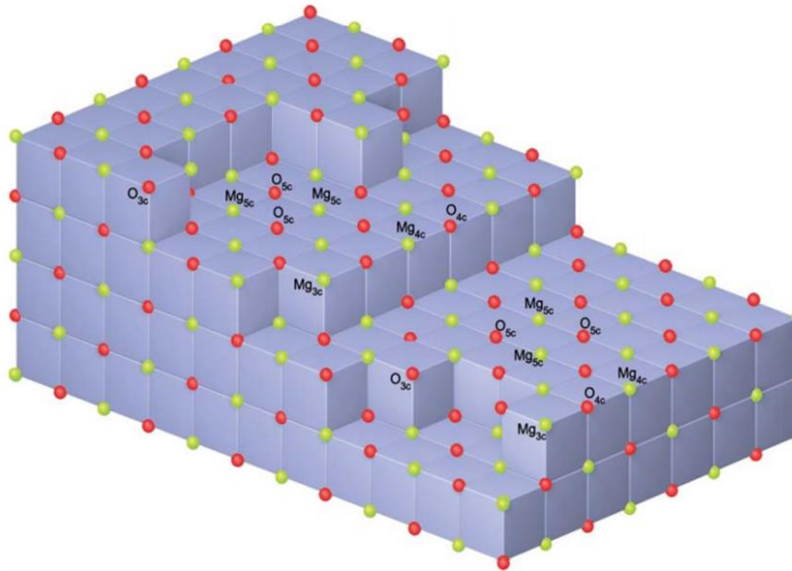
2.1.3. Yüzey Gözenekleri

Sentez yöntemlerine göre metal oksitlerin yüzeylerinde gözenekler oluşabilir. Gözenekli malzemeler birçok şekilde karakterize edilebilirler. Metal oksit gözenek çapları ölçülerek malzemeler sınıflandırılabilirler. Sorpsiyon işlemi, gözenekli malzemeleri gözenek boyutlarına göre sınıflandırmak için kullanılmaktadır. Farklı boyutlardaki gözenekler, sorpsiyon izotermelerinde farklı özellikler sergilemektedirler. Farklı uygulama alanları için yüksek yüzey alanı ve gözenekli metal oksitler önemlidirler (Polarz vd. 2002). Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tanımına göre, gözenekli malzemeler gözenek boyutlarına göre üç kategoriye ayrılabilirler: mikro gözenekli (gözenek boyutu <2 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve makro gözenekli (> 50 nm) yapılar (Polarz vd. 2002; Lu vd. 2004).

2.2. Magnezyum Oksit'in Özellikleri

2.2.1. Magnezyum oksitin yüzey özellikleri

Fotoluminesans ve UV-Vis spektroskopiler kullanılarak, üç tür MgO yüzey bölgeleri tanımlanmıştır. Bu bölgeler; 5 kat koordineli alanlar (magnezyum oksit (100) düzleminde), 4 kat koordineli alanlar ((100) düzleminin arasındaki kenarlarda) ve 3 kat koordineli alanlar (kıvrımlar ve köşelerde)'dir (şekil 2.4) (Peng vd. 1991).



Şekil 2.4. Farklı pozisyonlarda (L: koordinasyon numarası) O_{Lc} ve Mg_{Lc} iyonları ile kademeli bir MgO (100) yüzeyinin şeması. Teras siteleri: O_{5c} , Mg_{5c} ; kenar siteleri: O_{4c} , Mg_{4c} ; köşe siteleri: O_{3c} , Mg_{3c} (Di Cosimo vd. 2014)

2.2.1.1. Düşük Koordineli Katyonlar ve Anyonlar

Düşük koordineli katyonlar ve anyonlar, kenarlarda ve köşelerde bulunurlar. Koordinasyon sayısı düştükçe bazlık derecesine göre değişiklik gösterir. H_2O ve düşük koordineli iyonları reaksiyona girdiğinde, MgO yüzeyinde OH grupları oluşur, bu gruplar elektrik alanında asimetrilere neden olduğundan bronsted asit özellikleri gösterirler (Pacchioni vd. 2007).

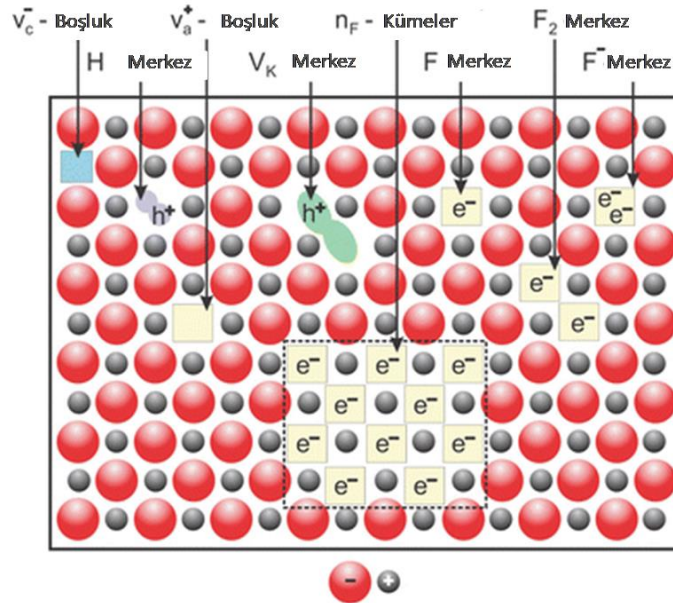
2.2.2. Magnezyum oksit'in yüzey kusurları

Kristal yüzeyler genellikle birçok kusurlar içermektedirler. MgO 'nun nokta kusurları hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri etkilemektedirler (Pacchioni vd. 2007).

MgO için 12 farklı nokta kusuru rapor edilmiştir. Nokta kusurları; düşük koordineli katyonlar Mg^{2+}_{nc} ($n = 3,4$), düşük koordineli anyonlar O^{2-}_{nc} ($n = 3,4$), hidroksil grubu (OH), anyon boşluğu (F^{m+}_{nc} ($m = 0,1,2$; $n = 3,4,5$)), katyon boşluğu (V^{m-}_{nc} ($m = 0,1,2$; $n = 3,4,5$)), Mg ve O bölünmesi (V_{MgO}), safsızlık atomları (M^{n+} / O^{n-} ; Mg^{2+} / X^{2-}), oksijen radikalleri (O_{nc} ($n = 3,4,5$)), anyon boşluk agregaları (M^{m+} ($m = 1,0$)), sıgı elektron tuzakları ($MgO_{kenarı}$ (e^-)), derin elektron tuzakları ((M^+) (e^-)) ve (111) mikrofasetlerdir (Pacchioni vd. 2007).

2.2.1.1. Anyonik kusurlar

Oksijen kusuru gösteren yüzeyler, F (Almanca Farbe kelimesinden, renk anlamına gelir) yüzeyler veya renk merkezleri olarak adlandırılırlar ve farklı biçimsel yüklere sahiptirler. Nötr bir O atomu uzaklaşmasıyla, nötr bir F merkezi oluşur, aynı anda O^+ ve O^{2-} iyonlarının uzaklaşmasıyla F^+ ve F^{2+} (paramanyetik) merkezler oluşmaktadır (şekil 2.5) (Heinrich vd. 1993)



Şekil 2.5. NaCl kristallerindeki renk merkezleri (Lang vd. 2016)

2.2.1.2. Katyonik kusurlar

Katyon boşlukları genellikle V_s merkez olarak sınıflandırılırlar. MgO 'da Mg , Mg^+ veya Mg^{2+} (V , V^- ve V^{2-}) türlerinin uzaklaştırılmasıyla oluşur. V ve V^- merkezleri, paramanyetik özellik göstermektedir. (Pacchioni vd. 2007).

2.2.1.3. Safsızlık atomları

Bir metal oksitin yüzeyindeki kimyasal özellikleri geliştirmek için safsızlık (yer değiştirebilecek atomlar) veya dopantların var olması gerekmektedir (Pacchioni vd. 2007). Kaya tuzu oksitleri (örneğin MgO) kapsamlı olarak optik ve manyetik sensörler, anahtarlama cihazları ve seyreltik manyetik yarı iletkenler uygulamalarında kullanılmaktadır. Fe , Cr , Ni , Co gibi çeşitli manyetik safsızlıkların MgO 'e implante edilerek dev manyeto direnci (GMR), süper paramanyetizma ve ferromanyetizma sergilediği bildirilmiştir (Schwartz vd. 2016)

2.2.1.4. Anyon boşluk agregaları

Bir kümede iki yan yana O boşluğu oluşturduğunda M merkez veya anyon boşluk agregaları olarak adlandırılırlar. M merkezler metal oksitlerin ancak bazı sentez koşulları altında oluşabilirler ((Pacchioni vd. 2007).

2.2.1.4. Sığ elektron tuzakları

MgO yüzeyindeki belirli bölgelerde yüzeysel elektron tuzakları oluşur. Bu yerler, yaklaşık 1 eV'lik elektron afiniteleri sergiler ve elektronları bağlayabilirler. Bu konumlar arasında, bir Mg^{2+}_{3c} köşe bölgesi gibi düşük koordineli katyonlar, boşluklar ve ters köşe gibi diğer morfolojik alanlar bulunmaktadır (Pacchioni vd. 2007).

2.2.1.5. Derin elektron tuzakları

(M^+) (e^-) çiftleri veya derin elektron tuzakları, polikristalin MgO üzerindeki paramanyetik merkezlerin sayısı, örneğin alkali metal biriktirme veya moleküler hidrojene maruz kalma ve ardından UV ışınması gibi kimyasal yollarla arttırıldığında oluşmaktadırlar. Her iki durumda da yüzeydeki köşeler, ters köşeler gibi düzensiz alanlar (M^+) (e^-) çiftlerinin ($M=H$ veya bir alkali metal) stabilizasyonunu destekleyebilirler. Bu nötral kusurlar, karakteristik EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) sinyallerine sahip renk merkezleridir (Pacchioni vd. 2007).

2.2.1.6. Radikal anyonları

Oksijen radikal anyonları, yalnızca malzemenin alkali metal iyonları ile katkılanmasıyla değil, yüzeyde çeşitli yollarla da oluşturulabilirler. Oksijen radikalleri, yüksek bir kimyasal reaktivite gösteriler ve düşük koordineli alanlarda ya da normal teras bölgelerinde bulunabilirler (Pacchioni vd. 2007).

2.2.1.7. (111) Mikrofasetler

(111) mikrofasetler, yeniden yapılandırılmış (111) bir polar yüzeye benzeyen piramidal bir yapıya sahip üç koordineli atomların küçük toplulukları olduğunda oluşmaktadırlar. Bu yüzey kusurlarının varlığı, başlangıçta belirtildiği gibi malzemeye çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlayan özellikler kazandırmaktadırlar (Pacchioni vd. 2007).

2.2.2. Bazik özellikler

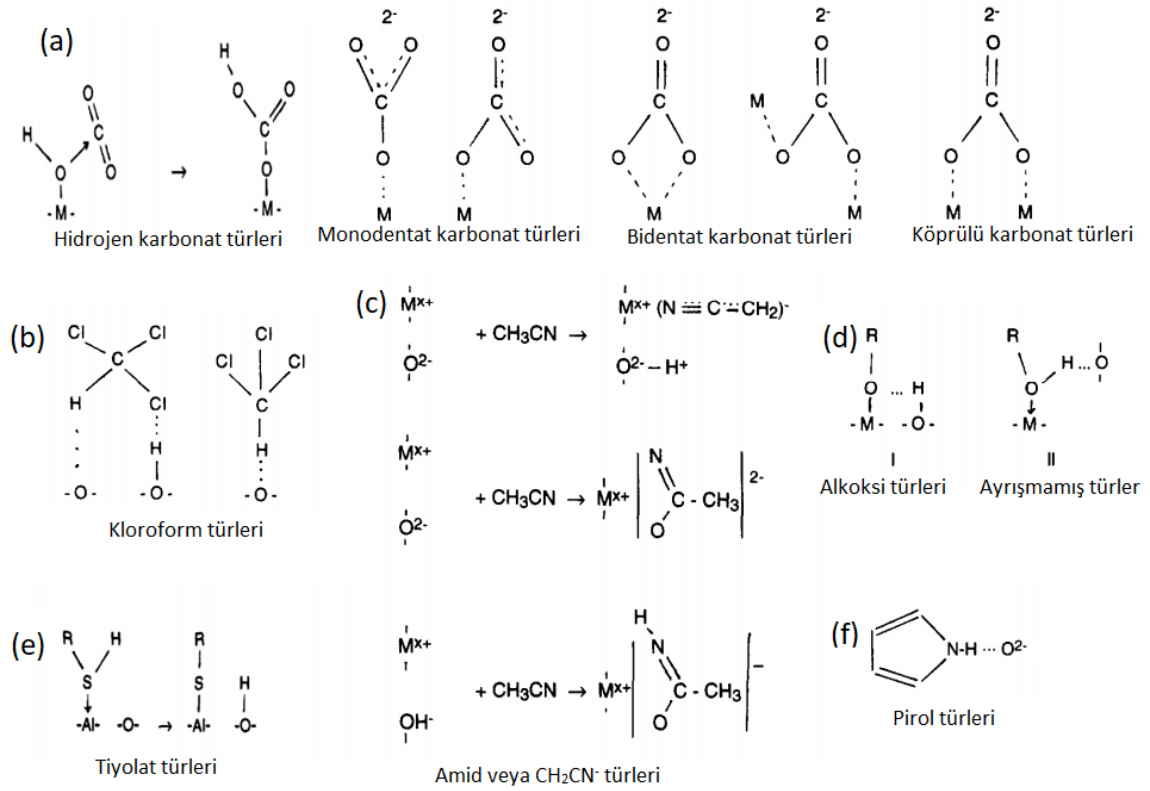
Bir maddenin asitliği ve bazlığı iki teoriye göre tanımlanır; Lewis asit-baz teorisi ve Bronsted-Lowry asit-baz teorisi. Bir madde başka bir maddeden elektron yükü kabul ederse, Lewis asidi olarak adlandırılır ve elektron yükü diğerine verilirse Lewis bazı olarak adlandırılır. Brønsted ve Lowry teorisine göre, asidik bir molekül sulu çözeltide suya bir proton (H^+ iyonu) verir (suda H_3O^+ oluşur) ve bazik bir molekül sudan bir proton alır (suda OH^- oluşur) (Parkinson vd. 2016).

Oksitler asit-baz veya donör/akseptör etkileşimlerine sahiptir. MgO yapısında magnezyumdan oksijene kapsamlı bir elektron transferi vardır. MgO yüzeylerindeki oksijen anyonları güçlü bir bazik bölge (elektron veren – Lewis baz) olarak görünür ve H^+ gibi elektron alıcılarıyla etkileşime girerler. Elektron eksikliği olan magnezyum katyonları, zayıf elektron kabul eden bölgeler (Lewis asit) olarak görünür ve iyon-dipol çekimi, orbital örtüşme yoluyla H_2O gibi elektron verici moleküller ile etkileşime girerler. Bu sebeple magnezyum oksitin yüzeyi heterojen özellikler göstermektedir (Peng vd. 1991; Heinrich vd. 1993)

2.2.2.1. Asit-baz özelliklerinin ölçülmesi

Katıların asit-baz özelliklerinin ölçülmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En verimli ve standart yöntem, adsorpsiyon problemlerinin kullanılmasıdır. Bir yüzeydeki asidik ve bazik bölgeler, adsorbe edilen prob miktarının ölçülmesiyle belirlenebilmektedir (Jentoft vd. 2013; Damjanovic vd. 2008). Problemler ile seçici olarak farklı bölgeler absorbe edilir ve farklı türler oluşturarak spektroskopik yöntem ile karakterize edilebilirler (şekil 2.6) (Jentoft, 2013).

Problemler kullanarak farklı analiz teknikleri uygulanabilir; sıcaklık programlı desorpsiyon deneyleri (TDP), kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) gib. Asidik ve bazik alanların gücü, adsorpsiyon ve desorpsiyon sıcaklığı, spektrometrik parametreler (kaymalar ve bantlar) ve renk göstergeleri ile değerlendirilirler (Jentoft vd. 2013).



Şekil 2.6. (a) Karbonat türlerini oluşturan metal oksitlerin temel bölgelerinde CO_2 adsorpsiyonu, (b) metal oksitlerin bazik bölgelerinde kloroform adsorpsiyonu, (c) CH_3CN 'nin bazik bölgelerde adsorpsiyonu, (d) alkolün metal oksitler üzerinde tersinmez adsorpsiyonu, (e) güçlü lewis asit bölgelerinde tiyollerin adsorpsiyonu, (f) pirolün metal oksitlerin bazik bölgelerinde adsorpsiyonu (Lavalley vd.1996)

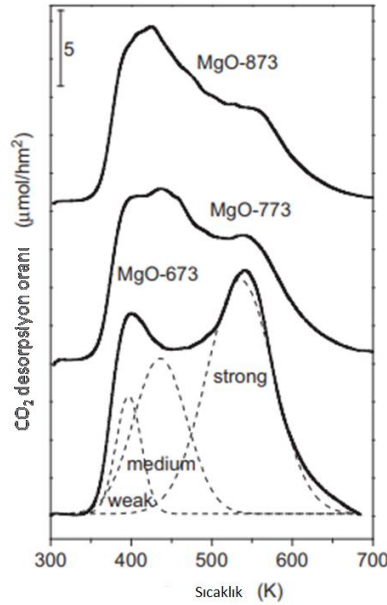
Kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi spektroskopisi, bir metal oksidin yüzeyini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Adsorbe edilen problemler aracılığıyla yüzeydeki fonksiyonel gruplar pertürbasyonundan kaynaklanan (probların orijinal titreşim modelinin tersine) bir frekans kayması yaratılır (Binet vd. 1996). Bazik bölgeler için en yaygın kullanılan molekül problemleri, pirol (Binet vd. 1996), CO_2 (Evans vd. 1965; Busca vd. 1982), kloroform (Lavalley vd. 1996), asetilen (Thomasson vd. 1999), metan (Thomasson vd. 1999) ve fenoldür (Jentoft vd. 2013). Heidberg ve arkadaşlar MgO için karbon monoksit adsorpsiyon probu olarak kullanmışlardır (Heidberg vd. 1999; Inglezakis vd. 2006). Adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken (Binet vd. 1996) farklı yüzey türleri tanımlanabilmektedir (Lavalley vd. 1996).

Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD)

TPD, belirli koşullar altında, bir probu adsorbe eden toplam yer sayısını hesaplar ve kuvvet dağılımını gösterir. Desorpsiyon, sıcaklığın fonksiyonu olarak gravimetrikile ölçülür. Zayıf bir şekilde adsorbe edilen absorbanlar, boşaltma yoluyla uzaklaştırılır veya

ısıtma yoluyla yüzeyden uzaklaştırılır. TPD analiz yönteminde kullanılan probalar, asidik bölgeler için amonyak ve bazik bölgeler için CO₂'dir (şekil 2.7) (Jentoft vd. 2013).

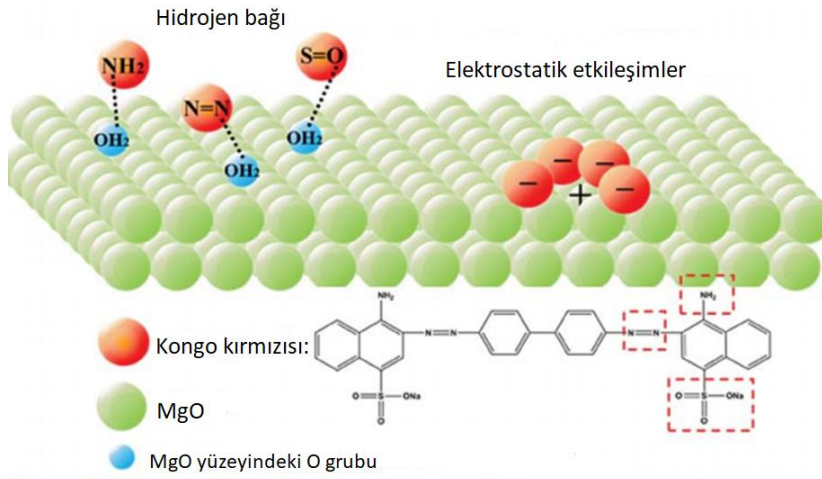


Şekil 2.7. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş MgO üzerinde CO₂ adsorpsiyonunun TPD profilleri (298 K, 10K/dak ısıtma hızında). Üç desorpsiyon piki bulunur: 390 K'da düşük sıcaklık piki (yüzey OH gruplarında oluşan bikarbonatlar), 440 K'de orta sıcaklık piki (Mg²⁺-O²⁻ çiftlerinden desorbe edilmiş iki dişli karbonatlara atfedilir). 550 K'da yüksek sıcaklık (düşük koordinasyonlu O²⁻ anyonlarından salınan tanımlanmamış karbonatlardan kaynaklanan pik) (Cosimo vd. 2014)

2.2.3. Adsorpsiyon Özellikleri

Adsorpsiyon üç şekilde gerçekleşir; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve elektrostatik sorpsiyon (Inglezakis vd. 2006). Fiziksel adsorpsiyonda bir molekül, Van der Waals kuvvetleri yoluyla, metal oksit yüzeyine zayıf bir şekilde adsorbe olduğunda gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminde, molekül veya substratın elektronik yapısında çok az değişiklik meydana gelir (Wandelt vd. 2016).

Fiziksel adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon ısısı düşüktür, bu nedenle adsorpsiyon yalnızca 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Inglezakis vd. 2006). Elektrostatik sorpsiyon (iyon değişimi) ise, iyonlar ve yüklü fonksiyonel gruplar arasında Coulomb çekici kuvvetler olduğunda gerçekleşir (Inglezakis vd. 2006).

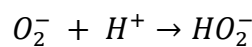
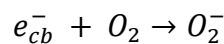
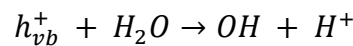


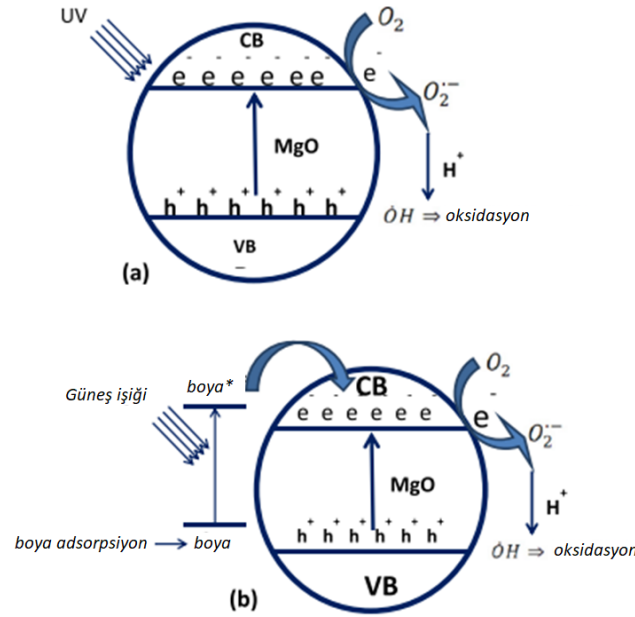
Şekil 2.8. Kongo kırmızısının MgO nanoparçacıkların üzerine hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimler yoluyla adsorpsiyonu (Zhang vd. 2019)

Kimyasal adsorpsiyon işleminde, adsorbat metal oksit yüzeyi ile substrat arasında yeni bağlar oluşur. Bu işlem sırasında, MgO molekülü bozulmadan bırakabilir (moleküler adsorpsiyon) veya iki veya daha fazla farklı yüzey türüne (dissosiyatif adsorpsiyon) yol açan bağ bölünmesi meydana gelebilir (şekil 2.8) (Wandelt vd. 2006). MgO, yüzey işlevselliği nedeniyle birçok adsorpsiyon uygulamasında kullanılmaktadır. En yaygın adsorpsiyon uygulamaları; toksik boyaların, gazlı kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılmasıdır. Kongo kırmızısı (Araújo vd. 2019; Hu vd. 2010), reaktif parlak kırmızı X3B ((Araújo vd. 2019), Levafix Fast Red CA (LFR) (Tian vd. 2013) ve indanthren Blue BC (İB) (Tian vd. 2013) gibi toksik boyaların uzaklaştırılmasında hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon işleminden yararlandığı rapor edilmiştir.

2.2.4 Fotokatalitik özellikleri

Fotokatalitik reaksiyon mekanizmasında, MgO nanoparçacıkları, UV ışığı altında fotonlar kazanıp elektron boşluğu oluşturur. Fotondan gelen enerji, elektronlara transfer edilir ve elektronların valans bandından iletkenlik bandına uyarılması sağlanır. Enerji kazanan elektronlar MgO'nun yüzeyi ile reaksiyona girer ve süperoksit iyonları üretirler. Süperoksitler protonlama reaksiyonları gerçekleştirerek $\text{HOO}^{\bullet}$ radikalleri üretirler. Radikaller ayrıca elektronlarla reaksiyona girerek H_2O_2 oluştururlar ve boşluklar su ile reaksiyona girerek bir oksidasyon işleminde $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{\bullet}$ radikallerini oluştururlar (şekil 2.9) (Kumar S.A. vd. 2022)





Şekil 2.9. UV-görünür kaynaklı fotokatalitik reaksiyon için önerilen mekanizma (Kumar S.A 2022)

Fotokatalitik reaksiyon MgO yüzeyinde gerçekleşir ve partikül boyutu, morfolojisi, nanoparçacıkların yüzeyinde bulunan kusur konsantrasyonu ve yüzey özellikleri fotokatalitik aktiviteleri etkilemektedir (Kumar M.R.A vd, 2015) (Kumar S.A. vd. 2022)

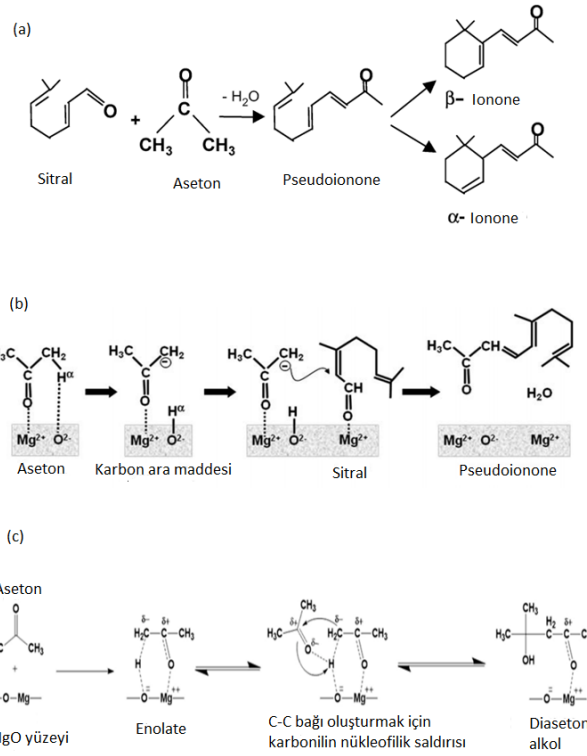
2.3. Magnezyum Oksit'in Kullanım Alanları

2.3.1 Katalizdeki Uygulamalar

Kimyasal reaksiyonun hızını artıran ve kendisi reaksiyon tarafından değişmeden kalan maddelere katalizör adı verilir. İki kataliz süreci vardır: homojen kataliz ve heterojen kataliz. Homojen kataliz süreci, katalizör reaktanlarla aynı fazda olduğunda gerçekleşir. Heterojen kataliz süreci ise, katalizör reaksiyondaki reaktanlardan farklı bir fazda olduğunda gerçekleşir (Inglezakis vd. 2006).

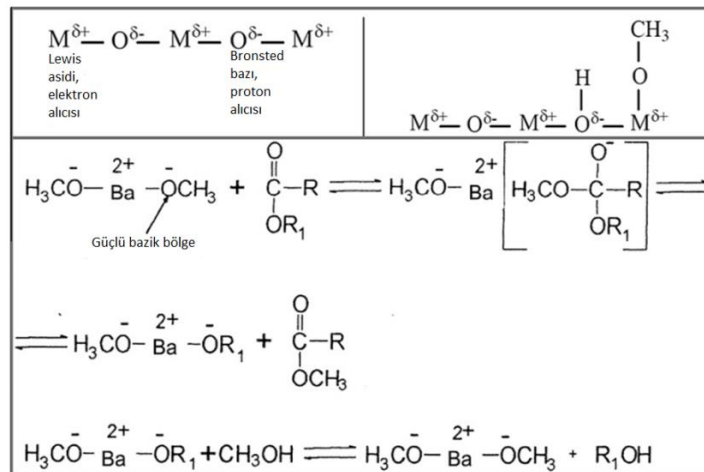
MgO yüzeyinde, protonları bağlayan O^{2-} iyonlarının varlığından dolayı güçlü bazik özellik gösterir (şekil 2.10) (Edet vd. 2020; Wu vd. 2016). Bazik katalizör kullanılan bazı reaksiyonlar; aldol kondenzasyonu, transesterifikasyon, Michael katılma reaksiyonları ve Knoevenagel kondenzasyonu olarak örneklendirilebilir.

Aldolkondenzasyonu, bir enolatiyonu beta-hidroksi aldehit veya beta-hidroksi keton oluşturmak için karbonil bileşiği ile reaksiyona girer. Reaksiyonun ilk kısmında aldol reaksiyonu gerçekleşir, ikinci kısmı ise eliminasyonu işlemi içermektedir. Aldolizasyon, C-C bağlarının oluşturulması için organik sentezde yaygın olarak kullanılmaktadır (Wu vd. 2016).



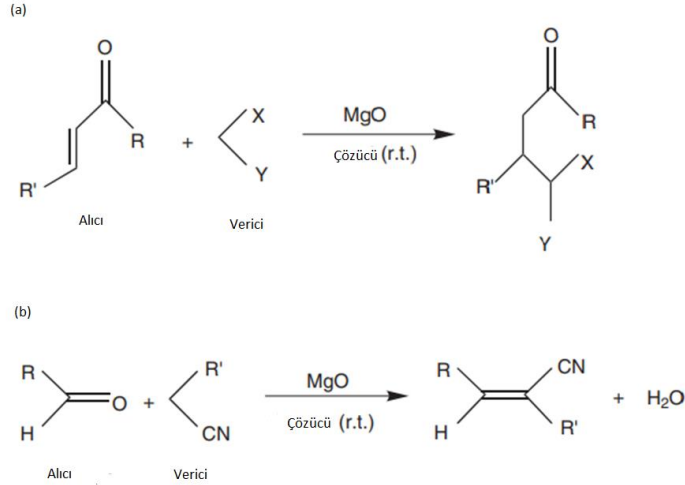
Şekil 2.10. (a) Psödoiyonon ve iyonon sentezi için reaksiyon dizisi (Cosimo vd. 2006), (b) sitral / aseton aldol kondenzasyon için reaksiyon mekanizması (Kadhom vd. 2021), (c) diaseton alkol oluşturmak için MgO yüzeyinde aseton reaksiyonu (Cosimo vd. 2014)

Alkil esterlerin transesterifikasyon işlemleri farklı endüstriyel üretimlerde uygulanmaktadır. Örneğin; biyodizel ve polyester (PET) üretimi (Wu vd. 2016; Alminshid vd. 2021). Transesterifikasyon işleminin temel amacı, yağın viskozitesini düşürmektir (şekil 2.11) (Alminshid vd. 2021).



Şekil 2.11. Metal oksitlerin yüzey yapısı ve heterojen katalizör, baryum oksit (BaO) ile katalize edilen olası transesterifikasyon reaksiyonu mekanizması (Martinez-Guerra vd. 2014)

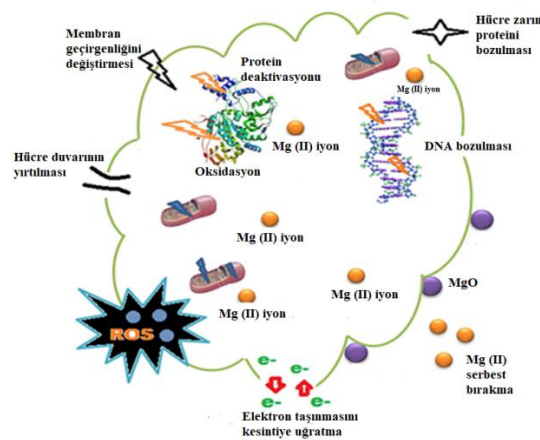
Michael katılma reaksiyonu, α , β -doymamış karbonil bileşiklerine karbon atomları ekleme yapan bir reaksiyondur ve C-C bağlar oluşturmak için en önemli reaksiyonlardan bir tanesidir (şekil 2.12) (Martinez-Guerra vd. 2014). Knoevenagel kondenzasyonu ise, aktif metilen bileşikleri ve aldehitleri kullanarak fonksiyonelleştirilmiş alkenlerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Xu vd. 2005; Inglezakis vd. 2006).



Şekil 2.12. (a) Michael Katılma Reaksiyonu, (b) Knoevenagel Kondenzasyonu için reaksiyon mekanizması (Graham vd. 2005)

2.3.2 Biyolojik uygulamalar

Metal oksit yüzeyinde oluşan aktif türler, ROS (Reaktif Oksijen Türleri) olarak adlandırılırlar. Metal oksidin yüksek spesifik alanı, polar yüzeyi, kristal boyutu, morfolojisi, oksijen boşluklarının yüksek konsantrasyonu, kimyasal molekülün difüzyon kabiliyeti ve ayrıca Mg^{2+} deşarjını ROS oluşumuna sıkıya bağlıdır (şekil 2.13) (Alminshid vd.2021).



Şekil 2.13. MgO'nun sitotoksite potansiyelinin mekanizmasının şematik diyagramı (Kumar vd. 2015)

ROS, reaktif hidroksil radikali (OH), daha az toksik süperoksit anyon radikali (O^{2-}) ve zayıf bir oksitleyici hidrojen peroksit (H_2O_2) içermektedir (Krishnamoorthy vd. 2012). ROS, DNA dizisi değişiklikleri ya da DNA kırılması ve yeniden düzenlenmesini gerçekleştirir. Metal oksitlerin yüzeyinde ROS oluşumu, oksidatif stres nedeniyle hücre apoptoz indüksiyonuna ve patogeneze (seçici toksisite ile) sebep olmaktadır (Amina vd. 2020; Behzadi vd. 2018).

2.3.2.1. Antikanser aktiviteler

Kanser hücrelerin bozulması için en bilinen mekanizma, ROS (OH, O^{2-} ve H_2O_2) türleri ile etkileşimidir (Behzadi vd. 2018; Karthik vd. 2019). MgO nanoparçacıkları, hidroksil radikallerinin (oksidanlar) üretilmesi ve tek ve çift DNA zincirlerinin kırılması yoluyla ökaryotik hücrelerin yok edilmesine neden olur. (Amina vd. 2020; Behzadi vd. 2018; Krishnamoorthy vd. 2012; Karthik vd. 2019; Karthik vd. 2017).

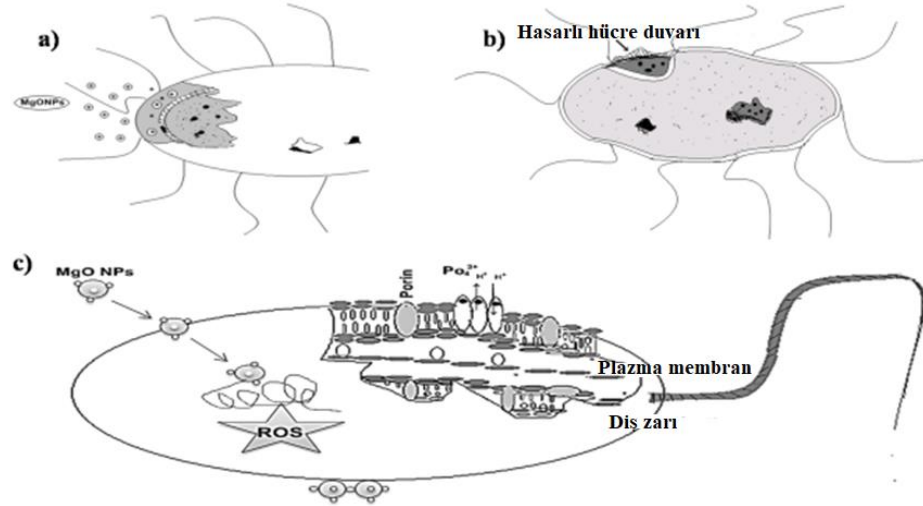
Yüzey özelliklerinden dolayı ROS oluşumuna neden olan MgO nanoparçacıkları, kanser hücreleri antioksidan savunma sisteminin seviyesini aştığında, oksidatif stres oluşturarak kanserli hücrelerin bozulmasını sağlamaktadır. MgO nanoparçacıkların bazik yüzeyi, kanser hücrelerin asidik ortamı ile güçlü bir şekilde etkileşime girebilir. Bu nedenle MgO nanoparçacıkları yüksek seçicilik özellikler göstermektedir (Amina vd. 2020; Behzadi vd. 2018; Karthik vd. 2019; Karthik vd. 2017).

2.3.2.2. Antibakteriyel aktiviteler

Bakteriler tek hücreli prokaryotik organizmalardır. Genel olarak, bakteriler hücre duvarlarının özelliklerine göre iki ana kategoriye ayrılır: Gram-negatif (G-) ve Gram-pozitif (Sadgar vd. 2020).

G+ bakterileri, hücre duvarlarında hem peptidoglikan tabakasına sahiptir hem de teikoik asit (WTA) ve lipoteikoik asit (LTA) çok katmanlı kalın tabakalarına sahiptirler. G- bakterileri ise, sadece hücre duvarında peptidoglikan tabakasına sahiptir ve fosfolipid ile lipopolisakkaritleri (LPS) sentezler (Pajerski vd. 2019).

Bakteriyel hücre duvarı, hücrelerin karakteristik şeklini kontrol ederek, fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerden gelen olumsuz etkilerine karşı hücre koruması işleminde çok önemli bir rol oynar (Pajerski vd. 2019). Bakterisitlerin veya antibakteriyellerin mekanizması genellikle, bakterilerin hücre duvarları ile yapılan etkileşimlerle gösterilir. MgO, hücre duvarları ile etkileşme girerek, hücre ölümü gerçekleştirir ve bakterilerin hayatlarını sonlandırır (şekil 2.14) (Jin vd. 2011).



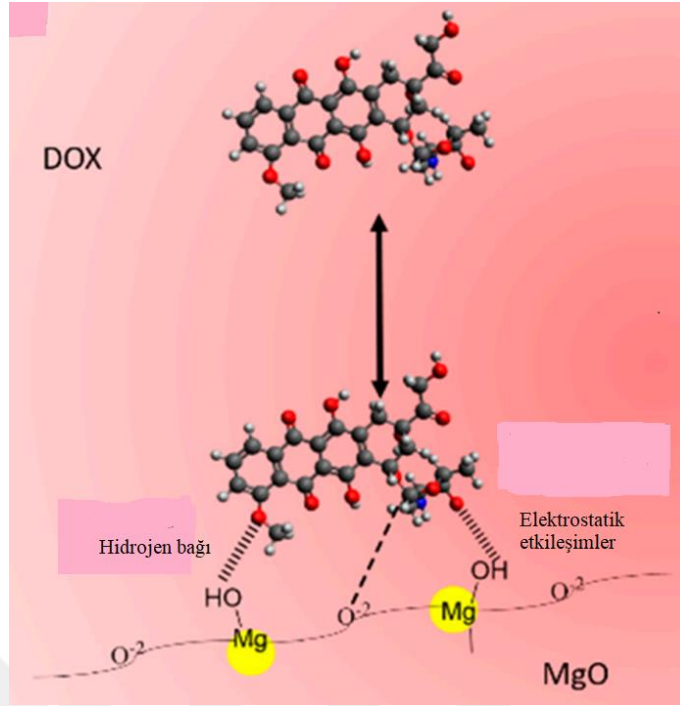
Şekil 2.14. (a) MgO Nanopartiküllerin hücreye infüzyonu, (b) çökmüş hücrenin şematik temsili, (c) antibakteriyel aktivitenin olası mekanizmaları (Karthik vd. 2018)

Gram pozitif bakteriler (*Bacillus* sp., *Micrococcus* sp., *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus pneumoniae* gibi), Gram negatif bakterilerden (*Acinetobacter* sp., *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella* sp. gibi) hücre duvarı yapısındaki farklılıklar nedeniyle daha az duyarlıdır. Gram pozitif bakteriler, Gram negatif bakterilerden daha fazla peptidoglikan tabakaya sahiptir ve bu peptidoglikan tabakalar negatif yüklüdür. Bu nedenle MgO pozitif yüklü olduğundan, Gram-pozitif bakteriler, Gram-negatif bakterilerden daha fazla MgO'yu peptidoglikan tarafından tutulabilir (Al-Hazmi vd. 2012).

2.3.3. İlaç Salımı

İlaç salım için kullanılan metal kaynaklı nanotaşıyıcılar, 10 ile 1000 nm boyut arasında olmalıdırlar. Bu taşıyıcılar, ilaçlar üzerinde kimyasal bağ ile bağlanır ve fiziksel adsorpsiyon veya implantasyon yoluyla taşıyıcılara yüklenirler. (Xu vd. 2020)

Metal kaynaklı nanopartiküller, ilaç salımında istenen alanlar hedeflenir, ilaç stabilitesini artırır, terapötik etkinliği artırır ve toksisiteyi ya da yan etkileri azaltır. Yapılan çalışmalara göre, metal oksit nanoparçacıklarının, normal hücrelerden ziyade tümör hücreleri için seçici olarak toksik etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Metal oksit nanoparçacıkların antikanser ilaçları yüklenirse, sinerjik antikanser etkileri üretebilir ve terapötik etkiyi artırabilir. En yaygın metal oksit nanotaşıyıcılar, demir oksit ve çinko oksittir (Şekil 2.15) (Xu vd. 2020).



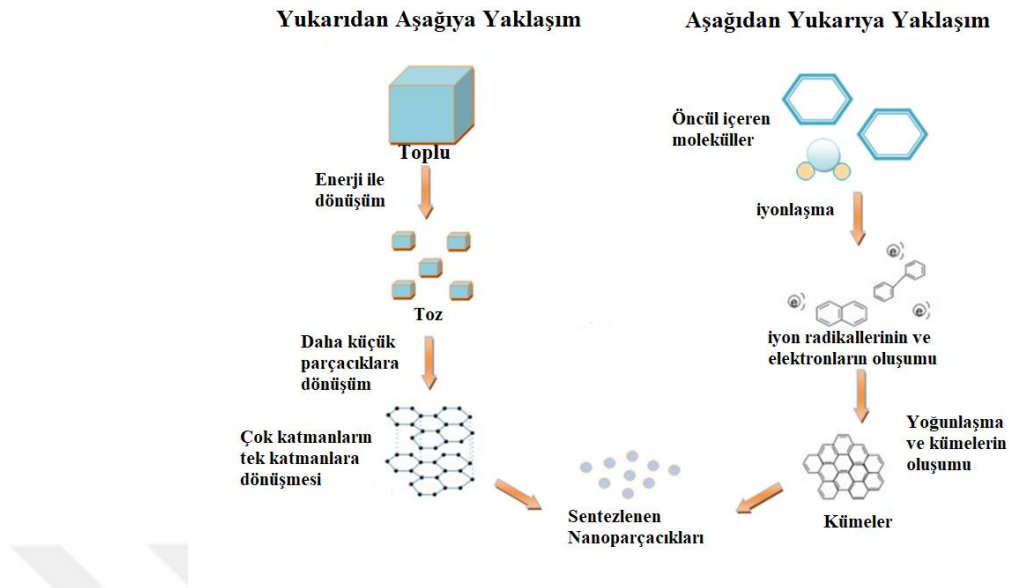
Şekil 2.15. MgO-DOX TDD sisteminin şematik gösterimi; DOX'un MgO yüzeyine bağlanmasını kolaylaştıran elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağları (Watkins vd. 2019)

Doksorubisin (doxo), çok çeşitli kanserlerin tedavisinde kullanılan bir antikanser ilaçtır (Ranathunge vd. 2019). Ancak doxo'nun kalp yetmezliği ve bağışıklık sistemine zarar verme, akut mide bulantısı, şiddetli kusma, dermatolojik problemler ve saç dökülmesi gibi önemli yan etkileri mevcuttur. Bu nedenle alternatif bir ilaç taşıyıcı sistem olarak MgO kullanılmaktadır (Ranathunge vd. 2019; Kumar vd. 2015).

2.4 MgO'nun Elde Edilmesi

Metal oksitler, farklı özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Metal oksitin parçacık boyutu, yüksek yüzey alanı ve kusurlar gibi özellikleri önemli fonksiyonlar sağlamaktadırlar, örneğin, aktivite, seçicilik ve kararlılık. Ayrıca, metal oksitlerin özellikleri sentezleme yöntemlerine göre kontrol edilebilmektedir.

Metal oksit nanomalzemeler kimyasal ve fiziksel yöntemlerle sentezlenebilirler. Sentez yöntemleri yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarına dayanmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında, büyük malzeme parçalarıyla başlar ve kimyasal aşındırma, mekanik öğütme yöntemleriyle nanoboyuta indirger. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlarında en çok kullanılan yöntemler; mekanik frezeleme, dağlama, lazerle ablasyon, püskürtme ve elektro-patlama. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı ise, küçük parçacıkların başlayarak istenen nanoyapının inşa edilmesine dayanmaktadır (şekil 2.16) (Marongiu vd. 2010; Galstyan vd. 2018; Barth vd. 2005; Khanna vd. 2019).



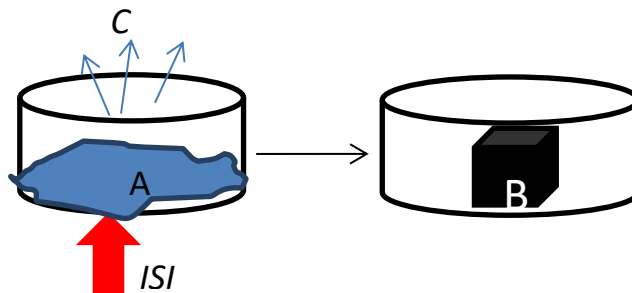
Şekil 2.16. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımları (Piela vd. 2017)

2.5. Termal Analizi

Genellikle, katılar, farklı kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirmektedirler; bunlar katı hal termal degradasyonu, dimerleşme reaksiyonu (bir katı ve gaz, katı veya sıvı arasındaki reaksiyonlar) ve katının yüzeyindeki reaksiyonlardır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001).

MgO üretim sırasında, magnezyum tuzlarının termal bozunması yoluyla elde edilebilir. MgO'nun termal bozunma sürecini analiz etmek için termogravimetrik analiz yöntemleri kullanılmaktadır (şekil 2.17).

2.5.1. Termal Degradasyon Reaksiyonu



Şekil 2.17. Basit bir termal bozunma reaksiyonu

Bir kimyasal reaksiyonda, reaksiyon sırasında reaktanların ve ürünlerin değişiminden, reaksiyon hızı hesaplanmaktadır. Sıcaklık, basınç ve reaktanların konsantrasyonlarındaki değişimi, reaksiyon hızını etkilemektedir. (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001) Basit termal bozunma reaksiyonunun hızı zaman içinde

konsantrasyondaki değişimden hesaplanır. Eğer C konsantrasyonu ihmal edilirse ve k, reaksiyon hızı sabiti olursa (Chen vd. 2017; Fong vd. 2019);



$$\text{Reaksiyon hızı} = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -k[A]^n = k([A]_0 - [B])^n \quad (2.4)$$

Şeklinde formüleedilebilir. Bir unimoleküler (n=1) reaksiyon için (Chen vd. 2017; Fongvd. 2019);

$$\text{Reaksiyon hızı} = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (2.5)$$

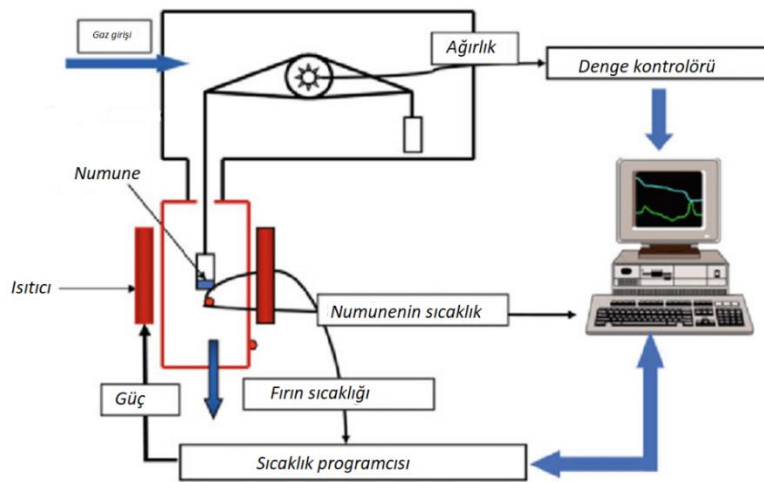
İntegrasyon işleminden sonra (Chen vd. 2017; Fong vd. 2019);

$$-\ln \frac{[A]}{[A_0]} = kt \quad (2.6)$$

Basit bağlantısı elde edilir. Katı hal kinetiğinde, maddeler ısıtılırken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken, maddelerin değişen parametreleri ölçülerek analiz edilmektedirler. Bir reaksiyon ağırlık kaybını içeriyorsa, genellikle termogravimetrik (TGA) ile incelenir; ısı ise, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) veya diferansiyel termal analiz (DTA) ile kinetik değerlendirme için kullanılmaktadır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001).

2.5.1.1. Termogravimetrik (TGA) Analiz

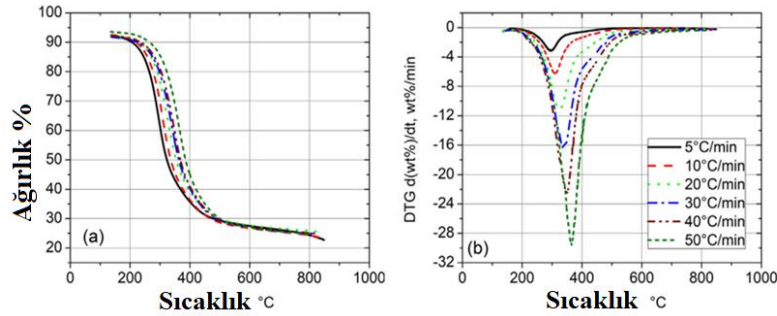
Termogravimetrik (TGA) ölçümünden oluşan ağırlık kaybıdeğerleri kullanarak bir grafik oluşturulur. Bu grafik verilerinden dönüşüm fraksiyonuna (α) bilinen değere dönüştürülür (şekil 2.18) (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001).



Şekil 2.18. TGA cihazının şematik bir gösterimi (Mehanny vd. 2020)

Termogravimetrik analizde, izotermal ve izotermal olmayan ortamda çalışılabilir. Dönüşüm fraksiyonu, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak reaksiyon

ilerlemesinden ölçülür (0 ile 1 arasında değişir) (şekil 2.19) (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);



Şekil 2.19. Algal biyokütlenin pirolizinde; (a) Termogravimetrik eğriler; (b) diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğriler (DTG, TGA)'nın türevidir (Jianzhong vd. 2020)

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (2.7)$$

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (2.8)$$

Burada, m_0 ilk numune ağırlığı, m_t t zamanındaki numune ağırlığı, m_T T sıcaklığındaki numune ağırlığı ve m_∞ son numune ağırlığıdır. Dönüşüm derecesi analiz yöntemlerinde başka değerleri hesaplamak için sıkça kullanılmaktadır. Denklem (2.6)'den reaksiyonu hızı, dönüşüm derecesi ile hesaplanır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$\text{Reaksiyonu hız} = \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2.9)$$

$$= -\ln(1 - \alpha) = kt \quad (2.10)$$

Homojen kinetik reaksiyonlarda, reaksiyon hızı genellikle reaksiyon derecesine bağlıdır, ancak bir katı hal reaksiyonunda, çekirdek oluşum hızı, arayüz ilerlemesi, difüzyon veya katı parçacıkların geometrik şekli gibi faktörlere de bağlı olabilir. Bu faktörler çeşitli ayrıştırma modellerine yol açarlar. Diferansiyel reaksiyon modeli (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.11)$$

$$f(\alpha) = \frac{1}{k} \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.12)$$

Şeklinde ifade edilebilir. İntegral reaksiyon modeli ise (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$k \cdot dt = \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2.13)$$

$$kt = \ln(f(\alpha)) \quad (2.14)$$

$$\ln(f(\alpha)) = g(\alpha) \quad (2.15)$$

$$g(\alpha) = kt \quad (2.16)$$

şeklinde genelleştirilebilir. Reaksiyon modelleri, dört farklı şekilde tanımlanabilirler; difüzyon modelleri (D), kimyasal mertebesi, çekirdeklenme modelleri (A,P) ve geometrik yapı modelleri (R). Modellerin ekler kısmında bir tablo şeklinde verilmiştir (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001).

2.5.2. Termal Analiz ve Kinetik Modeller

Termal analiz yöntemiyle reaksiyon kinetiği ve termodinamik parametreler (E_a , ΔH , ΔS , ΔG) incelenebilmektedir. Termal analizle, reaksiyon oluşum mekaniği ve kinetiğinin incelemesinde iki ana yöntemi vardır; modele bağlı yöntemler ve modelsiz izokonvansiyonel yöntemler. Bu modeller kullanılarak izotermal ve izotermal olmayan koşullarda hesaplamalar yapılabilmektedir (Khawam A. vd. 2006)

Modele bağlı yöntemlerle, belirli bir reaksiyon modeline dayanarak kinetik hesaplamalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerle, izotermal ve izotermal olmayan koşullarda hesaplamalar yapılabilmektedir. Modelsiz izokonvansiyonel yöntemler, belirli bir reaksiyon modeli takip etmeden, kinetik hesaplamalar yapmaktadırlar. Bu yöntemler, küçük değişikliklerde aktivasyon enerjisini ve reaksiyon modelini hesaplayabilmekte, aynı anda kompleks reaksiyonlara da uygulanabilmektedirler (Khawam A., vd. 2006)

Termal degradasyon reaksiyonlarında, reaksiyon hız sabiti termodinamiğin ikinci yasasından türetilen Vant Hoff denkleminde hesaplanmaktadır. Bu denklemden, integrasyon işlemlerinden sonra ortaya çıkan denklem, Arrhenius denklemi olarak adlandırılır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2.17)$$

Burada E_a aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık ve R gaz sabitidir. Arrhenius denklemi (2.17) ve (2.11) denklemler birleştirilerek izotermal durumlarda kullanılabilmektedir (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2.18)$$

İzotermal olmayan reaksiyonlar için doğrusal ısıtma programı kullanılır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.19)$$

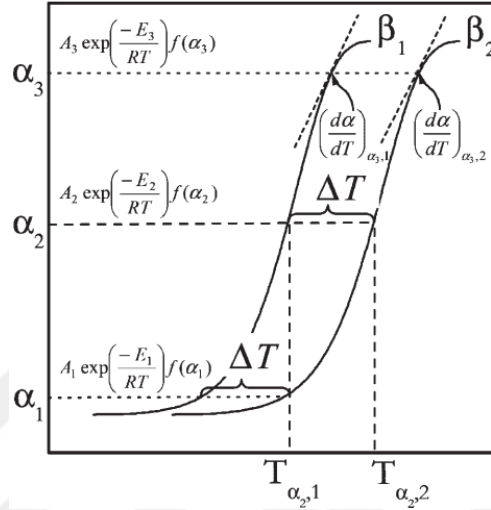
$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.20)$$

İzotermal olmayan reaksiyon hızı, (2.19) denkleminde;

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (2.21)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2.22)$$

Bağlantıları yukarıdaki denklemi çözerek, işlemin kinetik değerleri her dönüşüm derecesinde belirlenebilir (şekil 2.20) (Vyazovkin S. vd. 2006)



Şekil 2.20. Tüm deneysel sıcaklık bölgesi boyunca E değerindeki bir değişimi takip etmeye izin veren dönüşüm derecesi ile değişir. Farklı ısıtma hızlarının, β_1 ve β_2 'nin kullanılması, aynı dönüşüm derecesinde (örneği α_3) farklı reaksiyon değerlerinin belirlenmesine izin verir

2.5.2.1. Diferansiyel yöntemler

Diferansiyel yöntemler 2.18 denkleminde türetilen yöntemlerdir ve bunlarla reaksiyonun parametreleri hesaplanır. Bu kinetik parametreler, reaksiyonların nasıl gerçekleştiği hakkında bilgi verir (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001; Khawam vd. 2006).

Friedman yöntemi

Friedman yöntemi, herhangi bir yaklaşım olmaksızın doğrudan yukarıdaki denklemden (2.22) türetilir ve aktivasyon enerjilerinin doğrusal değerlerini sağlayabilir.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha)$$

$$\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] - \ln [A f(\alpha)] = -\frac{E_a}{RT} \quad (2.23)$$

$\ln[\beta(d\alpha/dT)]$ 'yi her değer için $1/T$ 'ye karşı çizilen çizgi birdoğru ortaya çıkarır. Aktivasyon enerjisi E_a , tüm dönüşüm aralığı boyunca $-E/R$ 'ye eşit eğimden elde edilmektedir.

Friedman yönteminden elde edilen aktivasyonenerji sonuçları doğrudur. Bu yöntem ısıtma hızının doğrusal varyasyonunun kullanımı ile sınırlı değildir. Friedman yönteminin kullanılması, sayısal olarak kararsız ve gürültüye duyarlı olmasına yol açacak türev dönüşüm verilerini gerektirir (Khawam A., vd. 2006).

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi

Sabit ısıtma hızı ve maksimum dönüşüm derecesi sıcaklığında, reaksiyon hızının ikinci türevi sıfıra eşittir (Chen vd. 2017);

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.24)$$

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{dk}{dt}f(\alpha) + k\frac{df(\alpha)}{dt} \quad (2.25)$$

Eğer $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$ ise, reaksiyon sabitin değeri Arrhenius denklemi kullanarak

$\frac{dk}{dt} = \frac{dk}{dT} \frac{dT}{dt} = -\frac{E_a}{RT^2} \beta$ olmaktadır. Eğer $f(\alpha) = \frac{1}{k} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$ ise, yukarıdaki denklemleri birleştirerek 2.27 denklemi elde edilir. (Chen vd. 2017);

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{AR}{E_a} e^{-E_a/RT} \frac{1}{f(\alpha)} \quad (2.26)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \cdot \frac{1}{f(\alpha)} \quad (2.27)$$

$f(\alpha)$ reaksiyon modeli fonksiyonunun zamana göre maksimum $d\alpha/dt$ 'de birinci türevidir. $\ln(\beta/T^2)$ ve $1/T$ grafiği çizilerek, eğimden E_a değeri bulunmaktadır (Chen vd. 2017).

KAS yöntemi reaksiyonun başlangıcından ilgili dönüşüm derecesine kadar sabit bir aktivasyon enerjisi varsayımı ile türetilmiştir (Khawam A. vd. 2006)

2.5.2.2. İntegrasyon yöntemleri

Bu yöntemler denklem (2.18) kullanılarak integrasyon işlemleri yapıldığında;

$$g(\alpha) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} t \quad (2.28)$$

Şeklindeki sıcaklık integrali adı verilen bir integral formu türetilir. İzotermal olmayan işlemde, denklem (2.28) şu şekildedekiye;

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (2.29)$$

Sıcaklık integrali basit matematik hesaplama kullanılarak genel bir denkleme dönüştürülür (Chen vd. 2017; Fong vd. 2019);

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{E_a}{R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.30)$$

$x = \frac{E_a}{RT}$ olursa 2.31 denklemi olur;

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (2.31)$$

Burada $p(x)$, matematiksel tablolarda bulunabilen sıcaklık integralidir. $p(x)$ değerlerinin sayısal olarak hesaplanmasında kullanılan yaklaşımlar; $p(x)$ 'in entegre edilebilecek bir forma dönüştürülmesi (bunun için $p(x)$ 'in bir seri açılımı yaklaşımı olması) için farklı hesaplama yaklaşımları kullanılmaktadır. $p(x)$ hesaplanmasından farklı yöntemlerle kinetik parametreler (E_a , A) bulunmaktadır. Bu kinetik parametreler yardımıyla, reaksiyonlar nasıl gerçekleştiği konusunda bilgi edinilmektedir (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001; Khawam vd. 2006).

Ozawa-Flynn-Wall yöntemi

Ozawa-Flynn-Wall Yönteminde, Döyle yaklaşımı kullanılarak sıcaklık integrali hesaplanmıştır. Bu yaklaşımda, $\log p(x)$ 'in belirli bir x değeri aralığında doğrusal olduğu varsayılmaktadır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$\log p(x) \approx -A - Bx \quad (2.32)$$

Schlömilch seri açılımındaki (2.33) ilk üç değerler kullanılarak A ve B sabitleri hesaplanmaktadır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x(x+1)} \left(1 - \left(\frac{1}{x+2} \right) + \left(\frac{2}{(x+2)(x+3)} \right) - \left(\frac{4}{(x+2)(x+3)(x+4)} \right) \dots \right) \quad (2.33)$$

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (2.34)$$

Denklem (2.31)'de logaritim alarak 2.34 denklemi elde edilir. (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE_a}{\beta R} + \log p(x) \quad (2.34)$$

Schlömilch serisinden hesaplanan A ve B sabitleri denklem (2.34) ile birleştirilerek aşağıdaki denklemler oluşturulmaktadır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001);

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (2.35)$$

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 5,331 - 1,0516 \frac{E_a}{RT} \quad (2.36)$$

Buradan $\ln \beta$ ve $1/T$ grafiği çizilerek, eğimden E_a değeri bulunmaktadır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001).

OFW yönteminin türetilmesinde, aşırı basitleştirilmiş bir sıcaklık integral yaklaşımı kullanılır ve reaksiyonun başlangıcından ilgili dönüşüm derecesine kadar sabit bir aktivasyon enerjisi varsayımıyla türetilmiştir (Khawam A. vd. 2006)

Starink yöntemi

Sıcaklık integralini hesaplanmak için asimptotik seri açılımlarını kullanan yöntemdir. Bu açılım kullanarak Senum ve Yang tarafından sıcaklık integralinin doğrusal olmayan bir denklemi türetilmiştir (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001; Khawam, 2007);

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \cdot \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (2.37)$$

Ancak sıcaklık integrali hesaplaması (2.49) ilk iki değerle sınırlıdır. Bu iki değer Murray ve White yaklaşımını oluşturmak için kullanılmıştır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001; Khawam vd. 2007);

$$p(x) \approx \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (2.38)$$

Starink yönteminde, Döyle yaklaşımı (2.32) ve Murray-White yaklaşımı (2.37) birleştirilerek sıcaklık integrali hesaplanmıştır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001; Khawam vd. 2007);

$$p(x) = \frac{\exp(-A-Bx)}{x^k} \quad (2.39)$$

A,B ve k değerler Schlömilch serisiyle (2.33) hesaplanır, ($x \gg 1$ değerler için geçerlidir) (Khawam vd. 2007; Vasudev vd. 2020);

$$p(x) = \frac{\exp(-0,312 - 1,0008x)}{x^{1,92}} \quad (2.40)$$

Denklem (2.31) kullanılarak ve birkaç matematiksel hesaplamadan sonra (Khawam vd. 2007; Vasudev vd. 2020);

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \frac{\exp(-0,312 - 1,0008x)}{x^{1,92}} \quad (2.41)$$

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} = \ln \frac{AR^{0,92}}{g(\alpha)E_a^{0,92}} - 0,312 - 1,0008 \frac{E_a}{RT} \quad (2.42)$$

Bağlantıları elde edilir. $\ln \beta/T^{1,92}$ ve $1/T$ grafiği çizilerek eğimden E_a değerleri bulunmaktadır (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001; Khawam vd. 2007).

Vyazovkin yöntemi (Gelişmiş izodönüşüm yöntemi (AIC))

Sıcaklık integrali E_a ve sıcaklığın bir fonksiyonu ise denklem (2.31) değişir ve 2.43 denklemi (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} I(E_a, T) \quad (2.43)$$

$I(E_a, T) = p(x)$ 'dir. Vyazovkin yöntemi, reaksiyon modelinin ($g(\alpha)$) herhangi bir ısıtma hızı için aynı olacağını belirtir. Bir dönüşüm değeri (α) için, iki ısıtma hızı uygulanırsa 2.44 denklemi elde edilir. (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{\beta_1 R} I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1}) = \frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{\beta_2 R} I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2}) \quad (2.44)$$

Burada β_1 birinci ısıtma hızıdır, β_2 ikinci ısıtma hızıdır, $T_{\alpha 1}$ belirli bir dönüşüm derecesinde birinci ısıtma hızının kullanıldığı sıcaklıktır, $T_{\alpha 2}$ aynı dönüşüm derecesinde kullanıldığı ikinci ısıtma hızının sıcaklığıdır, $E_{a\alpha}$ ise aynı dönüşüm derecesindeki aktivasyon enerjisidir ve A_α , frekans faktörüdür. Eğer “n” ısıtma hızı var olsaydı, denklem (2.44) şöyle olacaktır (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{\beta_1 R} I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1}) = \frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{\beta_2 R} I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2}) = \dots = \frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{\beta_n R} I(E_{a\alpha}, T_{\alpha n}) \quad (2.45)$$

Denklem şuna indirgenir,

$$\frac{I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1} = \frac{I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2} = \dots = \frac{I(E_{a\alpha}, T_{\alpha n})}{\beta_n} = \sigma \quad (2.46)$$

σ bir sabittir. İki ısıtma hızı çalışması içinden denklem şu şekli alır (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\frac{I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1} = \frac{I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2} = \sigma \quad (2.47)$$

Her iki tarafta sağdaki terime veya soldaki terime bölünürse (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\frac{\beta_2 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2})} = \frac{\sigma}{\sigma} = 1 \quad (2.48)$$

ya da;

$$\frac{\beta_1 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1})} = \frac{\sigma}{\sigma} = 1 \quad (2.49)$$

olur. Eğer denklem (2.60) ve denklem (2.61) toplanırsa (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\frac{\beta_2 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1})}{\beta_1 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2})} + \frac{\beta_1 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 2})}{\beta_2 I(E_{a\alpha}, T_{\alpha 1})} = 2 \quad (2.50)$$

elde edilir. “n” ısıtma hızları için, denklem şu şekilde genelleştirilebilir (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{a\alpha}, T_{\alpha i})}{\beta_i I(E_{a\alpha}, T_{\alpha j})} = n(n-1) \quad (2.52)$$

i ve j alt simgeleri, farklı ısıtma programları altında gerçekleştirilen iki deneyin sıra sayılarını temsil eder. Deneysel veriler için, denklem (2.52) 0'a yakınsamayabilir, ancak aşağıdaki form kullanılırsa sol tarafı en aza indiren E_{aa} bulunabilir (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017):

$$\left| n(n-1) - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{aa}, T_{ai})}{\beta_i I(E_{aa}, T_{aj})} \right| = \Omega \quad (2.53)$$

Ω sıfır olmayan bir sabittir (diğer kaynaklar $\Phi(E_a)$ ile ifade edilir). Denklem (2.53) aşağıdaki fonksiyona eşdeğerdir (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\Omega = \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{aa}, T_{ai})}{\beta_i I(E_{aa}, T_{aj})} \right| \quad (2.54)$$

Sıcaklık integrali için Senum-Yang yaklaşımının 3. veya 4. Derecesi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, her dönüşüm derecesindeki aktivasyon enerjisi (E_{aa}) Ω 'yi en aza indirir (yani 0'a). Vyazovkin daha sonra bu yöntemle, daha küçük zaman aralıkları üzerinden integrasyonu hesaplamıştır (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$(g(\alpha))_\alpha = A_\alpha \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} e^{-\frac{E_{aa}}{RT(t)}} dt \quad (2.55)$$

$\Delta\alpha = (1/m)$ ve m , integrasyonun bölündüğü segment sayısıdır (10 – 50 arasındadır). Denklem (2.55) genel olarak şu şekilde ifade edilebilir (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$(g(\alpha))_\alpha = A_\alpha J'[E_{aa}, T(t_\alpha)] \quad (2.56)$$

$$\Omega = \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J'(E_{aa}, T_i(t_\alpha))}{J'(E_{aa}, T_j(t_\alpha))} \right| \quad (2.57)$$

Gelişmiş yöntemin (AIC), diğer yöntemlerden üstün olduğu iddia edilmektedir. Bu yöntemde, daha küçük zaman dilimleri üzerinden integre olması nedeniyle sistematik E_a varyasyonları mükemmel sonuçları vermektedir (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa, 1965; Starink, 2003; Collazzo vd. 2017).

Coats ve Redfern yöntemi

Coats ve Redfern yöntemi birinci derece reaksiyondan sisteminden türetilmiştir. (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (2.58)$$

Eğer $E_a/RT=x$ olursa, denkleminin sağ tarafta (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\int_x^{\infty} e^{-x} x^{-b} dx \cong x^{1-b} e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)_n}{x^{n+1}} \quad (2.59)$$

olur. İntegral işleminden sonra (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.60)$$

şekline dönüşür. İki tarafta logaritima aldıktan sonra $n=1$ için (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.61)$$

$n \neq 1$ için (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.62)$$

elde edilir. $n=1$ için $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği ve $n \neq 1$ için $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizilerek eğimlerden E_a değerleri ve kesişim noktalarından A değerleri hesaplanır. Yukarıdaki denklemler birinci dereceden reaksiyon modelleri için geçerlidir, diğer reaksiyon modelleri için (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017);

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.63)$$

kullanılır. $g(\alpha)$, $1/T$ 'ye karşı grafiğe aktarılarak eğim ve kesişme noktalarından aktivasyon enerji (E_a) ve frekans faktör (A) hesaplanmaktadır. Grafikte en iyi lineer uyumu sağlayan model, reaksiyon modeli olarak seçilir (Liu vd. 2004; Rao vd. 2013; Ozawa vd. 1965; Starink vd. 2003; Collazzo vd. 2017).

2.5.3. Reaksiyon modelleri hesaplanması

Kinetik modelin ($f(\alpha)$) belirlenmesi, reaksiyonun kinetik davranışını tahmin etmek için önemli bir parametredir. Bir reaksiyon, α -t veya α -T eğrilerinin şekline göre hızlanan, yavaşlayan veya sigmoid olarak sınıflandırılabilir. Reaksiyon modellerini tanımlamak için $Z(\alpha)$ ana eğri yöntemi (Criado yöntemiyle türetilmiştir) kullanılmaktadır (Liu vd. 2004; Ozawa vd. 1965; Fong vd. 2019).

Criado yönteminde Senum ve Yang yaklaşımı (2.36) kullanılmıştır.

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \cdot \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$$

$$\pi(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \text{ olursa;}$$

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} \pi(x)$$

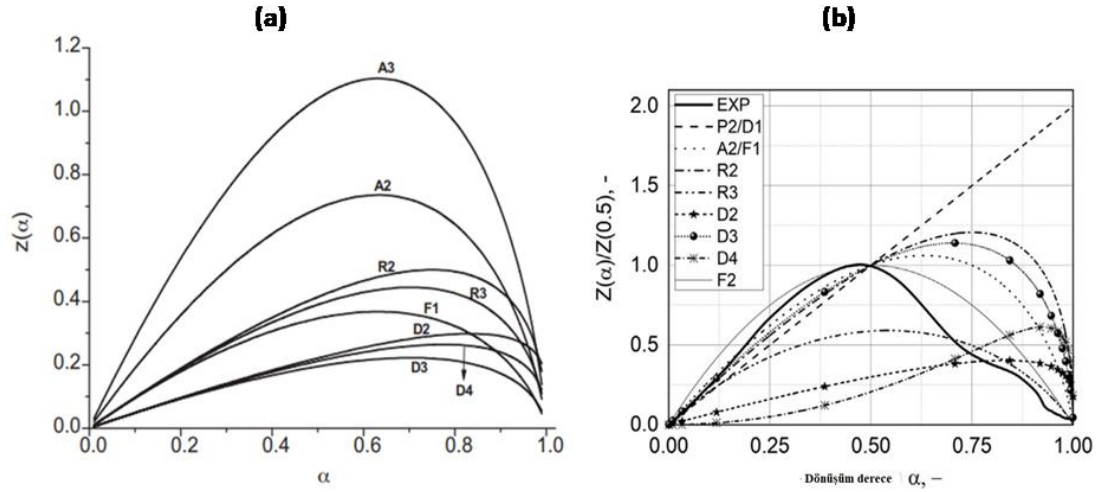
Denklem (2.29) değiştirilerek (Liu vd. 2004; Ozawa vd. 1965; Fong vd. 2019);

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \exp(-x) \frac{\pi(x)}{x} \quad (2.64)$$

şeklinde düzenlenir. Denklemler yeniden düzenlenerek, $Z(\alpha)$ fonksiyonunun teorik eğrileri elde edilmektedir (Liu vd. 2004; Ozawa vd. 1965; Fong vd. 2019).

$$Z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (2.65)$$

$$Z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) T^2 \left[\frac{\pi(-E_a/RT)}{\beta T} \right] \quad (2.66)$$



Şekil 2.21. Reaksiyon modelleri (a) teorik $Z(\alpha)$ ana grafikleri (Vyazovkin, 2010) (b) Verilen şekilde deneysel (EXP) ve ideal katı hal modelleri arasında $Z(\alpha)$ ana eğri karşılaştırması (Khawam vd. 2006)

$Z(\alpha)$ fonksiyonun ana eğrileri, reaksiyonun kinetik modeline bağlıdır, ancak aktivasyon enerjisi (E_a) ve ön-üssel faktör (A) gibi kinetik parametrelerden bağımsızdır. Bu nedenle, kinetik parametreler ihmal etmek için dönüşüm değeri $\alpha = 0,5$ referans değeri olarak seçilir (Liu vd. 2004; Ozawa vd. 1965; Fong vd. 2019);

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(\alpha_{0,5})} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(\alpha_{0,5})g(\alpha_{0,5})} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}} \right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \quad (2.67)$$

Referans değeri kullanarak bütün teorik reaksiyon modelin eğrileri ve deneyden elde edilen eğrileri birbirini kestiği ($[Z(\alpha)/Z(0,5)] = 1$) noktalar bulunur. Deneysel değerden reaksiyon mekanizmasını ya da modelini bulmak için teorik ve deneysel eğriler karşılaştırılarak karar verilir. Teorik eğriye en yakın olan deneysel eğri reaksiyon modeli olarak seçilir (şekil 2.21) (Liu vd. 2004; Ozawa vd. 1965; Fong vd. 2019).

2.5.4. Termodinamik Parametreleri ölçülmesi

Bulunan aktivasyon enerjisi değerleriyle aşağıdaki denklemler kullanılarak Entalpi, Entropi, Gibbs enerjisi gibi fizikokimyasal özellikler belirlenmektedir:

$$\Delta H = E - RT \quad (2.68)$$

$$\Delta G = \ln \left(\frac{k_B \cdot T}{h \cdot A} \right) \cdot (E + RT) \quad (2.69)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (2.70)$$

$$A = \left(\beta \cdot E \cdot \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right) R \cdot T^2 \quad (2.71)$$

K_B , boltzmann sabitidir ($1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K), h Plank sabitidir ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s) ve T_p , DTG eğrisindeki tepe sıcaklığıdır. (Rao vd. 2013; Ding vd. 2001; Khawam vd. 2007).

Ön-üssel faktörü hesaplamak için KAS yönteminden elde edilen aktivasyon enerjisi kullanılabilir. Aktivasyon enerjisi ve üstel faktör farklı dönüşüm seviyelerinde bilindikten sonra, entalpi değişimi (ΔH), Gibbs serbest enerjisindeki değişim (ΔG) ve entropideki değişim (ΔS) gibi termodinamik parametreler hesaplanabilmektedir.

2.6. Tezin Amacı

MgO, sol-jel, lazer ablasyon, termal bozunma ve hidrotermal yöntemler gibi yöntemler kullanılarak sentezlenir. Magnezyum tuzlarının ($MgCO_3$, $Mg(NO_3)_2$) termal ayrışması, MgO sentezi için en klasik yaklaşımdır. Bu yöntemin kullanımı çok ucuzdur ve manipüle edilmesi kolaydır, ancak yüksek sıcaklıklar gerektirir. Bu nedenle, elde edilen ürünler düşük saflıkta kristallere sahiptir ve yüksek sıcaklıkların kullanılması nedeniyle yüzeyin kontrolü zordur.

Yüksek yüzey alanına ve yüksek saflığa sahip MgO nanopartiküller üretmek için, MgO sentezlemesinde öncül olarak metal alkoksitler kullanılabilirler. Metal alkoksitler, bir veya daha fazla alkil grubuna ve oksijen atomuna bağlı bir metale sahip bileşiklerdir. Alkoksitler, hidroksil hidrojenin metal ile değiştirilmesiyle alkollerden türetilir. Bu metal alkoksit öncüleri kullanılarak, çok düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta kristal MgO sentezlenebilmektedir. $[RMgOR']_4$ yapısındaki öncü bileşikler ve türevleri ilk kez grubumuzda sentezlenmiş ve bunların tetramerik yapıda oldukları kristal yapıları incelenerek ortaya çıkarılmıştır. Yapıları tam olarak tespit edilmiş olan bu magnezyum alkoksitlerin birçok uygulamada kullanılmak için birçok çekici özelliğe sahip olmanın yanında değişik mekanizmaları incelemek için mükemmel birer model bileşik örnekleridirler. Ancak bu molekül sınıfı çok yeni olduğu için birçok fizikokimyasal özelliği henüz incelenip ortaya çıkarılamamıştır. Bu alanda çok önemli bir yer tutan teorik çalışmaların yapılabilmesi için bu model bileşiklerin önemli termodinamik ve kinetik özelliklerine ait parametrelerin incelenip tespit edilmesi gerekmektedir.

Bu tezin amacı, öncü olarak metal alkoksitleri kullanarak MgO sentezleme sürecinin termogravimetrik olarak incelenip termodinamik ve kinetik parametrelerinin

araştırılmasıdır. Termogravimetrik analiz kullanılarak, termodinamik parametreler izodönüşüm yöntemleri üzerinden hesaplama uygulanacaktır. Buradan elde edilen veriler MgO'nun sentezlenmesi için hangi öncü bileşiklerin daha avantajlı olduğu araştırılarak, gerçekleştirilen süreçte hangi şartlarda ve parametrelerin önemli olduğu incelenip, elde edilen MgO'nun morfolojisi ile ilişkilendirilecektir. Analiz yöntemlerinden elde edilen sonuçlar bize MgO morfolojisini etkileyen faktörlerin net bir şekilde anlaşılmasını sağlayabilir.



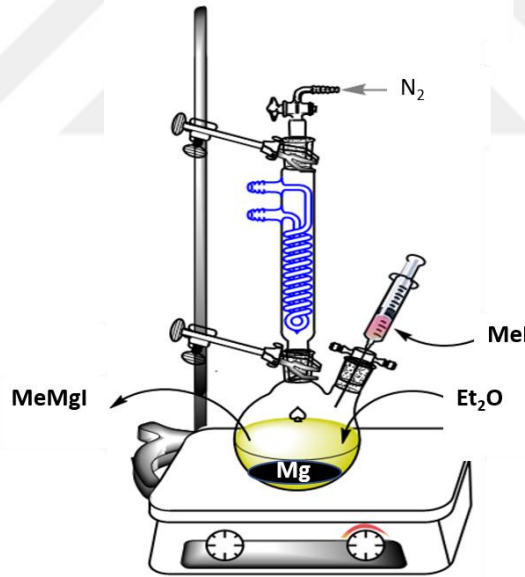
3. MATERYAL VE METOT

Tüm reaksiyonlar standart Schlenk teknikleri kullanılarak anaerobik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Çözgenler ve alkoller uygun bir su çekici (CaCO_3 , Na) üzerinde geri soğutucu altında kaynatılarak ve kullanım öncesi inert gaz atmosferinde (N_2) destile edilerek $3\text{\AA}$ gözenek çapına sahip önceden aktifleştirilmiş moleküler elek üzerinde 3 gün azot atmosferi altında bekletilmiştir. Çalışma için gerekli diğer kimyasallar Merck, Alfa Aesar ve AcrosOrganics firmalarından temin edilmiş ve kullanılmadan önce literatürdeki uygun yöntemler (destilasyon, kristalizasyon, ekstraksiyon) kullanılarak saflaştırılıp kurutulmuştur.

3.1. MgO'nun Hazırlanması

3.1.1. Metil Magnezyum İyodür (CH_3MgI)'ün Hazırlanması

Granül Mg belli bir miktarda önceden vakum altında ısıtılıp en az 3 defa kuru azot ile yıkanmış kuru balona konularak absolü dietileter ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; Et_2O) ile süspansiyon haline getirilir ve reaksiyon ortamı sulu buzla soğutularak 0°C 'ye ayarlanır. Sabit hızla karıştırılan bu çözeltiye şırıngayla uygun miktarda metil iyodit (CH_3I) yavaşça damlatılır (bakınız Şekil 3.1). Karışımın kendiliğinden oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve gerekirse ısıtılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanır.



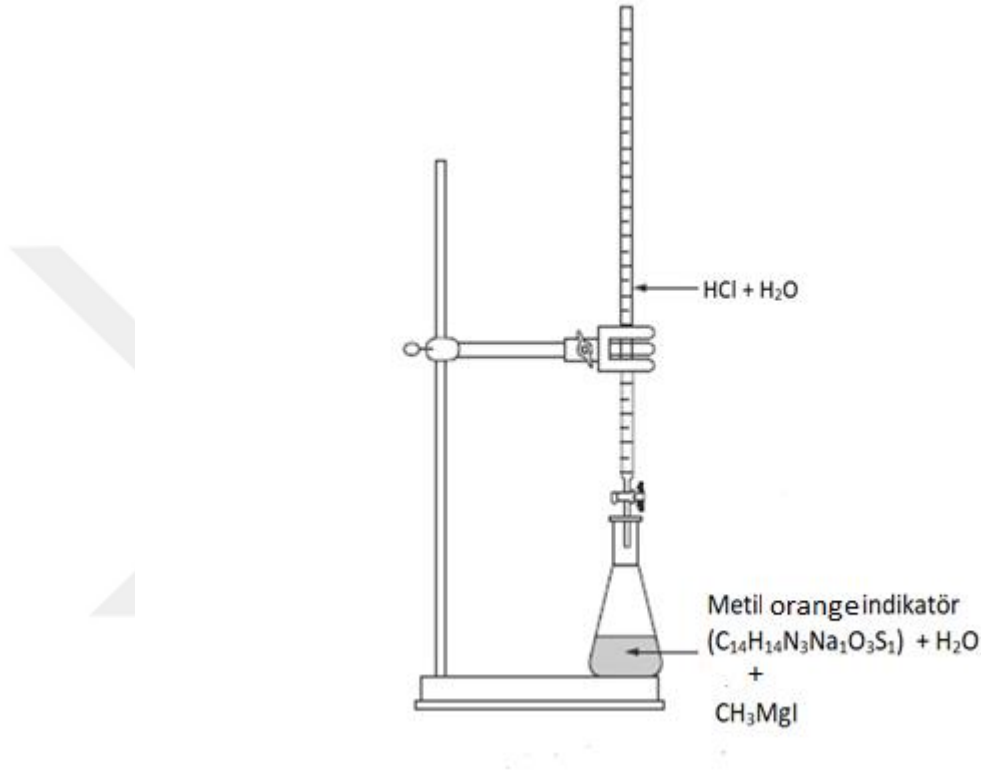
Şekil 3.1. Metil Magnezyum İyodürün Sentezlenmesi

Reaksiyon karışımının zamanla kahverengine dönüşmesi metil magnezyum iyodür (CH_3MgI)'ün oluştuğunu göstermektedir. Bu reaksiyona, Grignard reaksiyonu denilmektedir (bakınız eşitlik 3.1)



3.1.1.1. Metil Magnezyum İyodürün Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Üretilen metil magnezyum iyodür (MeMgI)'ün konsantrasyonunu tespit etmek için, titrasyon ile nötralizasyon işlemi yapılır. İlk olarak 100 ml saf su bir erlene alınır, 4-5 damla metil orange indikatörü ($C_{14}H_{14}N_3Na_1O_3S_1$) eklenir ve 1 ml metil magnezyum iyodür (yavaş yavaş damlatılarak) erlene eklenerek bozunup oksitlenmesi sağlanır. Karışıma hafif sarı rengi verir ve titrasyon işlemi için hazır duruma gelir. Çözeltideki MeMgI saf suda parçalanarak $Mg(OH)I$ 'e dönüştürülmüş olmaktadır.



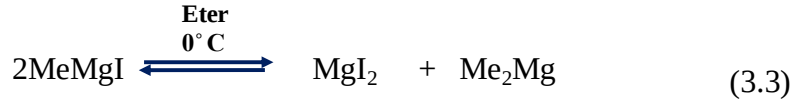
Şekil 3.2. Titrasyon işlemi şeması

Titrasyon işleminde asit olarak, hidroklorik asit (HCl) kullanılır. %37,5 HCl'den 0,5 M HCl elde etmek için, ilk olarak balona biraz saf suyu eklenir ondan sonra 4,1 ml HCl balona konup üzerinde 100 ml doluna kadar saf su ile tamamlanır. Karışım titrasyon büretine eklenip titrasyon işlemi başlatılır. Karışımın rengi pembe olana kadar titrasyon işlemi devam edilir ve sonuçlardan konsantrasyon miktarı hesaplanır (bakınız şekil 3.2 ve eşitlik 3.2)

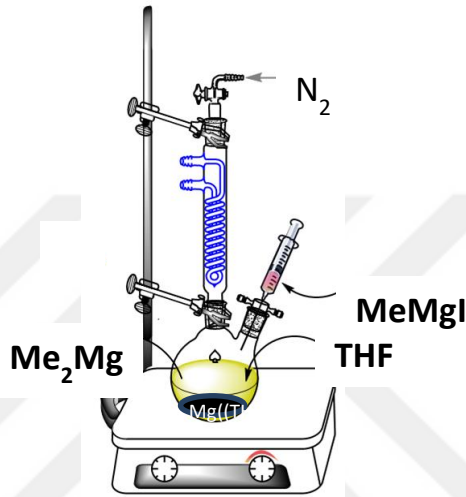


3.1.2. Dimetil Magnezyum ((CH₃)₂Mg)'un Hazırlanması

Grignard reaktifleri, polar çözeltilerde Schlenk dengeleştirirler (bakınız denklem 3.3). MeMgI (metil magnezyum iyodür) dietil eterde Schlenk dengesini oluşturur ve ortamda MgI_2 (magnezyumiyodür) ve Me_2Mg ((CH₃)₂Mg, dimetil magnezyum) ile denge halindedir.

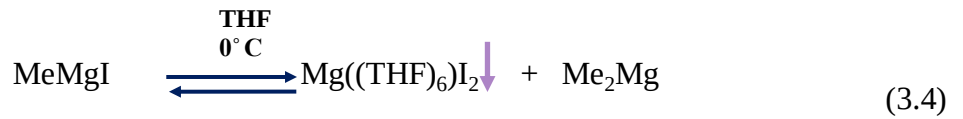


Denklemleri sol tarafa kaydırmak için çözügen olarak güçlü Lewis bazı olan THF (tetrahidrofuran) kullanıldığında MgI_2 , Lewis asiti, ile ortamda çözünmeyen $\text{Mg}((\text{THF})_6)\text{I}_2$ kompleksini oluşturmaktadır. THF saf olduğu için reaksiyon hızlı gerçekleşebilir, bunu engellemek için dietil eter ile seyreltilerek reaksiyon gerçekleştirilir (bakınız şekil 3.3).



Şekil 3.3. Dimetil Magnezyum ($(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$)’ Sentezlenmesi ve Ayrılması

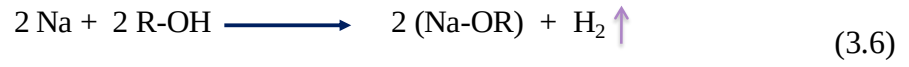
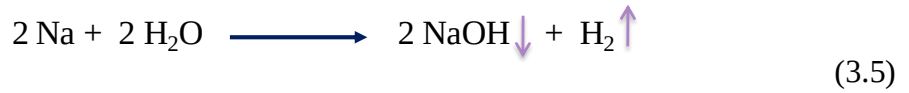
Reaksiyonun 12 saat sonra, $\text{Mg}((\text{THF})_6)\text{I}_2$ sıvıda çökmüş halinde ve çözeltinde dietil eter ve dimetilmagnezyum karışık olarak bulunur. Çöken $\text{Mg}((\text{THF})_6)\text{I}_2$ süzildükten sonra, süzüntüden çözügen vakum ortamda uzaklaştırılır. Çözügen THF’ in uzaklaştırılmasıyla Me_2Mg beyaz toz şeklinde izole edilmektedir (bakınız denklem 3.4).



3.1.3. $(\text{MeMg}(\text{OR}))_4$ Öncü Moleküllerin Hazırlanması

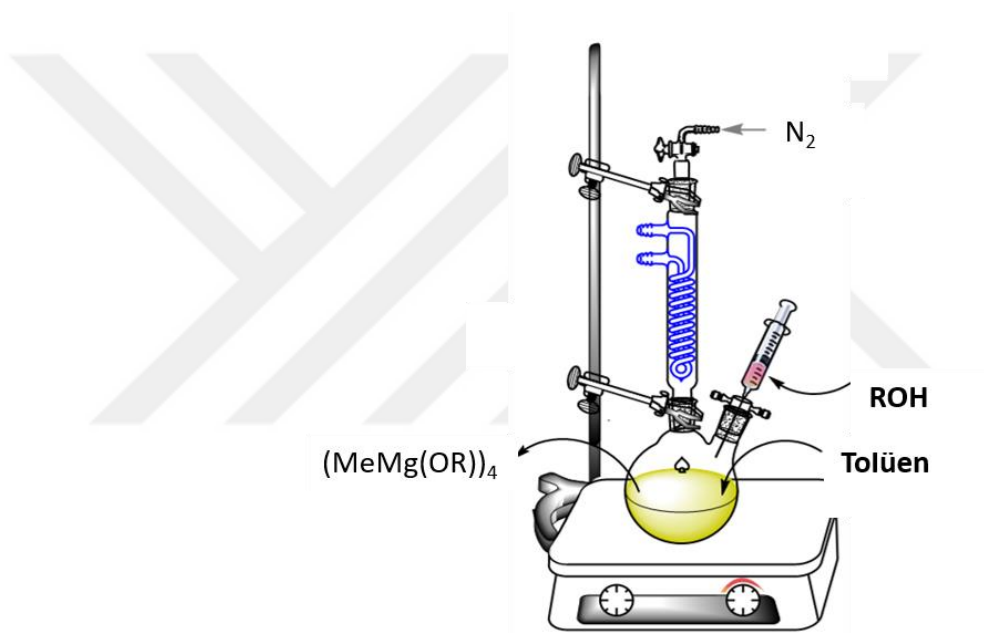
3.1.3.1. Alkollerin kurutulması

Kullanılan alkollerin 100% saf olması için kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi için inert gaz ortamında soydum (Na) kullanıldı. Alkole katılan Na su ile tepkimeye girerek sodyum hidroksit (NaOH) ve ardından alkolle tepkimeye girerek sodyum alkolat (Na-alkolat) oluşturur (bakınız denklem 3.5 ve 3.6). Saf alkol inert atmosfer altında destillenip kurutulmuş moleküler elek üzerinde birkaç gün bekletilerek 100% absolüleştirilmektedir.



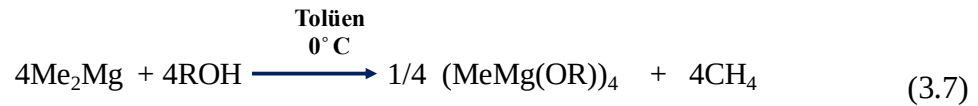
3.1.3.2. (MeMg(OR))₄ Öncü Bileşiklerinin Hazırlanması

Belli miktarda Me₂Mg (dimetilmagnezyum) yüksek ısı ve vakumda kurutulmuş ve susuz azot gazıyla yıkanmış balona konularak absölü tolüen ile çözülür ve reaksiyon ortamı sulu buzla soğutularak 0°C'ye ayarlanır. Sabit hızla karıştırılan bu çözeltiye şırıngayla uygun miktarda absölü tolüen içerisinde çözünmüş susuz alkol damlatılır. Alkol olarak izopropil alkol (HOCH(CH₃)₂), tersiyer bütanol ((CH₃)₃COH) ve sikloheksanol (HO(C₆H₅)) kullanılmıştır (bakınız şekil 3.4).



Şekil 3.4. (MeMg(OR))₄ Öncü Moleküllerin Hazırlanması

Reaksiyon karışımının 12-48 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon tamamlanmış olmaktadır. Çözgen tolüen ve uçucu CH₄ vakum ortamda uzaklaştırılarak ürünler beyaz kristalin toz şeklinde izole edilmektedirler (bakınız denklem 3.7).



3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri

Reaksiyonlar, kuru azot gazı atmosferi altında veya vakumda ısıtılmış cam balonlarda standart Schlenk teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tetrahidrofur,

Tolüen, Dietileter çözücüler ve Metil İyodür, Magnezyum ile Tersiyer-Bütıl Alkol, İzopropil Alkol, Siklo-Hegzil (Merck, Alfa Aesar veya Acros Organics) firmalarından temin edilmiş, kullanımdan önce bölümün başında anlatıldığı şekilde uygun yöntemlerle kurutulduktan sonra absölü olarak kullanılmışlardır.

3.2.1 Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

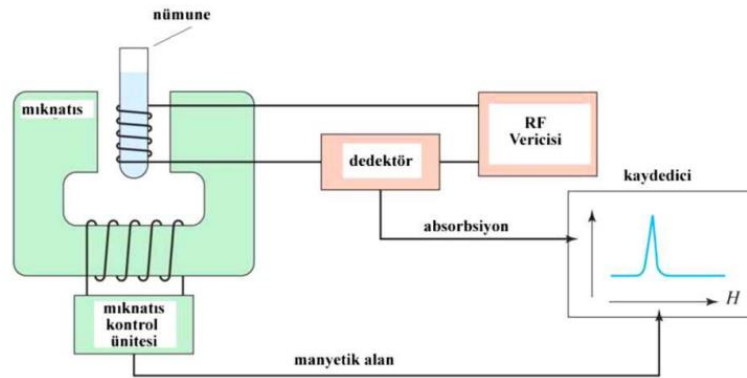
Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri Perkin Elmer STA 8000 analizatörü kullanılarak kuru hava altında ve değişik ısıtma hızlarında yapılmıştır. Magnezyum alkositlerin TGA ile incelenmesi ve elde edilen verilerin değerlendirmesi KAS, FWO ve Starink yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerin sayısal analizleri için aşağıdaki programlar kullanılmıştır:

EXCEL: Microsoft® Excel® Microsoft 365 için MSO (Sürüm 2207 Derleme 16.0.15427.20182) 64 bit

PHYTON: PyCharm 2020.3.3 (Community Edition) programında Phyton programlama dilinde yazılmıştır.

3.2.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Atom numarası tek sayı olan bütün atomlar nükleer spine sahiptir ve bu nükleer spinler kendi etrafında dönüp (elektrik yüküne sahip çekirdek; proton, ^1H vb.) kendi manyetik alanını yaratır. Bu dönen protonlar bir dış manyetik alan içine konulduklarında çubuk mıknatıslar gibi davranırlar ve dış alanla ya aynı doğrultuya ya da dış alana tam ters doğrultuya yönelirler. Yeterli miktarda enerji içeren bir fotonun absorblanması ile proton manyetik alanının doğrultusu değişir. (Zia K. vd. 2019)



Şekil 3.5. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi. (Zia K. vd. 2019)

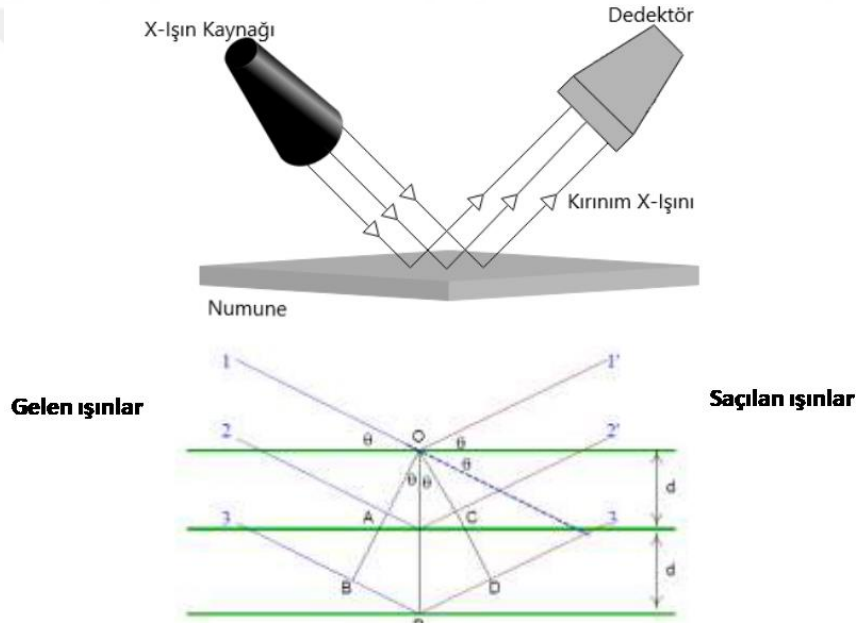
Protonlar dengeye geri gevşerken, enerji, serbest indüksiyon bozunması (FID) adı verilen salınımlı bir elektromanyetik sinyal olarak kaydedilir. Bu, aynı anda vurulduktan sonra çalan bir dizi zile benzer, her bir zilin her frekansı üst üste gelecek ve birlikte bozulacaklar. Bu karmaşık dalga biçimi (zamana karşı yoğunluk), frekansa karşı bir

yoğunluk spektrumu üretmek için normalde Fourier Dönüşümlü grafik ile ölçülür. (Matematiksel olarak bükümsüzdür). (Rankin N. Vd. 2014)

NMR Spektrumları (TMS Standard) BRUKER marka ARX 200 (^1H , 200 MHz; ^{13}C , 50 MHz) ve ARX 400 (^1H , 400 MHz; ^{13}C , 100.64 MHz) model spektroskoplarla C_6H_6 gibi döteryumlu çözücüler kullanılarak alınmışlardır.

3.2.3. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)

X-Işını Kırınım spektroskopisi, ultraviyole ışıktan daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf enerjili, X-ışını kullanılarak yapılan bir analiz yöntemidir. Malzeme üzerine gönderilen X-ışınları örneğin kristal yapısına göre farklı açılarda ve şiddette kırılırlar. Kırılma ve dağılma verileri toplanarak hassas bir şekilde analiz yapılır. Malzemelerin yapıları, tane boyutları, aşamaları, kristallikleri, gerinim ve kristal kusurları gibi parametreler hakkında bilgi verir (Çankaya vd 2021) (Yakut vd 2022)



Şekil 3.6. Genel XRD çalışma prensibi ve X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması. (Yakut vd. 2022) (Çankaya vd. 2021)

X-ışınları katot ışın tüpünde üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelendir, yoğunlaştırılır ve örneğe doğru yönlendirilir. X ışınları kırılır ve kırılan ışınlar tespit edilip işlenir ve Bragg yasasına göre sayılır (Yakut vd. 2022).

Bragg yasası;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.8)$$

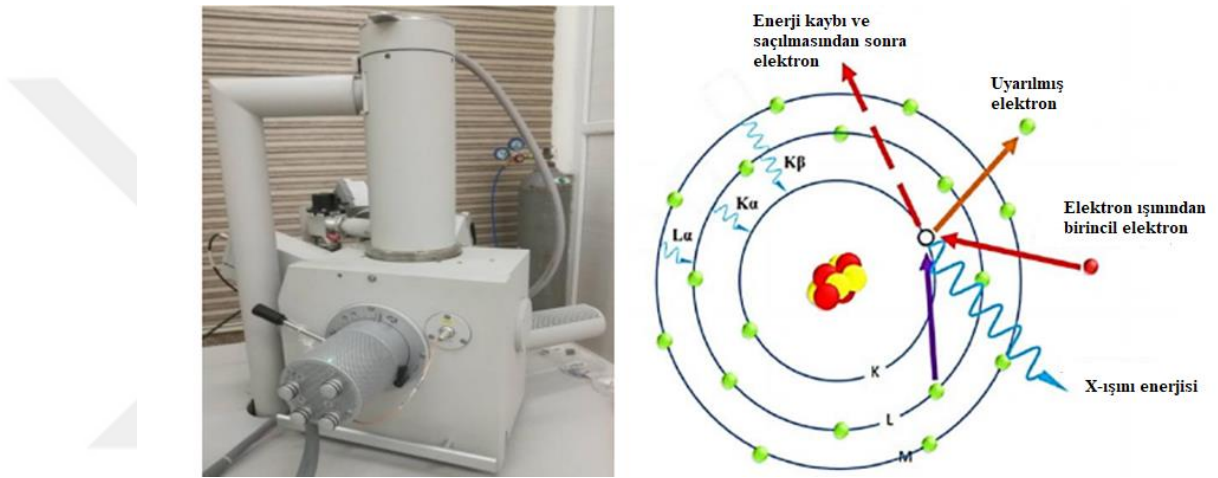
d değişkeni, kristal düzlemler ile gelen X-ışını ışınının λ dalga boyu arasındaki mesafedir, n bir tamsayıdır (Xu vd. 2006).

Toz X-ışını Kırınımı Difraktogramları (PXRD) Bruker AXS D8 Advance model $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynağıyla ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) ve duyarlı konum detektörüyle (position sensitive-

detector; PSD) donatılmış bir difraktometreye 25° ile 85° arasındaki 2θ değerlerinde ölçülüp alınmışlardır.

3.2.4. Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)

Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar karalı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kytetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar (Aydal 2022) (Alshamarti vd. 2019).

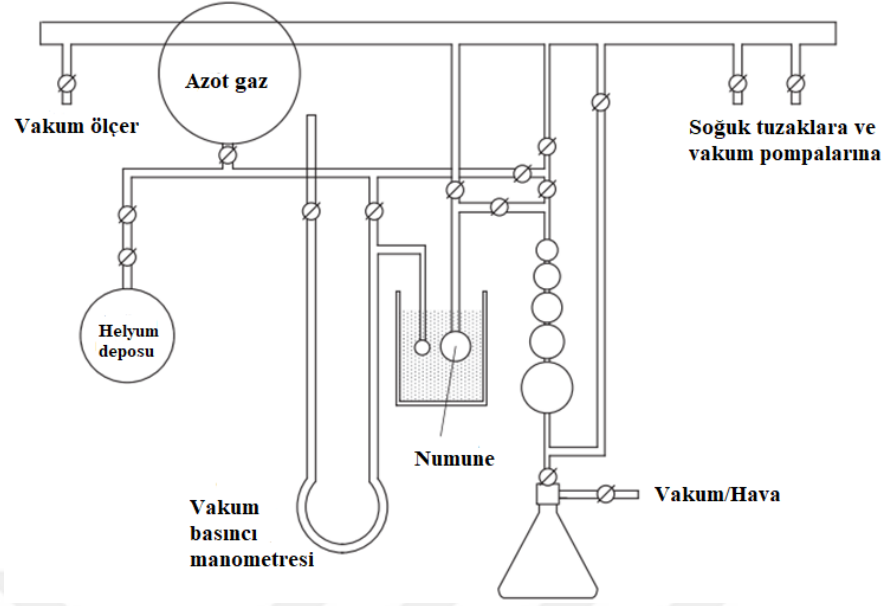


Şekil 3.7. EDX Spektroskopisi modeli S50 ve EDX mekanizması (Alshamarti vd 2019)

Enerji Dağılım X-Işını Spektrumları(EDX) r-TEM SUTW markalı bir spektrometre yardımıyla alınmışlardır.

3.2.5. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alan Analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, 77 K'de nitrojen adsorpsiyon izoterm ölçümleri temelinde spesifik yüzey alanını hesaplamak için yaygın olarak uygulanır. Genellikle, 0,05 ila 0,3 bağıl basınç aralığındaki veriler kullanılır. BET modeli, adsorbanın yüzeyinde gazın çok katmanlı adsorpsiyonunu varsayar (Jaroniec vd. 1998). Malzemelerin yüzey alanı daha sonra aşağıdaki şekilde türetilen BET izoterminden çıkarılır (Xu vd. 2006).



Şekil 3.8. Azot gazı adsorpsiyonu ile BET yüzey alanının şematik diyagramı (Naderi vd. 2015)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.9)$$

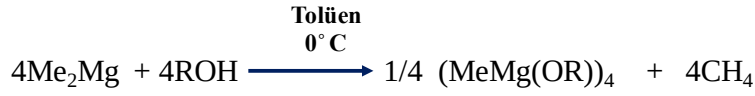
Spesifik BET-Yüzey Alanı analizleri 77 K’de azot adsorpsiyonu kullanılarak Nova 4200’e marka yüzey alanı analizatörü yardımıyla yapılmışlardır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmalarda tüm reaksiyonlar standart *Schlenk* teknikleri kullanılarak anaerobik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Çözümler ve alkoller uygun bir kurutucu üzerinde geri soğutucu altında ısıtılmış ve kullanım öncesi inert bir gazla yıkanarak destile edilmiştir.

4.1. (Me₄Mg₄(O^{*i*}Pr)₄) Sentezlenmesi

İstenilen miktarda ROH (R = ^{*i*}Pr) tolüendeki çözeltisi, 1,0 mol eşdeğerliğindeki tolüenli Me₂Mg süspansiyonuna yavaşça eklenmektedir.

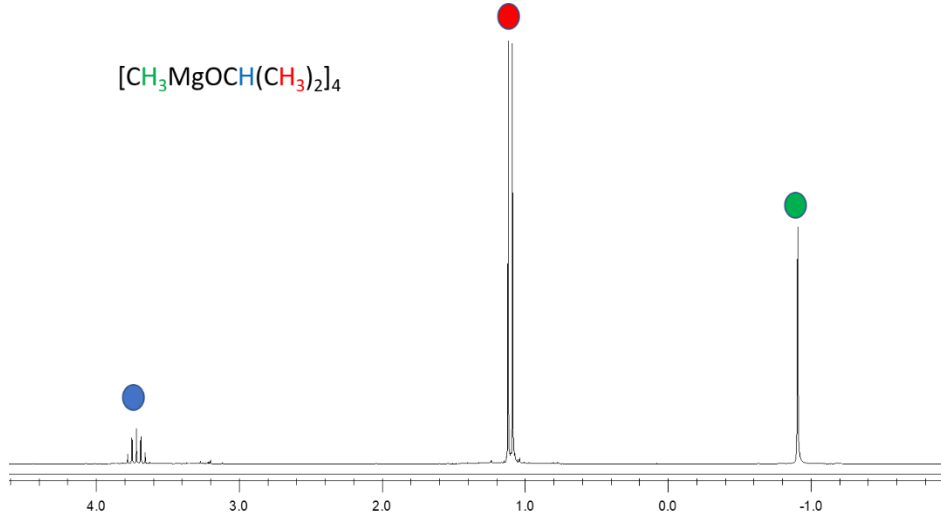


Şekil 4.1. (Me₄Mg₄(O^{*i*}Pr)₄)' in sentezlenmesi (R=^{*i*}Pr)

Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına ulaşınca kadar bekletilmekte ve daha sonra en çok 48 saat boyunca kaynatılmaktadır. Ardından, süspansiyon karışımı filtre edilmekte ve tüm uçucular vakum altında uzaklaştırılmaktadırlar. -20 °C'de heksandan kalan tortunun yeniden kristalleşmesi renksiz (Me₄Mg₄(O^{*i*}Pr)₄) kristallerinin oluşmasını sağlamaktadır. Me₄Mg₄(O^{*i*}Pr)₄ bileşiği yüksek saflıkta ve %87'lik verimle saf bir şekilde izole edilebilmektedir.

4.1.1. (Me₄Mg₄(O^{*i*}Pr)₄)'in NMR ile Karakterize Edilmesi

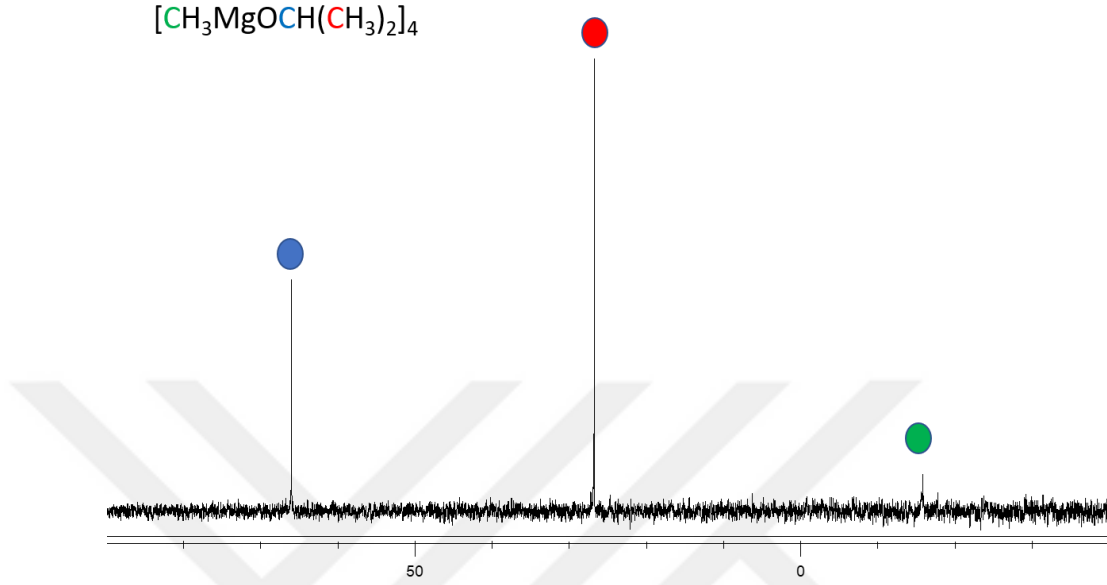
Bileşik NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 4.2. Me₄Mg₄(O^{*i*}Pr)₄ Bileşiğinin C₆D₆ Çözgenindeki ¹H-NMR Spektrumu (200 MHz)

Şekil 4.2'de görülen ¹H-NMR spektrumu bileşikte bulunan izo-propoksit ligandının metil (~1.05 ppm) ve metilen (~3.75 ppm) gruplarını ve Magnezyum'a bağlı metil (~-0.95 ppm) gruplarını açıkça göstermektedir. Kübik şekilde agregasyona uğrayan

molekül simetrik olduğundan söz konusu ligandlara ait organik gruplar sadece birer sinyal vermektedirler.



Şekil 4.3. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin C_6D_6 Çözgenindeki $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu (200 MHz)

Yukarıda görülen (Şekil 4.3) ^{13}C -NMR spektrumu proton NMR bulgularına paralel olarak bileşikte bulunan izo-propoksit ligandının metil gruplarının karbon atomlarını (~28.1 ppm) ve metilen grubunun karbon atomlarını (~67.2 ppm)'deki kaymalarla göstermektedir. Magnezyuma' a bağlı metil gruplarıysa fazlaca elektropozitif olan magnezyum atomunun etkisiyle yüksek alan kayarak (~15.2 ppm)' de görünmektedirler. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları litratür verileriyle örtüşen kimyasal kayma değerleri vermektedir ve sentezlenen bileşiğin safsızlık içermediğini göstermektedirler.

4.1.2. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4)$ 'in TGA ve DSC ile Termal Bozunmasının İncelenmesi

$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ve diğer tetramerik magnezyum alkoksitler havaya ve neme karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle sentez aşamasından analiz aşamasına kadar tüm çalışmaların inert atmosfer altında gerçekleştirilmesi şarttır. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinden TGA numunesi alıp analizöre götürebilmek için "MS-Kreuz" adı verilen ve genellikle havaya ve neme karşı duyarlı kimyasalların Kütle Spektrometrisiyle incelemesi çalışmalarında numune taşımak için kullanılan özel Haç şeklindeki bir Schlenk aygıtıdır.

TGA analizlerini yapabilmek için TGA-Krözelere rahatça oturabilecek hale getirilip çalışmalarımıza uyarlanmıştır. İntert ortamda TGA numunesi aşağıda gösterildiği biçimde (şekil 4.4) gerçekleştirilmektedir. Kısaca 3 değişik bağlantısı olan Schlenk aygıtına A tarafından numuneye içeren küçük bir Schlenk tüp bağlanırken, B kısmından bir Septum yardımıyla numuneye uzanacak kadar uzun bir spatula bağlanmaktadır.

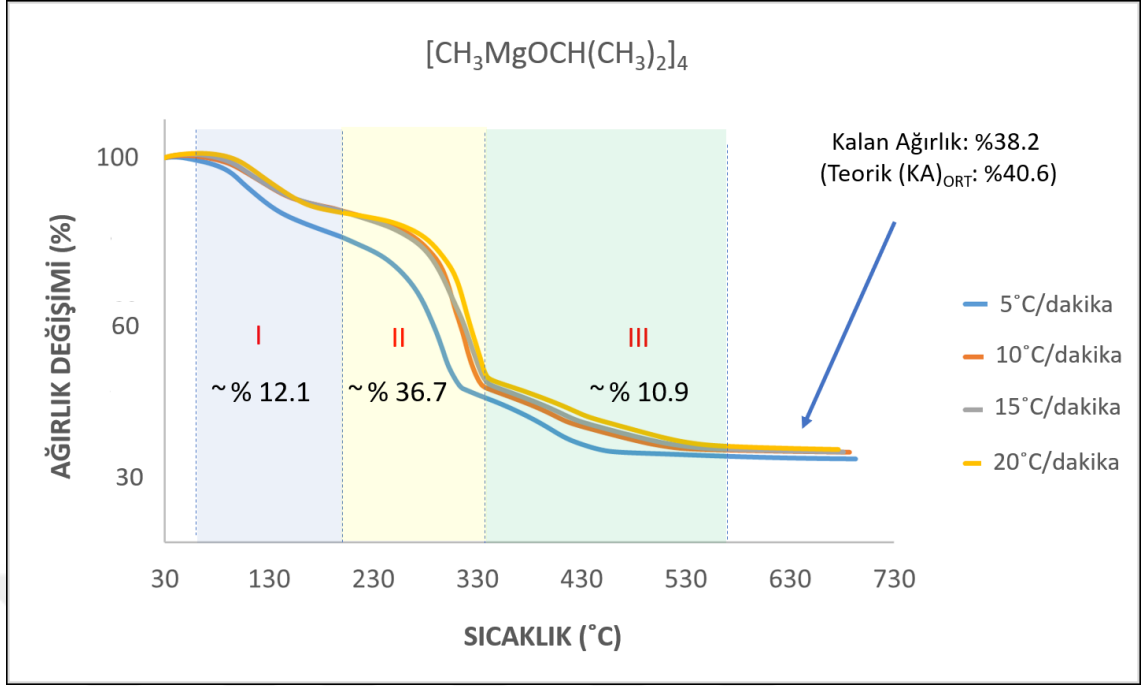
Spatulayla A kısmındaki numuneye yavaşça ulaşp küçük küçük miktarlar alınarak C kısmında bulunan TGA kapsülüne doldurulmaktadır. Yeteri kadar numune alındıktan sonra A ve B bağlantıları kuvvetli azot gazı akışı altında kaldırılmakta ve numuneyle dolu kapsül inert atmosferde hapsedilmektedir. Numune bu şekilde gazdan ayrılarak azot gazı altında TGA analizatörüne kadar taşınabilmektedir. Kapağının açılıp numune kapsülünün cihaza yerleştirilmesi en çok 1-2 saniye sürmektedir ve numune sadece bu kısa sürede oluyorsa havaya maruz kalmaktadır. Tüm bileşiklerin TGA ölçümleri için numuneleri bu şekilde hazırlanmışlardır.



Şekil 4.4. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinden $\text{N}_2(\text{g})$ Altında TGA için Numune Alma İşlemi

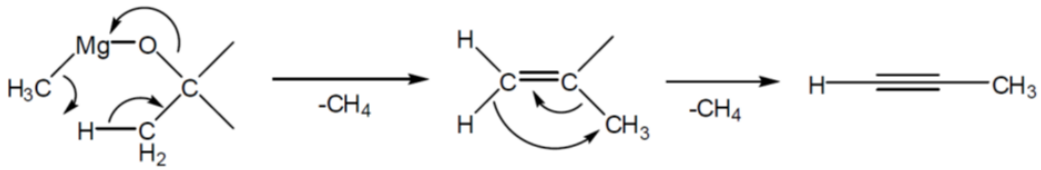
Aşağıda şekil 4.5'te bileşiğe ait farklı ısıtma hızlarında alınan TGA spektrumları görülmektedir. Bileşik kuru hava koşullarında oda sıcaklığından (30°C) 700°C ' ye kadar $2^\circ\text{C}/\text{dakika}$, $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$, $15^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ve $20^\circ\text{C}/\text{dakika}$ hızlarıyla ayrı ayrı ısıtılarak oksidasyona uğratılmıştır.

Spektrumdan da görüleceği gibi bileşik tüm ısıtma hızlarında genellikle 100 ile 490°C arasında tüm organik gruplarından kurtularak molekül kütlesinin %38,2'sine karşılık gelen MgO kalıntısını bırakmaktadır-ki bu değer hesaplanan değerle (%40,06) uyum içerisindedir. Aradaki küçük fark bozunma sırasında oluşan uçucu ara organomagnezyum bileşiklerinin süblimleşmesiyle açıklanmaktadır. TGA sonuçları dikkatlice incelendiğinde bozunmaların genellikle 3 değişik aşamadan geçerek tamamlandığı gözlenmektedir. Bozunma sürecinde tüm organik kalıntıların MgO oluşturarak ortamdan uzaklaştığı kesin olmakla beraber bu üç basamağın tam olarak hangi türlerin kaybına karşılık geldiğini tam olarak kestirmek mümkün değildir. Bu bileşiklerin bozunmalarının mekanizmalarının açıklanması için ileri kütle spektrometrik yöntemlerin kullanılması gerekmektedir ve bu konu başka bir tez çalışmasının konusu olduğu için burada üzerinde fazla durulmayacaktır.



Şekil 4.5. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında TG Analizleri

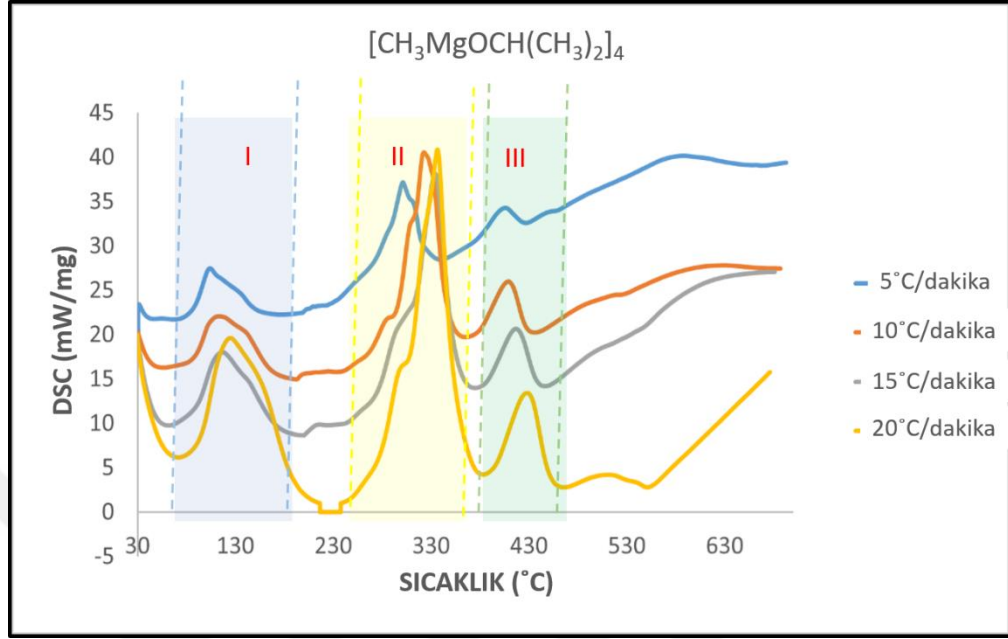
Genel olarak bu bileşikler şekil 4.6’da betimlenen sürece göre bozunduğu düşünülmektedir. Buna göre şekil 4.5’te görülen TGA eğrilerindeki bölge I (%12,1) ve bölge III (%10,9) CH_4 çıkışlarına karşılık gelebilecek iken bölge II (%36,7) daha çok oluşan alken ve alkinlerin ortamdan uzaklaşmasını göstermektedir. Bu eliminasyon bozunma bitene kadar sürekli bir şekilde devam ettiğinden kesin olarak hangi bölgede tam olarak hangi parçalanmanın oluştuğunu kestirmek kolay değildir.



Şekil 4.6. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OR})_4$ bileşiklerin muhtemel bozunma mekanizması

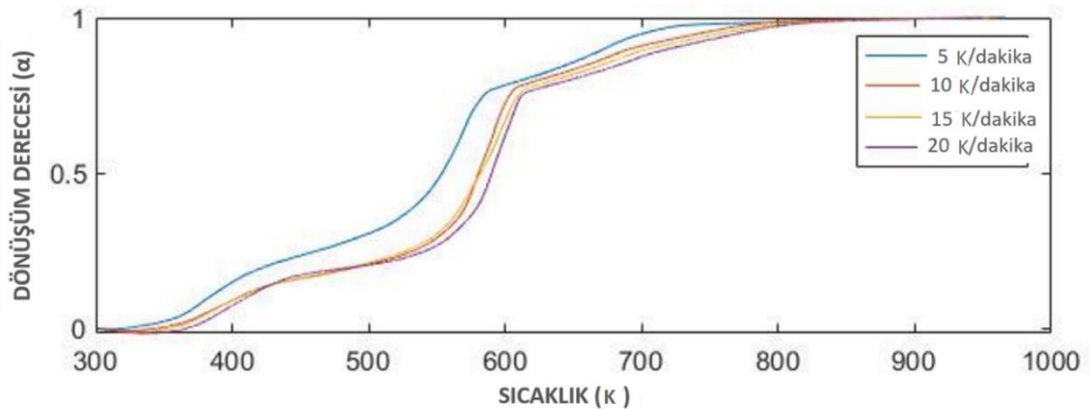
Şekil 4.7. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ’in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında DSC analiz eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere oksidasyon süreci başlıca üç bölgede endotermik reaksiyonların gerçekleştiğini göstermektedir. Bu veriler TGA analizlerinde görülen %ağırlık değişim bölgeleri olan I, II ve III ile aynı sıcaklık aralığına denk gelmektedir ve Ek-2’ de verilen DTG eğrileriyle uyum içerisindedir. DSC eğrilerinin düşük sıcaklıklarda daha keskin ve belirgin değişimleri yansıtırken hızlı ısıtma hızlarını temsil eden eğrilerin yayvanlaşması ve sınırlarının birbirlerine yaklaşması $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ’in oksidasyon prosesinin düşük hızlarda, her basamakta dönüşümünü tamamladıktan sonra akışına devam ettiğini gösterirken, büyük ısıtma hızlarında basamaklar belli sıcaklık aralıklarında paralel gerçekleşmektedir. Bu

gözlemi en iyi destekleyen Şekil 4.8’ de verilen $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ’in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında dönüşüm derecesi ile sıcaklık ilişkisini gösteren grafiklerdir.



Şekil 4.7. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında DSC Analiz Eğrileri

Şekil 4.8’den de görüleceği gibi dönüşüm derecesi hesaplamaları yaklaşık 350 K ile 750 K ısıtma sıcaklıklarda arasında tamamlanmıştır. Dönüşüm derecesi farklı ısıtma hızlarında açık bir doğru orantı göstermektedir. Düşük sıcaklık hızında (5 K /dakika) dönüşüm derecesi daha yüksek iken yüksek ısıtma hızlarında (10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) dönüşüm dereceleri birbirlerine benzer şekilde düşük görülmektedir. Bu sonuçlar $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ’in oksidasyonunun düşük ısıtma hızlarında daha verimli ilerlediğini göstermektedir.

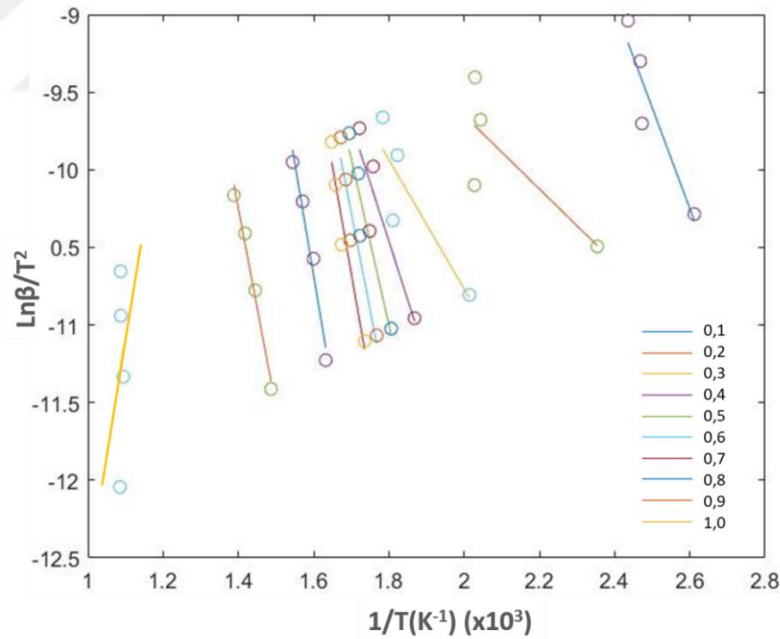


Şekil 4.8. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Dönüşüm Derecesi (α) ile Sıcaklık İlişkisi

$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'in oksidasyonunun kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için ilk olarak KAS yöntemine göre farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln\beta/T^2$ ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.9) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.1 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun KAS yöntemine göre analizi ve $\ln\beta/T^2-1/T$ grafiklerinden hesaplanan E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir. Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 19,72 kJ/mol ile 120,40 kJ/mol arasında değişmektedir. En dikkat çekici nokta numunenin TGA içinde ısıtılmaya başlanması esnasında 0,1 değişim oranında 54,05 kJ/mol olan E_a 'nın 0,2 değişim oranında 19,72 kJ/mol'e düşmesi ve 0,3 değişim oranında tekrar artış eğilimine girerek 34,59 kJ/mol değerine çıkarak yükselmeye devam etmesi, 0,8 değişim oranında 120,40 kJ/mol'lik maksimum değerine ulaşması ve 0,9 değişim oranında tekrar düşüş eğilimine girerek 106,68 kJ/mol ile sürecin tamamlanmasıdır. Bu gözlem TGA ve DSC sonuçlarıyla uyum içerisindedir.



Şekil 4.9. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^2-1/T$ Grafikleri

Çizelge 4.1. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^2-1/T$ Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	A 1/s	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
KAS						
0,1	54,05	51,53	$53,67 \times 10^{-5}$	147,37	-315,98	0,90
0,2	19,71	17,19	$19,31 \times 10^{-5}$	115,61	-324,48	0,93
0,3	34,59	32,06	$34,08 \times 10^{-5}$	129,05	-319,76	0,90
0,4	62,81	60,29	$62,59 \times 10^{-5}$	155,74	-314,71	0,95
0,5	89,02	86,50	$89,63 \times 10^{-5}$	181,04	-311,72	0,90
0,6	103,81	101,29	$10,51 \times 10^{-4}$	195,43	-310,39	0,92
0,7	114,69	112,17	$11,66 \times 10^{-4}$	206,05	-309,53	0,94
0,8	120,40	117,88	$12,27 \times 10^{-4}$	211,63	-309,11	0,97
0,9	106,67	104,15	$10,82 \times 10^{-4}$	198,22	-310,16	0,99
1,0	-	-	-	-	-	-
Ortalama	78,42	75,89	-	171,13	-313,983	0,93

Şöyle ki: ısıtmaya başlandığında $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ yeteri kadar ısıyı alarak ilk önce magnezyum ve izo-propoksit grubundan çıkan gruplardan oluşan CH_4 ve C_2H_6 gibi küçük moleküllerin ayrışması meydana gelmektedir (TGA ve DSC 'de gösterilen bölge I). Bu küçük ve tek basamaklı kopma ve birleşmeler bir kere başladıktan sonra daha az enerjiye ihtiyaç duyacaklarından başlangıçtakinden daha düşük E_a 'ya sahip olacaklardır. Değişim oranı 0,2 ile 0,8 arasında tekrar yükselme trendine giren E_a daha zor tek basamakta bozunmayan izo-propoksit gruplarını temsil etmektedir ve bu işlem için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır (TGA ve DSC 'de gösterilen bölge II). Değişim oranı 0,8'den sonra tekrar bir düşüş gösteren E_a değerleri TGA ve DSC 'de III olarak gösterilen ve arta kalan son küçük CH_4 ve C_2H_6 moleküllerinin az enerjiyle tek basamakta ortamdan uzaklaşmalarına karşılık gelebilmektedir.

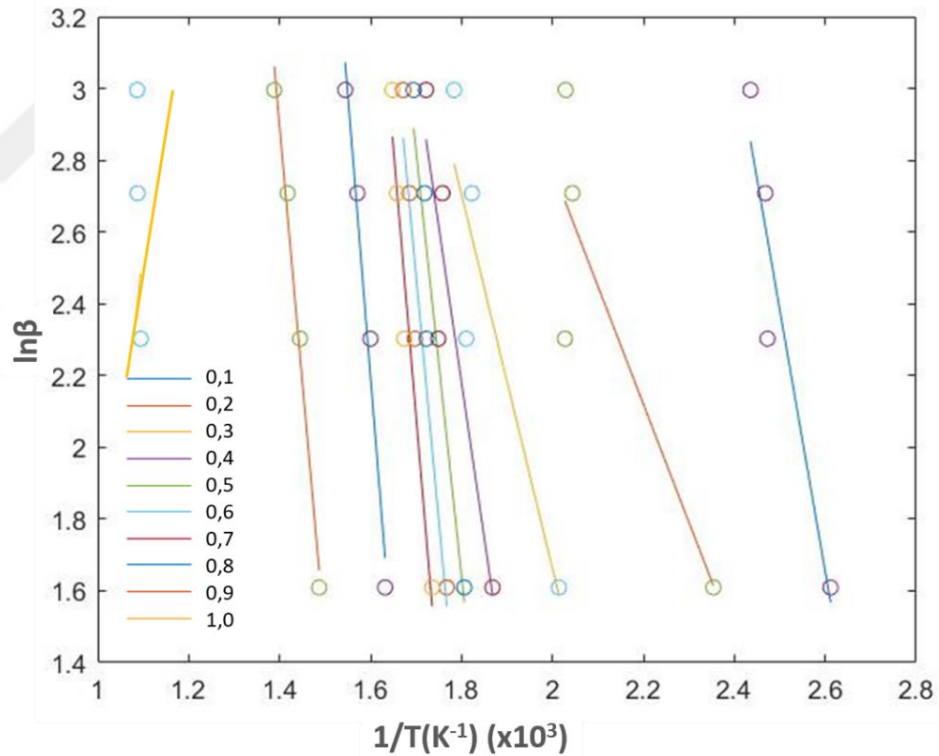
Yukarıdaki gözlemler ΔH ve ΔG değerlerine de yansımaktadır ve aynı trendler görülmektedir. Bunun yanında frekans faktörü A , TGA ve DSC 'de II. bölge aralığında artan değerler alırken bu aralıkta çarpışan parçacık ve çarpışma sayısında bir artış olup daha kompleks ve basamaklı mekanizmaların oluşabildiğini gösteriyor olabilirken, I. ve III. bölgelerde daha düşük değerler alması bu bölgelerde de ortamda reaksiyona giren parçacık veya çarpışma sayısında bir düşüş olduğunu ve reaksiyonun daha basit ve tek basamaklı olabileceğinin işareti olabilir. -309,53 J/mol ile -324,48 J/mol arasındaki değişen ΔS değerlerinin TGA ve DSC grafiklerinde I. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında düşük değerler alması bu gözlemlerle örtüşmektedir.

$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'in oksidasyonunun kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için daha sonra FWO yöntemine göre gibi farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln \beta$ ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.10) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 5,331 - 1,0516 \frac{E_a}{RT} \quad (4.3)$$

Çizelge 4.2 Me₄Mg₄(OⁱPr)₄ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun FWO yöntemine göre analizi ve lnβ-1/T grafiklerinden hesaplanan E_a, ΔH, A, ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir. Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 87,65 kJ/mol ortalama değeriyle (KAS (E_a)_{ort} = 78,18 kJ/mol) 27,31 kJ/mol ile 130,87 kJ/mol arasında değişmektedirler ve KAS yöntemine göre yapılan hesaplamalarda bulunan değerlerden daha büyük değerler oldukları görülmektedir. KAS yöntemine göre FWO yönteminde daha büyük bulunan bu E_a değerlerindeki trend aynı şekilde ΔH, A, ΔG ve ΔS değerlerine de yansımaktadır. Değerlerdeki bu artışa rağmen KAS yöntemindeki bulguların TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında tespit edilen eğilimlerin aynısını FWO yöntemiyle yapılan hesaplamalarda bulunan verilerde de görülmektedir.



Şekil 4.10. Me₄Mg₄(OⁱPr)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun FWO Yöntemine göre Analizi ve lnβ/T-1/T Grafikleri

Çizelge 4.2. Me₄Mg₄(OⁱPr)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun FWO Yöntemine göre Analizi ve lnβ/T-1/T Grafiklerinden E_a, ΔH, A, ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

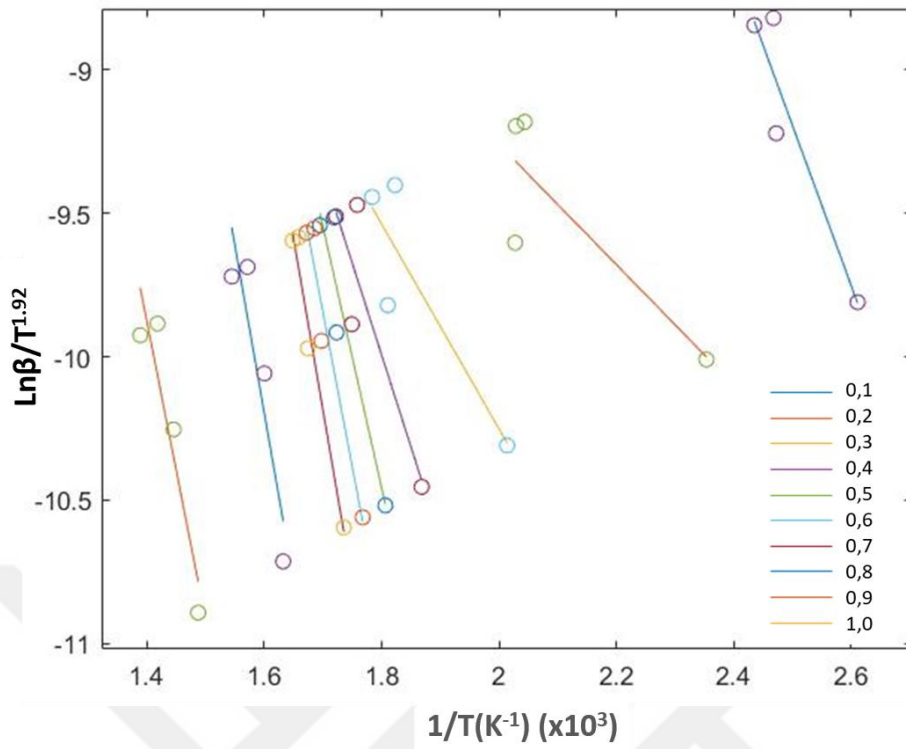
α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	A 1/s	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
FWO						
0,1	60,62	58,10	51,30 X10 ⁻⁴	148,25	-297,21	0,90
0,2	27,31	24,79	22,81 X10 ⁻⁴	116,98	-303,95	0,90
0,3	43,32	40,79	36,41 X10 ⁻⁴	131,81	-300,07	0,93
0,4	72,05	69,53	61,25 X10 ⁻⁴	159,23	-295,74	0,90
0,5	98,50	95,97	84,61 X10 ⁻⁴	184,86	-293,05	0,92
0,6	113,46	110,94	98,05 X10 ⁻⁴	199,45	-291,83	0,95
0,7	124,50	121,98	10,81 X10 ⁻³	210,25	-291,02	0,96
0,8	130,87	128,35	11,39 X10 ⁻³	216,48	-290,59	0,98
0,9	118,24	115,72	10,24 X10 ⁻³	204,12	-291,47	0,99
1,0	-	-	-	-	-	-
Ortalama	87,65	127,70	-	174,60	-294,99	0,94

Me₄Mg₄(OⁱPr)₄'in oksidasyonunun kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için 3. ve son yöntem olarak daha sonra Starink yöntemine giriş bölümünde anlatıldığı gibi farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K/dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln \beta/T^{1,92}$ 'ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.11) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} = \ln \frac{AR^{0,92}}{g(\alpha)E_a^{0,92}} - 0,312 - 1,0008 \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.3 Me₄Mg₄(OⁱPr)₄bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun Starink yöntemine göre analizi ve $\ln \beta/T^{1,92}$ - $1/T$ grafiklerinden hesaplanan E_a , ΔH , A, ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir.

Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 65,98 kJ/mol ortalama değeriyle (KAS (E_a)_{ort.} = 78,42 kJ/mol ve FWO (E_a)_{ort.} = 87,42 kJ/mol) en düşük değerleri vermektedir. E_a değerlerindeki trend aynı şekilde ΔH , A, ΔG ve ΔS değerlerine de yansımaktadır. Starink yönteminde KAS ve FWO yöntemlerindeki bulguların TGA ve DSC grafiklerinde I., II. Ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında görülen eğilimlerin aynıları tespit edilmiştir.



Şekil 4.11. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^{1,92}-1/T$ Grafikleri

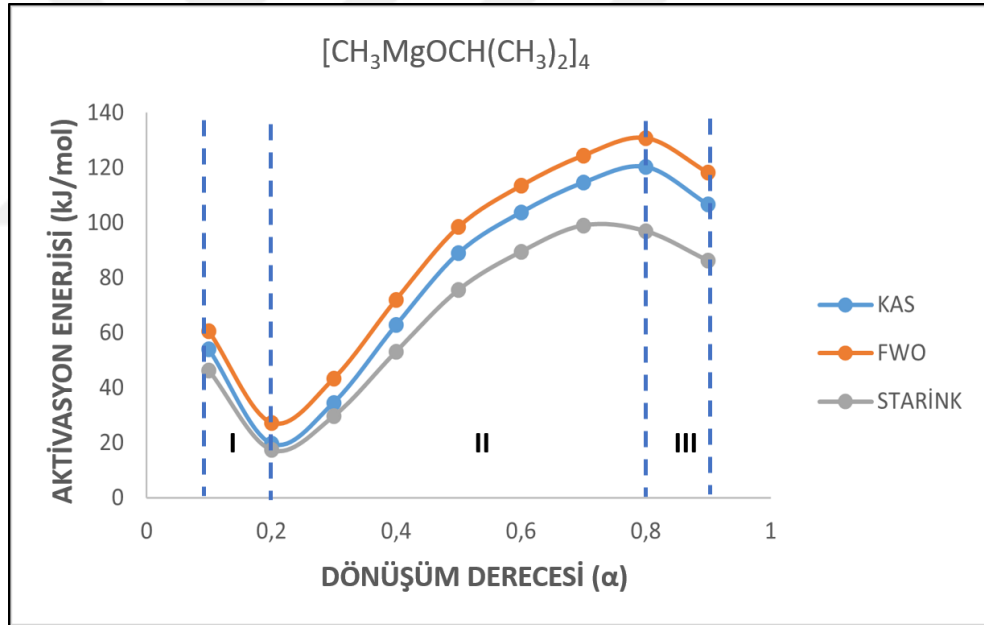
Çizelge 4.3. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^{1,92}-1/T$ Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
STARINK					
0,1	46,30	43,78	134,62	-299,50	0,90
0,2	17,40	14,87	108,21	-307,74	0,95
0,3	29,62	27,10	119,09	-303,27	0,97
0,4	53,13	50,61	141,09	-298,34	0,97
0,5	75,61	73,08	162,66	-295,33	0,90
0,6	89,45	86,93	176,07	-293,89	0,95
0,7	99,08	96,56	185,43	-293,0	0,97
0,8	97,01	94,49	183,41	-293,19	0,97
0,9	86,25	83,72	172,96	-294,20	0,97
1,0	-	-	-	-	-
Ortalama	65,98	63,46	153,73	-297,61	0,95

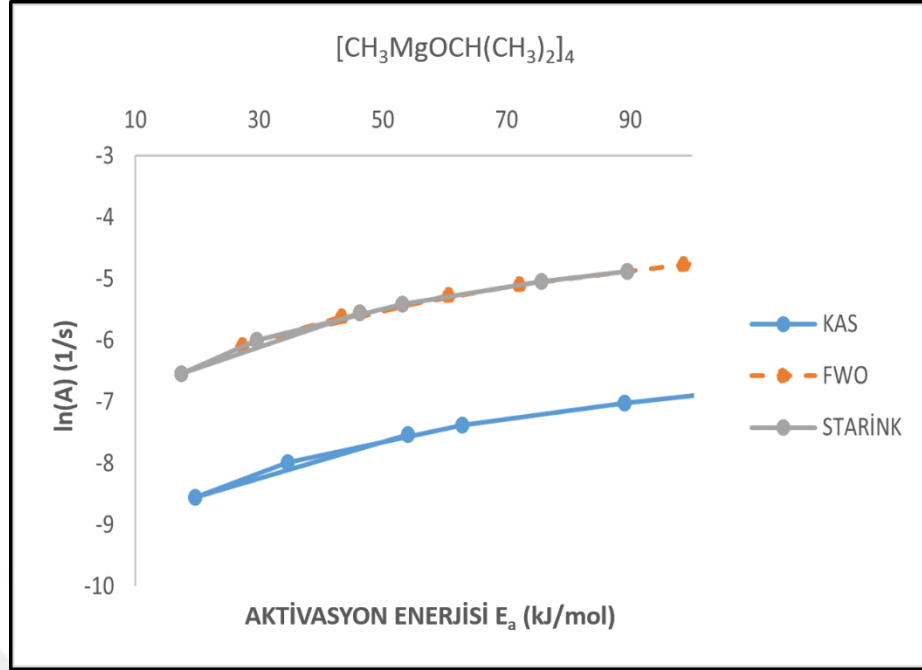
Şekil 4.12 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun dönüşüm

Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E_a) grafiklerini göstermektedir. Grafiklerdeki eğriler birbirleriyle örtüşen eğilimler göstererek artan dönüşüm derecelerine paralel olarak artan E_a değerlerini yansıtmaktadır. Bunun yanında TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında tespit edilen E_a eğilimlerinin her üç yöntemde benzer şekilde seyrettikleri açıkça görülmektedir. Yukarıda da tartışıldığı gibi özellikle II. bölgedeki dönüşüm derecesiyle artan E_a değerleri oksidasyon sırasında birden fazla basamakta oluşan karmaşık reaksiyonların oluştuğuna işaret ederken, dönüşüm derecesiyle azalan eğilimi gösteren I. ve III. bölgelerde büyük olasılıkla tek basamakta yürüyen basit ayrışma mekanizmalarına işaret etmektedir.

Şekil 4.13 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun $\ln A$ -Aktivasyon Enerjileri (E_a) grafiklerini göstermektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların çarpışma frekans faktörlerinin (A) artan E_a değerleriyle doğru orantılı bir şekilde değiştiklerinin güzel bir gösterimidir. Grafiklerden doğrular için hesaplanan ortalama regresyon (R^2) değerlerinin KAS için 0,93, FWO için 0,94 ve Starink için 0,95 kabul edilebilir aralıkta yüksek çıkması hesaplamaların doğruluğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.12. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri



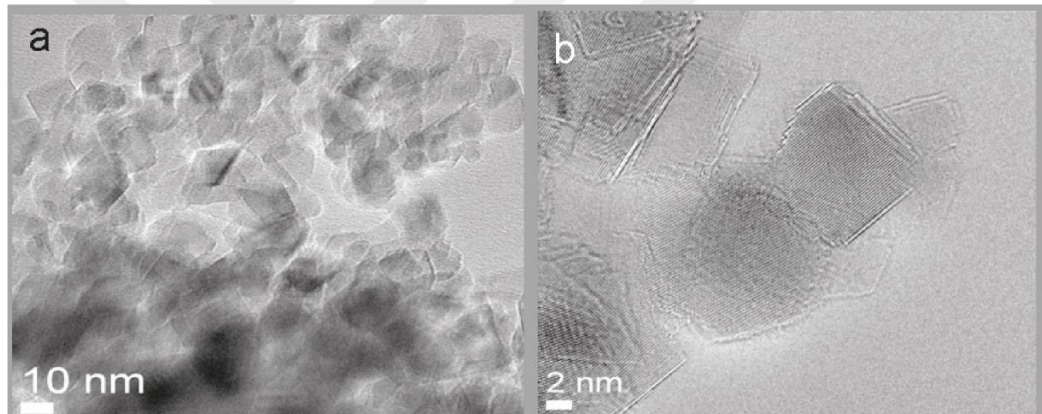
Şekil 4.13. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun $\ln A$ - Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri

KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre elde edilen ortalama E_a değerleri sırasıyla 78,42 kJ/mol, 87,65 kJ/mol ve 65,98 kJ/mol 'dür. Her üç yöntemden elde edilen bu ortalama E_a değerlerinin ortalaması ise 77,35 kJ/mol 'dür. Çizelge 4.4 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonuna ait E_a değerlerinden çekirdeklenme modelinin tahmin edilmesine yardımcı olan bir tablodur. Bu tablodan da görüldüğü gibi $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ oksidasyonu ile ilgili yapılan analizler ve hesaplamalar sonucunda elde edilen ortalama 77,35 kJ/mol'lük E_a değeri en çok 2 boyutlu difüzyon yoluyla meydana gelen çekirdeklenme mekanizmasının E_a değerine yakındır. Buna göre $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin kuru hava akımı altında oksidasyonu sonucunda meydana gelen MgO parçacıklarının 2 boyutlu kare veya silindir etrafında büyümesine iki boyutlu morfolojiler göstermesi beklenmektedir.

Çizelge 4.4. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarındaki Oksidasyonuna ait E_a Değerlerinden Çekirdeklenme Modelinin Tahmin Edilmesi

CR Model Uydurma Yöntemi	B=5	B=10	B=15	B=20
Kimyasal Reaksiyon (1. Mertebe)	8,75	8,52	8,5	7,04
Kimyasal Reaksiyon (2. Mertebe)	6,48	6,71	6,63	0,08
Kimyasal Reaksiyon (3. Mertebe)	4,90	5,36	5,26	3,27
1 Boyutlu Difüzyon	26,01	28,79	28,3	20,27
2 Boyutlu Difüzyon	45,45	51,62	50,61	34,54
3 Boyutlu Difüzyon (Ginstling Brounshtein Eşitliği)	195,38	223,83	219,21	147,27
3 Boyutlu Difüzyon (Zhuravlev Eşitliği)	138,17	168,41	163,75	100,1
Silindirik Simetri	20,53	19,37	19,47	17,46
Küresel Simetri	29,17	27,82	27,91	24,34
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=1.5)	4,31	3,88	3,93	3,80
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=2)	0	0	0	0
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=3)	-5,80	-4,83	-4,97	-5,70
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=4)	-9,96	-8,1	-8,40	-10,04

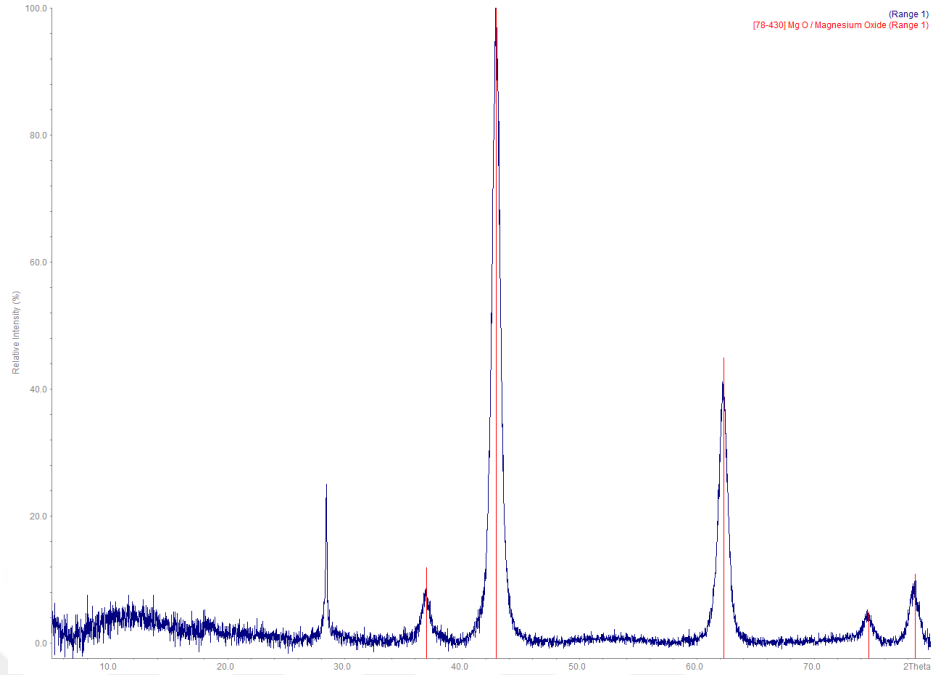
Şekil 4.14 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin kuru hava akımı altında oksidasyonundan elde edilen MgO 'nun TEM resimlerini göstermektedir (Heitz, S. vd 2010). TEM analizlerinin MgO parçacıklarını iki boyutlu plaklar göstermesi buradaki iki boyutlu çekirdeklenme mekanizmasıyla uyum içerisinde.



Şekil 4.14. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin kuru hava akımı altında oksidasyonundan elde edilen MgO 'nun TEM resimleri (Heitz S. vd. 2010)

4.1.3. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4)$ 'iden elde edilen MgO 'nun Karakterizasyonu

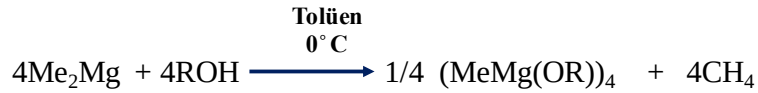
Şekil 4.15 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ bileşiğinin kuru hava akımı altında oksidasyonundan elde edilen MgO 'nun PXRD difraktogramını göstermektedir. Oksidasyon sonucunda elde edilen ürünün tüm organik kalıntılardan kurtularak son derece saf bir şekilde oluştuğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.15. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında 5 C/dakika Isıtma Hızlarında Oksidasyonundan elde edilen MgO 'nun PXRD Difraktogramı

4.2. ($\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Bu})_4$) Sentezlenmesi

İstenilen miktarda ROH ($\text{R} = ^i\text{Bu}$) tolüendeki çözeltisi, 1 mol eşdeğerliğindeki tolüenli Me_2Mg süspansiyonuna yavaşça eklenmektedir.

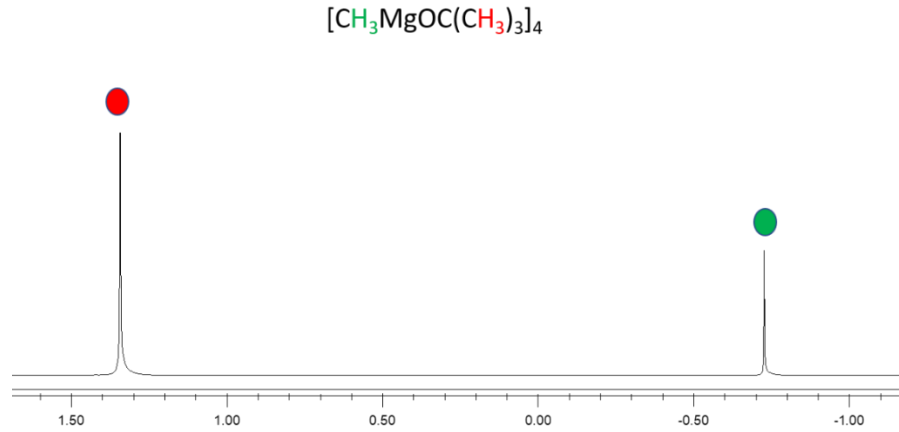


Şekil 4.16. ($\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Bu})_4$)'in sentezlenmesi ($\text{R} = ^i\text{Bu}$)

Reaksiyon karışımı yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına ulaşmaya kadar bekletilmekte ve daha sonra en fazla 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmaktadır. Daha sonra, süspansiyon karışımı filtre edilmekte ve tüm uçucular vakum altında uzaklaştırılmaktadır. -20°C 'de hekzandan kalan tortunun yeniden kristalleşmesi renksiz ($\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Bu})_4$) kristallerinin oluşmasını sağlamaktadır. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Bu})_4$ bileşiği yüksek saflıkta ve %92'lik verimle saf bir şekilde izole edilebilmektedir.

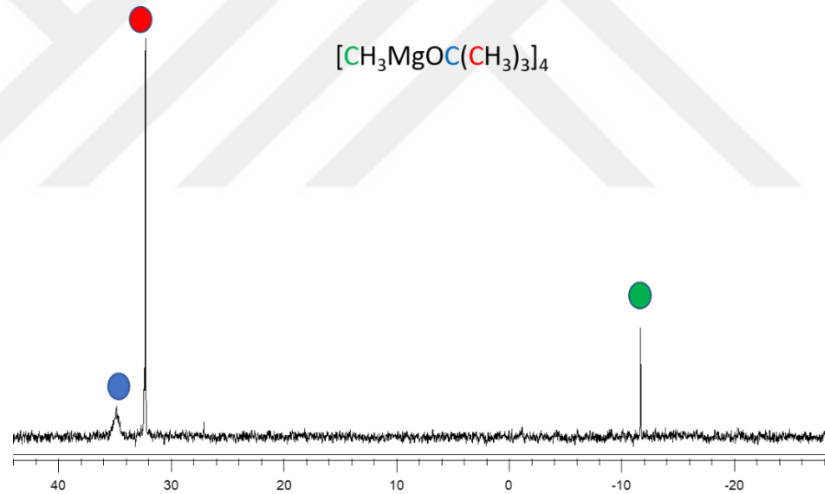
4.2.1. ($\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Bu})_4$)'in NMR ile Karakterize Edilmesi

Bileşik NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 4.17. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ Bileşiğinin C_6D_6 Çözgenindeki ^1H -NMR Spektrumu (200 MHz)

Şekil 4.17’de görülen ^1H -NMR spektrumu bileşikte bulunan tersiyer-butoksit ligandının metil (~ 1.35 ppm) gruplarını ve Magnezyuma’ a bağlı metil (~ -0.73 ppm) gruplarını açıkça göstermektedir. Kübik şekilde agregasyona uğrayan molekül simetrik olduğundan söz konusu ligandlara ait organik gruplar sadece birer sinyal vermektedirler.



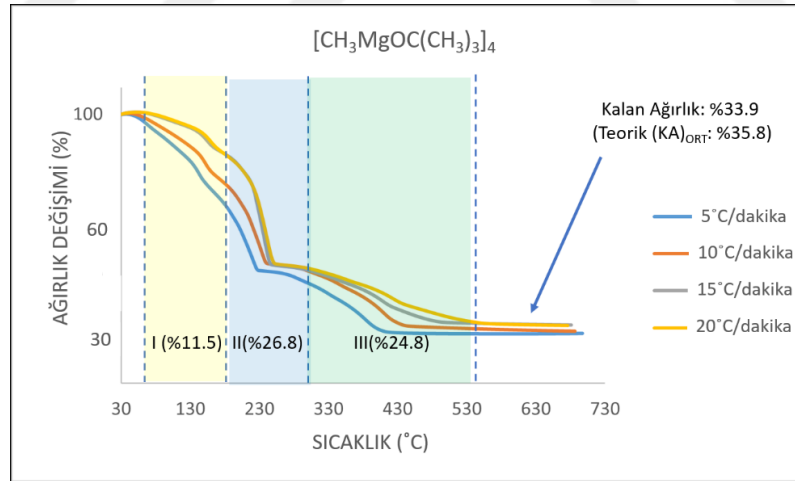
Şekil 4.18. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin C_6D_6 Çözgenindeki $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu (400 MHz)

Yukarıda görülen (Şekil 4.18) ^{13}C -NMR spektrumu proton NMR bulgularına paralel olarak bileşikte bulunan tersiyer-butoksit ligandının metil gruplarının karbon atomlarını (~ 32.2 ppm) ve tersiyer karbon atomlarını (~ 35.1 ppm)’deki kaymalarla göstermektedir. Magnezyuma’ a bağlı metil gruplarıysa fazlaca elektropozitif olan magnezyum atomunun etkisiyle yüksek alan kayarak (~ -12.1 ppm)’ de görünmektedirler. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları literatür verileriyle örtüşen kimyasal kayma değerleri vermektedir ve sentezlenen bileşiğin safsızlık içermediğini göstermektedir.

4.2.2. (Me₄Mg₄(O^tBu)₄)’in TGA ve DSC ile Termal Bozunmasının İncelenmesi

Me₄Mg₄(O^tBu)₄ ve diğer tetramerik magnezyum alkoksitler havaya ve neme karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle sentez aşamasından analiz aşamasına kadar tüm çalışmaların inert atmosfer altında gerçekleştirilmesi şarttır. Me₄Mg₄(O^tBu)₄ bileşiğinden TGA numunesi alıp analizöre götürebilmek için 4.3’te anlatıldığı şekilde “MS-Kreuz” adı verilen Schlenk aygıtı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda şekil 4.19’da bileşiğe ait farklı ısıtma hızlarında alınan TGA spektrumları görülmektedir. Bileşik kuru hava koşullarında oda sıcaklığından (30 °C) 700 °C ye kadar 2 °C /dakika, 5 °C /dakika, 10 °C /dakika, 15 °C /dakika ve 20 °C /dakika hızlarıyla ayrı ayrı ısıtılarak oksidasyona uğratılmıştır. Termogramlardan da görüleceği gibi bileşik tüm ısıtma hızlarında genellikle 100 ile 550 °C arasında tüm organik gruplarından kurtularak molekül kütlesinin %33,9’una karşılık gelen MgO kalıntısını bırakmaktadır-ki bu değer hesaplanan değerle (%35,08) uyum içerisindedir. Aradaki küçük fark oksidasyon sırasında oluşan uçucu organomagnezyum bileşiklerinin süblimleşmesiyle açıklanmaktadır. Şekil 4.19’daki TGA eğrileri incelendiğinde oksidatif bozunmaların genel olarak 3 ana değişik aşamadan geçerek tamamlandığı görülmektedir ve bu bulgular Ek-3’ de verilen DTG eğrileriyle uyum içerisindedir. Termal oksidasyon sürecinde tüm organik kalıntıların MgO oluşturarak ortamdaki uzaklaştığı kesin olmakla beraber bu üç basamağın tam olarak hangi türlerin kaybına karşılık geldiğini tam olarak kestirmek mümkün değildir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi bu bileşiklerin bozunmalarının mekanizmalarının açıklanması için ileri kütle spektrometrik yöntemlerin kullanılması gerekmektedir ve bu konu başka bir tez çalışmasının konusu olduğu için burada üzerinde fazla durulmayacaktır.

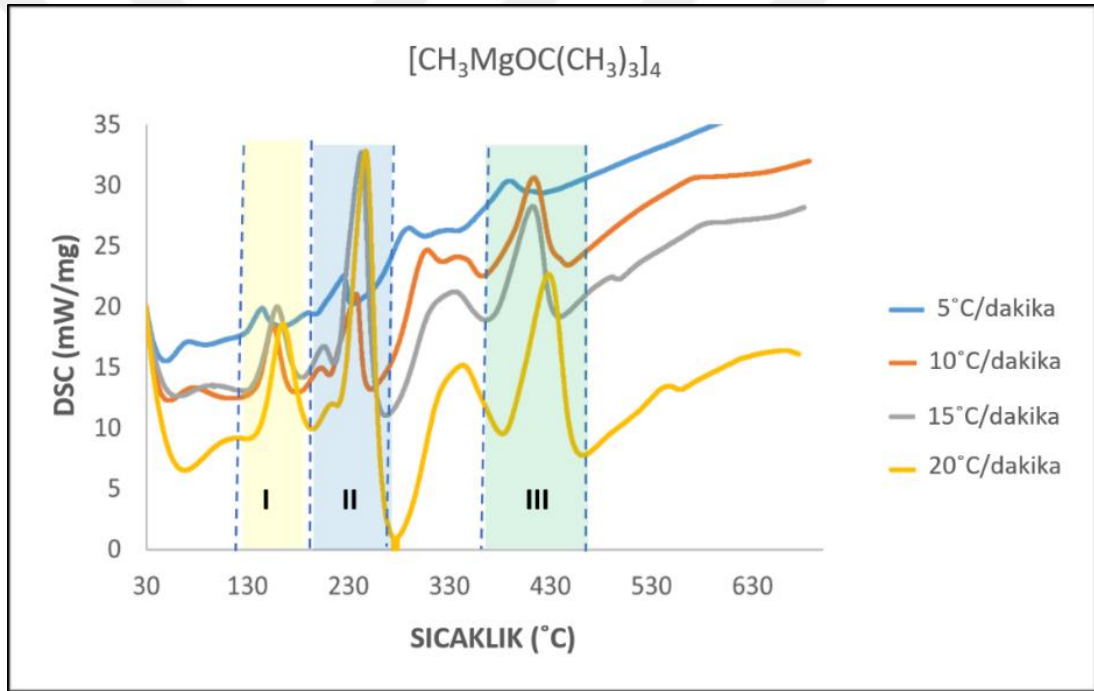


Şekil 4.19. Me₄Mg₄(O^tBu)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında TG Analizleri

Genel olarak Me₄Mg₄(O^tBu)₄ şekil 4.6’da betimlenen mekanizmaya göre bozunduğu düşünülmektedir. Buna göre şekil 4.19’da görülen TGA eğrilerindeki eğilim gözlemlendiğinde Me₄Mg₄(OⁱPr)₄’in bozunmasından farklılıklar gözlenmektedir. Bölge I (%11,5) CH₄ çıkışlarına karşılık gelebilecek iken bölge II (%26,8) daha çok oluşan alken ve bölge III (%24,8) alkinlerin ortamdaki uzaklaşmasını göstermektedir. Bu eliminasyon

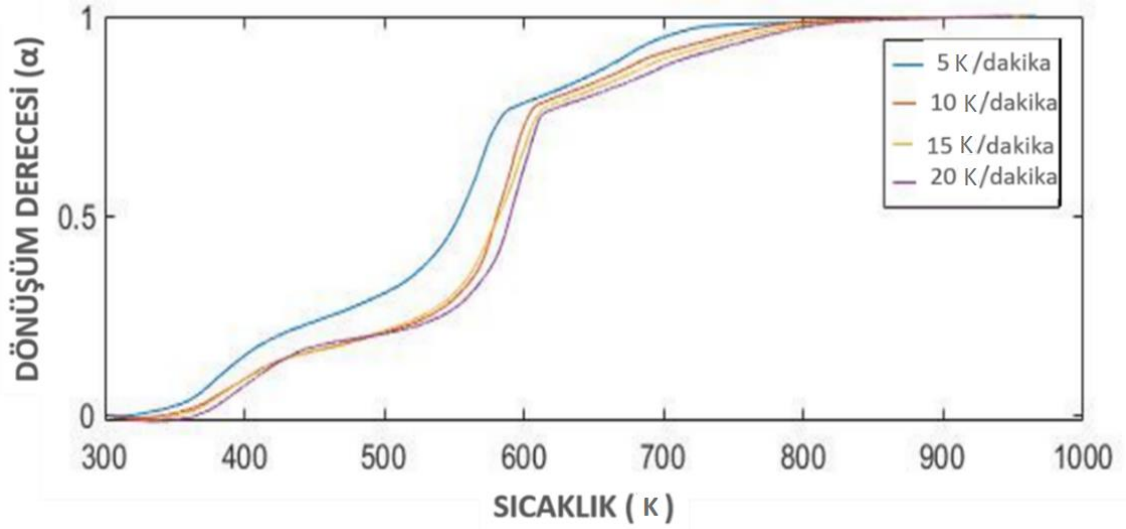
bozunma bitene kadar sürekli bir şekilde devam ettiğinden kesin olarak hangi bölgede tam olarak hangi parçalanmanın oluştuğunu kestirmek kolay değildir.

Şekil 4.20 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında DSC analiz eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere oksidasyon süreci başlıca üç ana bölgede endotermik reaksiyonların gerçekleştiğini göstermektedir. Bu veriler TGA analizlerinde görülen ağırlık değişim bölgeleri olan I, II ve III ile aynı sıcaklık aralığına denk gelmektedir ve Ek-3' de verilen DTG eğrileriyle uyum içerisinde. DSC eğrilerinin düşük sıcaklıklarda daha keskin ve belirgin değişimleri yansıtırken hızlı ısıtma hızlarını temsil eden eğrilerin yayvanlaşması ve sınırlarının birbirlerine yaklaşması $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in oksidasyon prosesinin düşük hızlarda her basamakta dönüşümünü tamamladıktan sonra akışına devam ettiğini gösterirken, büyük ısıtma hızlarında basamaklar belli sıcaklık aralıklarında paralel yürüyebileceklerine işaret etmektedir. Bu gözlemi en iyi destekleyen Şekil 4.21' de verilen ve $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında dönüşüm derecesi ile sıcaklık ilişkisini gösteren grafiklerdir.



Şekil 4.20. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında DSC Analiz Eğrileri

Şekil 4.21'den de görüleceği gibi dönüşüm yaklaşık 340 K ile 760 K arasında tamamiyle gerçekleşmiştir. Dönüşüm derecesi sıcaklık ile arasında açık bir doğru orantı vardır. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Pr})_4$ 'in oksidasyonunda gözlenen düşük ısıtma hızındaki (5 K /dakika) yüksek dönüşüm derecesi $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in bozunma sürecinde de gözlemlenmektedir. Benzer şekilde diğer yüksek ısıtma hızlarında (10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) dönüşüm derecelerinin birbirlerine yakın şekilde daha düşük oldukları görülmektedir. Bu sonuçlar $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in oksidasyonunun da düşük ısıtma hızlarında daha verimli ilerlediğini göstermektedir.



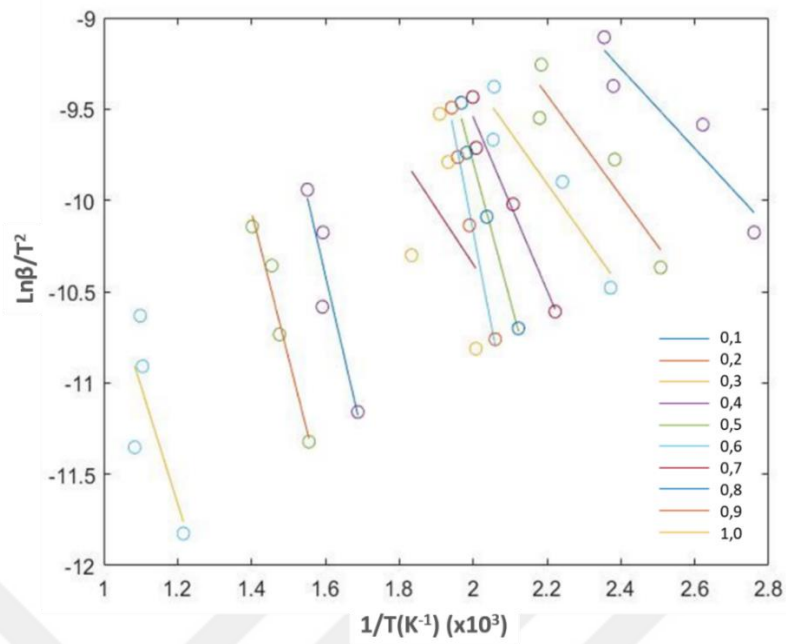
Şekil 4.21. Me₄Mg₄(O'Bu)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Dönüşüm Derecesi (α) ile Sıcaklık İlişkisi

Me₄Mg₄(O'Bu)₄'in oksidasyonunun termodinamik ve kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için ilk olarak KAS yöntemine göre farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln \beta/T^2$ ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.22) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.8 Me₄Mg₄(O'Bu)₄ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun KAS yöntemine göre analizi ve $\ln \beta/T^2 - 1/T$ grafiklerinden hesaplanan E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir.

Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 18,21 kJ/mol ile 87,09 kJ/mol arasında değişmektedirler ve böylece Me₄Mg₄(O'Pr)₄ için gözlenenlerden ortalama olarak daha küçüktürler. Me₄Mg₄(O'Bu)₄'in TGA içinde ısıtılmaya başlanmasıyla 0,1 değişim oranında 18,21 kJ/mol olan E_a 'nın 0,2 değişim oranında 22,91 kJ/mol'e yükselmesi ve 0,3 değişim oranında fazla bir artış göstermeyerek 23,72 kJ/mol değerine çıkarak yükselmeye devam etmesi, 0,6 değişim oranında 87,09 kJ/mol'lik maksimum değerine ulaşması ve 0,7 değişim oranında tekrar düşüş eğilimine girerek 72,36 kJ/mol değerine ulaştıktan sonra 0,8 değişim oranında yükselip sonrasında tekrar düşerek süreç tamamlanmaktadır.



Şekil 4.22. Me₄Mg₄(OᵀBu)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^2-1/T$ grafikleri

Çizelge 4.5. Me₄Mg₄(OᵀBu)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^2-1/T$ grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	A 1/s	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
KAS						
0,1	18,21	15,68	$17,80 \times 10^{-5}$	114,28	-325,15	0,93
0,2	22,91	20,39	$22,50 \times 10^{-5}$	118,40	-323,22	0,93
0,3	23,72	21,20	$23,30 \times 10^{-5}$	119,12	-322,93	0,93
0,4	39,46	36,94	$39,00 \times 10^{-5}$	133,56	-318,65	0,96
0,5	62,68	60,16	$62,50 \times 10^{-5}$	155,59	-314,72	0,99
0,6	87,09	84,57	$87,60 \times 10^{-5}$	179,15	-311,91	0,99
0,7	25,42	22,90	$25,00 \times 10^{-5}$	120,64	-322,35	0,98
0,8	72,36	69,84	$72,40 \times 10^{-5}$	164,90	-313,49	0,93
0,9	66,20	63,68	$66,10 \times 10^{-5}$	158,97	-314,25	0,96
1,0	53,80	-	-	-	-	-
Ortalama	46,45	43,93	-	140,52	-318,52	0,95

Bu gözlem TGA ve DSC sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Isılmaya başlanan Me₄Mg₄(OᵀBu)₄ yeteri kadar ısıyı alarak ilk olarak magnezyum ve tersiyer-bütoksit grubundan çıkan gruplardan oluşan CH₄ ve C₂H₆ gibi küçük moleküllerin ayrışması meydana gelmektedir (TGA ve DSC’de gösterilen bölge I). Bu küçük ve tek basamaklı kopma ve birleşmeler bir kez başladıktan sonra daha az enerjiye ihtiyaç duyacaklarından E_a ’larında çok büyük bir değişim gözlenmemektedir. Değişim oranı 0,3 ile 0,6 arasında tekrar yükselme trendine giren ortalama E_a değerleri daha zor ve tek

basamakta bozunmayan tersiyer-bütoksit gruplarının iç düzenlenmelerini ve büyük ihtimalle alken çıkışlarını temsil etmektedir ve daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar (TGA ve DSC 'de gösterilen bölge II). Değişim oranı 0,8'den sonra tekrar bir düşüş gösteren E_a değerleri alkenlerin hidrojen kaybetmesini ve sonrasında TGA ve DSC 'de III olarak gösterilen bölgede hidrojen kaybı sonucunda oluşan alkinlerin iç düzenlemelere uğrayarak ortamdan uzaklaşmasınakarşılık geldiği düşünülmektedir.

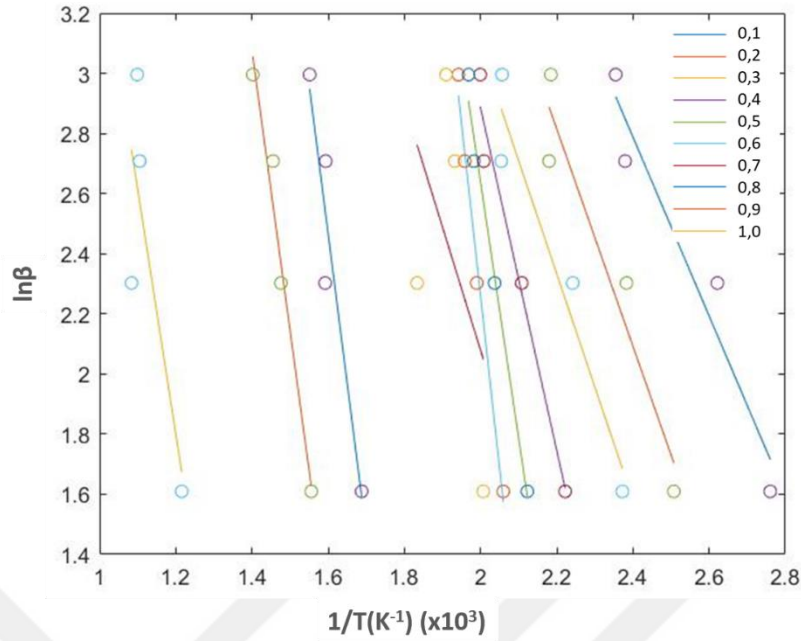
Yukarıdaki gözlemler ΔH , ΔG ve A değerlerine de yansımaktadır ve aynı trendler bu değerlerde de görülmektedir. Bunun yanında -311,91 J/mol ile -325,15 J/mol arasındaki değişen ΔS değerlerinin TGA ve DSC grafiklerinde dönüşüm derecesinin düştüğü bölgelere denk gelen aralıklarda küçük değerler alması bu gözlemlerle örtüşmektedir.

$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in oksidasyonunun kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için daha sonra FWO yöntemine göre farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K/dakika ve 20 K/dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln\beta$ ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.23) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 5,331 - 1,0516 \frac{E_a}{RT} \quad (4.3)$$

Çizelge 4.6 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun FWO yöntemine göre analizi ve $\ln\beta$ - $1/T$ grafiklerinden hesaplanan E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir. Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 54,86 kJ/mol ortalama değeriyle ($\text{KAS } (E_a)_{\text{Ort.}} = 46,45 \text{ kJ/mol}$) 24,74 kJ/mol ile 95,40 kJ/mol arasında değişmektedirler ve KAS yöntemine göre yapılan hesaplamalarda bulunan değerlere yakın değerler oldukları görülmektedir. FWO yönteminde bulunan E_a değerlerindeki değişim trendi aynı şekilde ΔH , A , ΔG ve ΔS değerlerine de yansımaktadır. KAS yöntemindeki bulguların TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında tespit edilen eğilimlerin aynısı FWO yöntemiyle yapılan hesaplamalarda bulunan verilerde de görülmektedir.



Şekil 4.23. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun FWO Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T-1/T$ grafikleri

Çizelge 4.6. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun FWO Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T-1/T$ grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

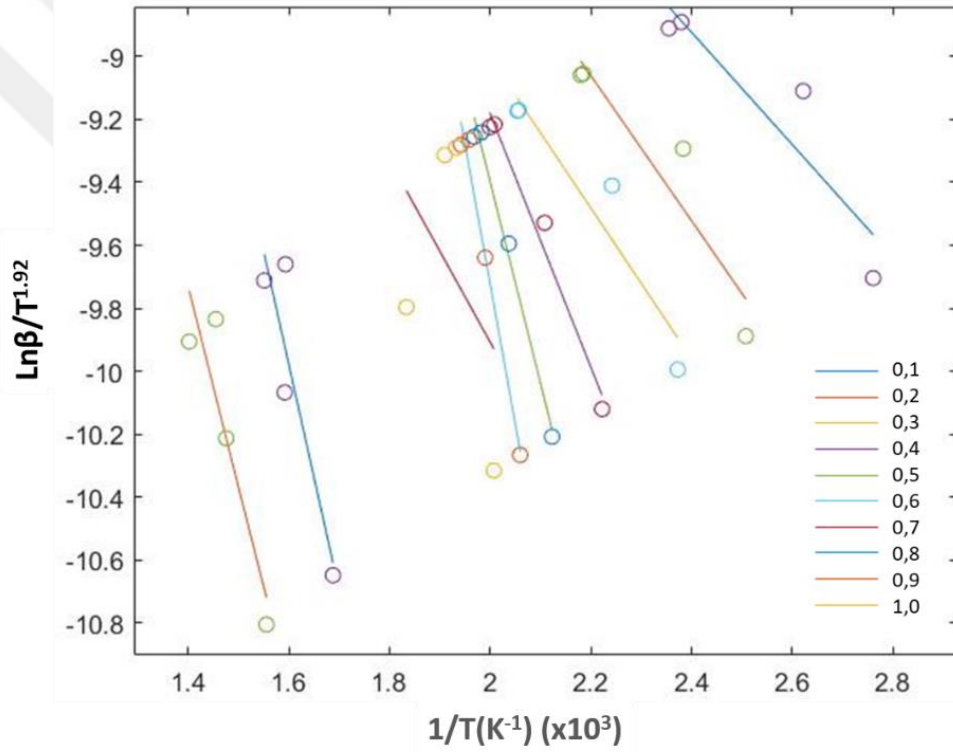
α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	A 1/s	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
FWO						
0,1	24,74	22,22	$20,65 \times 10^{-4}$	114,64	-304,78	0,93
0,2	30,05	27,53	$25,13 \times 10^{-4}$	119,45	-303,15	0,93
0,3	31,28	28,76	$26,17 \times 10^{-4}$	120,58	-302,81	0,94
0,4	47,35	44,83	$39,87 \times 10^{-4}$	135,59	-299,31	0,97
0,5	70,81	68,29	$60,18 \times 10^{-4}$	158,01	-295,89	0,99
0,6	95,40	92,87	$81,87 \times 10^{-4}$	181,82	-293,33	0,99
0,7	34,09	31,57	$28,55 \times 10^{-4}$	123,17	-302,09	0,97
0,8	82,60	80,08	$70,53 \times 10^{-4}$	169,40	-294,57	0,93
0,9	77,43	74,91	$65,98 \times 10^{-4}$	164,40	-295,12	0,97
1,0	67,61	-	-	-	-	-
Ortalama	54,86	52,34	-	143,01	-299,00	0,96

$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in oksidasyonunun kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için 3. ve son yöntem olarak daha sonra Starink yöntemine göre farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln\beta/T^{1,92}$ 'ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.24) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} = \ln \frac{AR^{0,92}}{g(\alpha)E_a^{0,92}} - 0,312 - 1,0008 \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.7 Me₄Mg₄(O^tBu)₄ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun Starink yöntemine göre analizi ve lnβ/T^{1,92}-1/T grafiklerinden hesaplanan E_a, ΔH, A, ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir.

Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 39,05 kJ/mol ortalama değeriyle (KAS (E_a)_{Ort.}=46,45 kJ/mol ve FWO (E_a)_{Ort.}= 54,86 kJ/mol) en düşük değerleri vermektedir. Diğer taraftan E_a değerlerindeki değişim trendi aynı şekilde ΔH, A, ΔG ve ΔS değerlerine de yansımaktadır. Starink yönteminde de KAS ve FWO yöntemlerindeki bulguların TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında görülen eğilimlerin benzerleri görülmektedir.



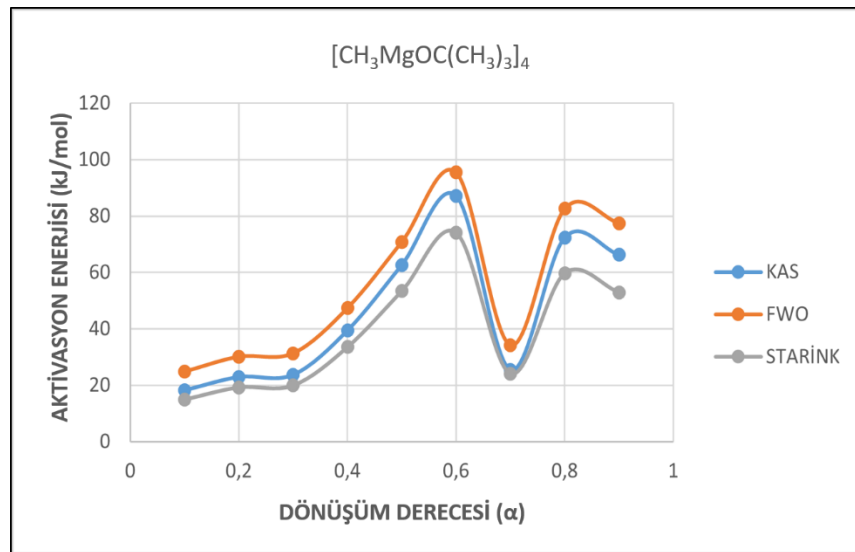
Şekil 4.24. Me₄Mg₄(O^tBu)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun StarinkYöntemine göre Analizi ve lnβ/T^{1,92}-1/T Grafikleri

Çizelge 4.7. Me₄Mg₄(O^tBu)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi ve lnβ/T^{1,92}-1/T Grafiklerinden E_a, ΔH, A, ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

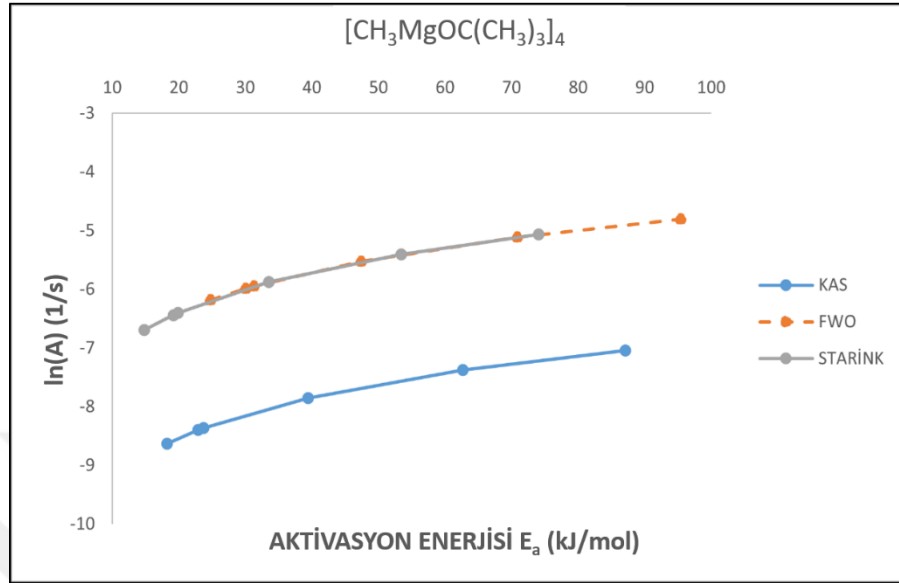
α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
STARİNK					
0,1	14,84	12,32	106,04	-309,06	0,93
0,2	19,18	16,66	109,73	-306,92	0,95
0,3	19,87	17,35	110,33	-306,62	0,93
0,4	33,50	30,98	122,63	-302,23	0,98
0,5	53,39	50,86	141,32	-298,29	0,99
0,6	74,04	71,52	161,13	-295,51	0,99
0,7	24,04	21,52	114,02	-305,02	0,95
0,8	59,72	57,20	147,37	-297,34	0,95
0,9	52,89	50,36	140,84	-298,37	0,95
1,0	-	-	-	-	-
Ortalama	39,05	36,53	128,16	-302,15	0,96

Şekil 4.25 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bileşiğinin KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E_a) grafiklerini göstermektedir. Grafiklerdeki eğriler birbirleriyle örtüşen eğilimler göstererek artan dönüşüm derecelerine paralel olarak artan E_a değerlerini yansıtmaktadır. Bunun yanında TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında tespit edilen E_a eğilimlerinin her üç yöntemde benzer şekilde seyrettikleri açıkça görülmektedir.

Şekil 4.26 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bileşiğinin KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun $\ln A$ -Aktivasyon Enerjileri (E_a) grafiklerini göstermektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların çarpışma frekans faktörlerinin (A) artan E_a değerleriyle doğru orantılı bir şekilde değiştiklerinin güzel bir gösterimidir. Grafiklerden doğrular için hesaplanan ortalama regrasyon(R^2) değerlerinin KAS için 0,96, FWO için 0,96 ve Starink için 0,96 kabul edilebilir aralıkta yüksek çıkması hesaplamaların doğruluğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.25. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri



Şekil 4.26. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun $\ln A$ - Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri

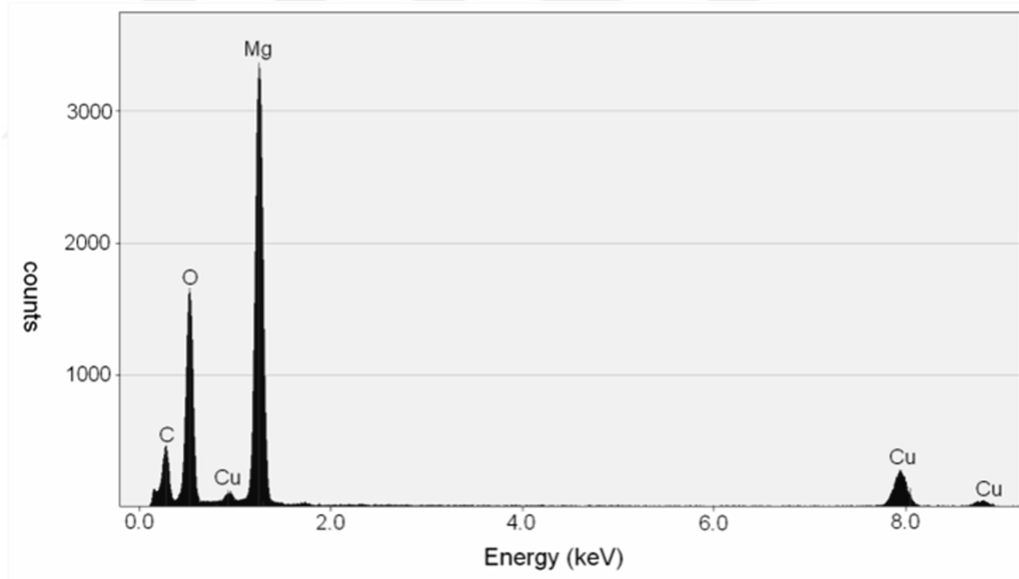
KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre elde edilen ortalama E_a değerleri sırasıyla 46,45 kJ/mol, 54,86 kJ/mol ve 39,05 kJ/mol'dür. Her üç yöntemden elde edilen bu ortalama E_a değerlerinin ortalaması ise 46,79 kJ/mol'dür. Çizelge 4.8 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonuna ait E_a değerlerinden çekirdeklenme modelinin tahmin edilmesine yardımcı olan bir tablodur. Bu tablodan da görüldüğü gibi $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ oksidasyonu ile ilgili yapılan analizler ve hesaplamalar sonucunda elde edilen ortalama 46,79 kJ/mol'lük E_a değeri en çok 2 boyutlu difüzyon yoluyla meydana gelen çekirdeklenme mekanizmasının E_a değerine yakındır. Buna göre tıpkı $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Pr})_4$ bileşiğinde olduğu gibi $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ 'in kuru hava akımı altında oksidasyonu sonucunda meydana gelen MgO parçacıkların 2 boyutlu kare veya silindir etrafında büyürcesine iki boyutlu morfolojiler göstermesi beklenmektedir.

Çizelge 4.8. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarındaki Oksidasyonuna ait E_a Değerlerinden Çekirdeklenme Modelinin Tahmin Edilmesi

CR Model Uydurma Yöntemi	B=5	B=10	B=15	B=20
Kimyasal Reaksiyon (1. Mertebe)	7,14	7,00	4,55	3,34
Kimyasal Reaksiyon (2. Mertebe)	5,13	4,93	3,46	-2,48
Kimyasal Reaksiyon (3. Mertebe)	3,82	3,65	2,70	0,93
1 Boyutlu Difüzyon	21,32	20,84	14,64	7,58
2 Boyutlu Difüzyon	36,95	35,79	25,92	11,60
3 Boyutlu Difüzyon (Ginstling Brounshtein Eşitliği)	158,44	153,02	111,95	47,63
3 Boyutlu Difüzyon (Zhuravlev Eşitliği)	111,25	106,30	82,19	24,54
Silindirik Simetri	17,14	17,15	10,56	9,10
Küresel Simetri	24,16	23,99	15,06	12,30
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=1.5)	3,61	3,62	2,16	2,13
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=2)	0	0	0	0
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=3)	-5,08	-5,23	-2,83	-3,65
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=4)	-8,82	-9,17	-4,83	-6,63

4.2.3. (Me₄Mg₄(O^tBu)₄)’den elde edilen MgO’nun karakterizasyonu

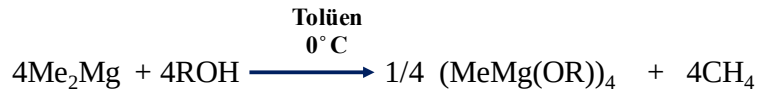
Şekil 4.27 Me₄Mg₄(O^tBu)₄ bileşiğinin kuru hava akımı altında oksidasyonundan elde edilen MgO’nun EDX spektrumunu göstermektedir. Oksidasyon sonucunda elde edilen ürünün tüm organik kalıntılarından kurtularak son derece saf bir şekilde oluştuğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.27. Me₄Mg₄(O^tBu)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında 5 °C/dakika Isıtma Hızlarında Oksidasyonundan elde edilen MgO’nun EDX Spektrumu

4.3. ((CH₃)₄Mg₄(OC₆H₁₁)₄)’in Sentezlenmesi

İstenilen miktarda ROH (R = ^tBu) tolüendeki çözeltisi, 1,0 mol eşdeğerliğindeki tolüenli Me₂Mg süspansiyonuna yavaşça eklenmektedir.

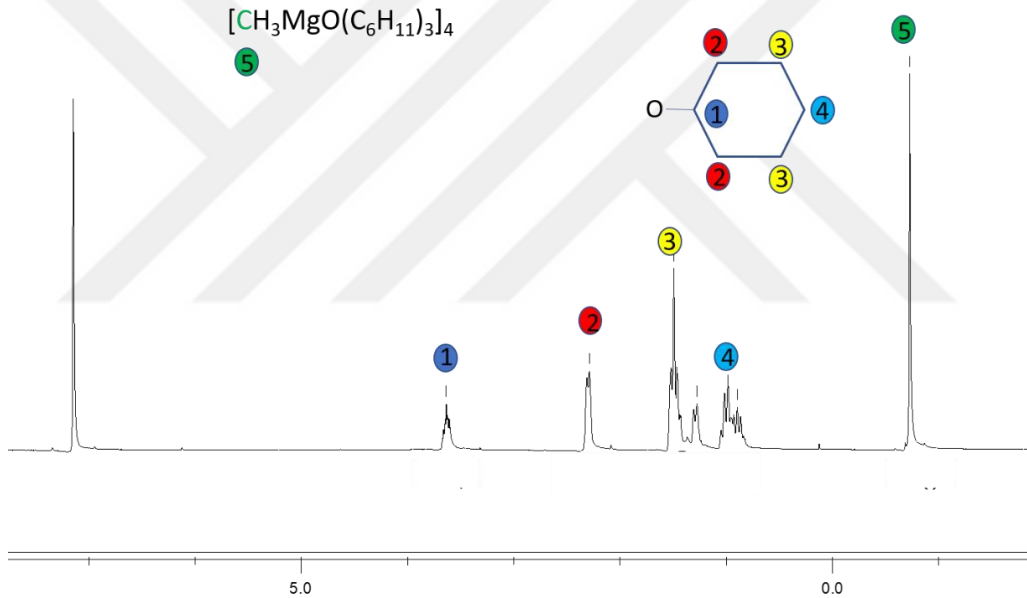


Şekil 4.28. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4)$ 'in sentezlenmesi ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$)

Reaksiyon karışımı yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına ulaşınca kadar bekletilmekte ve dahasonra en çok 48 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmaktadır. Daha sonra, süspansiyon karışımı filtre edilmekte ve tüm uçucular vakum altında uzaklaştırılmaktadır. -20°C 'de hekzandan kalan tortunun yeniden kristalleşmesi renksiz $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ kristallerinin oluşmasını sağlamaktadır. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiği yüksek saflıkta ve %67'lik verimle saf bir şekilde izole edilebilmektedir.

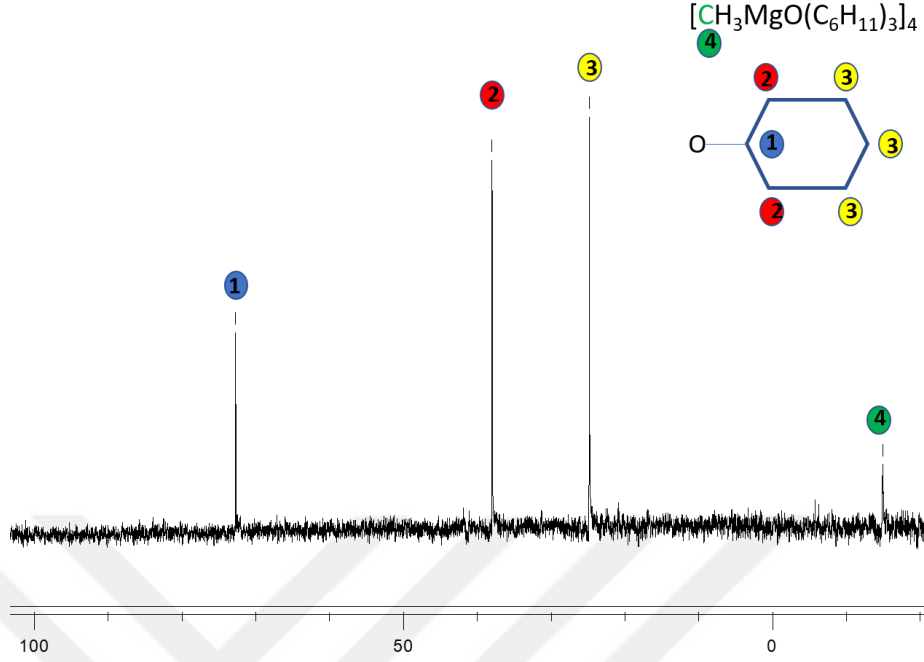
4.3.1. $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4)$ 'in NMR ile Karakterize Edilmesi

Bileşik NMR spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 4.29. $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4)$ Bileşiğinin C_6D_6 Çözgenindeki ^1H -NMR Spektrumu (200 MHz)

Şekil 4.29'da görülen ^1H -NMR spektrumu bileşikte bulunan siklo-hekzoksit ligandının metilen protonları (1 ~3.72 ppm, 2 ~2.47 ppm, 3 ~1.76 ppm, 4 ~0.92 ppm) ve Magnezyuma' a bağlı metil (5 ~- 0.81 ppm) gruplarını açıkça göstermektedir. Kübik şekilde agregasyona uğrayan molekül simetrik olduğundan söz konusu ligandlara ait organik gruplar sadece birer sinyal vermektedirler.



Şekil 4.30. $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4)$ Bileşiğinin C_6D_6 Çözgenindeki $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu (400 MHz)

Yukarıda görülen (Şekil 4.30) ^{13}C -NMR spektrumu proton NMR bulgularına paralel olarak bileşikte bulunan siklo-hekzoksit ligandının metilen gruplarının karbon atomlarını (1~73.2 ppm, 2 ~38.7 ppm, 3 ~25.4 ppm)'deki kaymalarla göstermektedir. Magnezyuma bağlı metil gruplarıysa fazlaca elektropozitif olan magnezyum atomunun etkisiyle yüksek alan kayarak (4 ~-15.1 ppm)' de görünmektedirler. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları litratür verileriyle örtüşen kimyasal kayma değerleri vermektedir ve sentezlenen bileşiğin safsızlık içermediğini göstermektedir.

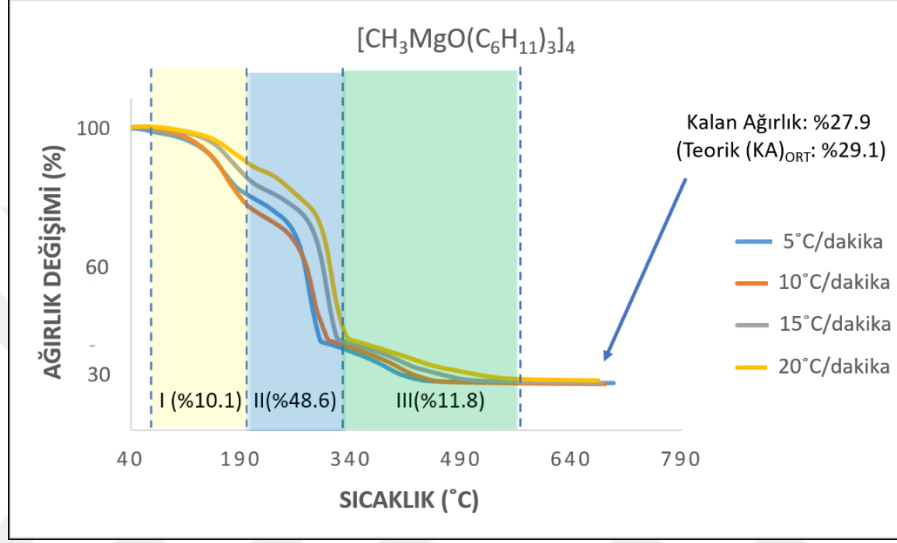
4.3.2. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in TGA ve DSC ile Termal Bozunmasının İncelenmesi

$(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ ve diğer tetramerik magnezyum alkoksitler havaya ve neme karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle sentez aşamasından analiz aşamasına kadar tüm çalışmaların inert atmosfer altında gerçekleştirilmesi şarttır. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinden TGA numunesi alıp analizöre götürebilmek için 4.3'te anlatıldığı şekilde "MS-Kreuz" adı verilen Schlenk aygıtı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda şekil 4.31'da bileşiğe ait farklı ısıtma hızlarında alınan TGA spektrumları görülmektedir. Bileşik kuru hava koşullarında oda sıcaklığından (30 °C) 700 °C ye kadar 2 °C /dakika, 5 °C /dakika, 10 °C /dakika, 15 °C /dakika ve 20 °C /dakika hızlarıyla ayrı ayrı ısıtılarak oksidasyona uğratılmıştır.

Spektrumdan da görüleceği gibi bileşik tüm ısıtma hızlarında genellikle 100 ile 570 °C arasında tüm organik gruplarından kurtularak molekül kütlesinin %27,9'una karşılık gelen MgO kalıntısını bırakmaktadır-ki bu değer hesaplanan değerle (%29.1) uyum içerisindedir. Aradaki küçük fark oksidasyon sırasında oluşan organomagnezyum bileşiklerinin süblimleşmesiyle açıklanmaktadır. Şekil 4.31'daki TGA eğrileri

incelendiğinde $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in oksidatif bozunmasının tıpkı $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ve $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bileşiklerinin TGA eğrilerinde de görüldüğü gibi genel olarak 3 ana aşamadan geçerek tamamlandığı görülmektedir ve Ek-4' de verilen DTG eğrileriyle uyum içerisindedir. Termal oksidasyon sürecinde tüm organik kalıntıların MgO oluşturarak ortamdan uzaklaştığı kesin olmakla beraber bu üç basamağın tam olarak hangi türlerin kaybına karşılık geldiğini tam olarak kestirmek mümkün değildir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi bu bileşiklerin bozunmalarının mekanizmalarının açıklanması için ileri kütle spektrometrik yöntemlerin kullanılması gerekmektedir ve bu konu başka bir tez çalışmasının konusu olduğu için burada üzerinde fazla durulmayacaktır.

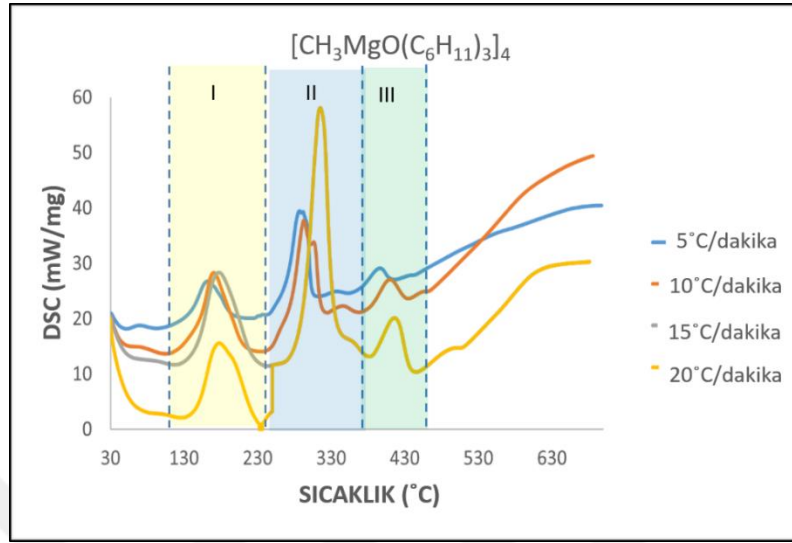


Şekil 4.31. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında TG analizleri

Genel olarak $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ şekil 4.31'de betimlenen mekanizmaya göre bozunduğu düşünülmektedir. Buna göre şekil 4.32'de görülen TGA eğrilerindeki eğilim gözlemlendiğinde $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in bozunmasının $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'in bozunmasına oldukça benzediği görülmektedir. Bölge I (%10,1) CH_4 çıkışlarına karşılık gelebilecek iken bölge II (%48,6) daha çok oluşan alken ve alkinlerin ortamdan uzaklaşmasını göstermektedir. Bölge III (%11,8) arta kalan uçucu küçük moleküllerin ortamdan ayrılmasına karşılık geldiği düşünülmektedir.

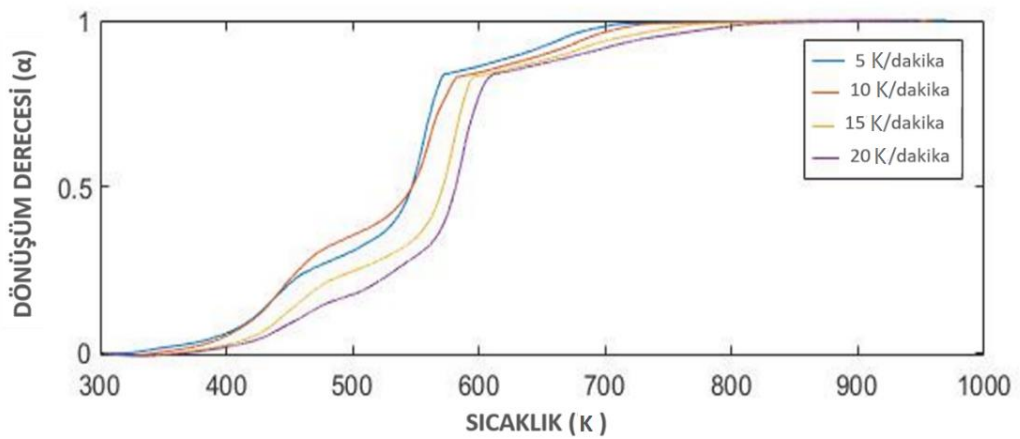
Şekil 4.32 $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında DSC analiz eğrilerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'in bozunmasına oldukça benzemekte ve oksidasyon süreci başlıca üç ana bölgede endotermik reaksiyonların gerçekleştiğini göstermektedir. Bu veriler TGA analizlerinde görülen %ağırlık değişim bölgeleri olan I, II ve III ile aynı sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'in bozunmasında olduğu gibi $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in DSC eğrilerinin de düşük sıcaklıklarda daha keskin ve belirgin değişimleri yansıtması, buna karşın hızlı ısıtma hızlarını temsil eden eğrilerin yayvanlaşması ve sınırlarının birbirlerine yaklaşması $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in oksidasyon prosesinde düşük hızlarda her basamakta dönüşümünü tamamladıktan sonra akışına devam ettiğini gösterilmektedir. Büyük ısıtma hızlarında basamaklar belli sıcaklık aralıklarında paralel yürüyebilmektedirler. Bu gözlemi en iyi destekleyen Şekil

4.33' de verilen ve $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında dönüşüm derecesi ile sıcaklık ilişkisini gösteren grafiklerdir.



Şekil 4.32. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında DSC analiz eğrileri

Şekil 4.33'ten de görüleceği gibi dönüşüm yaklaşık 330 K ile 750 K arasında tamamlanmıştır. Dönüşüm derecesi ile sıcaklık arasında açık bir doğru orantı vardır. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ve $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'in oksidasyonunda gözlenen düşük sıcaklık hızındaki (5 K /dakika) yüksek dönüşüm derecesi $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in bozunma sürecinde de gözlemlenmektedir. Benzer şekilde diğer yüksek ısıtma hızlarında (10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) dönüşüm derecelerinin birbirilerine yakın şekilde daha düşük oldukları görülmektedir. Bu sonuçlar $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in oksidasyonunun da düşük ısıtma hızlarında daha verimli ilerlediğini göstermektedir.



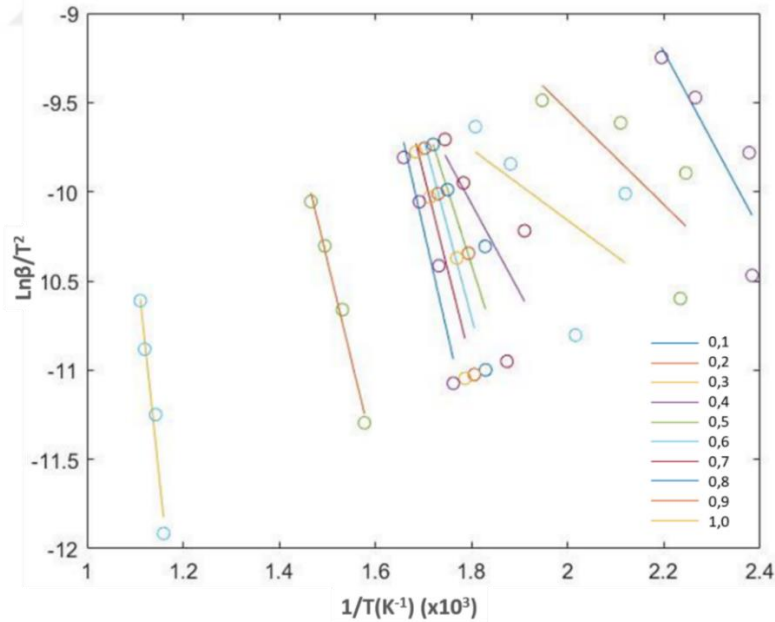
Şekil 4.33. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Dönüşüm Derecesi (α) ile Sıcaklık İlişkisi

(CH₃)₄Mg₄(OC₆H₁₁)₄'in oksidasyonunun termodinamik ve kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için ilk olarak KAS yöntemine farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln\beta/T^2$ ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.34) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.12(CH₃)₄Mg₄(OC₆H₁₁)₄'in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun KAS yöntemine göre analizi ve $\ln\beta/T^2-1/T$ grafiklerinden hesaplanan E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir.

Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 16,57 kJ/mol ile 210,53 kJ/mol arasında değişmektedir. (CH₃)₄Mg₄(OC₆H₁₁)₄'in TGA içinde ısıtılmaya başlanmasıyla 0,1 değişim oranında 41,50 kJ/mol olan E_a 'nın 0,2 dönüşüm oranında 21,95 kJ/mol'e düştüğü ve 0,3 dönüşüm oranında düşmeye devam ederek 16,57 kJ/mol değerini aldığı gözlemlenmektedir. Bu noktadan sonra yükselmeye başlayan ortalama E_a değerlerinin yükselmeye devam etmesi, 0,8 dönüşüm oranında 97,87 kJ/mol'lik değere ulaşması ve 0,9 değişim oranında tekrar düşüş eğilimine girerek 92,59 kJ/mol değerine ulaştıktan sonra 1,0 dönüşüm oranında 210,53 kJ/mol'lük maksimum değerine ulaşarak süreç tamamlanmaktadır.



Şekil 4.34. (CH₃)₄Mg₄(OC₆H₁₁)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^2-1/T$ Grafikleri

Çizelge 4.9. $(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun KAS Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^2 - 1/T$ Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	A 1/s	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
KAS						
0,1	41,50	38,44	$33,70 \times 10^{-5}$	156,70	-321,46	0,80
0,2	21,95	18,89	$17,70 \times 10^{-5}$	139,12	-326,81	0,84
0,3	16,57	13,51	$13,40 \times 10^{-5}$	134,61	-329,16	0,80
0,4	41,19	38,13	$33,50 \times 10^{-5}$	156,42	-321,52	0,80
0,5	70,43	67,37	$57,70 \times 10^{-5}$	183,98	-316,98	0,83
0,6	83,74	80,69	$69,00 \times 10^{-5}$	196,76	-315,51	0,86
0,7	89,21	86,15	$73,60 \times 10^{-5}$	202,03	-314,96	0,95
0,8	97,86	94,81	$81,00 \times 10^{-5}$	210,39	-314,17	0,95
0,9	92,59	89,53	$76,50 \times 10^{-5}$	205,29	-314,65	0,99
1,0	210,53	-	-	-	-	-
Ortalama	61,67	58,61	-	176,14	-319,47	0,8688

Bu gözlem TGA ve DSC sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Isıtılmaya başlanan $(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ gerektiği kadar ısıyı alarak ilk olarak magnezyum ve siklo-hegzoksi grubundan çıkan gruplardan oluşan CH_4 ve C_2H_6 gibi küçük moleküllerin ayrışması meydana gelmektedir (TGA ve DSC 'de gösterilen bölge I' e karşılık gelmektedir). Değişim oranı 0,4 ile 0,8 arasında tekrar yükselme trendine giren ortalama E_a değerleri daha zor ve tek basamakta bozunmayan siklo-hegzoksil gruplarının molekül içi düzenlenmelerini ve büyük ihtimalle alken ve alkin çıkışlarını temsil etmektedir ve daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar (TGA ve DSC 'de gösterilen bölge II'ye karşılık gelmektedir). Değişim oranı 0,8'den sonra tekrar bir düşüş gösteren E_a değerleri arta kalan CH_4 ve C_2H_6 gibi küçük moleküllerin ortamdan uzaklaşmasına karşılık geldiği düşünülmektedir.

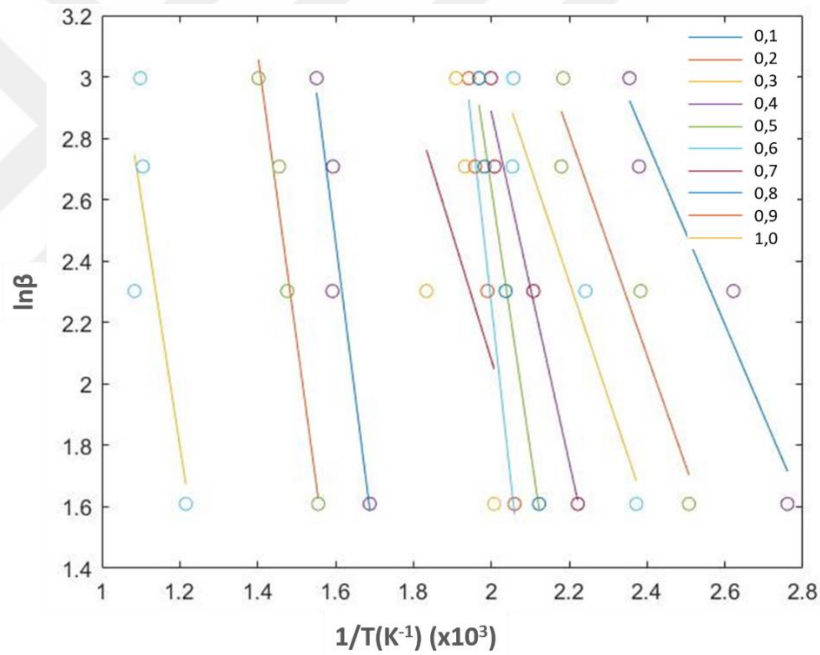
Yukarıdaki gözlemler ΔH , ΔG ve A değerlerine de yansımaktadır ve aynı trendler bu değerlerde de görülmektedir. Bunun yanında -314,17 J/mol ile -329,16 J/mol arasındaki değişen ΔS değerlerinin TGA ve DSC grafiklerinde dönüşüm derecesinin düştüğü bölgelere denk gelen aralıklarda küçük değerler alması bu gözlemlerle örtüşmektedir.

$(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ 'in oksidasyonunun kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için daha sonra FWO yöntemine göre farklı ısıtma hızlarıyla (5 K /dakika, 10 K /dakika, 15 K /dakika ve 20 K /dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln\beta$ 'ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.35) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 5,331 - 1,0516 \frac{E_a}{RT} \quad (4.3)$$

Çizelge 4.13(CH₃)₄Mg₄(OC₆H₁₁)₄ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun FWO yöntemine göre analizi ve lnβ-1/T grafiklerinden hesaplanan E_a, ΔH, A, ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir. Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 70,77 kJ/mol ortalama değeriyle (KAS (E_a)_{Ort.}= 61,67 kJ/mol) 25,05 kJ/mol ile 224,54 kJ/mol arasında değişmektedirler. FWO yönteminde bulunan E_adeğerlerindeki değişim trendi aynı şekilde ΔH, A,ΔG ve ΔS değerlerine de yansımaktadır. KAS yöntemindeki bulguların TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında tespit edilen eğilimlerin aynısı FWO yöntemiyle yapılan hesaplamalarda bulunan verilerde de görülmektedir.



Şekil 4.35. (CH₃)₄Mg₄(OC₆H₁₁)₄ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun FWO Yöntemine göre Analizi ve lnβ/T-1/T Grafikleri

Çizelge 4.10. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun FWO Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T-1/T$ Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

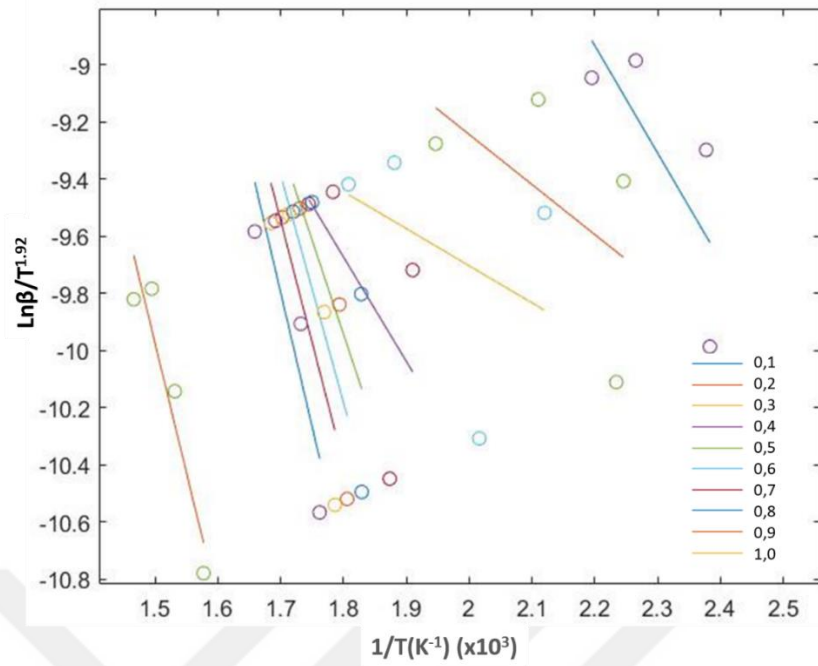
α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	A 1/s	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
0,1	48,75	45,69	$33,74 \times 10^{-4}$	156,91	-302,31	0,83
0,2	29,89	26,83	$20,56 \times 10^{-4}$	139,56	-306,42	0,83
0,3	25,05	21,99	$17,20 \times 10^{-4}$	135,27	-307,90	0,83
0,4	50,29	47,24	$34,82 \times 10^{-4}$	158,36	-302,04	0,83
0,5	79,78	76,72	$55,77 \times 10^{-4}$	186,40	-298,13	0,86
0,6	93,22	90,16	$65,46 \times 10^{-4}$	199,35	-296,79	0,90
0,7	98,80	95,74	$69,50 \times 10^{-4}$	204,74	-296,30	0,95
0,8	107,59	104,53	$75,90 \times 10^{-4}$	213,27	-295,56	0,99
0,9	103,52	100,46	$72,93 \times 10^{-4}$	209,32	-295,90	0,90
1,0	224,54	-	-	-	-	-
Ortalama	70,77	67,71	-	178,13	-300,15	0,88

$(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'in oksidasyonunun kinetiğine ilişkin parametreleri hesaplayabilmek için 3. ve son yöntem olarak daha sonra Starink yöntemiye göre farklı ısıtma hızlarıyla (5 °C /dakika, 10 °C /dakika, 15 °C /dakika ve 20 °C /dakika) kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonunun TGA verileri yardımıyla aşağıdaki bağlantı kullanılarak ve $\ln\beta/T^{1,92}$ 'ye karşı $1/T$ sıcaklık grafikleri çizilerek (şekil 4.36) elde edilen doğruların eğimlerinden ilgili E_a değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} = \ln \frac{AR^{0,92}}{g(\alpha)E_a^{0,92}} - 0,312 - 1,0008 \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.14 $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun Starink yöntemiye göre analizi ve $\ln\beta/T^{1,92}-1/T$ grafiklerinden hesaplanan E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS ortalama değerlerini göstermektedir.

Çizelgeden de görüleceği üzere E_a değerleri 47,96 kJ/mol ortalama değeriyle (KAS (E_a)_{Ort.} = 61,67 kJ/mol ve FWO (E_a)_{Ort.} = 70,77 kJ/mol) en düşük değerleri vermektedir. Diğer taraftan E_a değerlerindeki değişim trendi aynı şekilde ΔH , A , ΔG ve ΔS değerlerine de yansımaktadır. Starink yönteminde de KAS ve FWO yöntemlerindeki bulguların TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında görülen eğilimlerin benzerleri görülmektedir.



Şekil 4.36. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^{1.92}-1/T$ Grafikleri

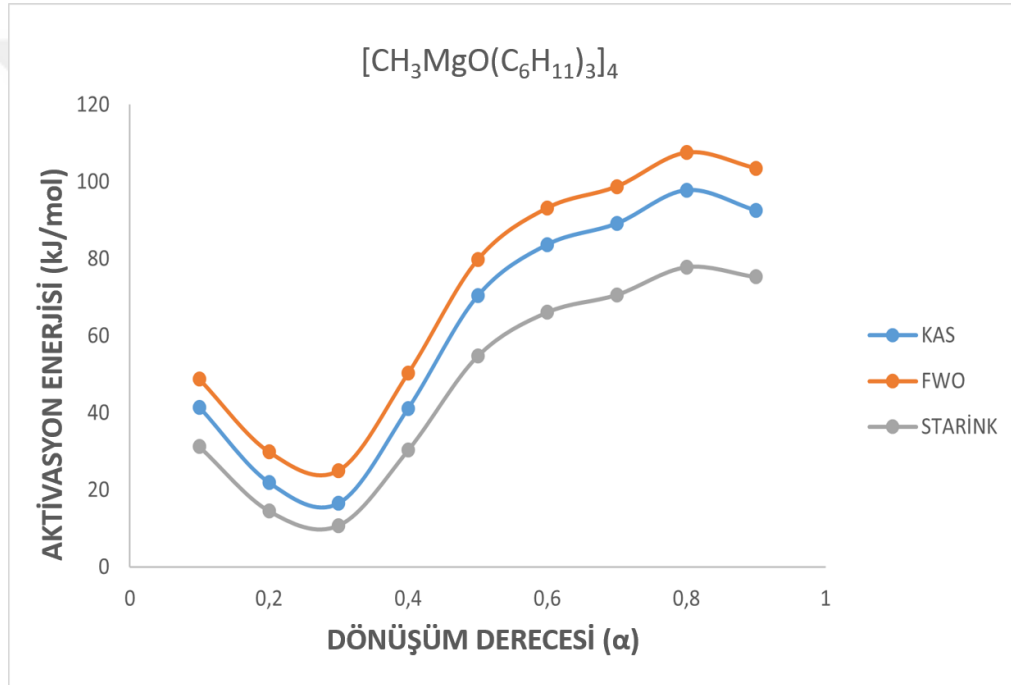
Çizelge 4.11. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Starink Yöntemine göre Analizi ve $\ln\beta/T^{1.92}-1/T$ Grafiklerinden E_a , ΔH , A , ΔG ve ΔS Değerlerinin Hesaplanması

α (Dönüşüm Derecesi)	E_a kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol	R^2
STARINK					
0,1	31,26	28,20	140,79	-306,05	0,85
0,2	14,56	11,50	126,45	-312,45	0,85
0,3	10,80	7,74	123,60	-314,94	0,85
0,4	30,35	27,29	139,98	-306,30	0,85
0,5	54,76	51,70	162,56	-301,32	0,90
0,6	66,16	63,11	173,37	-299,72	0,93
0,7	70,69	67,63	177,69	-299,16	0,85
0,8	77,88	74,83	184,58	-298,33	0,93
0,9	75,31	72,25	182,11	-298,62	0,95
1,0	-	-	-	-	-
Ortalama	47,97	44,92	156,79	-304,10	0,88

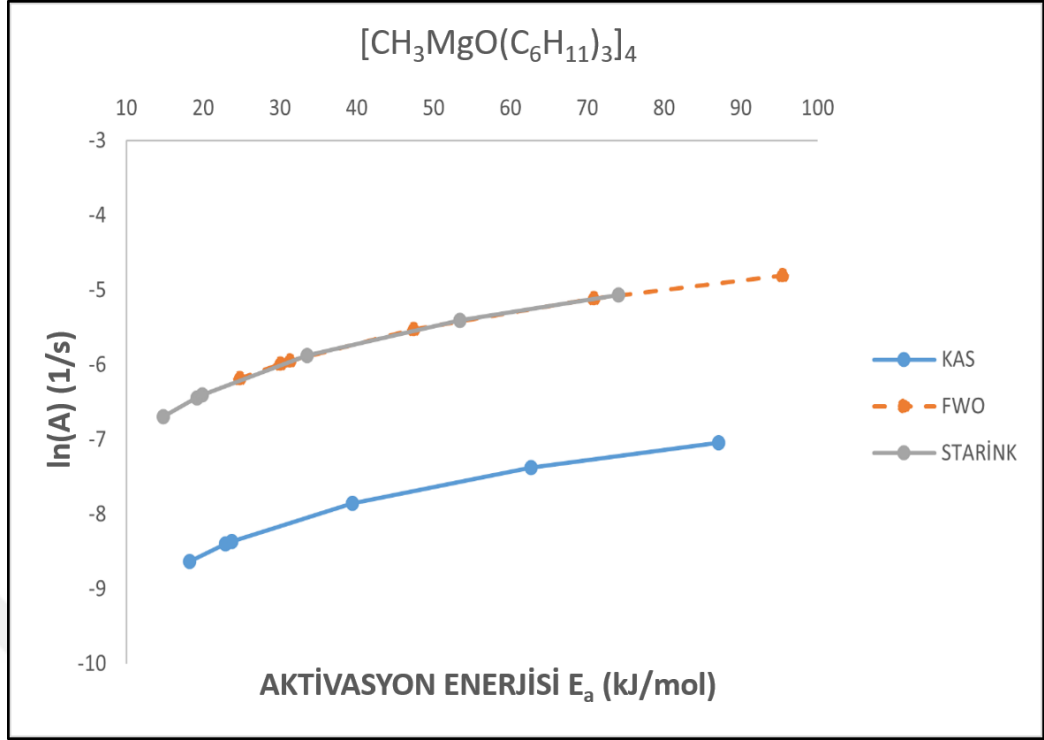
Şekil 4.37 $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E_a) grafiklerini göstermektedir. Grafiklerdeki eğriler birbirleriyle örtüşen eğilimler göstererek artan dönüşüm

derecelerine paralel olarak artan E_a değerlerini yansıtmaktadır. Bunun yanında TGA ve DSC grafiklerinde I., II. ve III. bölgelere denk gelen aralıklardaki değişim oranlarında tespit edilen E_a eğilimlerinin her üç yöntemde benzer şekilde seyrettikleri açıkça görülmektedir.

Şekil 4.38 $(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ bileşiğinin KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında oksidasyonunun $\ln A$ - Aktivasyon Enerjileri (E_a) grafiklerini göstermektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların çarpışma frekans faktörlerinin (A) artan E_a değerleriyle doğru orantılı bir şekilde değiştiklerinin güzel bir gösterimidir. Grafiklerden doğrular için hesaplanan ortalama regresyon (R^2) değerleri KAS için 0,87, FWO için 0,88 ve Starink için 0,88 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.37. $(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun Dönüşüm Dereceleri (α)- Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri



Şekil 4.38. $(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarında Oksidasyonunun $\ln A$ - Aktivasyon Enerjileri (E_a) Grafikleri

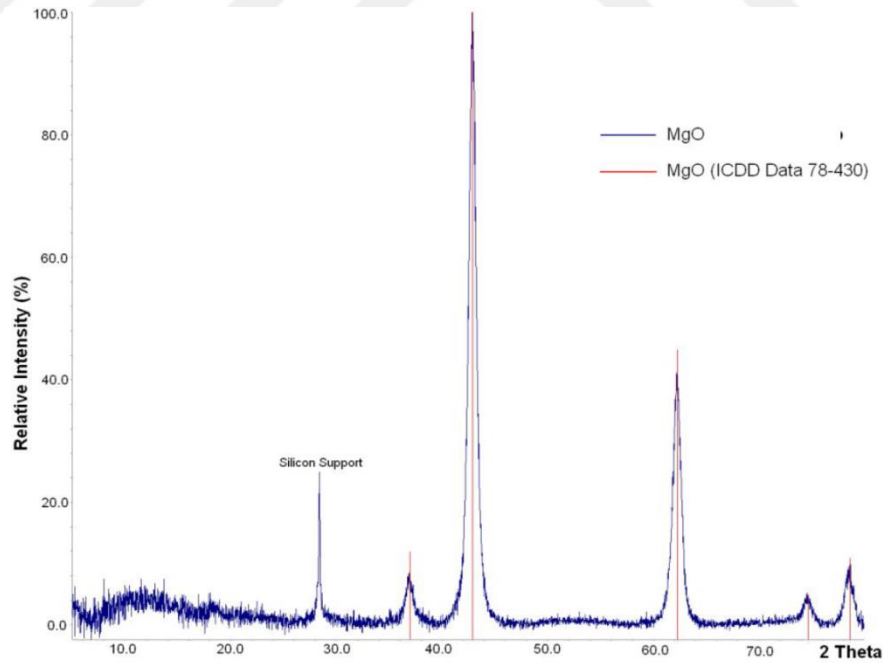
KAS, FWO ve Starink yöntemlerine göre elde edilen ortalama E_a değerleri sırasıyla 61,67 kJ/mol, 70,77 kJ/mol ve 47,98 kJ/mol'dür. Her üç yöntemden elde edilen bu ortalama E_a değerlerinin ortalaması ise 60,14 kJ/mol'dür. Çizelge 4.15 $(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarındaki oksidasyonuna ait E_a değerlerinden çekirdeklenme modelinin tahmin edilmesine yardımcı olan bir tablodur. Bu tablodan da görüldüğü gibi $Me_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ oksidasyonu ile ilgili yapılan analizler ve hesaplamalar sonucunda elde edilen ortalama 60,14 kJ/mol'lük E_a değeri en çok 2 boyutlu difüzyon yoluyla meydana gelen çekirdeklenme mekanizmasının E_a değerine yakındır. Buna göre tıpkı $Me_4Mg_4(O^iPr)_4$ ve $Me_4Mg_4(O^iBu)_4$ bileşiklerinde olduğu gibi $Me_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ 'in kuru hava akımı altında oksidasyonu sonucunda meydana gelen MgO parçacıkların 2 boyutlu kare veya silindir etrafında büyürcesine iki boyutlu morfolojiler göstermesi beklenmektedir.

Çizelge 4.12. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında Değişik Isıtma Hızlarındaki Oksidasyonuna ait E_a Değerlerinden Çekirdeklenme Modelinin Tahmin Edilmesi

CR Model Uydurma Yöntemi	B=5	B=10	B=15	B=20
Kimyasal Reaksiyon (1. Mertebe)	5,89	5,71	5,55	4,07
Kimyasal Reaksiyon (2. Mertebe)	4,30	4,00	4,12	-0,20
Kimyasal Reaksiyon (3. Mertebe)	3,21	2,88	3,12	1,40
1 Boyutlu Difüzyon	16,99	15,72	16,41	10,24
2 Boyutlu Difüzyon	29,50	26,84	28,69	16,56
3 Boyutlu Difüzyon (Ginstling Brounshtein Eşitliği)	126,51	114,48	123,32	69,29
3 Boyutlu Difüzyon (Zhuravlev Eşitliği)	87,95	76,78	87,09	41,44
Silindirik Simetri	13,92	13,82	12,99	10,72
Küresel Simetri	19,73	19,44	18,47	14,67
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=1.5)	2,95	2,98	2,73	2,45
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=2)	0	0	0	0
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=3)	-4,03	-4,27	-3,66	-4,02
Çekirdeklenme ve Büyüme (n=4)	-6,95	-7,44	-6,27	-7,22

4.3.3. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ 'den elde edilen MgO'nun Karakterizasyonu

Şekil 4.27 $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ bileşiğinin kuru hava akımı altında oksidasyonundan elde edilen MgO'nun PXRD difraktogramını göstermektedir. Oksidasyon sonucunda elde edilen ürünün tüm organik kalıntılardan kurtularak son derece saf bir şekilde oluştuğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.39. $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika Kuru Hava Akımı Altında 5 °C/dakika Isıtma Hızlarında Oksidasyonundan elde edilen MgO'nun PXRD Difraktogramı

5. SONUÇLAR

Tez çalışmalarından elde edilen bulgular bir önceki bölümde ayrıntılarıyla verilmiş ve tartışılmıştır. Tezin amaç ve hedeflerini oluşturan konulara bu incelemeler sonucunda ne kadar ulaşılabildiği ve özellikle elde edilen bulguların kimyasal yapı-özellik ilişkisine nasıl katkıda bulunduğunu, bu katkının daha da artırılması için bundan sonra hangi araştırmaların yapılması gerektiğini aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

Sentezlenen $[RMgOR']_4$ yapısındaki öncü bileşikler kolayca geleneksel yöntemlere göre oldukça düşük sıcaklıklarda ($500\text{ }^{\circ}\text{C}>$) saf MgO parçacıklarına dönüştürülebilmektedirler. $[RMgOR']_4$ ($R=\text{CH}_3$; $R'=\text{}^i\text{Pr}$, $\text{}^t\text{Bu}$, $\text{}^{\text{Cy}}\text{Hex}$) bileşiklerinin kontrollü termogravimetrik parçalanması sonucunda elde edilen son ürünler üzerinde yapılan PXRD ve EDX analizleri bu öncü bileşiklerin en önemli özelliğinin hiçbir kalıntı bırakmadan MgO'ye indirgenebilmeleri olduğu tespit edilmiştir.

$[RMgOR']_4$ ($R=\text{CH}_3$; $R'=\text{}^i\text{Pr}$, $\text{}^t\text{Bu}$, $\text{}^{\text{Cy}}\text{Hex}$) yapılarındaki bileşiklerde bulunan farklı ligandlar bunların bozunmalarında farklı şekilde rol oynayarak son ürünlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde etkili olabilmektedirler. Termal bozunma sonunda elde edilen MgO malzemelerin BET analizleri bu etkiyi gösteren önemli örnektir (çizelge 4.1).

Alkoksit ligandlarındaki organik grupların adete birer şablon gibi davranarak bunların oldukça yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarına yol açtığı tespit edilmiştir. Aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi bu organik gruplar termal muamele sürecinde MgO çekirdeklenme prosesine farklı şekillerde etki ederek yüzey alanlarının farklı olmalarına sebep olmuşlardır. Tablodaki verilerden en yüksek BET yüzey alanına tersiyer bütoksit gruplarının olduğu öncü bileşiğinden elde edilen MgO'nun sahip olduğu görülmektedir. Bunun en önemli nedenlerinden bir tanesi Magnezyum merkezlerini daha iyi çevreleyen tersiyer bütoksit gruplarının izo-propoksit ve siklo-hegzoksit gruplarına göre Mg çekirdeklerinin birbirilerine mesafeli kalarak oksitlenmelerine sebep olarak oluşacak MgO'nun daha gözenekli olmasına yol açmasıdır.

$[RMgOR']_4$ ($R=\text{CH}_3$; $R'=\text{}^i\text{Pr}$, $\text{}^t\text{Bu}$, $\text{}^{\text{Cy}}\text{Hex}$) bileşiklerinin oksidatif bozunmalarından elde edilen verilen incelenmesiyle hesaplanan aktivasyon enerjileri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Tablodan da açıkça görüleceği gibi $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ en düşük ortalama E_a değerlerine sahiptir.

Kullanılan tersiyer bütoksit, izo-propoksit ve siklo-hegzoksit ligandlarındaki tersiyer bütıl grubu en yüksek +I (elektron veren indüktif etki) özelliğine sahip olduğu için bağlı olduğu oksijen atomlarını elektronla besleyerek bunların magnezyum atomlarından daha az elektron çekmelerine sebep olarak Mg-O bağlarının zayıflamasına yol açmaktadır. Böylece $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ daha düşük çıkan aktivasyon enerjisini destekler biçimde kolay parçalanacaktır. Benzer şekilde $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ve $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ bileşiklerinin aktivasyon enerjileri de yapılarındaki organik grupların +I değerleriyle paralellik göstermektedir.

Çizelge 5.1. $[\text{RMgOR}']_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$, $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) Bileşiklerinden 20 mL Kuru Hava Akımı Altında $5^\circ\text{C}/\text{dakika}$ Isıtma Hızıyla Oksidasyonundan elde edilen MgO Malzemelerinin BET Analizleri

Öncü Molekül	BET-Yüzey Alanı (m^2/g)
$[\text{MeMg}(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})]_4$	79,8
$[\text{MeMg}(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})]_4$	108,2
$[\text{MeMg}(\mu_3\text{-O}^{\text{Cy}}\text{Hex})]_4$	81,6

Çizelge 5.2. $[\text{RMgOR}']_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$, $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) Bileşiklerinden KAS, FWO ve Starink Yöntemlerine Göre Hesaplanan Ortalama Aktivasyon Enerjileri

Metal Alkoksit	Aktivasyon Enerjileri E_a (kJ/mol)		
	KAS	FWO	STARINK
$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$	78.42	87.65	65.98
$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$	46.45	54.86	39.05
$\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4$	65.98	39.05	47.98

$[\text{RMgOR}']_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$, $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) bileşiklerinin değişik ısıtma hızlarıyla gerçekleştirilen TGA ve DSC analizleri bunların düşük ısıtma hızlarında daha yüksek verimle ve dönüşme dereceleriyle MgO 'ya dönüştüklerini göstermiştir. Dolayısıyla bu bileşiklerin daha düşük ısıtma hızlarında incelenmesiyle termodinamik ve kinetik parametrelerin daha hassas hesaplanabileceği düşünülmektedir.

Benzer şekilde $[\text{RMgOR}']_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$, $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) bileşiklerinin TGA ve DSC analizleri bunların hepsinin oksidatif şartlar altında genel olarak üç ana basamaktan oluşan bir mekanizmayı takip ederek MgO 'ya dönüştüklerini göstermiştir.

Birinci basamak bozunmanın başlamasıyla ortaya çıkan CH₄ veya C₂H₆ gibi moleküllerin ortamdan uzaklaşmasından oluşurken ikinci basamak daha çok molekül içi düzenlenmeler ve ortaya çıkan alken ve alkinlerin ayrılmasından oluşmaktadır. Üçüncü ve son basamak arta kalan küçük moleküllerin ayrılmasından oluşmaktadır.

[RMgOR']₄ (R=CH₃; R'= ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) bileşiklerinin termogravimetrik analizlerinden elde edilen sonuçlardan faydalanarak tahmin edilen MgO çekirdeklenme mekanizmasının 2 boyutlu difüzyon prosesine uyduğu görülmüştür. Bu öngörünün elde edilen MgO malzemelerinin TEM görüntüleriyle uyum içerisinde olması yapılan çalışmaların ve hesaplamaların doğru olduğunu göstermektedir.

[RMgOR']₄ (R=CH₃; R'= ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) bileşiklerinden MgO elde etme prosesinin mekanizmasını ve ilgili parametrelerin daha iyi açıklanabilmesi için kütle spektrometrisiyle paralel çalışmaların yapılması gerekmektedir. Bunun yanında elde edilen MgO malzemelerinin parçacık büyüklüğü ve fotoluminesans gibi analizler yapılarak MgO'nun kusur yapıları tespit edilip bunların kontrol parametreleri incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abrinaei F. 2017. Nonlinear optical response of Mg/MgO structures prepared by laser ablation method. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 13(1): 15.
- Albuquerque M.C.G., Azevedo D. C.S., Cavalcante Jr.C. L., Santamaría-González J., Mérida-Robles J. M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Maireles-Torres P. 2009. Transesterification of ethylbutyrate with methanol using MgO/CaO catalysts. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 300(1-2):19–24.
- Alfaro A., León A., Guajardo-Correa E., Reúquen P., Torres F., Mery M., Segura R., Zapata P. A., Orihuela P. A., Mishra Y. K. 2019. MgO nanoparticles coated with polyethyleneglycol as carrier for 2-Methoxyestradiol anticancer drug. *PLOS ONE*, 14(8): e0214900.
- Al-Hazmi F., Alnowaiser F., Al-Ghamdi A.A., Aly M.M., Al-Tuwirqi R.M., El-Tantawy F. 2012. A new large – Scale synthesis of magnesium oxide nanowires: Structural and antibacterial properties, *Superlattices Microstruct*, 52(2):200-209.
- Alminshid A. H., Abbas, M. N., Alalwan, H. A., Sultan, A. J., Kadhom M. A. 2021. Aldol condensation reaction of acetone on MgO nanoparticles surface: An in-situ drift investigation. *Molecular Catalysis*, 501: 111333.
- Alshamarti H., Hassan J., Saadon H. 2019. Fabrication and Characterization of UV Photodetectors Based on Metal Doped and Undoped ZnO Nanorods. PhD Thesis, University of Basah, Iraq.
- AminaM., Al Musayeib N. M., Alarfaj N.A., El-Tohamy M. F., Oraby H. F., Al Hamoud G. A., Bukhari S.I., Moubayed N.M. S., Mishra Y. K. 2020. Biogenic green synthesis of MgO nanoparticles using *Saussureacostus* biomasses for a comprehensive detection of their antimicrobial, cytotoxicity against MCF-7 breast cancer cells and photo catalysis potentials. *PLOS ONE*, 15(8):1-23.
- Aransiola E.F., Ojumu T.V., Oyekola O.O., Madzimbamuto T.F., Ikhu-Omoregbe D.I.O. 2014. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 61: 276–297.
- Araújo E.S., Leão V.N.S. 2019. Metal Oxide Heteronanostructures Prepared by Electrospinning for the Humidity Detection: Fundamentals and Perspectives. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 7:43-54.
- Aydal D. <http://cv.ankara.edu.tr/duzenleme/kisisel/dosyalar/10032015081503.pdf> . Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü. Ders notları.
- Barth J.V., Costantini G., Kern K. 2005. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, 437:671- 679.
- Behzadi E., Sarsharzadeh R., Nouri M., Attar F., Akhtari K., Shahpasand K., Falahati M. 2018. Albumin binding and anticancer effect of magnesium oxide nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 14:257–270.

- Bian S.W., Baltrusaitis J., Galhotra P., Grassian V.H.2010. A template-free, thermal decomposition method to synthesize mesoporous MgO with a nanocrystalline framework and its application in carbondioxide adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, 20:8705–8710.
- Binet C., Jadi A., Lamotte J., Lavalley J.C. 1996. Use of pyrrole as an IR spectroscopic molecular probe in a surface basicity study of metal oxides, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(1):123.
- Busca G., Lorenzelli V. 1982. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactiveadsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces, *Materials Chemistry*, 7:89- 126.
- Callister W.D., Rethwisch D. G. 2010. Materials science and engineering: an introduction (8th ed.). John Wiley&Sons, pp. 1-17.
- Chen G., He S., Cheng Z., Guan Y., Yan B., Ma W., Leung D. Y.C. 2017. Comparison of Kinetic analysis methods in Thermal Decomposition of Cattle Manure by Themogravimetric Analysis. *Bioresource Technology*, 243:69-77.
- Collazzo G.C., Broetto C.C., Perondi D., Junges J., Dettmer A., Dornelles Filho A.A., Foletto E.L., Godinho M. 2017. A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models. *Applied Thermal Engineering*, 110, 1200–1211.
- Çankaya N., Sökmen Ö. 2021. Polimerler-Kil Nanokompozitlerinde Kullanılan Bazı Yüzey Analiz Yöntemleri. *Journal of Technical Sciences*, Volume 11, Issue 1, 20-32.
- Damjanovic L., Auroux A.2008. Heterogeneous catalysis on solids, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Chapter 11, 387-438.
- Di Cosimo J. I., Díez V. K., Ferretti C., Apestegui C. R. 2014. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites. *Catalysis*, 26:1-28.
- Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I. 2006. Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. *Journal of catalysis*, 240(2): 235–244.
- Ding Y., Zhang G., Wu H., Hai B., Wang L., Qian Y. 2001. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over Size, Shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis. *Chemistry of Materials*, 13(2):435–440.
- Evans J.V., Whateley T.L. 1967. Infra-Red Study of Adsorption of Carbon Dioxide and Water on Magnesium Oxide. *Transactions of the Faraday Society*, 63:2769.
- Edet U. A., Ifelebuegu A. O. 2020. Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste. *Processes*, 8(6): 665–680.
- Fong J. B. M., Loy C. M. A., Chin L. F. B., ManK. L.,Yusup S., Abbas Jawad Z. 2019. Catalytic Pyrolysis of Chlorella Vulgaris: Kinetic and Thermodynamic Analysis. *Bioresource Technology*, 289:121689.

- Galstyan V., Bhandari M.P., Sberveglieri V., Sberveglieri G., Comini E. 2018. Metal Oxide Nanostructures in Food Applications: Quality Control and Packaging. *Chemosensors*, 6(16): 1-21.
- Garrone E., Zecchina A., Stone F. S. 1988. CO adsorption on MgO and CaO. Spectroscopic investigations of stages prior to cyclic anion cluster formation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 84(8): 2843-2854.
- Goh P. S., Wong K. C., Ismail A. F. 2020. Nanocomposite Membranes for Liquid and Gas Separations from the Perspective of Nanostructure Dimensions. *Membranes*, 10(10): 297.
- Gumustas M., Sengel-Turk C.T., Gumustas A., Ozkan S.A., Uslu B. 2017. Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems. *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*, 67-108.
- Gündoğar S. A. 2010. Thermal Characterization and Kinetics of Crude Oils by TGA and DSC Methods. M.Sc. Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University.
- Harold H. K. 1989. Surface Coordinative Unsaturation. *Studies In Surface Science And Catalysis*, 45: 53-71.
- Heidberg J., Kandel M., Meine D., Wildt U. 1995. The monolayer CO adsorbed on MgO (100) detected by polarization infrared spectroscopy. *Oxide and insulator surfaces*, 331-333(part-PB): 1467-1472.
- Heitz S., Aksu Y., Merschjann C., Driess M. 2010. Methylmagnesium Alkoxide Clusters with Mg_4O_4 Cubane- and Mg_7O_8 Biscubane-Like Cores: Organometallic Precursors for Low-Temperature Formation of MgO Nanoparticles with Variable Surface Defects. *Chem. Mater.* (22): 1376-1385.
- Henrich V.E., Cox P.A. 1993. Fundamentals of gas-surface interactions on metal oxides. *Applied surface science*, 72: 277-284.
- Hu J., Song Z., Chen L., Yang H., Li J., Richards R. 2010. Adsorption Properties of MgO(111) Nanoplates for the Dye Pollutants from Wastewater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9): 3742-3748.
- Inglezakis V. J. 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, *Ion Exchange, and Catalysis*. 31-56.
- Jaroniec M. 1998. Mesoporous Molecular Sieves 1998, Proceedings of the 1st International Symposium Volume 117, Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 325-332.
- Jentoft F. C. 2013. Solid Acids and Bases. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 205-230.
- Jin T., He Y. 2011. Antibacterial activities of magnesium oxide (MgO) nanoparticles against food borne pathogens. *J Nanopart Res*, 13(12), 6877-6885.

- Karthik K., Dhanuskodi S., Gobinath C., Prabukumar S., Sivaramakrishnan S. 2019. Fabrication of MgO nanostructures and its efficient photocatalytic, antibacterial and anticancer performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*,190:8-20.
- Karthik K., Dhanuskodi S., Kumar P., Gobinath S., Sivaramakrishnan S. C., 2017. Microwave assisted green synthesis of MgO nanorods and their antibacterial and anti-breast cancer activities. *Materials Letters*, 206:217–220.
- Khanna P., Kaur A.,Goyal D. 2019. Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. *Journa lof Microbiological Methods*, 163: 105656.
- Klaus W. 2014.Surface and Interface Science: Properties of Composite Surfaces: Alloys, Compounds, Semiconductors, First Edition. 2014. Edited Wiley-VCH Verlag GmlH&Co. KGaA. Published byWiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA.
- Kumar M.R.A., Nagaswarupa H.P., Anantharaju K.S., Gurushantha K., Pratapkumar C., Prashantha S.C., Shashishekar T.R, Nagabhushana H., Sharma S.C., Vidya Y.S, Daruka Prasad B., Vivek Babu C.S, Vishnu Mahesh K.R. 2015. A facile fuel for the multifunctional properties of MgO nanoparticles prepared via autoignited combustion route. *Mater. Res. Express* 2, 095004.
- Kosmulski M. 2003. A literature survey of the differences between the reported isoelectric points and their discussion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1-3): 113–118.
- Krishnamoorthy K., Moon J. Y.,Hyun H. B.,Cho S. K., Kim S.-J. 2012. Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(47):24610-24617.
- Kumar S.A., JarvinM., InbanathanS.S.R., Umar A., Lalla N.P., DzadeN.Y., Algadi H., Rahman Q. I., Baskoutas S. 2022. Facile green synthesis of magnesium oxide nanoparticles using tea (*Camelliasinensis*) extract for efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Environmental Technology & Innovation* 28; 102746.
- Kumar R.,Gokulakrishnan N., Kumar R.,Krishna V. M.,Saravanan A.,Supriya S.,Somanathan T. 2015. Can Be a Bimetal Oxide ZnO—MgO Nanoparticles Anticancer Drug Carrier and Deliver? Doxorubicin Adsorption/Release Study. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2): 1543–1553.
- Khanna P., Kaur A., Goyal D. 2019. Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and Applications.*Journal of Microbiological Methods*,163:105656.
- Khawam A., Flanagan D. R. 2006. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(35):17315–17328.
- Khawam A. 2007. Application of solid-state kinetics to desolvation reactions. PhD Thesis. The University of Iowa,xxiii, 321 pages.
- Lavalley J.C. 1996. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*,27:377-401.

- Lu G. Q., Zhao X.S. 2004. Nanoporous Materials- An Overview. *Nanoporous Materials — Science and Engineering*, 897.
- Lakshmi K. M., Ranganath K.V.S., Mahendar K., Chakrapani L., Choudary B.M. 2007. Asymmetric Michael addition of malonate to enones catalyzed by nanocrystalline MgO. *Tetrahedron Letters*, 48(43), 7646–7649.
- Liu B.C., Lyu S.C., Jung S.I., Kang H.K., Yang C.W., Park J.W., Park C.Y., Lee C.J. 2004. Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe–Mo/MgO catalyst. *Chemical Physics Letters*, 383(1-2), 104–108.
- Martinez-Guerra E., Gude V. G. 2014. Transesterification of used vegetable oil catalyzed by barium oxide under simultaneous microwave and ultrasound irradiations. *Energy Conversion and Management*, 88: 633–640.
- Marongiu D. 2010. Top-down and bottom-up approach to self-assemble multifunctional porous films. *Scuola di Dottorato in Nanostrutture e Nanotecnologie XXIII ciclo*, Università Degli Studi Di Milano-Bicocca. 93 pages.
- Mastuli M.S., Kamarulzaman N., Nawawi M.A., Mahat A.M., Rusdi R., Kamarudin N. 2014. Growth mechanisms of MgO nanocrystals via a sol-gel synthesis using different complexing agents. *Nanoscale Res Lett*, 9:134.
- Merckling C. 2018. Monolithic Integration of In GaAs on Si(001) Substrate for Logic Devices. *High Mobility Materials for CMOS Applications*, 71–114.
- Mehanny S., Ibrahim H., Lamis D., Farag M., El-Habbak A.H., El-Kashif E. 2020. Effect of Environmental Conditions on Date Palm Fiber Composites.
- Naderi M. 2015. Progress in Filtration and Separation. *Surface Area*, 585–608.
- Nilius N., Sterrer M., Heyde M., Freund H.J. 2015. Atomic Scale Characterization of Defects on Oxide Surfaces. *Defects at Oxide Surfaces*, 58: 29-80.
- Nijalingappa T.B., Veeraiah M.K., Basavaraj R.B., Darshan G.P., Sharma S.C., Nagabhushana H. 2019. Antimicrobial properties of green synthesis of MgO microarchitectures via Limonia acidissima fruit extract. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, S1878818118307448.
- Ok K. M., Ohishi Y., Muta H., Kurosaki K., Yamanaka S. 2017. Effect of point and planar defects on thermal conductivity of TiO_2-x . *Journal of the American Ceramic Society* 101(1): 334–346.
- Ozawa T. 1965. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11): 1881–1886.
- Pacchioni G. 2007. Theory of metal clusters on MgO surfaces: the rate of point defects, *Nanoscience and technology*, 193-243
- Peng X.D., Barteau M.A. 1991. Acid-Base properties of model MgO surfaces, *Langmuir*, 7:1426-1431.
- Pedersen H., Elliott S. D. 2014. Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry. *Theoretical Chemistry Accounts*, 133(5):1476–2740.

- Prado D. C., Fernández, I., Rodríguez-Páez, J. E. 2020. MgO nanostructures: Synthesis, characterization and tentative mechanisms of nanoparticles formation. *Nano-Structures& Nano-Objects*, 23:100482.
- Polarz S., Smarsly B. 2002. Nanoporous Materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2:581–612.
- Parkinson G.S., Diebold U. 2016. Adsorption on Metal Oxide Surfaces, *Surface and Interface Science*, 793–817.
- Pajerski W., Ochonska D., Brzychczy-Wloch M., Indyka P., Jarosz M., Golda-Cepa M., Sojka Z., Kotarba A. 2019. Attachment efficiency of gold nanoparticles by Gram-positive and Gram-negative bacterial strains governed by surface charges. *Journal of Nanoparticle Research*, 21(8):186.
- Pushpalatha R., Selvamuthukumar S., Kilimozhi D. 2017. Nanocarrier mediated combination drug delivery for chemotherapy – A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 39:362–371.
- Parashar M., Shukla V. K., Singh R. 2020. Metal oxides nanoparticles via sol gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(5): 3729–3749.
- Phuoc T. X., Howard B. H., Martello D. V., Soong Y. 2008. Synthesis of Mg(OH)₂, MgO, and Mg nanoparticles using laser ablation of magnesium in water and solvents. *Optics and Lasers in Engineering*, 46(11): 829–834.
- Qutaish H. Q. 2019. Synthesis and Characterisation of Mesoporous Transition Metal Oxides Based on Soft-Templating Method, Master of Philosophy thesis, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, 80 pages.
- Robert T., Paul S. 2010. CdTe and Related Compounds, Physics, Defects, Hetero- and Nano-Structures. *Crystal Growth, Surfaces and Applications*, 169–307.
- Ranathunge T., Karunaratne D.G.G.P., Rajapakse R.M.G., Watkins D. 2019. Doxorubicin Loaded Magnesium Oxide Nanoflakes as pH Dependent Carriers for Simultaneous Treatment of Cancer and Hypomagnesemia. *Nanomaterials*, 9(208):1-11.
- Rao K. G., Ashok C. H., Rao K. V., Chakra C. H. S. 2013. Structural properties of MgO Nanoparticles: Synthesized by Co-Precipitation Technique. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 2319-7064.
- Rankin N.J., Preiss D., Welsh P., Burgess K. E.V., Nelson S.M., Lawlor D.A., Sattar N. 2014. The emergence of proton nuclear magnetic resonance metabolomics in the cardiovascular arena as viewed from a clinical perspective. *Atherosclerosis*, 237(1), 287–300.
- Schwartz K., Lang M. 2016. Mineral Defects, White W. (eds) *Encyclopedia of Geochemistry*, 1-5.
- Scott R.A. 2011. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry-Porous Inorganic Materials. John Wiley & Sons, Ltd. Pages 1-21.

- Satishchandra B. O., Thirumalai V. V., Mark G. B. 2013. Functional Metal Oxides: New Science and Novel Applications, First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2013 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Sahoo T. R. 2020. Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants- Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. *Adsorption Phenomena*, 161–222.
- Sadgar A. L., Deore T. S., Jayaram R. V. 2020. Pickering Interfacial Catalysis-Knoevenagel Condensation in Magnesium Oxide-Stabilized Pickering Emulsion. *ACS Omega*, 5(21): 12224–12235.
- Starink M.J. 2003. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 404(1-2), 163–176.
- Tamilselvi P.R., Yelilarasi A., Hema M., Anbarasan R. 2013. Synthesis of hierarchical structured MgO by sol-gel method. *Nanobulletin*, 2(1):130106.
- Thomasson P., Tyagi O.S., Knözinger H. 1999. Characterisation of the basicity of modified MgO-catalysts. *Applied Catalysis A-general*, 181:181-188.
- Tian P., Han X.Y., Ning G.L., Fang H.X., Ye J.W., Gong W.-T., Lin Y. 2013. Synthesis of Porous Hierarchical MgO and Its Superb Adsorption Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(23): 12411–12418.
- Venkatesha T.G., Viswanatha R., Arthoba N.Y., Chethana B.K. 2012. Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 198-199:1-10.
- Vendamani, V.S., Tripathi A., Pathak A. P., Rao S. V., Tiwari A. 2017. Laser ablation of natural micas: Synthesis of MgO and Mg(OH)₂ nanoparticles and nanochains. *Materials Letters*, 192: 29–32.
- Vasudev V., Ku X., Lin J. 2020. Pyrolysis of algal biomass: Determination of the kinetic triplet and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology*, 317:124007.
- Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1-2), 1–19.
- Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. 2006. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 1515–1532.
- Wahab R., Ansari S.G., Dar M.A., Kim Y. S., Shin H. S. 2007. Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles by Sol-Gel Process. *Materials Science Forum*, 558-559: 983–986.
- Wandelt K. 2016. Surface and Interface Science (Solid-Gas Interfaces II). *Adsorption on Metal Oxide Surfaces*, 793–817.
- Wu P.Y., Jiang Y.P., Zhang Q.Y., Jia Y., Peng D.Y., Xu W. 2016. Comparative study on arsenate removal mechanism of MgO and MgO/TiO₂ composites: FTIR and XPS analysis. *New J. Chem.*, 40: 2878-2885.

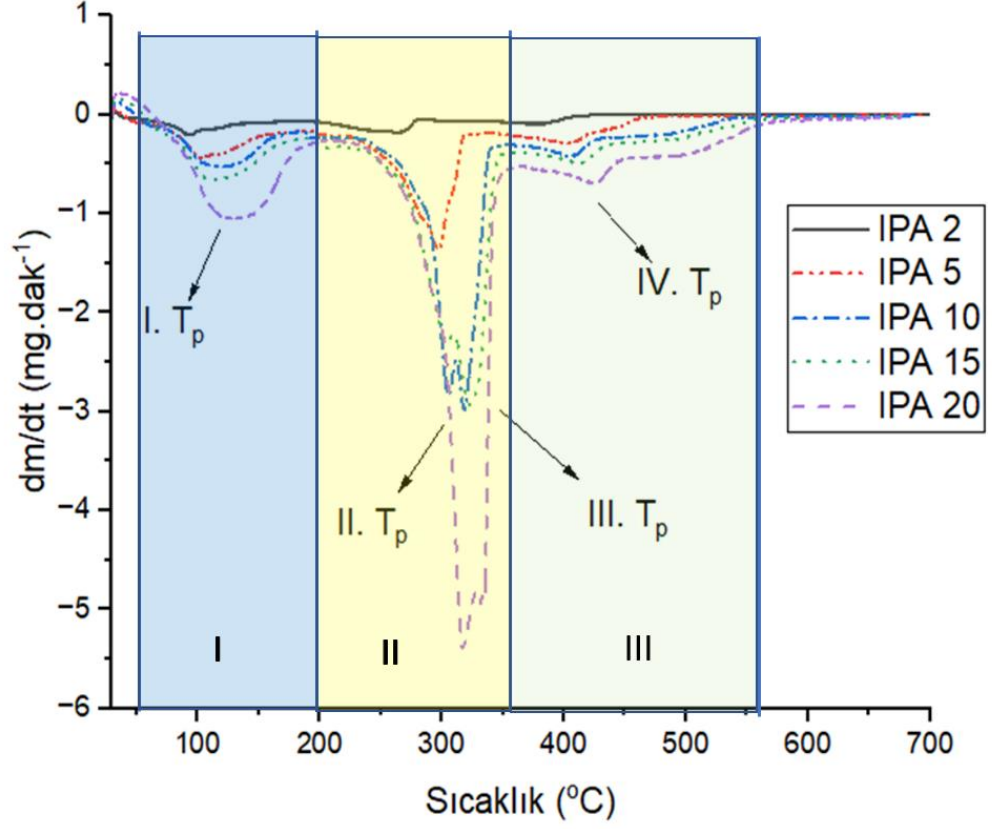
- Xu C. 2006. Preparation and characterisation of MgO: a heterogeneous basic catalyst for liquid phase reactions. PhD Thesis, Cardiff University. 222 pages.
- Xu C., Bartley J. K., Enache D. I., Knight D. W., Hutchings G. J. 2005. High Surface Area MgO as a Highly Effective Heterogeneous Base Catalyst for Michael Addition and Knoevenagel Condensation Reactions. *Synthesis*, 19: 3468–3476
- Xu M., Li N. 2020. Smart Nanocontainers-Metal-based nanocontainers for drug delivery in tumor therapy. *Smart Nanocontainers Micro and Nano Technologies*, 195–215.
- Yakut M., Kum M., Şendoğdular S.T., Şendoğdular L. 2022. Nanoteknolojide karakterizasyon teknikleri. İksad Publishing House.
- Zia K., Siddiqui T., Ali S., Farooq I., Zafar M., Sultan Z. 2019. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Medical and Dental Applications: A Comprehensive Review. *European journal of dentistry* 13,124-128.
- Zhang H., Hu J., Xie J., Wang S., Cao Y. 2019. A solid-state chemical method for synthesizing MgO nanoparticles with superior adsorption properties. *RSC Advances*, 9(4): 2011–2017.
- Zielonka A., Klimek-Ochab M. 2017. Fungal synthesis of size-defined nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4):043001–1-10.

7. EKLER

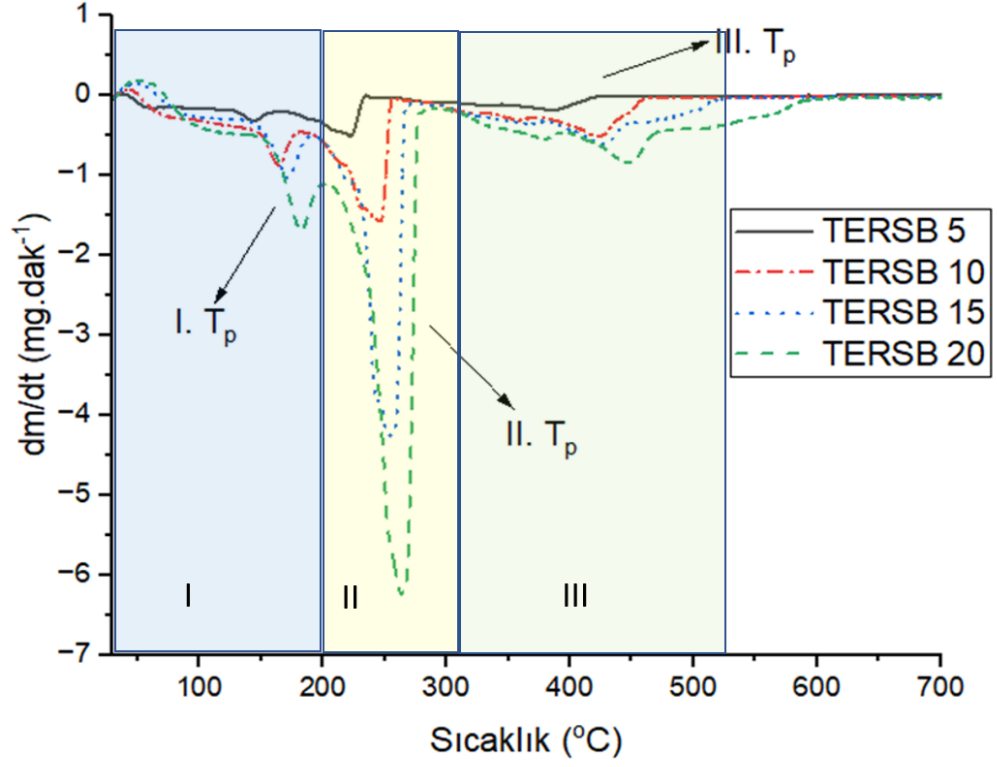
EK-1. Diferansiyel ve integral formlarda katı hal reaksiyonları için kinetik modeller (Jianzhong, 2020)

Reaksiyon model	Kod	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Güç yasası	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Güç yasası	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Güç yasası	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Güç yasası	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
1-D difüzyonu	D1	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
İkinci derece	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Mampel (birinci derece)	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Avrami-Erofeev	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
3-D difüzyonu	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-D difüzyonu	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
2-D difüzyonu	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Daralan küre	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Daralan silindir			

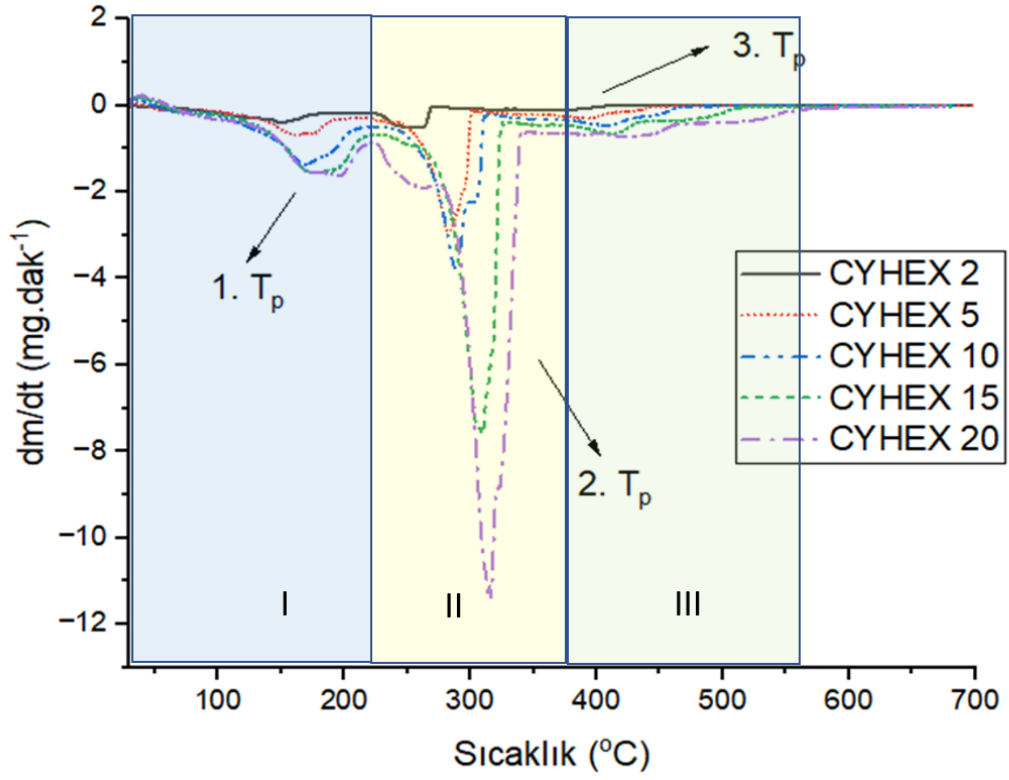
EK-2. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$ Bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında (IPA 2 - 2 °C /dakika, IPA 5 - 5 °C /dakika, IPA 10 - 10 °C /dakika, IPA 15 - 15 °C /dakika ve IPA 20 - 20 °C /dakika) oksidasyonundan elde edilen DTG eğrileri



EK-3. $\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında farklı ısıtma hızlarında (TERSB 5 - 5 °C /dakika, TERSB 10 - 10 °C /dakika, TERSB 15 - 15 °C /dakika ve TERSB 20 - 20 °C /dakika) oksidasyonundan elde edilen DTG eğrileri



EK-4. $(CH_3)_4Mg_4(OC_6H_{11})_4$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında değişik ısıtma hızlarında (CYHEX 2 - 2 °C /dakika, CYHEX 5 - 5 °C /dakika, CYHEX 10 - 10 °C /dakika, CYHEX 15 - 15 °C /dakika ve CYHEX 20 - 20 °C /dakika) oksidasyonundan elde edilen DTG eğrileri



ÖZGEÇMİŞ

WEMA ALİDE

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Derece	Kurumu	Mezuniyet Durumu
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD	2018- 2022
Lisans	Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü	2013- 2018