

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**KÜBİK YAPIDAKİ MAGNEZYUM ALKOKSİT BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTROSPREY İYONLAŞTIRMA YÖNTEMİ KULLANILARAK
KİMYASAL PARÇALANMA MEKANİZMALARININ AYDINLATILMASI**

Fatih PERİNÇEK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

TEMMUZ 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**KÜBİK YAPIDAKİ MAGNEZYUM ALKOKSİT BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTROSPREY İYONLAŞTIRMA YÖNTEMİ KULLANILARAK
KİMYASAL PARÇALANMA MEKANİZMALARININ AYDINLATILMASI**

Fatih PERİNÇEK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

TEMMUZ 2024

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜBİK YAPIDAKİ MAGNEZYUM ALKOKSİT BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTROSPREY İYONLAŞTIRMA YÖNTEMİ KULLANILARAK
KİMYASAL PARÇALANMA MEKANİZMALARININ AYDINLATILMASI

FATİH PERİNÇEK

FİZİK

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FDK-2017-1979 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEMMUZ 2024

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜBİK YAPIDAKİ MAGNEZYUM ALKOKSİT BİLEŞİKLERİNİN
ELEKTROSPREY İYONLAŞTIRMA YÖNTEMİ KULLANILARAK
KİMYASAL PARÇALANMA MEKANİZMALARININ AYDINLATILMASI

FATİH PERİNÇEK

FİZİK

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 26/07/2024 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. İsmail BOZTOSUN

Prof. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ

Dr. Öğr. Üyesi Zerin YEŞİL ACAR

ÖZET

KÜBİK YAPIDAKİ MAGNEZYUM ALKOKSİT BİLEŞİKLERİNİN ELEKTROSPREY İYONLAŞTIRMA YÖNTEMİ KULLANILARAK KİMYASAL PARÇALANMA MEKANİZMALARININ AYDINLATILMASI

Fatih PERİNÇEK

Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

Temmuz 2024.; 84 sayfa

Bu çalışmada, sahip olduğu özellikler nedeniyle kendine pek çok uygulama alanı bulan MgO nanoparçacıkların üretilmesinde büyük kolaylık sağlayan tek kaynaklı organometalik magnezyum öncü bileşikler, $[MeMgOR']_4$ ($R' = ^iPr, ^tBu, ^cHex$) ve $Me_6Mg_7(OR)_8$ ($R = Et, ^nPr, ^nBu$) sentezlenmiş ve daha sonra bu bileşikler kütle spektrometresiyle karakterize edilmişlerdir.

Bu öncüllerin önemi, genellikle çağdaş yöntemlerin gerektirdiği gibi yüksek sıcaklıklar, yüksek vakum koşulları, karmaşık prosedürler veya önemli maliyetler gerektirmeden MgO nanoparçacıklarının sentezini kolaylaştırma yetenekleri ile vurgulanmaktadır. Bu özellikler araştırmacılara zaman, enerji ve maliyet verimliliği açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Bu nanoparçacıkların sentezi sırasında metal alkoksit yapısından ayrılan organik grupların, MgO nanoparçacıkların geniş uygulama alanlarına sahip olmasına neden olan yapı kusurlarını oluşturduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, bu metal alkoksit model bileşiklerin bozunma mekanizması ve ortaya çıkan bozunma ürünleri hakkında detaylı bir çalışma bulunmamaktadır.

Metal alkoksit bileşiklerin bozunma sürecinde ortaya çıkan parçalanma ürünleri ve ayrılan ligand grupların tespit edilmesi bileşiklerin kusur yapısında ligand etkisinin bilinmesine ve bu sayede gelecekteki çalışmalarda kontrol edilebilir kusur yapısına sahip MgO nanoparçacıkların sentezlenmesine yardımcı olabilir.

Bu çalışma, sentezlenen öncü bileşiklerin kütle spektrometresi kullanılarak yapılan ilk detaylı analizini temsil etmektedir. Hem moleküler bileşiklerin hem de ortaya çıkan bozunma ürünlerinin kütle spektrumları elde edilmiş ve öncü bileşiklerin potansiyel bozunma mekanizmaları üzerine kapsamlı tartışmalar yürütülmüştür. Sentezlenen öncü bileşikler hava ve suya karşı yüksek hassasiyet göstermekte ve maruz kaldığında hızlı bozunmaktadırlar. Bu nedenle, kütle spektrometrik analizlerde en nazik iyonizasyon tekniklerinden biri olarak kabul edilen Elektrosprey İyonizasyon (ESI) kullanılmıştır.

Kütle spektrometrik çalışmalardan elde edilen bulgular, metal alkoksit öncü bileşiklerinin ağırlıklı olarak gama hidrojen eliminasyonu yoluyla bozunduğunu ve bunun da alken gruplarının yapıdan uzaklaştırılmasıyla sonuçlandığını göstermektedir. Bu ayrışmaların tespit edilebilen son ürünleri, MgO sentezinde sondan bir önceki adımı temsil eden $(MgO)-H$ ve $Mg(OH)_2$ bileşikleridir. Ayrıca, bileşikler üzerinde daha detaylı

veri elde etmek adına MS/MS deneyleri de gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin ana spektrumdan alınan verilerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: MgO, Organometalik, Kütle Spektroskopisi, Elektrosprey İyonlaştırma, Tek Kaynaklı Öncü Yaklaşımı

JÜRİ: Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA

Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. İsmail BOZTOSUN

Prof. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ

Dr. Öğr. Üyesi Zerin YEŞİL ACAR



ABSTRACT

ELUCIDATION OF CHEMICAL FRAGMENTATION MECHANISMS OF CUBIC MAGNESIUM ALKOXIDE COMPOUNDS USING ELECTROSPRAY IONIZATION METHOD

Fatih PERINCEK

PhD Thesis in Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Üyesi Deniz KAYA

January 2024; 84 pages

In this study, single-source organometallic magnesium precursor compounds, $[\text{MeMgOR}']_4$ ($\text{R}' = \text{}^i\text{Pr}$, $\text{}^t\text{Bu}$, $\text{}^{\text{Cy}}\text{Hex}$) and $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{}^n\text{Pr}$, $\text{}^n\text{Bu}$), were synthesised and subsequently characterised by mass spectrometry.

The importance of these precursors is emphasised by their ability to facilitate the synthesis of MgO nanoparticles without requiring high temperatures, high vacuum conditions, complex procedures or significant costs, as usually required by contemporary methods. These features offer researchers significant advantages in terms of time, energy and cost efficiency. It is known that the organic groups separated from the metal alkoxide structure during the synthesis of these nanoparticles form structure defects that cause MgO nanoparticles to have wide application areas. However, there is no detailed study on the degradation mechanism of these metal alkoxide model compounds and the resulting degradation products.

Determination of the degradation products and the separated ligand groups that occur during the degradation process of metal alkoxide compounds may help to know the ligand effect on the defect structure of the compounds and thus to synthesise MgO nanoparticles with controllable defect structure in future studies.

This study represents the first detailed analysis of the synthesised precursor compounds using mass spectrometry. Mass spectra of both the molecular compounds and the resulting degradation products were obtained and extensive discussions on the potential degradation mechanisms of the precursor compounds were carried out. The synthesised precursor compounds show high sensitivity to air and water and degrade rapidly upon exposure. Therefore, Electrospray Ionisation (ESI), which is considered as one of the most gentle ionisation techniques, was used in mass spectrometric analyses.

Findings from mass spectrometric studies indicate that metal alkoxide precursor compounds are predominantly degraded via gamma hydrogen elimination, resulting in the removal of alkene groups from the structure. The detectable end products of these decompositions are the compounds $(\text{MgO})\text{-H}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, which represent the penultimate step in the synthesis of MgO. MS/MS experiments were also carried out to obtain more detailed data on the compounds and the data obtained were found to be in agreement with the data obtained from the main spectrum.

KEYWORDS: MgO, Organometallic, Mass Spectroscopy, Electrospray Ionisation, Single Source Precursor Approach

COMMITTEE: Assist. Prof. Dr. Deniz KAYA

Assoc. Prof. Dr. Yılmaz AKSU

Prof. Dr. İsmail BOZTOSUN

Prof. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ

Assist. Prof. Dr. Zerin YEŞİL ACAR



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında teknolojik olarak yüksek öneme sahip Mg tabanlı metal alkoksit bileşiklerin nasıl daha mükemmel, ucuz ve verimli bir şekilde üretilebileceği üzerine çalışmalar yürütülmüş ve bu yönde bir üretim yöntemi önerilmiştir. Daha sonra bu bileşiklerin yapısı aydınlatılmış ve özellikle kütle spektrometrik çalışmalara ağırlık verilmiştir. Okuyucunun dikkatini çekmesini ümit ettiğimiz çalışmaya özgün değer katan kısım ise, bu bileşiklerin bozunma mekanizmasının kütle spektrometrik olarak daha önce çalışılmamış olmasıdır. Çalışma, bu yönüyle Mg tabanlı metal oksit bileşiklerin oluşum ve bozunma süreçlerinin anlaşılmasına katkı sunmayı amaçlamaktadır.

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde bilgi ve birikimiyle bana desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Deniz KAYA'ya, örneklerin hazırlanması için gerekli tüm ekipmanlarıyla birlikte bize labratuvarını ve Schlenk düzeneğini açan ayrıca yaşadığımız her türlü zorlukta tecrübesiyle yanımda olan Doktora çalışmamın Tez İzleme Komitesi üyesi olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yılmaz Aksu'ya teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bileşiklerin sentezinde ve tez yazım sürecinde desteklerini esirgemeyen değerli çalışma grubu arkadaşım Büşra ATKESEN'e, ayrıca Kütle Spektrometrik çalışmalar konusunda büyük destek gördüğüm tecrübe, bilgi ve birikimleriyle bana katkı sunan Sayın Öğr. Gör. Taner ERKAYMAZ'a, Öğr. Gör. Dr. Timur TONGUR'a ve Öğr. Gör. Dr. Hanife Aydan YATMAZ'a teşekkürü borç bilirim.

Kütle spektrometrik analizlerden elde edilen verilen yorumlanmasındaki desteklerinden ötürü Sayın Doç. Dr. Sevil AKSU'ya teşekkür ederim.

Araştırma kapsamında maddi destek sağlayan Akdeniz Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi ve çalışanlarına, analiz çalışmalarını gerçekleştirdiğim Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi'ne teşekkür ederim.

Son olarak tez çalışmalarım sırasında ihmal ettiğim, buna rağmen sabır ve desteklerini sunan değerli AİLEME sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Kübik Yapıdaki Magnezyum Alkoksit Bileşiklerinin Elektrospray İyonlaştırma Yöntemi Kullanılarak Kimyasal Parçalanma Mekanizmalarının Aydınlatılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

26/07/2024

Fatih PERİNÇEK



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Malzeme Bilimi, Tarihçesi ve Önemi	4
2.2. Nanoteknoloji	5
2.3. Nanomalzemelerin Sınıflandırılması ve Boyut Etkisi.....	6
2.4. Metal Oksit Malzemeler	7
2.5. Metal Oksit Malzemelerin Sentez Teknikleri	9
2.5.1. Termal buharlaşma yöntemi	10
2.5.2. Atımlı (Pulsed) lazer biriktirme (PLD) yöntemi	10
2.5.3. Püskürtme ile biriktirme yöntemi	11
2.5.4. Metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOVCD) yöntemi.....	11
2.5.5. Sol-Jel biriktirme yöntemi	11
2.5.6. Hidrotermal büyütme yöntemi.....	11
2.5.7. Tek kaynaklı öncü yöntemi	12
2.6. Magnezyum Oksit	12
2.6.1. Magnezyum oksitin yüzey özellikleri.....	13
2.6.2. Magnezyum oksitin noktasal kusur yapısı.....	14
2.7. Magnezyum Oksitin Uygulamaları	17
2.7.1. Magnezyum oksitin antimikrobiyal aktivitesi	18
2.7.2. Magnezyum oksitin katalitik etkisi.....	19
2.7.3. Magnazyum oksitin biyodizel üretiminde kullanımı	20
2.7.4. Magnezyum oksitin fotokatalitik uygulamaları.....	20
2.7.5. Magnezyum oksitin medikal uygulamaları	21

2.7.6. Magnezyum oksitin analitik uygulamaları	22
2.7.7. Magnezyum oksitin gaz sensörü olarak uygulamaları.....	22
2.7.8. Magnezyum oksitin paketleme alanındaki uygulamaları	23
2.8. Metal Alkoksitler.....	23
2.9. Kütle Spektrometresi.....	24
2.9.1. Kütle spektrometresinin avantajları ve dezavantajları.....	25
2.9.2. Kütle spektrometresinde iyon kaynakları	26
2.9.2.1. Elektrosprey iyonlaşması	26
2.9.2.2. Diğer sık kullanılan iyonlaştırma teknikleri.....	28
2.9.3. Kütle analizörleri	30
2.9.3.1. Kuadropol kütle spektrometresi	31
2.9.4. Dedektörler	31
3. MATERYAL VE METOT	33
3.1. MgO'nun Sentezlenmesi	33
3.1.1. Metil magnezyum iyodür (CH_3MgI)'ün sentezlenmesi	33
3.1.1.1. Metil magnezyum iyodürün konsantrasyonunun tespiti	34
3.1.2. Dimetil magnezyum ($(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$)'un sentezlenmesi.....	35
3.1.3. $(\text{MeMg}(\mu\text{-OR}))_4$ ve $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu\text{-OR})_8$ öncü moleküllerin hazırlanması.....	36
3.1.3.1. Alkollerin kurutulması	36
3.1.3.2. $(\text{MeMg}(\mu\text{-OR}))_4$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}, \text{}^{\text{Cy}}\text{Hex}$) öncü moleküllerin hazırlanması	36
3.1.3.3. $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{}^n\text{Pr}, \text{}^n\text{Bu}$) öncü moleküllerin hazırlanması	37
3.2. Kullanılan Analiz Yöntemleri	38
3.2.1. Kütle spektrometrik çalışmalar	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi	42
4.2. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi	50
4.3. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cy}}\text{Hex})_4)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi.....	54
4.4. $(\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi	58
4.5. $(\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi.....	64
4.6. $(\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi.....	69
5. SONUÇLAR	74
6. KAYNAKLAR	77

ÖZGEÇMİŞ



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

- °C : Celcius
eV : Elektronvolt
MgO : Magnezyum Oksit
nm : Nanometre

Kısaltmalar

- ESI : Elektrosprey İyonizasyon
EI : Elektron İyonizasyonu
FAB : Hızlı Atom Borbandımanı
MALDI: Matriks Destekli Lazer Desorpsiyon İyonizasyonu
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
SSP : Tek Kaynaklı Öncü
TGA : Termogravimetrik Analiz
THF : Tetrahidrofuran
MS : Kütle Spektrometresi
MS/MS: Tandem Kütle Spektrometresi
ACN : Asetonitril
CID : Çarpışma Kaynaklı Ayrışma

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İnsan uygarlığının gelişimindeki çeşitli dönemlerin öneminin, yeni malzemelerin kullanılmaya başlandığı tarihlerle ilişkisi (Dobrzanski 2006)	4
Şekil 2.2. Paladyum kümesinin büyümesi ile yüzey atomlarının yüzdesi arasındaki ilişki (Nützenadel vd. 2000).....	7
Şekil 2.3. Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.4 (a) Mg^{2+} ve O^{2-} iyonlarının elektronik konfigürasyonu ve (b) MgO'nun kristal yapısı (Singh ve Chae 2017)	13
Şekil 2.5. MgO (100) yüzeyinde değişik koordinasyonlarda O ve Mg koordinasyon iyonları içeren bir yüzeyin görüntüsü. Teras siteleri: O_{5c} , Mg_{5c} ; kenar siteler: O_{4c} , Mg_{4c} ; köşe siteleri: O_{3c} , Mg_{3c} (Cosimo vd. 2014).....	14
Şekil 2.6 Halit yapıya sahip (NaCl) kristallerdeki renk merkezleri (Schwartz ve Lang 2016)	17
Şekil 2.7 Farklı kristal boyutu ve morfolojisine bağlı olarak, MgO'nun çoklu uygulama alanları (Chinthala vd. 2021).....	18
Şekil 2.8 Metal oksit nanopartiküllerinin mikrobiyal hücre duvarı üzerindeki antibakteriyel mekanizması (Dizaj vd. 2014))	19
Şekil 2.9 MgO kullanılarak, organik kirleticilerin fotokatalitik etkiyle bozunma mekanizması (Chinthala vd. 2021).	21
Şekil 2.10 Bir gaz sensörünün şematik gösterimi.	22
Şekil 2.11. Bir kütle spektrometresinin şematik diyagramı. ESI: Elektrosprey iyonizasyon, EI: Elektron iyonizasyonu, APCI: Atmosferik basınçta kimyasal iyonizasyon, CI: Kimyasal iyonizasyon, FAB/LSIMS: Hızlı atom bombardımanı, MALDI: Matris-destekli lazer desorpsiyon/ionizasyonu.....	24
Şekil 2.12. ESI iyonlaştırma tekniği yardımıyla yapılan çalışmaların yıllara göre değişimi	27
Şekil 2.13 ESI'da iyonlaşma oluşumunun şematik görünümü (Wesdemiotis vd. 2023)	28
Şekil 2.14 İyonlaşma tekniğinin seçimi için akış şeması (Vikse ve McIndoe 2018).	30
Şekil 2.15 Kuadropol analizörlerin şematik gösterimi (Kicman vd. 2007).	31
Şekil 3.1. Metil Magnezyum İyodürün sentezi	33
Şekil 3.2. Titrasyon işleminin şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.3. Dimetil Magnezyum $((CH_3)_2Mg)$ 'un Sentezlenmesi ve Ayrılması.....	36
Şekil 3.4. $(MeMg(OR))_4$ Öncü Moleküllerin Hazırlanması	37
Şekil 3.5. Öncü metal alkoksit bileşiklerin kütle spektrometrik deneyleri için kullanılan MS cihazı	39

Şekil 3.6 ESI ünitesi, akışı kontrol eden otomatik pompa ve bileşiğin aktığı PEEK hortum.	40
Şekil 3.7 Üçlü kuadropol kütle spektrometresinin şematik gösterimi (Torre vd. 2015)	41
Şekil 4.1 Metal alkoksit bileşiklerinin en olası bozunma yolları.....	42
Şekil 4.2 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.	42
Şekil 4.3 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ öncüsünde, $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ = 165 \text{ m/z}$ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, C) 15 V.....	44
Şekil 4.4 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ öncüsünde, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+ = 140 \text{ m/z}$ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, c) 15 V.....	44
Şekil 4.5 $[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.	46
Şekil 4.6 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ öncüsünde, $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 294$ bileşiğinin CID spektrumu.....	48
Şekil 4.7 $[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ bileşiğinin, $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 294$ fragmanında gerçekleştirilen CID deneyleri sonrasında elde edilen ikinci bozunma mekanizması.....	49
Şekil 4.8 $[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ öncü bileşiğinin pozitif modda, (10-800) m/z aralığında kütle spektrumu.....	50
Şekil 4.9 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.....	50
Şekil 4.10 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_4]$ öncüsü için, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ \text{ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, C) 15 V.}$	51
Şekil 4.11 $[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.	53
Şekil 4.12 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.	55
Şekil 4.13 $[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.	57
Şekil 4.14 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.....	59
Şekil 4.15 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ öncüsünde, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ = 124 \text{ m/z}$ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, C) 15 V.....	60
Şekil 4.16 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ öncüsünde, $(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+ = 99 \text{ m/z}$ bileşiğinin 10 V çarpışma enerjisinde CID spektrumu.	61
Şekil 4.17 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.	62
Şekil 4.18 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.....	64

Şekil 4.19 $\text{Mg}_3(\text{OH})_3 + (\text{H}) = 124 \text{ m/z}$ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, c) 15 V.....	65
Şekil 4.20 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.....	67
Şekil 4.21 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.....	69
Şekil 4.22 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.....	71



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Magnezyum Oksitin bazı fiziksel özellikleri (Liprot 1971)	13
Çizelge 2.2 MgO'in sahip olduğu en önemli yüzey nokta kusurlarının özeti (Pacchioni ve Freund, 2013).	16
Çizelge 3.1 Bileşiklerin kütle spektrometrik deneylerinde kullanılan parametreler.....	40
Çizelge 4.1 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.	45
Çizelge 4.2 $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ ($m/z= 294$) bileşiğinin CID deneyleri sonrasında ortaya çıkan başlıca fragman iyonları.	48
Çizelge 4.3 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_4]$ bileşiğinin ESI ile elde edilen fragman iyonları.....	52
Çizelge 4.4 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin ESI-MS ile elde edilen fragman iyonları.	56
Çizelge 4.5 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.	61
Çizelge 4.6 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.	66
Çizelge 4.7 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.	70

1. GİRİŞ

Günümüzde bilimsel araştırmalarda malzeme bilimi ve nanoteknoloji, yeniliklerin öncüleri konumundadırlar. Bu alanlar, geleneksel sınırları aşarak topluma yeni keşif ve uygulama yolları sunarlar. Malzemeler, teknolojik ilerlemenin temelidir ve günlük hayatımızın her yönüne etki etmektedirler. Nanoteknoloji ise maddenin nano ölçeğe dizaynını sağlamaktadır. Malzeme bilimi ve nanoteknoloji bir araya geldiğinde, enerji, sağlık, tarım ve diğer pek çok alanda zorlukların üstesinden gelmek için pratik çözüm yolları ortaya çıkmaktadır. Bu alanlar, teknolojik gelişimin sınırlarını yeniden tanımlamanın önünü açarlar ve hayatımıza doğrudan etki eden yenilikler sağlarlar (Callister vd. 2014).

Metal oksit malzemeler, çeşitli bilimsel ve endüstriyel disiplinlerde büyük ilgi gören çok önemli bir bileşik sınıfını temsil etmektedirler. Bu malzemeler, metalik elementlerin oksijen ile birleşmesiyle oluşur ve farklı özelliklere ve uygulamalara sahip çeşitli bileşiklerle sonuçlanır. Metal oksitlerin özellikleri, atomik ve kristal yapılarına derinden bağlıdır ve bu özellikler geniş bir elektrik, manyetik, optik, katalitik ve mekanik davranış yelpazesine yol açarlar. Bu çok yönlü malzemeler, elektronik, enerji depolama, kataliz, optik v.b. çok çeşitli alanlarda kendilerine uygulama imkanları bulmaktadırlar. Metal oksitlerin temel özelliklerini ve davranışlarını anlamak sadece bilimsel açıdan ilgi çekici değil, aynı zamanda teknolojiyi ilerletmek ve acil küresel zorlukları ele almak için de büyük önem taşımaktadır.

Metal oksit malzemelerin uygulamaları da özellikleri kadar çeşitlidir. Elektronik alanında, metal oksitler yarı iletkenler, dielektrikler ve iletkenler olarak kullanılmakta ve transistörlerin, kapasitörlerin ve bellek cihazlarının geliştirilmesinin temelini oluşturmaktadır. Olağanüstü optik özellikleri onları sensörlerin, ekranların ve optoelektronik bileşenlerin tasarımının ayrılmaz bir parçası haline getirmektedir. Metal oksitler ayrıca, kimyasal süreçlerde önemli katalizörler olarak kullanılarak petrokimya ve çevresel iyileştirme gibi endüstrilerde hammaddelerin değerli ürünlere verimli bir şekilde dönüştürülmesini kolaylaştırır. Bununla birlikte, metal oksitlerin piller, yakıt hücreleri ve güneş pilleri gibi enerji depolama ve dönüştürmedeki rolleri, sürdürülebilir enerji çözümleri arayışındaki önemlerinin altını çizmektedir. Özelliklerin ve uygulamaların bu şekilde bir araya gelmesi, metal oksit malzemelerin modern bilim ve teknolojiye önemli rolünü pekiştirmekte, yeni işlevleri ortaya çıkarmak ve performanslarını optimize etmek için sürekli araştırmaları teşvik etmektedir (Garcia vd. 2004).

Nanomalzemeler, nano ölçekli boyutlarından kaynaklanan olağanüstü özellikleriyle çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda devrim yaratmışlardır. Bunlar arasında magnezyum oksit (MgO) nanomalzemeleri, araştırmacıları ve mühendisleri büyüleyen ilgi çekici bir sınıf olarak ortaya çıkmaktadır. Magnezyum oksitin nano ölçeğe dizaynı, çok sayıda ilgi çekici özelliği ve yenilikçi uygulamalarını keşfetmek için araştırmacılara fırsatlar sunmaktadır. Magnezyum ve oksijenden oluşan bir bileşik olan magnezyum oksit, nano ölçeğe indirildiğinde dikkate değer bir dönüşüm geçirir. Bu seviyede, yüksek yüzey alanı/hacim oranı öne çıkmakta ve bu durum ayırt edici fizikokimyasal özelliklere yol açmaktadır. MgO nanomalzemelerine özgü kuantum etkileri, yüzey enerjisi modifikasyonları ve değiştirilmiş elektronik yapılar, gelişmiş katalitik aktivite, ayarlanabilir optik davranış ve olağanüstü mekanik mukavemet gibi dikkat çekici nitelikleri ortaya çıkarır. Kristal yapı, bileşim ve morfoloji, özelliklerini

daha da etkileyerek, malzemeleri belirli işlevlerle uyarlamak için zengin bir tablo sunmaktadır (Garcia ve Rodriguez 2009).

MgO nanomalzemelerin çok yönlü doğası, onlara geniş bir uygulama yelpazesi fırsatı vermektedir. Bu malzemeler kataliz alanında, aktif bölgeleri ve yüksek yüzey reaktiviteleri nedeniyle çeşitli kimyasal reaksiyonlarda etkili katalizörler olarak hizmet ederler. Mor ötesinden kızılötesine kadar değişen olağanüstü optik özellikleri, onları sensörler, fotonikler ve optoelektronik cihazlarda değerli bileşenler haline getirmektedir. Ayrıca, MgO nanomalzemelerinin olağanüstü termal kararlılığı, termal bariyer kaplamalarında fayda sağlayarak yüksek sıcaklıktaki endüstriyel ekipmanların çalışma ömrünü uzatır. Tıp alanında da, ilaç salınım sistemlerinde ve biyo-görüntülemelerde MgO nanomalzemelerin kullanımlarından yararlanılmaktadır. Bununla birlikte, biyoyumumlulukları hedefe yönelik tedaviler ve gelişmiş tıbbi tedaviler için umut vaat etmektedir (Nguyen vd. 2023; Pilarska vd. 2017)).

Literatürde yapılan çalışmalara göre, magnezyum oksit nanoparçacıkların üretimi için bu zamana kadar pek çok fiziksel ve kimyasal sentez metodu tecrübe edilmiştir. Darbeli lazer biriktirme (PLD), moleküler ışın epitaksi (MBE), elektroproses biriktirme (EPD), çoklu magnetron püskürtme ve mikrodalga yakma (MAC) gibi geleneksel fiziksel sentez yöntemleri karmaşık yaklaşımlar sunarken, genellikle yüksek çalışma sıcaklıkları, karmaşıklık ve önemli maliyetler gibi doğal zorluklara sahiplerdir. Bu kısıtlamalar ışığında, Tek Kaynaklı Öncü (SSP) yöntemi, büyük umut vaat eden alternatif bir kimyasal sentez yolu olarak ortaya çıkmaktadır (Heitz vd. 2011).

SSP yönteminin ayırt edici özelliği, istenen Magnezyum oksit nanoparçacıklarını üretmek için tek bir moleküler öncünün kontrollü ayrışmasını içeren kimyasal yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, ona nanoparçacık sentezinde cazip birkaç özellik sunmaktadır. İlk olarak, SSP yöntemi, fiziksel yöntemlerin sıklıkla gerektirdiği yüksek sıcaklıkları atlayarak basit ve kaynak açısından verimli bir yol sağlar. Bu özellik sadece enerji tüketimini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda nanoparçacıkların daha düşük sıcaklıklarda üretilebilmesine kapı açar ve potansiyel olarak sıcaklığa duyarlı katkı maddelerinin veya substratların dahil edilmesini sağlar. Ayrıca, yöntemin tek bir öncüle dayanması, sentez süreci üzerinde tekrarlanabilirliği ve kontrolü artırarak nanoparçacık boyutunun, bileşiminin ve özelliklerinin ince ayarının yapılmasına olanak tanır. Son olarak, SSP yönteminin bir diğer önemli avantajı da saflığı arttırılmış ve safsızlıkları azaltılmış nanoparçacıklar üretme potansiyelidir. SSP yöntemi, tek ve iyi karakterize edilmiş bir öncüle dayanması nedeniyle safsızlık içermesi olasılığını en aza indirir (Kessler vd. 2005; Heitz vd. 2010).

Kütle Spektrometresi (MS), analitik kimya, fizik, biyoloji ve malzeme bilimleri gibi alanlarda önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, iyonların kütle-yük oranını hassas bir şekilde belirleyerek moleküler yapı ve bileşiklerin anlaşılmasına yardımcı olur. Günümüzde kütle spektrometrisi karmaşık biyolojik moleküllerin bileşimlerinin aydınlatılmasından çevresel örneklerin gizemlerinin çözülmesine kadar, pek çok çalışmada araştırmacılara rehberlik eden bir ekipman özelliğindedir. Bu ekipman bileşiklerin hem nitelik hem de nicelik özellikleri hakkında araştırmacılara hizmet sunmaktadır (Ho vd. 2003).

Kütle spektrometrik analiz alanı, moleküler dönüşümlerin inceliklerini çözmek ve kimyasal sentez sonuçlarını doğrulamak için güçlü bir araç haline gelmiştir. Mg tabanlı metal organiklerin araştırılması bağlamında, Elektrosprey İyonizasyon (ESI) yöntemi, öncül bileşiklerden nihai MgO durumuna kadar olan moleküler yolculuğun aydınlatılması için çok önemli bir alternatif iyonlaştırma tekniği olabilir. ESI'nin yumuşak koşullar altında çözelti fazı türlerinden iyon üretme kapasitesi, metal organik bileşiklerin kapsamlı parçalanma ve bozunmaya maruz kalmadan incelenebilmesi için ideal koşullar oluşturmaktadır. ESI'den yararlanan araştırmacılar, öncül bileşiklerin kütle spektrumlarını doğrudan sorgulayabilir, başarılı sentezi ve hedef bileşiklere karşılık gelen spesifik iyonların varlığını doğrulayabilirler.

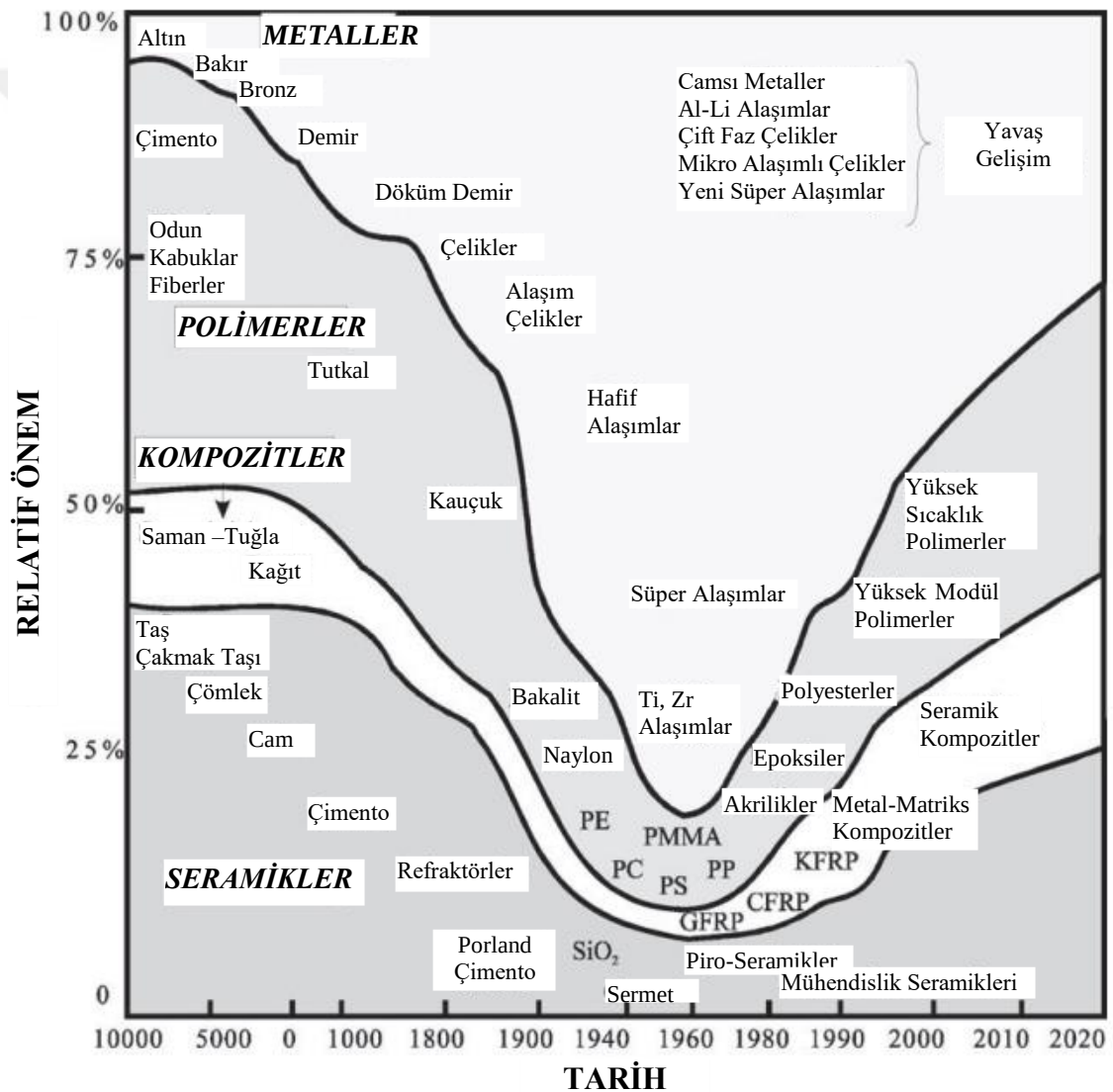
ESI yöntemi yalnızca öncü bileşiklerin varlığını doğrulamakla kalmaz, aynı zamanda bu bileşiklerin Mg bazlı metal oksitlere dönüşümü sırasında geçirdiği karmaşık dönüşümün izini sürmek için bir yol sağlar. ESI'nin çok çeşitli moleküler türlere karşı hassasiyeti ve iyonizasyon sırasında kararsız bileşikleri koruma kapasitesi, kırılgan veya reaktif ara ürünler için bile önemli bilgilerin korunmasını sağlar. Öncü moleküller istenen MgO bileşiğine giden yolda çeşitli reaksiyon ara maddelerinden geçerken, ESI bu türlerin yaşadığı kütle bozunumlarını ve kaymalarını izleyebilir. Elde edilen kütle spektrumları, potansiyel yan reaksiyonlar veya ayrışma yolları da dahil olmak üzere sentezin ilerleyişi hakkında zengin bilgiler sağlar. Araştırmacılar, kütle bozunma sırasını analiz ederek reaksiyon kinetiği, ara ürünler ve sentez sürecini yöneten mekanizmalar hakkında bilgi edinebilirler. Ayrıca bu yöntem, geçici veya diğer teknikler kullanılarak tespit edilmesi zor olabilecek reaksiyon ürünlerinin tanımlanmasını sağlayabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, Schlenk düzeneği kullanılarak Tek Kaynaklı Öncü (SSP) yöntemi yardımıyla, Mg alkoksit bileşiklerden yola çıkılarak başarılı bir şekilde MgO bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonra, sentezi gerçekleştirilen bu tek kaynaklı öncü bileşikler Kütle Spektrometresi (MS) cihazında ESI iyonizasyon yöntemi kullanılarak kütle spektrometrik analizlere tabi tutulmuştur. Daha önce hiç yapılmamış bu çalışma sayesinde hem sentezi başarıyla gerçekleşen bileşiğin moleküler kütlesi tespit edilmiş hem de bileşiğin organometalik bileşik halinden MgO nanaoparçacık haline dönüşümü sırasında hangi aşamalardan yani kimyasal bozunmalardan geçtiği tespit edilmeye çalışılmıştır. Bunu tespit etmekteki temel amaç, organik ligand gruplarının alkoksit bileşiklerinden hangi sıra, formasyon ve hızda ayrıldığını anlamaktır. Çünkü ligand grupları bileşikten ayrılırken yapı üzerinde kusurlar bırakmakta, bu kusurlar da bileşiğe çeşitli uygulama alanları kazandırmaktadır. Metal alkoksit bileşiğin metal oksit bileşiğe dönüşümünde ligand etkisinin bilinmesinin, istenilen ve kontrol edilebilir kusura sahip bileşikler üretmenin önünü açması olasıdır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Malzeme Bilimi, Tarihçesi ve Önemi

Malzemeler, canlıların günlük yaşamlarında ihtiyaçlarına paralel olarak kullandıkları çeşitli fiziksel ve kimyasal formlara sahip nesnelerin bütünü olarak tanımlanabilir. Tarihin başlangıcından bu yana insanlar yemeklerini elde etmek, güvenliklerini artırmak ve uygun bir yaşam standardı sağlamak için malzemeleri kullanmış ve bazen de işlemişlerdir. İnsan uygarlığının tarihini izlediğimizde, ilerlemenin özellikle malzemelerin gelişimi ile doğrudan ilişkili olduğu kanaatine varabiliriz (Bakınız Şekil 2.1). İnsanlık tarihindeki çeşitli dönemlerin o dönemdeki yaşam koşullarını belirleyen malzemelerle adlandırılması da bunu kanıtlamaktadır, örneğin Taş Devri, Tunç Devri, Demir Devri (Dobrzanski 2006).



Şekil 2.1. İnsan uygarlığının gelişimindeki çeşitli dönemlerin öneminin, yeni malzemelerin kullanılmaya başlandığı tarihlerle ilişkisi (Dobrzanski 2006)

Malzeme bilimi, 1950'lerin sonunda bağımsız bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış, esas olarak sanayi devriminin başlangıcında oluşturulan fiziksel metalurji geleneklerini sürdürmüş, daha sonra sorunsuz bir şekilde malzeme teknolojisine ve bunun sonucunda da malzeme bilimine dönüşmüştür. Malzeme teknolojisi ve malzeme mühendisliği ile uygulamalı bilimler arasında birçok örnekle gösterilebilecek çok sıkı bağlantılar bulunmaktadır. Örneğin yarı iletkenlerin araştırılması, katı hal fiziği ile işbirliği için fırsat sağlamıştır. Ya da polimer malzemelerin geliştirilmesi, polimer kimyası ile işbirliğinin etkinliğini göstermiştir. Malzemelerin geliştirilmesi için fizik ve kimya tarafından keşfedilen birçok modelin uygulanmasına ilişkin çok sayıda örnek bulunmaktadır (Dobrzanski 2006; Dobrzanski 2003).

21. yüzyılda malzeme bilimi, çoğunlukla katıhal fiziği, kimya, matematiğin yanı sıra mekanik ve makine mühendisliği gibi birçok bilimsel disiplininin kesişme noktasında gelişen disiplinler arası bir alan haline gelmiştir. Malzeme biliminin hedefi, çeşitli ölçeklerdeki (elektron, kristal, mikro ve makro) yapıların, malzemelerin özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Günümüzde mevcut olan çok sayıda malzeme markası, ürünlerin tasarımı, üretimi ve uygulanmasında yeni ve yenilikçi olanaklar sunmaktadır. Yapı, teknolojik süreç ve işlevsel özellikler arasındaki bağımlılıkların belirlenmesi, malzeme mühendisliğinin temel ilgi alanını oluşturmaktadır. Bu nedenle, malzeme mühendisliğinin gelişimi, çağdaş toplumların yaşam kalitesinin önemli bir belirleyicisi olma özelliği taşımaktadır (Cross vd. 2015).

2.2. Nanoteknoloji

Fizik bilimi parçacığı, hacim veya kütle gibi fiziksel özellikleriyle tanımlanabilen küçük lokalize bir nesne olarak açıklamaktadır. Bu kavram oldukça genel bir tanımdır ve çeşitli bilimsel alanlar tarafından ihtiyaç duyulduğunda yeniden tanımlanabilir. Parçacıkları sınıflandırmak için belirli bir kural olmamasına rağmen, genellikle boyutlarına göre sınıflandırılırlar. Parçacık çapı göz önüne alındığında, en az bir boyutu 100 nm'den küçük maddeler söz konusu olduğunda nanoparçacıklardan bahsetmek doğrudur. Nanoparçacıklar ve nanoparçacıklı malzemeler çok eski zamanlardan beri mevcuttur. Bu nanoparçacıkların bir kısmı insanlar tarafından olarak sentezlenmiş olsa da, doğal yollarla oluşmuş nanoparçacıklara da rastlamak mümkündür. Örneğin, silika (SiO_2) ve asbestin çeşitli formları ile siyah karbon gibi mineral nanoparçacıklar en eski doğal nanoparçacık yapıları arasındadır. Ayrıca, hematit (Fe_2O_3) gibi diğer mineral oksit nanoparçacıkları da eski zamanlarda doğal olarak oluşmuş ve günümüze kadar varlığını sürdürmüştür (Arutanti vd. 2013; Murr 2009).

Öte yandan, hem bilimsel araştırmalarda hem de teknolojik ürünlerin geliştirilmesinde nanoparçacıklar uzun süredir sentezlenmektedir. Aslında eski camlarda, heykelerde veya çömlek parçalarında bazı farklı nanoyapılara rastlamak mümkündür. Ancak, nanoparçacıklara ilk atıf, muhtemelen $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 'ü karbon disülfür içinde fosforlu sulu bir $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ çözeltisi ile indirgeyerek bilinçli olarak altın nanoparçacıkları sentezleyen ilk kişi olan Michael Faraday'a verilebilir. Faraday, 5 Şubat 1857'de Royal Society'de "Altının (ve diğer metallerin) Işıklı Deneysel İlişkileri" başlıklı bir konferans verdi ve burada süspansiyon halindeki son derece ince bölünmüş metal parçacıklarıyla ilgili sonuçlarını açıkladı. Yaklaşık 100 yıl sonra, 1959'da, Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nden Nobel ödüllü Amerikalı fizikçi Richard Feynman, Amerikan Fizik Derneği'nde "There is plenty of room at the bottom" başlıklı bir konferans verdi ve burada

atomları nanometrik bir hassasiyetle doğrudan tek tek dizayn etme olasılığına işaret etti. Her ne kadar o zamanlarda teknolojik altyapı nano ölçekteki yapıların incelenmesine olanak sağlamasa da, Richard Feynman'ın bu konferansı nanobilim tarihinde önemli bir dönüm noktasıdır. (Faraday 1857; Hulla vd. 2015; Edwards ve Thomas 2007).

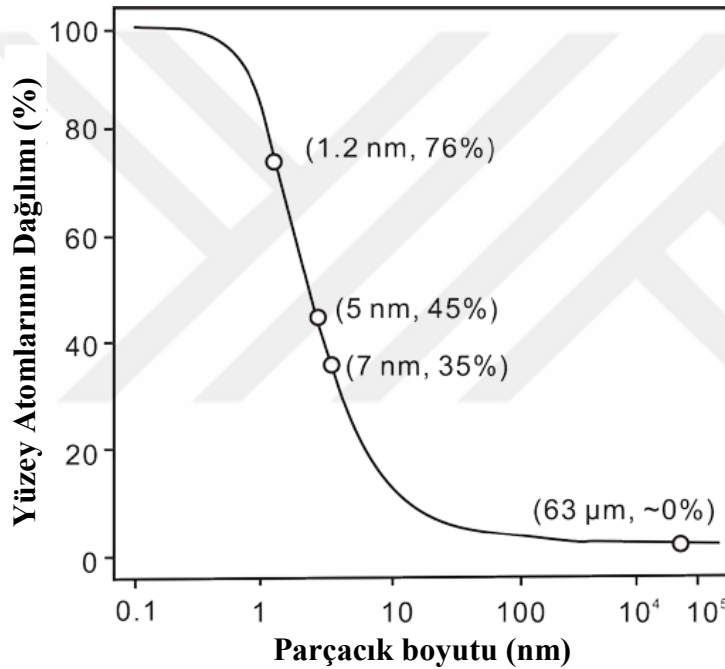
2.3. Nanomalzemelerin Sınıflandırılması ve Boyut Etkisi

Farklı sentez yöntemleriyle yapılan önemli araştırma çabaları, tipik olarak boyutlarına göre dört kategoride sınıflandırılan farklı nanomalzeme sınıflarına yol açmıştır. Bunlar sıfır, bir ve iki ve üç boyutlu nanoyapılar olarak adlandırılabilir (Horikoshi ve Serpone 2013).

- Sıfır boyutlu nano yapılar: Nanoparçacıklar olarak da adlandırılan sıfır boyutlu nanoyapılar, küreler, küpler ve trombositler gibi tüm olası morfolojilere sahip tek kristal, polikristal ve amorf parçacıkları içerir. Genel olarak, parçacıkların karakteristik boyutu yüz nanometre veya daha düşüktür. Eğer nanoparçacıklar tek kristalli ise, genellikle nanokristal olarak adlandırılırlar. Nanoparçacıkların karakteristik boyutu yeterince küçük olduğunda ve kuantum etkileri gözlemlendiğinde, kuantum noktaları bu tür nanoyapıları tanımlamak için kullanılan yaygın terimdir.
- Tek boyutlu (1D) nanoyapılar: Tek boyutlu (1D) nanoyapılar, bıyıklar, lifler veya fibriller, nanoteller ve nanoçubuklar gibi çeşitli isimlerle adlandırılmaktadır. Birçok durumda, nano tüpler ve nano kablolar da tek boyutlu yapılar olarak kabul edilir. Nanoçubuklar genel olarak lif ve nanotellere göre daha küçük uzunluk/kalınlık oranına (en-boy oranı) sahiptirler.
- İki boyutlu (2D) nanoyapılar: Bir diğer önemli nanoyapı olan ince filmler iki boyutlu nanoyapılardır ve neredeyse bir asırdır bu alanda yoğun bir çalışma konusu olmuş, birçok yöntem geliştirilmiş ve ilerleme sağlanmıştır.
- Üç boyutlu nanomalzemeler: 0D, 1D ve 2D yapısal elemanların birbirleriyle yakın temas halinde olduğu ve arayüzler oluşturduğu tozları, lifli, çok katmanlı ve polikristal malzemeleri içerir. Üç boyutlu nanoyapılı malzemelerin önemli bir türü, tüm hacmi bu nanotanelerle dolu olan nano boyutlu tanelere sahip kompakt veya konsolide (yığın) bir polikristaldır.

Yığın malzeme ile nanomalzeme arasındaki en temel belirgin farklılık boyut farkından kaynaklanmaktadır. Parçacık boyutunun küçülmesiyle birlikte nanomalzemenin yığın yapısına kıyasla belirgin şekilde farklı özellikleri ortaya çıkmaktadır. Farklı özelliklerin ortaya çıkmasındaki sebep, ölçeğin küçülmesiyle kuantum fiziğinin etkilerinin gözlemlenebilir olmasıdır. Bu durum, nanomalzemeleri muazzam yeni uygulamalara sahip yeni bir malzeme sınıfı haline getirmektedir. Boyut etkileri terimi, parçacık boyutu değişimine eşlik eden özellik değişimini tanımlamak için kullanılır. Boyut tarafından belirlenen etkiler, bu sonlu sistemlerin yapısal, termodinamik, elektronik, spektroskopik, elektromanyetik ve kimyasal özelliklerinin artan boyutla birlikte değişimi ile ilgilidir. Parçacık boyutu küçüldükçe yüzey hacim oranı attığı için, yüzey atomlarının performansı baskın hale gelir. Şekil 2.2'de de görülebileceği gibi,

yüzey atomları sadece paladyum parçacık boyutu 10 nm'nin altına düştüğünde baskın hale gelmiştir (Nützenadel vd. 2000). Özetle, nanomalzemeler daha büyük oranda yüzey atomlarından oluşur ve boyut küçüldükçe yüzey atomlarının oranı artar. Yüzey atomlarındaki artış ve yüksek yüzey alanı nanomalzemelere olağanüstü özellikler kazandırır. Nanoölçekte oluşan olgular başka farklı özellikleri de ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, altın nanoparçacık çözeltileri, parçacık büyüklüklerine bağlı olarak farklı renkte gözlemlenir. Bu durumun temel sebebi nanoparçacık yüzeyindeki serbest elektronların üzerine gelen ışığın frekansında rezonans durumunda olmalarıdır. Rezonans durumundaki bu salınımlar yüzey plazmonları olarak adlandırılır. Görünür ışığın mavi ve yeşile yakın kısmı nanoparçacık tarafından soğurulurken, kırmızı kısmı yansıtılır, bu sebeple kırmızı renk gözlenir. Nanoparçacıkların büyüklükleri arttıkça, yüzey plazmonlarının oluşturduğu yayılım daha uzun dalgaboylarına doğru kayar. Bir başka örnek ise, oda sıcaklığında nanomalzemelerin manyetik özelliklerinin süperparamanyetik davranış göstermesi olarak sayılabilir (Gonzalez vd. 2018; Link ve Sayed 1999).



Şekil 2.2. Paladyum kümesinin büyümesi ile yüzey atomlarının yüzdesi arasındaki ilişki (Nützenadel vd. 2000)

2.4. Metal Oksit Malzemeler

Malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanında yüksek öneme sahip olan metal oksit malzemeler kimya, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında çok önemli bir rol oynamaktadırlar (Garcia ve Rodriguez 2009; Noguera 1997; Henrick ve Cox 1994). Metal elementler çok çeşitli oksit bileşiklerini oluşturabilmektedir. Bunlar metalik, yarı iletken veya yalıtkan karakter gösterebilen elektronik yapıya sahip çok sayıda yapısal geometriyi benimseyebilmektedir. Teknolojik uygulamalarda oksitler mikroelektronik devrelerin, sensörlerin, piezoelektrik cihazların, yakıt hücrelerinin üretiminde, yüzeylerin korozyona karşı pasifleştirilmesi için kaplamalarda ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Gelişmekte olan nanoteknoloji alanında amaç, yığın veya tek parçacık türlerine göre olağanüstü özelliklere sahip nanoyapılar veya nanodiziler oluşturmaktır (Garcia vd.

2004). Oksit nanoparçacıklar, sınırlı boyutları ve yüksek yoğunluktaki köşe veya kenar yüzey bölgeleri nedeniyle benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilir.

Yığın oksitler, genellikle iyi tanımlanmış kristalografik yapılara sahip sağlam ve kararlı sistemlerdir. Bununla birlikte, parçacık boyutundaki değişikliklerin malzemenin kafes simetrisi ve hücre parametreleri gibi fiziksel özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Azalan parçacık boyutu, yüzey serbest enerjisinin ve stresinin önemini arttırmaktadır. Boyut değişimiyle ilişkili termodinamik kararlılıktaki değişiklikler, parçacığın hücre parametrelerinin değişmesine ve/veya yapısal dönüşümlere neden olabilir ve yüksek yüzey serbest enerjisi nedeniyle yok olmasına neden olabilir. Bu nedenle, bir nanoparçacığın mekanik veya yapısal kararlılık gösterebilmesi için düşük yüzey serbest enerjisine sahip olması gerekir. Bu gerekliliğin bir sonucu olarak, yığın malzemelerde düşük kararlılığa sahip olan fazlar nanoyapılarda çok kararlı hale gelebilir. Bu yapısal olgu TiO_2 , VO_x , Al_2O_3 veya MoO_x oksitlerde tespit edilmiştir (Samsonov vd. 2003).

Metal oksitler, çok çeşitli ve genellikle uyarlanabilir kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Örneğin karbon monoksit tespiti için kullanılan gaz sensörleri genellikle kalay oksit tabanlıdır, katkılı alüminyum oksit mineral formunda safir veya yakut olarak da bilinmekte, mücevher yapımında ve aynı zamanda lazer teknolojisinde kullanılmaktadır (Zhan vd. 2013). Ayrıca, metal oksit malzemeler boyalarda, duvar levhalarında, refraktör malzemelerde, güneş kremlerinde, kapasitörler gibi elektronik cihazlarda veya cep telefonlarında ısı yalıtım malzemesi olarak da kullanılmaktadır (Kumar ve Verma 2012; Gammal vd. 2012). Tüm bu alanlar özel uygulama alanları olarak ön plana çıksa da, metal oksit katalizörler ekonomik ve ekolojik açıdan büyük ilgi gören bir metal oksit uygulamaları sınıfıdır. Bu alanda öne çıkan iki örnek, titanyum dioksit ve magnezyum oksittir. Titanyum dioksitin katalitik özelliklerinin araştırılması, hidrojenin çevre dostu bir yakıt olarak kullanılabileceğini öneren bir takım çalışmaların ortaya çıkmasına neden olmuştur (Ni vd. 2007)). Bununla birlikte, tez çalışmasına konu olan Magnezyum oksit (MgO) ise metan dönüşüm katalizörleri çalışmalarında deneyimlenmiş umut verici bir temel katalizör malzeme olarak öne çıkmaktadır (Heitz vd. 2010). Tüm bu uygulamalar olağanüstü malzeme özellikleri gerektirmektedir.

Boyut etkisinin oksitin elektronik özellikleriyle de ilişkisi bulunmaktadır. Herhangi bir malzemede nanoyapı, atom benzeri elektronik durumların varlığından kaynaklanan kuantum boyutu veya hapsedme etkileri olarak adlandırılan etkileri üretir. Bu durumlar katıhal fiziğinde sıklıkla kullanılan salınıcı (osilatör) modeline benzetilerek, salınıcı gücünde eş zamanlı bir artışla birlikte yığın benzeri durumların üst üste binmesi olarak düşünülebilir. Oksitler üzerinde deneysel olarak araştırılan kuantum hapsinin ek genel elektronik etkileri, eksiton seviyelerinin enerji kayması ve optik bant aralığı ile ilgilidir. Bir yığın oksit yüzeyinin elektronik özellikleri ile uğraşırken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir faktör, nanoyapılı bir oksitte mevcut olmayan veya sınırlı olan Madelung alanının uzun menzilli etkileridir. Madelung alanı, bir kristal kafesteki bir iyonun, kafesteki diğer tüm iyonların varlığı nedeniyle maruz kaldığı elektrostatik alanı ifade eder. Bu kavram, pozitif ve negatif yüklü iyonların tekrar eden bir yapı oluşturduğu sodyum klorür (NaCl) gibi iyonik kristallerin incelenmesinde özellikle önemlidir. Kavram, kristal katılardaki bu elektrostatik etkileşimleri inceleyen Alman fizikçi Erwin Madelung'un adını almıştır. Oksitler için yapılan teorik çalışmalar, büyük periyodik yapılardan küçük kümeler veya topaklara geçerken yükün yeniden

dağıldığını göstermektedir. Bununla birlikte, bir metal-oksijen bağındaki iyoniklik veya kovalentlik derecesi, kısmi iyonik veya kovalent karakterli sistemlerde büyük ölçüde boyuta bağlı olabilir; boyutun azalmasına paralel olarak metal-oksijen bağındaki iyonik bileşende bir artış önerilmiştir (Garcia vd. 2004; Garcia ve Rodriguez 2009).

Yapısal ve elektronik özellikler, katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıkça yönlendirir. Yığın halindeki birçok oksit malzeme, genellikle geniş bant aralıklarına ve düşük reaktiviteye sahiptir. Bir oksit parçacığının ortalama boyutundaki bir azalma, iletkenlik ve kimyasal reaktivite üzerinde güçlü bir etkiye sahip olarak bant aralığının büyüklüğünü değiştirmektedir. Katı-gaz veya katı-sıvı kimyasal reaksiyonları çoğunlukla katının yüzey ve/veya yüzey altı bölgeleriyle sınırlı olabilir. Nanoyapılı oksitler söz konusu olduğunda, yüzey özellikleri 2 boyutlu sonsuz yüzeylere göre güçlü bir şekilde değiştirilerek olağanüstü emilim veya asit/baz özelliklerine sahip katılar oluşabilir. Ayrıca, bir oksit nanoparçacığındaki köşeler veya kenarlar gibi koordinasyonsuz atomların veya O boşluklarının varlığı, belirli geometrik düzenlemelerin yanı sıra ilgili yığın malzemenin valans bandının üzerinde bulunan işgal edilmiş elektronik durumlar üretebilir. Bu durum sistemin kimyasal aktivitesini arttırmaktadır. Esasen, metal oksit malzemelerin uygulamalarda bu denli kullanılma nedenlerinden biri olarak, yüzeyinde bulunan bu düşük koordinasyonlu bölgelerin varlığı olarak kabul edilmektedir. Örneğin, adsorpsiyon işleminde oksit yüzeyinde bulunan bu doymamış katyon ve anyon iyonları adsorbe edilecek iyonlar ile bağlar kurarak yüzeye adsorbe olmalarına neden olmaktadır (Garcia vd. 2004; Garcia ve Rodriguez 2009).

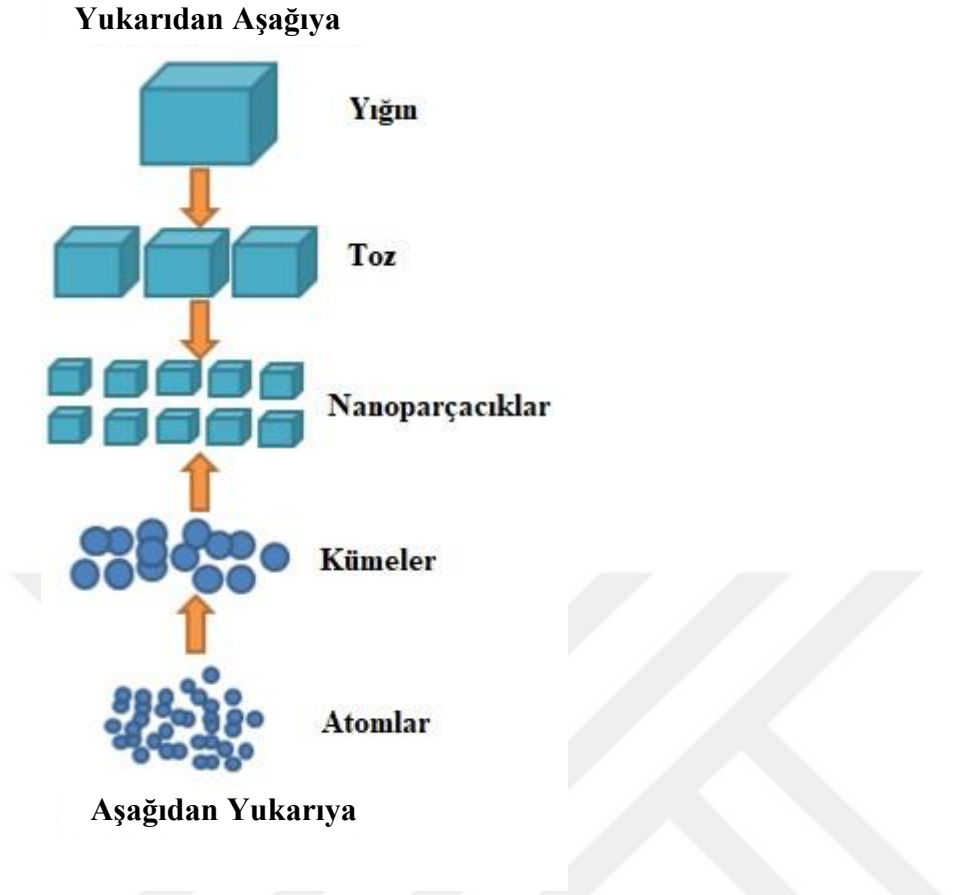
2.5. Metal Oksit Malzemelerin Sentez Teknikleri

Üretim yöntemlerine bağlı olarak metal oksit nanoyapıların fiziksel özellikleri ve koordinasyon kimyasında değişiklikler olabileceği günümüze kadar yapılan bilimsel çalışmalarla ortaya konulmuştur. Temel olarak, herhangi bir türde nanoparçacık sentezlemek için kullanılan tüm farklı yöntemler iki genel grupta sınıflandırılabilir (Singh vd. 2020).

❖ Yukarıdan aşağıya: Bu tür sentetik prosedürler, onlardan istenen daha küçük nihai nanoparçacıkları üretmek için büyük malzeme parçalarının parçalanmasını içerir. Kimyasal olarak aşındırma, lazer ablasyon ve mekanik olarak öğütme bu yaklaşıma örnek olarak verilebilir.

❖ Aşağıdan yukarıya: Tekil atomların ve/veya moleküllerin onlardan daha büyük nanoyapılar oluşturmak üzere birleştirilmesi anlamına gelir.

Bu yaklaşımların her ikisi de genellikle sıvı-katı veya gaz-katı dönüşümlerini içermektedir. “aşağıdan yukarıya” ve “yukarıdan aşağıya” yaklaşımları Şekil 2.3.’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı sentez yöntemlerinin şematik gösterimi

2.5.1. Termal buharlaşma yöntemi

Termal buharlaştırma işlemi kullanılarak çok çeşitli malzemelerin nanoyapıları oluşturulabilmektedir. Bu işlemde yüksek sıcaklıklara çıkabilen bir termal fırına ihtiyaç duyulmaktadır, bu fırın kaynak malzemeyi buharlaştırmak ve nanoyapıların biriktirilmesini kolaylaştırmak için kullanılmaktadır. Bu süreçte, kaynak malzemelerin buhar türleri önce fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle üretilir ve daha sonra belirli koşullar altında silikon alt tabaka üzerinde yoğunlaştırılır. Bu yöntemle, elementel nanotellerden çeşitli yarı iletken malzemelere kadar birçok nanomalzeme büyütülebilmektedir (Greene vd. 2003; Ding vd. 2001).

2.5.2. Atımlı (Pulsed) lazer biriktirme (PLD) yöntemi

Lazer radyasyonu ile yapılan katı malzeme etkileşimleri, malzemelerin doğası ve lazerin özellikleri tarafından belirlenir. 1965 yılında, saniyede bir darbe şeklinde lazer kullanılarak, malzemenin bir alt tabakaya hızla transfer edilmesi için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu teknik, malzemenin hızlı bir şekilde çıkarılmasına ve ardından bir alt tabaka üzerinde enerjik bir plazma bulutunun oluşmasına yol açar. Ancak lazer abilasyon süreci oldukça karmaşık olup, optimum özelliklerdeki malzemeyi üretebilmek adına lazer işleme sırasında ısıtma oranlarının ve anlık gaz basınçlarının dikkatle ayarlanması ve takip edilmesi gerekmektedir (Miotello ve Kelly 1999; Nagashima vd. 2007).

2.5.3. Püskürtme ile biriktirme yöntemi

Bir katıyı buharlaştırmanın farklı bir yolu da inert gaz iyonlarından oluşan bir demetle püskürtme yapmaktır. Urban ve arkadaşları 2002 yılında metal hedeflerin magnetron püskürtme yöntemiyle bir düzine farklı metalden nanoparçacık oluşumunu göstermiştir (Urban vd. 2002). Bu işlem, nispeten düşük basınçlarda (~1 mTorr) gerçekleştirilmelidir ancak bu durum aerosol formundaki nanoparçacıkların daha fazla işlenmesini zorlaştırır. Püskürtme işlemi sırasında nano ölçekli adaların oluşması veya nanoçubukların büyümesi yüzey difüzyonu ile açıklanmaktadır. Bu yöntem son dönemde ZnO, W, Si, B, CN, vb. gibi çeşitli nano yapıların sentezi için kullanılmıştır (Cao vd. 2002).

2.5.4. Metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOVCD) yöntemi

Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD), başta yarı iletkenler olmak üzere pek çok malzemenin ince filmlerini üretmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, uçucu metal-organik öncü bileşikler bir reaksiyon odasına verilir. Bu öncüler, hedef malzemeyi oluşturmak için gereken istenen metalleri veya diğer elementleri içerir. Öncüller, reaksiyon odası içindeki ısıtılmış bir alt tabakaya taşınır. Sıcak alt tabakaya ulaştıklarında metal-organik moleküller kendilerini oluşturan elementlere ayrılarak metal atomlarını serbest bırakır ve alttabaka üzerinde birikirler. Büyüme hızı, film bileşimi ve kalınlığı, gaz akış hızları, alt tabaka sıcaklığı ve hazne içindeki basınç ayarlanarak hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Alt tabaka sıcaklığı, biriktirilen malzemeye bağlı olarak genellikle 500°C ila 1000°C arasında değişebilmektedir. Örneğin, galyum nitrid (GaN) biriktirme genellikle 800°C - 1100°C civarında gerçekleşir. İşlem basıncı genellikle 1 ila 100 Torr aralığındadır, ancak çalışılan bileşiğe ve istenen film özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. MOCVD, LED'ler, lazer diyotlar ve transistörler gibi yarı iletken cihazların üretiminde ve fotodetektörler, güneş pilleri ve diğer optoelektronik cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Park vd. 2022; Boo vd. 1999; Fan vd. 2001).

2.5.5. Sol-Jel biriktirme yöntemi

Sol-jel kimyası son zamanlarda inorganik malzemelerin hazırlanması için genel ve güçlü bir yaklaşım haline gelmiştir. Sol, sıvı ortamında küçük katı parçacıkların oluşturduğu koloit parçacık süspansiyonudur. Sol yapısı kararlıdır ve zamanla topaklanıp çökmez. Bu yöntem tipik olarak, önce koloit parçacıkların süspansiyonunu ve ardından toplanmış sol parçacıklarından oluşan bir jel elde etmek için bir öncü molekül çözeltisinin hidrolizini gerektirmektedir. Jel daha sonra istenen malzemeyi elde etmek için ısıtılma işlemine tabi tutulur. Bu yöntem, seramik ve cam malzemeler yapmak için çok yönlü bir çözelti işlemidir. Bu yöntemle, ZnO, MnO₂, ZrO₂, TiO₂, CuO, V₂O₅ gibi çeşitli oksit bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilebilmektedir (Brinker ve Scherer 1990; Kaur vd. 2006; Wang vd. 2005).

2.5.6. Hidrotermal büyütme yöntemi

Hidrotermal sentezde kristal büyümesi, otoklav adı verilen çelik basınçlı bir kap içerisinde gerçekleştirilir. Hidrotermal işleme, normal koşullar altında nispeten çözünmeyen malzemeleri çözme ve kristalleştirme için yüksek basınç ve sıcaklık

koşulları altında sulu çözücüler veya mineralleştiriciler varlığında bir heterojen reaksiyon olarak tanımlanabilir. Yöntemin avantajları arasında, erime noktası yakınında kararsız olan maddelerin sentezlenmesi ve yüksek kalitede büyük kristallerin sentezlenmesi potansiyeli bulunmaktadır. Bununla birlikte, yüksek ekipman maliyeti ve kristallerin büyüme sürecinin izlenememesi gibi potansiyel dezavantajlara sahiptir (Byrappa ve Yoshimura 2001; Cui vd. 2014)

2.5.7. Tek kaynaklı öncü yöntemi

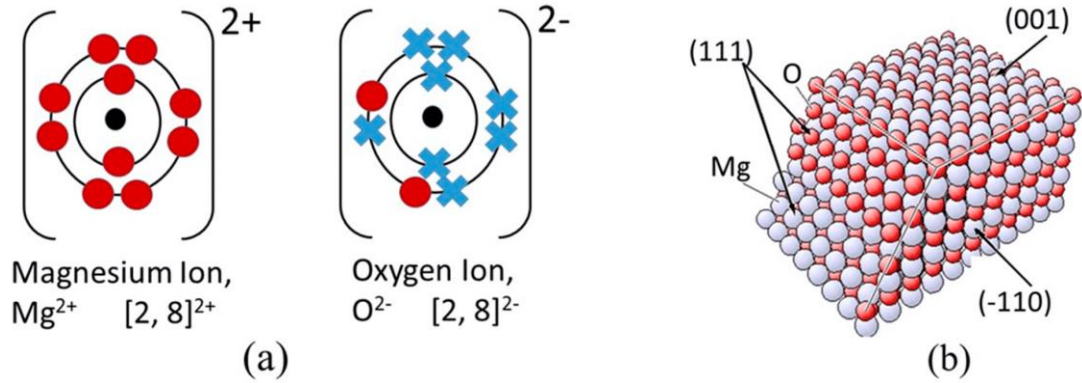
Tek Kaynaklı Öncü (SSP) yöntemi, arzulanan özelliklere sahip yüksek kalitede malzemeler üretmek için kimyasal sentezde kullanılan bir tekniktir. SSP yaklaşımı, hedeflenen malzeme için gerekli tüm elementleri yapısında bulunduran tek bir öncü bileşiğin kullanılmasını içermektedir. Yöntem son derece verimlidir ve nihai ürünün bileşimi ve yapısı üzerinde hassas kontrol sağlar (Heitz vd. 2010).

SSP yaklaşımında sentez aneorobik koşullar altında gerçekleştirildiği için istenmeyen yan reaksiyonlar veya safsızlıklar olmaksızın hedeflenen ürünün oluşumu sağlanabilir. Yaklaşımın en önemli avantajlarından biri, nihai ürünün stokiyometrisi üzerinde hassas kontrol sağlayarak istenen element oranlarının elde edilmesini sağlamasıdır. Bu kontrol becerisi, malzeme üzerinde ligand ve ortamın ısı kontrolü gibi parametrelerin değiştirilmesi sayesinde organik grupların yapıdan uzaklaştırılırken malzemede kusur kontrolünün sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çalışılma imkanı, basitleştirilmiş üretim prosedürü ve ekipmanları gibi özellikleri tek kaynaklı öncü (SSP) yaklaşımının geleneksel yöntemlere göre diğer önemli avantajları arasında sayılabilir (Paschanka vd. 2009; Hill vd. 2004).

2.6. Magnezyum Oksit

Magnezyum oksit (MgO) veya magnezya, doğal periklaz olarak oluşan ve magnezyum kaynağı olan beyaz su moleküllerini tutabilen katı bir mineraldir. İyonik bağlarla bir arada tutulan Mg^{2+} iyonları ve O^{2-} iyonlarından oluşan bir kafesten oluşur (Şekil 2.4). Çizelge 2.1’de MgO’nin belli başlı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Metal oksit malzemeler içerisinde yaygın kullanımı ve sahip olduğu özellikleriyle ön plana çıkan MgO nanoparçacıklar genellikle NaCl kübik kristal yapısına sahiptirler ve çoğunlukla polar olmayan (100) yönelimindedirler. Kaya tuzu görünümünde olan MgO geniş band aralığı (~7.00 eV), geniş spesifik yüzey alanı, yüksek gözenek yapısı, mükemmel termokimyasal kararlılığı, düşük dielektrik sabiti ve düşük kırılma katsayısı gibi ilgi çekici fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklere sahiptirler (Vu vd. 2016; Mageshwari vd. 2015; Selvam vd. 2011; Tamboli vd. 2014; Li v.d. 2015).



Şekil 2.4 (a) Mg^{2+} ve O^{2-} iyonlarının elektronik konfigürasyonu ve (b) MgO'nun kristal yapısı (Singh ve Chae 2017)

MgO, kimya endüstrisinde havayı kirleten gazlar (CO_2 , NO_x , SO_x) için yıkayıcı ve katalizör desteği olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polar olmayan (100) yüzeyi en kararlı yüzeydir ve MgO parçacıkları genellikle kübik kristal yapısındadır. Örneğin, Mg metali havada veya oksijende yakıldığında, oluşan MgO duman partikülleri (100) yüzeye sahip neredeyse mükemmel küplerdir. (110) ve (111) yüzeyler sergileyen MgO nanopartikülleri hazırlamak için özel prosedürler kısmen başarılı olmuştur ancak genel olarak (100) düzlem içeren yüzeylere yönelme eğilimindedirler. Kaya tuzu (110) yüzeyi de polar değildir, ancak yüzey enerjisi (100) yüzeyinin iki katıdır. Bir (111) yüzeyi söz konusu olduğunda durum daha karmaşıktır çünkü ya bir Mg katyonları katmanı ya da bir O anyonları katmanı içerecektir. Bu düzlemlerin her ikisi de net bir dipol momente sahiptir. Dolayısıyla, (111) yüzey sergileyen MgO nanoparçacıkları özünde kararsızdır ve yapısal bir dönüşüm geçirmelidir.

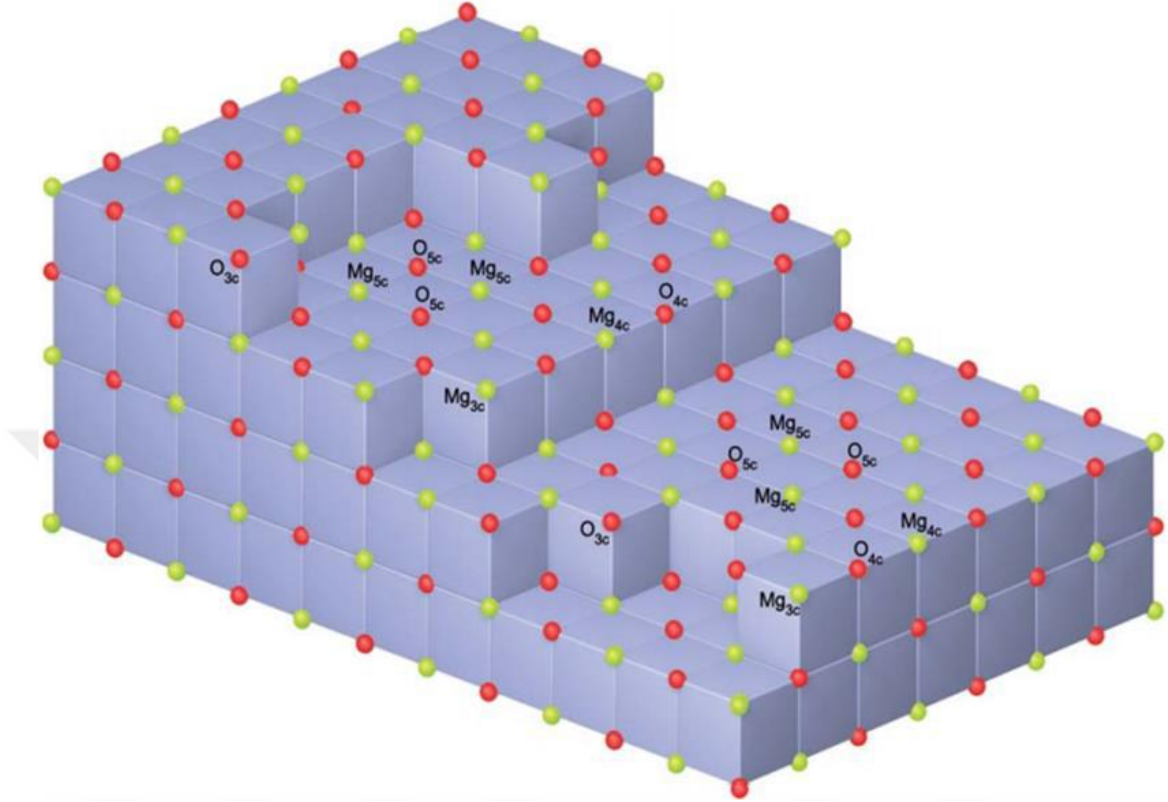
Çizelge 2.1. Magnezyum Oksitin bazı fiziksel özellikleri (Liprot 1971)

Özellik	Değer
Atom Numarası	12
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	648,8
Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	1090
Yoğunluk/ $20^{\circ}C$ (gcm^{-3})	1,74
Elektronegatiflik	1,2
Termal İletkenlik/ $25^{\circ}C$ $Jcm^{-1} S^{-1} K^{-1}$	1,6
Atomik Yarıçap	1,61

2.6.1. Magnezyum oksitin yüzey özellikleri

Düzenli kristal kafesten bir atomun eksik olduğu boşluklar veya bir atomun farklı bir türle yer değiştirdiği dopantlar gibi noktasal kusurlar, bir metal oksidin elektronik ve geometrik yapısında olağanüstü özelliklere neden olabilir. Bu yüzden ilk bakışta sentez sonunda yüksek saflıkta oksitlerin üretiminin ihtiyaç olduğu düşünülse de, gerçekte çoğu zaman farkı yaratan kusur yapısına sahip metal oksit malzemelerdir. Metal oksitler ve özelde MgO yüzeyinde sahip olduğu eksik koordineli bölgeler sayesinde kendisine uygulama alanları bulmaktadır. MgO yüzeyinde başlıca 4 farklı koordinasyon merkezi

bulunmaktadır. Bu merkezler; 5 kat koordineli alanlar (100) düzleminde), 4 kat koordineli alanlar ((100) düzleminin arasındaki kenarlarda) ve 3 kat koordineli alanlar (kıvrımlar ve köşelerde)'dir (Şekil 2.5) (Peng vd. 1991).



Şekil 2.5. MgO (100) yüzeyinde değişik koordinasyonlarda O ve Mg koordinasyon iyonları içeren bir yüzeyin görüntüsü. Teras siteleri: O_{5c}, Mg_{5c}; kenar siteleri: O_{4c}, Mg_{4c}; köşe siteleri: O_{3c}, Mg_{3c} (Cosimo vd. 2014)

2.6.2. Magnezyum oksitin noktasal kusur yapısı

MgO yüzeylerinde bulunan en önemli noktasal kusur sınıfları aşağıda sıralanmıştır (Ferrari ve Pacchioni 1995; Ferrari ve Pacchioni 1996; Pacchioni 2000; Pacchioni 2007; Pacchioni 2013). Geniş bir sınıflandırmada, en az 12 ana nokta kusur türü tanımlanabilir:

- ❖ Düşük koordinasyonlu katyonlar: Bunlar, komşu sayısı düz (100) teraslardan daha az olan Mg²⁺ iyonlarıdır. Bu kategoriye basamak ve kenar bölgelerinde bulunan dört koordineli Mg²⁺_{4c} ve köşelerde, kıvrımlarda vb. kısımlarda bulunan üç koordineli, Mg²⁺_{3c} iyonları dâhildir.
- ❖ Düşük koordinasyonlu anyonlar: Bunlar koordinasyon sayısı beşten düşük olan O²⁻ iyonlarıdır. Basamaklarda bulunan dört kat koordineli iyonlar ile köşelerde ve kıvrımlarda bulunan üç kat koordineli iyonlar bu gruba örnektir.
- ❖ Boşluklar (Divansiler) : Bu kusurlar nötr bir MgO biriminin çıkarılmasıyla oluşturulur, bu nedenle varlıkları yüzey stokiyometrisini değiştirmez ve

diamanyetikler. Ancak, divasansiler elektronları hapsedebilir ve bu durumda paramanyetik hale gelebilirler.

❖ Oksijen boşlukları: Oksijen boşlukları genellikle renk merkezleri veya Almanca renk anlamına gelen Farbe kelimesinden gelen F merkezleri olarak adlandırılır (Şekil 2.6). Bu isimlendirmenin nedeni, görünür bölgedeki ışığın adsorpsiyonunun okside renk vermesinden kaynaklanmaktadır. Magnezyum oksitte F-merkezleri, boşlukta bulunan yüke bağlı olarak üç elektronik durumda bulunabilir (Ferrari ve Pacchioni 1996). Diamanyetik oksijen boşlukları, stokiyometrik kafese göre nötr, F^0 veya çift yüklü F^{2+} olabilir, böylece sırasıyla boşlukta iki elektrona sahip olabilir veya hiç elektrona sahip olmayabilir. Bir O^- iyonunun formal olarak uzaklaştırılması, boşlukta hapsedilmiş bir elektronlu bir F^+ merkezi ile sonuçlanır. F^+ merkezleri paramanyetikdir. Yüksek derecede iyonik bir oksidin basit bir kübik kafesi durumunda, yük durumu kütledeki izole anyon boşluklarını tanımlamak için yeterlidir. Yüzeyde durum daha karmaşıktır, çünkü yüzey analogisi yalnızca mükemmel teras bölgelerinde değil, aynı zamanda basamaklar, köşeler veya kıvrımlar gibi her yüzeyde bulunan yapısal kusurlarda da bulunabilir. Enerjik olarak basamaklar, köşeler veya kıvrımlar ideal teras bölgelerine kıyasla güçlü bir şekilde tercih edilir ve hesaplamalar terastan düşük koordineli bölgelere difüzyonun beklenmesi gerektiğini göstermektedir (Carrasco vd. 2006; Rinke vd. 2012).

❖ Katyon boşlukları: Katyon boşlukları, V^0 , V^- ve V^{2-} kusurlarıyla sonuçlanan Mg, Mg^+ veya Mg^{2+} türlerinin uzaklaştırılmasıyla ilgilidir. V^- merkezleri paramanyetikdir. V^- ve V^{2-} durumlarında, elektronlar komşu O atomları üzerinde lokalize olur (Pacchioni ve Ferrari, 2000).

❖ Safsızlık atomları: Bir nokta kusurunun kimyasının reaksiyon için belirleyici olduğuna inanılan önemli bir durum, iki değerlikli Mg^{2+} iyonlarının tek değerlikli Li^+ ile yer değiştirmesiyle yüksek reaktif O^- iyonlarının oluşturulduğu Li-katkılı MgO ile metanın oksidatif bağlanmasıdır (Ito ve Lunsford 1985). O^- iyonu paramanyetik bir merkezdir.

❖ (111) mikroyüzler (microfacets): Yeniden yapılandırılmış bir (111) kutup yüzeyine benzeyen pramide benzer bir yapıda koordineli atomlardan oluşan küçük topluluklar (111) mikroyüzleri meydana getirmektedir. Bu mikroyüzler, oksijen değişim reaksiyonlarının meydana geldiği merkezler olarak önerilmiştir.

❖ Radikal Oksijen Merkezleri: Radikal O^- merkezleri, sadece malzemenin alkali metal iyonlarıyla katılanmasıyla değil, yüzeyde çeşitli yollarla da oluşturulabilir. Radikal O^- yüksek bir kimyasal reaktivite sergiler ve düşük koordinasyonlu bölgelerin ve/veya düzenli teras bölgelerinde de bulunabilirler.

❖ Anyon boşluğu topakları (aggregates): Belirli koşullar altında, yığın haldeki MgO üzerinde O boşluklarının topakları oluşabilir. Bu topakların en küçüğü iki bitişik O boşluğundan oluşan M merkezleridir.

❖ Sığ elektron tuzakları: MgO yüzeyinde bulunan bazı özel bölgeler yaklaşık 1eV enerjiyle elektronları bağlayıp tuzak oluşturabilirler. Bu bölgeler arasında düşük koordinasyonlu katyonlar (örneğin Mg^{2+}_{3c}), boşluklar ve ters köşe gibi diğer morfolojik bölgeler bulunabilir.

❖ Derin elektron tuzakları: Polikristalin MgO üzerindeki paramanyetik merkezlerin sayısı, alkali metal biriktirme veya moleküler hidrojene maruz bırakma ve UV ışınlanması gibi kimyasal yollarla artırılabilir. Bu artış derin elektron tuzakları veya $(M^+)(e^-)$ çiftlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nötr kusurlar, karakteristik EPR (Elektron Paramanyetik Rezonans) sinyallerine sahip renk merkezleridir.

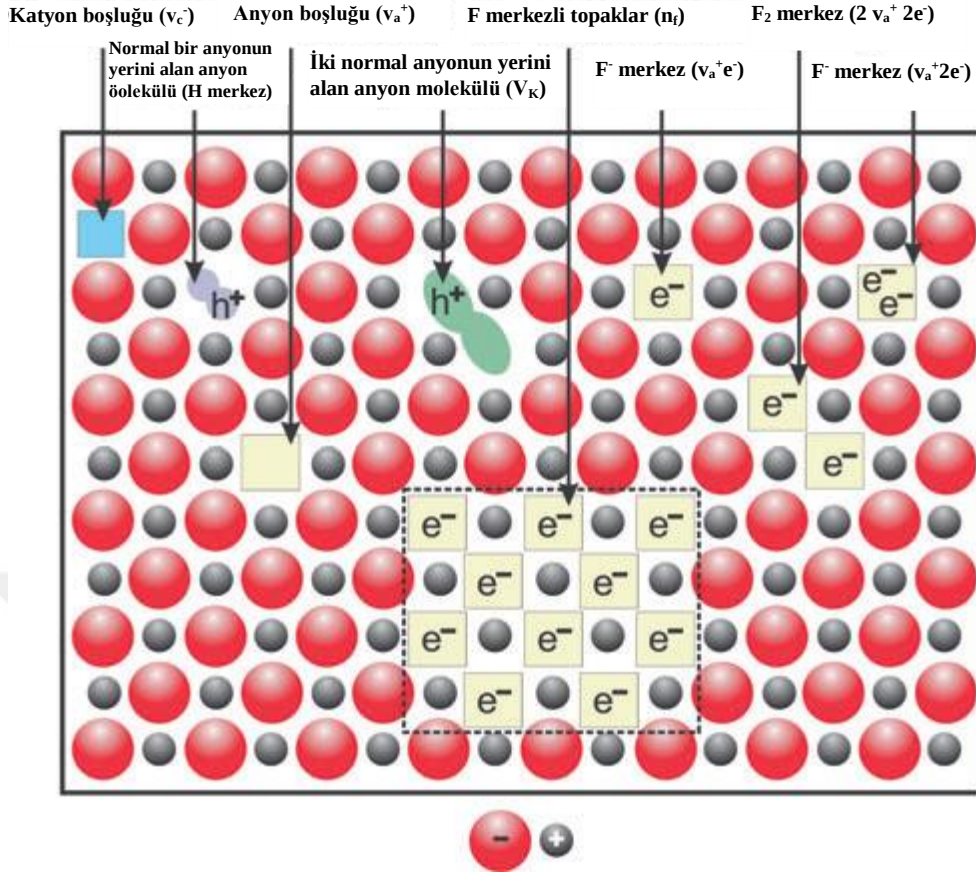
❖ Tane sınırları (Grain Boundary, GB): MgO nanokristallerinde taneler arası geçişte gerçekleşen 2D bir kusur türüdür, oksitin elektriksel ve manyetik özelliklerine etkisi bulunmaktadır.

Çizelge 2.2’de yukarıda anlatılan MgO’ye ait yüzeysel ve noktasal kusurlar tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 2.2 MgO’in sahip olduğu en önemli yüzey nokta kusurlarının özeti (Pacchioni ve Freund, 2013).

Kusur	Sembol	Şematik Tanımlama
Düşük koordinasyonlu katyon	$Mg^{2+}_{nc} (n = 3, 4)$	Koordinatif olarak doymamış katyon
Düşük koordinasyonlu anyon	$O^{2-}_n (n = 3, 4)$	Koordinatif olarak doymamış anyon
Hidroksil grup	$(O_{nc}H) (n = 3, 4)$	O^{2-} ’ye bağlı proton
Anyon boşluğu	$F^{m+}_{nc} (m = 0, 1, 2; n = 3, 4, 5)$	Tuzaklanmış elektronlarla eksilen oksijen
Katyon boşluğu	$V^{m-}_{nc} (m = 0, 1, 2; n = 3, 4, 5)$	O komşularında boşluklar bulunan eksik katyon
Mg ve O boşluğu	$VMgO$	Katyon ve anyon boşluğu
Safsızlık Atomları	M^{x+}/O^{y-} (örneğin Mg^{2+}/X^{2-})	İkame katyon (M) veya anyon (X)
Oksijen radikali	$O^{-}_{nc} (n = 3, 4, 5)$	O anyonunda hapsolmuş boşluk
Anyon boşluğu kümesi	$M^{m+} (m = 0, 1)$	İki (ya da daha fazla) bitişik oksijen boşluğu
Yüzeysel elektron tuzakları	$MgO_{nc}(e^-) (n = 3, 4)$	Pozlanmış katyonlarda tuzaklanmış elektronlar
Derin elektron tuzakları	$MgO_{nc}(H^+)(e^-) (n = 3, 4)$	Proton (H^+) ve elektron çifti
Derin elektron tuzakları	$MgO_{nc}(M^+)(e^-) (n = 3, 4)$	Katyon ve elektron çifti
Tane sınırları	GB	MgO nanokristalleri arasındaki arayüz

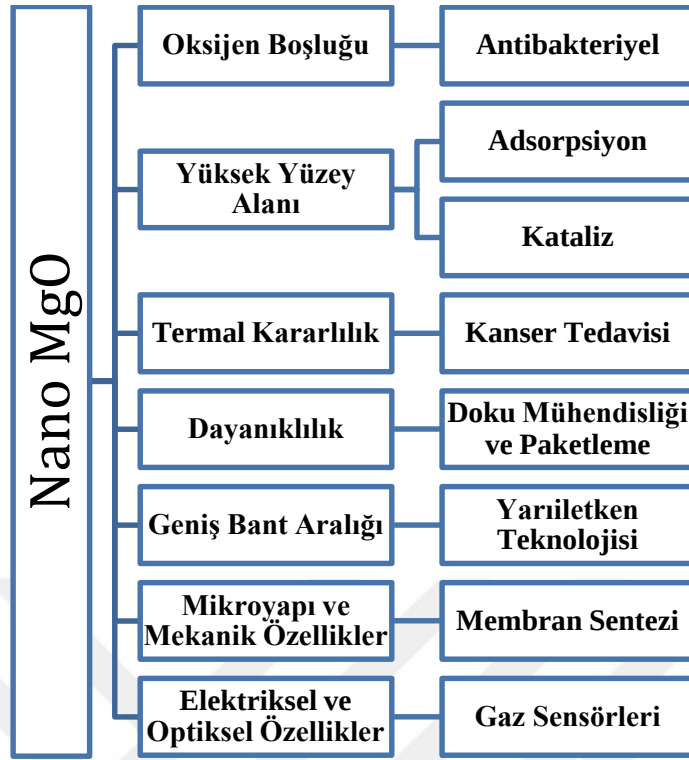
Şekil 2.6’de NaCl yapısındaki kristallerde bulunan renk merkezi kusurları gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Halit yapıya sahip (NaCl) kristallerdeki renk merkezleri (Schwartz ve Lang 2016)

2.7. Magnezyum Oksitin Uygulamaları

MgO nanomalzemelerin yüksek yüzey alanı, kimyasal ve termal kararlılık, geniş bant aralığı, biyouyumluluk, düşük kırılma indisi, iyi elektron transfer yeteneği, toksik olmaması, yüzey kusurları ve yüzeyde boş oksijen üretimi gibi çeşitli özellikleri farklı uygulamalara yol açmasına neden olmaktadır. MgO'nun çoklu uygulamalara yol açan çeşitli özellikleri Şekil 2.7'de özetlenmiştir.

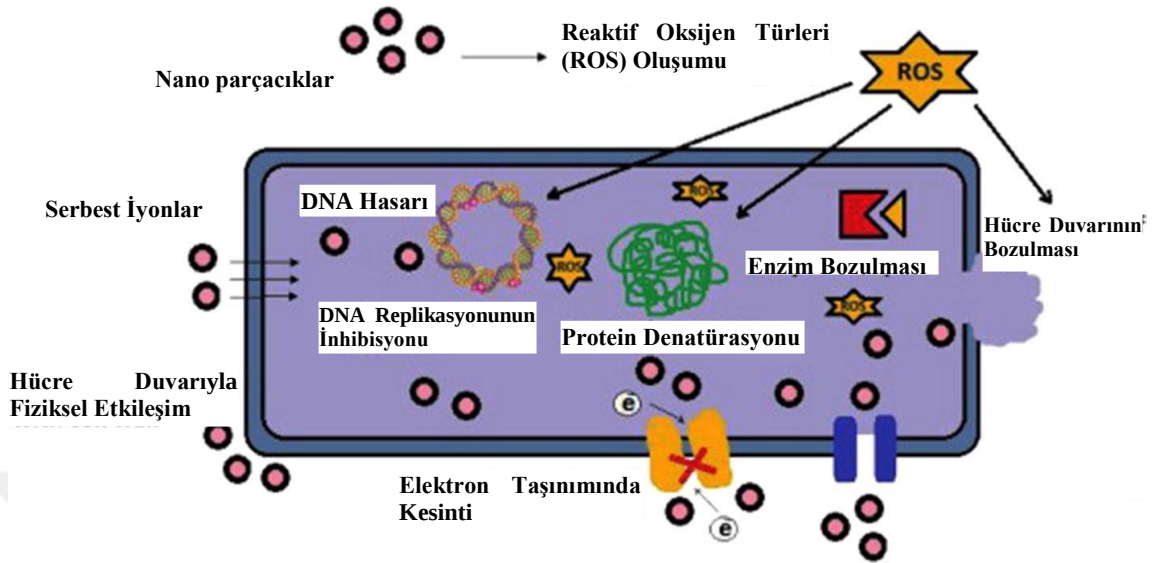


Şekil 2.7 Farklı kristal boyutu ve morfolojisine bağlı olarak, MgO'nun çoklu uygulama alanları (Chinthala vd. 2021).

2.7.1. Magnezyum oksitin antimikrobiyal aktivitesi

Nanoteknoloji, antibiyotik direnci sorunuyla mücadele etmek için umut vadeden bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Mevcut antibiyotiklere direnç gösteren patojenlerin sayısı giderek artmakta ve yeni ilaçlar geliştirme ihtiyacı bulunmaktadır. Nano ölçekteki malzemeler, ilaç dağıtımında kullanılarak tedaviye daha etkili bir şekilde ulaşmayı sağlar. Bu malzemelerin yüksek yüzey alanı, antibakteriyel etkilerini artırmaktadır. Özellikle MgO, düşük maliyeti, stabil yapısı ve toksik olmaması nedeniyle umut vadeden bir metal oksit olarak ön plana bulunmaktadır. MgO nanopartiküllerinin ve kompozitlerinin antimikrobiyal aktivitesi üzerine yapılan çalışmalar, bu malzemelerin potansiyelini göstermektedir. Metal oksit nanopartiküllerinin antibakteriyel etkilerinin nasıl oluştuğu üzerine önerilen popüler yollar arasında, metallerin nanopartiküllerden çözünerek serbest metal iyonu toksisitesine yol açması ve nanopartiküllerin yüzeylerinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşarak oksidatif strese neden olması yer almaktadır (Dizaj vd. 2014;

Daniel ve Shoba 2015). Metal oksit nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesi için önerilen olası mekanizmalar Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8 Metal oksit nanopartiküllerinin mikrobiyal hücre duvarı üzerindeki antibakteriyel mekanizması (Dizaj vd. 2014))

Metal oksit nanopartiküllerin yüzeylerinde bulunan hidroksil radikalleri, süperoksit iyonları, hidrojen peroksit ve hidroperoksil radikalleri gibi reaktif oksijen türleri (ROS) hücre zarına zarar vermekte ve hücre ölümüne yol açmaktadır. Bu türler ayrıca mikroorganizmaların DNA hasarına ve protein denatürasyonuna neden olabilirler. Araştırmalar, MgO nanopartiküllerinin antimikrobiyal özelliklerinin aktif oksijen üretimi nedeniyle oluştuğunu göstermektedir. MgO konsantrasyonunun artmasıyla antimikrobiyal etkinliğin de arttığı belirtilmektedir (Foster vd. 2011).

2.7.2. Magnezyum oksitin katalitik etkisi

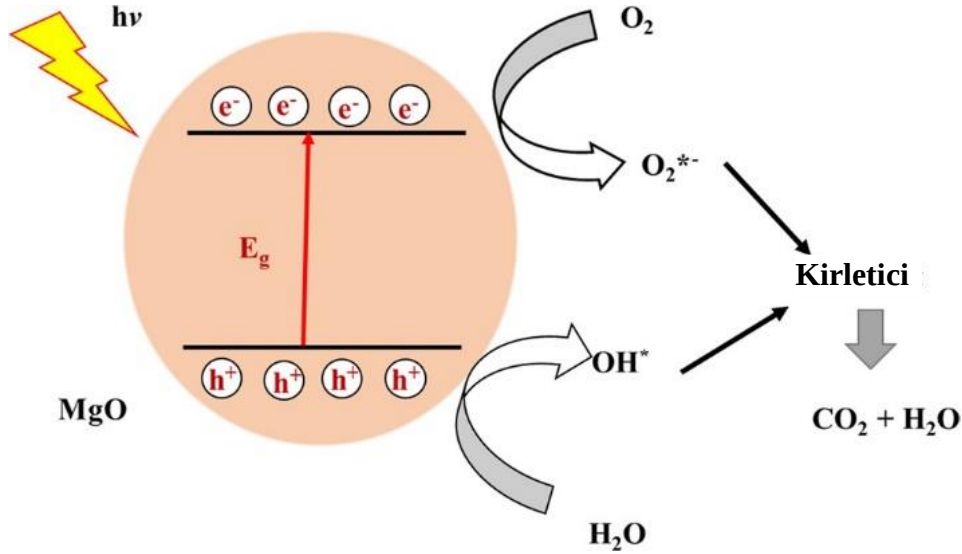
Heterojen katalizörler genel olarak, reaktanları aktif bölgelerine adsorbe ederek aktivasyon enerjilerini azaltmaktır. Nanomalzemeler, yüksek yüzey alanlarından dolayı genellikle daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Ayrıca, nanomalzemelerin yüksek yüzey alanının yanı sıra, reaktif kenarlar, basamaklar, bükülmeler, köşe kusurları, hidroksil serbest radikalleri ve boş oksijen bölgeleri katalitik aktivite üretmektedir. Başka bir özellik olarak, MgO nanokompozitlerinin değerlik, asit-baz karakteri, kristal yapısı ve elektronik yapısı gibi olağanüstü özellikleri, onları umut verici heterojen katalizörler haline getirir. Özellikle, yüksek yüzey alanına sahip hidratlı MgO öncülleri, reaksiyonları etkili bir şekilde katalize edebilir (Sarkar vd. 2020). Sutradhar ve diğerleri (2011), asetofenon ile benzaldehit kondenzasyonu için farklı MgO morfolojilerinin katalitik özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan analizlerde, sentezlenen nano-MgO yapılarının gözenekli ve yüksek yüzey alanı sergiledikleri tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen nano-MgO yapıların, birçok aktif baz bölgesi ve kenar, köşe, basamak kenar ve basamak köşe gibi yapısal özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Üretilen bu nanoyapıların güçlü baz katalizör özelliği sergilediği ve %99 dönüşüm oranı verdiği bulunmuştur. Bu dönüşüm oranı heterojen baz katalizörü olarak MgO mikro tabakalarının kullanılmasının faydasını ortaya koymaktadır (Chinthala vd. 2021).

2.7.3. Magnazyum oksitin biyodizel üretiminde kullanımı

Alkali metal oksitler ve karışık metal oksitler, katı ve sıvı yağların biyodizele transesterifikasyonu reaksiyonları için yaygın olarak kullanılan baz katalizörlerdir. MgO, diğer metal oksitlere kıyasla daha küçük parçacık boyutu, kararlılık, dağılık aktif bölgeler ve toksik olmayan yapısı sayesinde üstün bir baz katalizördür. Ayrıca MgO bazı çeşitli nanokompozitler, sentezlerde yüzey alanlarını ve bazikliği artırmak için kullanılmaktadırlar. Bu çalışmalar, MgO'nun biyodizel endüstrisinde katalizör, katalizör desteği ve karma katalizör olarak yaygın bir şekilde uygulandığını göstermektedir. Abukhadra ve arkadaşları (2020), hint yağının biyodizele transesterifikasyonu için mikrodalga ısınlama kullanarak diatomit substrattan MgO/CaO nanorodlarını sentezlemişlerdir. Çalışmada, ağırlıkça %6 MgO/CaO yüklemesi ve 15:1 etanol/yağ oranı ile 70°C'de (70 dakikada) % 96,2 biyodizel verimi elde edilmiştir. Verim, ultrasonik dalgaların varlığında 60 dakika içinde % 98,8'e yükselmiştir. MgO/CaO tarafından sağlanan bazik bölgeler, trigliserit ve etanol moleküllerinin bölünmesinde önemli bir rol oynamıştır (Abukhadra ve ark. 2019).

2.7.4. Magnezyum oksitin fotokatalitik uygulamaları

Endüstriler, organik ve inorganik atık suları 10 ila 200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda deşarj etmektedir. Bu atık sularda bulunan kirleticiler, stabilite, toksisite ve potansiyel kanserojen etkileri nedeniyle önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle, atık suların etkili bir şekilde arıtılması için artan bir ihtiyaç söz konusudur. Son zamanlarda, MgO kompozitleri, fotokataliz, ultrasonikasyon ve ozonlama gibi gelişmiş oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılmıştır (Sarkar ve ark. 2020). Bu süreçlerde, mor ötesi ışığın etkisiyle, valans bandındaki elektronlar iletim bandı için uyarılır ve valans bandında deliklerin oluşmasına neden olur. Daha sonra bu delikler hidroksil iyonları tarafından kolayca tuzağa düşürülerek hidroksil radikalleri oluşturulur. (Lopes ve ark. 2021). Bu ara ürünler daha sonra serbest radikallerle reaksiyona girerek CO₂ ve H₂O'ya mineralize edilir, böylece kirleticiler sudan uzaklaştırılır. Bu gelişmiş oksidasyon süreçleri, atık suyun etkili bir şekilde arıtılması için umut verici yaklaşımlardır. Organik bileşiklerin MgO kullanılarak fotokatalitik bozunma mekanizması Şekil 2.9'da gösterilmektedir.



Şekil 2.9 MgO kullanılarak, organik kirlenicilerin fotokatalitik etkiyle bozunma mekanizması (Chinthala vd. 2021).

Mageshwari ve diğerleri (2013), yapılan bir çalışmada sentezlenen MgO nanomalzemelerin metil turuncu ve metilen mavisinin foto bozunumunda önemli bir aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. Sentezlenen MgO nanomalzemelerde bulunan doğal kusurların, fotokatalitik aktivitelerini arttırdığı görülmüştür (Mageshwari vd. 2013). Farklı bir çalışmada Salehifar ve diğerleri (2016), mikrodalga tabanlı bir yöntemle sentezlenen MgO nanorodları ile metilen mavisinin %90'ının rengini 180 dakika içinde görünür ışık altında gidermeyi başarmışlardır. Çalışma sonunda, MgO üzerindeki doğal kusurların varlığının fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olduğu görülmüştür (Salehifar vd. 2016).

2.7.5. Magnezyum oksitin medikal uygulamaları

Son zamanlarda, MgO nanoparçacıklar bir teşhis ve tedavi aracı olarak tıbbi uygulamalar bulmuştur. Ayrıca, MgO nanoparçacıklar kanser hücrelerini tedavi etmek için kullanılmıştır. Kanser, dünya çapında birçok insanın önemli ölüm nedenlerinden biridir; kemoterapi ve radyoterapi dışında daha iyi tedavi yöntemleri bulmak için çalışmalar yapılmaktadır. Hipertermi, halihazırda kullanılmakta olan yeni tedavi yöntemlerinden biridir, ancak tedavi tümörün sağlıklı hücrelerinin etrafındaki sıcaklığı korumakta zorluk çekmektedir. Hipertermi tedavisinde, etkilenen dokunun etrafına yerleştirilen manyetik nanoparçacıklar, yüksek frekanslı manyetik alan (kHz) nedeniyle sınırlı bir ısınmaya maruz kalır. Chalkidou ve arkadaşları (2011) Fe/MgO'yu küresel manyetik nanoparçacıklar olarak sentezlemişlerdir; burada Fe çekirdeği ve MgO dış kabuğu oluşturmuştur. Kanser hücrelerinin manyetik aracılı hipertermi tedavisi sırasında Fe/MgO manyetik nanoparçacıklarının in vitro uygulaması, yüksek bir spesifik absorpsiyon oranı, iyi termal verimlilik ve hızlı yanıt ile sonuçlanmıştır. Sadece 2 mM Fe/MgO manyetik nanoparçacık yoğunluğunda yüksek bir spesifik absorpsiyon oranı gözlenmiş ve sağlıklı dokular etkilenmemiştir. Birçok insanın kemiklerinde hasar veya bozulma yaşaması, etkili biyomateryallerin tedavi için önemli hale gelmesini sağlamıştır. Ancak mevcut yöntemler, sınırlı başarı göstermektedir. Doku mühendisliği için biyomalzemeler, dokuyla mekanik ve kimyasal açıdan uyumlu olmalıdır. Son dönemde

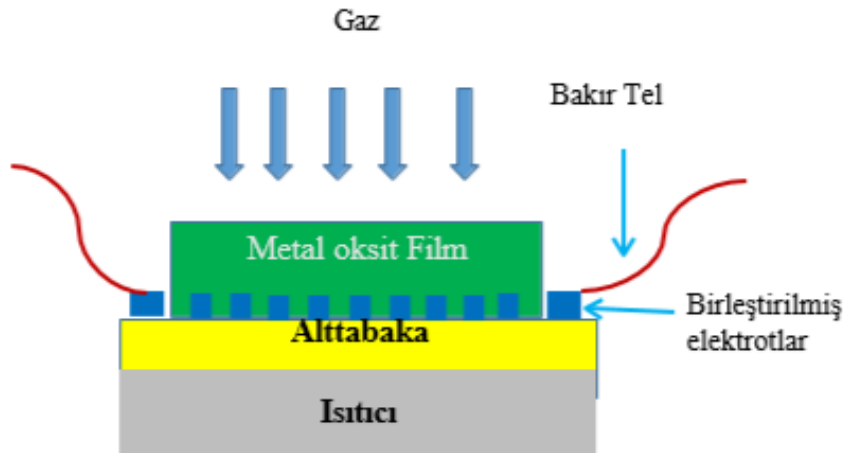
yapılan bir çalışmada, tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan Poli (l-laktid) isimli maddenin mukavemetini, su emilimini ve hidrofilikliğini arttırmak için MgO nanoçubukları içeren bir kompozit üretilmiştir. Eklenen bıyıklar sayesinde, poli(l-laktid)'in Young modülü ve gerilme mukavemeti %78 ve %17 oranında iyileştirilmiştir (Zhao vd. 2016; Chalkidou ve ark. 2011).

2.7.6. Magnezyum oksitin analitik uygulamaları

Akarsulardaki organik ve inorganik maddelerin tespiti, çevresel iyileştirmede önemlidir. Bu tespit için elektrokimyasal sensörler kullanılmaktadır. Bu sensörler düşük maliyetli, yüksek hassasiyetli ve seçiciliği yüksek olduğu için tercih edilmektedir. Bu sensörlerde çeşitli asil metaller, metal oksitler, karbon nanotüpler ve bunların kompozitleri kullanılmaktadır. MgO tabanlı nanomalzemeler ve kompozitleri, elektron transfer kabiliyetleri, katalitik verimlilikleri, düşük difüzyon dirençleri ve yüksek aktif yüzey alanları sayesinde elektrokimyasal sensörler olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, MgO nanomateriyaller askorbik asit, dopamin, ürik asit ve hidrazin gibi çeşitli bileşiklerin tespitinde kullanılan etkili elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesine katkıda bulunmuşlardır (Wahab vd. 2018; Li vd. 2013).

2.7.7. Magnezyum oksitin gaz sensörü olarak uygulamaları

Zehirli gazların tespiti, çevre yönetimi ve korunmasında çok önemlidir. Çeşitli endüstrilerden salınan zehirli gazların varlığını algılamak için farklı gaz sensörleri kullanılmaktadır. Bir gaz sensörünün genel özellikleri düşük güç tüketimi, düşük maliyet, taşınabilirlik, güvenilirlik ve yüksek hassasiyettir (Kuswandi 2019). Tipik bir gaz sensörü, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi bir algılama filmi, elektrotlar ve ısıtıcıdan oluşur (Wang vd. 2010; Rydosz ve Szkudlarek 2015).



Şekil 2.10 Bir gaz sensörünün şematik gösterimi.

Genel olarak, bir gaz sensörü, bir ısıtıcı üzerinde tavllanmış alt tabaka üzerinde biriken bir algılama filminden oluşur. Birbirine geçmiş elektrotlar arasına bir elektrik potansiyeli uygulandığında, alt tabaka sıcaklığı artar (400 °C'ye kadar) ve bu da serbest elektron akışına neden olur. Oksijen varlığında, oksijen yüzeye adsorbe olur ve elektronları çekerek tane sınırlarının yakınında potansiyel bir bariyer oluşturur. Bu

potansiyel bariyer elektron akışını azaltır ve yüksek sensör direncine neden olur. Yanıcı bir gaz sensöre ulaştığında, gazın adsorbe edilmiş oksijen ile oksidasyonu gerçekleşir ve sensör direnci azalır. Böylece ilgili gaz, sensörün direncine bağlı olarak tespit edilebilir (Wang vd. 2010; Rydosz and Szkudlarek 2015).

Son zamanlarda, gaz sensörleri için metal oksitlerin ince filmleri de kullanılmaktadır. Metal oksitlerin katkı maddeleriyle birlikte kullanılması, gaz sensörlerinin seçiciliğini geliştirir. MgO da gaz sensörü uygulamalarında kullanılabilir, çünkü oksidatif katalitik aktivitesi onun gaz algılama kabiliyetini arttırmaktadır (Heitz vd. 2010).

2.7.8. Magnezyum oksitin paketleme alanındaki uygulamaları

Polimerler, düşük maliyetleri ve kolay kullanımları sayesinde ambalaj malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, biyolojik olarak parçalanamamaları, toksisiteleri ve iyi geri dönüşüm stratejilerinin eksikliği gibi dezavantajları vardır, bu da biyopolimerlerin araştırılmasına yol açmıştır. Son yıllarda, doğal biyopolimerler olan kitosan, polilaktitler, polihidroksi alkenoatlar, nişastalar ve selüloz asetat, ambalaj malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Ancak, bu biyopolimerlerin zayıf mekanik ve bariyer özellikleri, düşük termal stabilite ve yüksek nem içeriği doğrudan uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu sorunları çözmek için, metal oksitler gibi çeşitli katkı maddeleri kullanılmıştır. Özellikle, nano-MgO, antimikrobiyal özellikleri ve iyi uyumluluğu sayesinde aktif gıda ambalaj malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Bu tür malzemeler, ambalaj endüstrisinde kullanıldığında, hem ürünlerin kalitesini artırabilir hem de tüketici sağlığını koruyabilir. Konu üzerine yapılan bir çalışmada, gıda ambalajı için MgO nanopartikülleri ile kitosanın birleştirilerek nanokompozit filmler sentezlenmiştir. Yapılan analizlerde MgO ilavesinin filmin elastik modülüne, gerilme mukavemetine, bozunma sıcaklığına, termal kararlılığına, düşük mor ötesi ışık geçirgenliği nedeniyle raf ömrüne ve alev direnci özelliklerine olumlu katkıları olduğu tespit edilmiştir (De Silva et al. (2017).

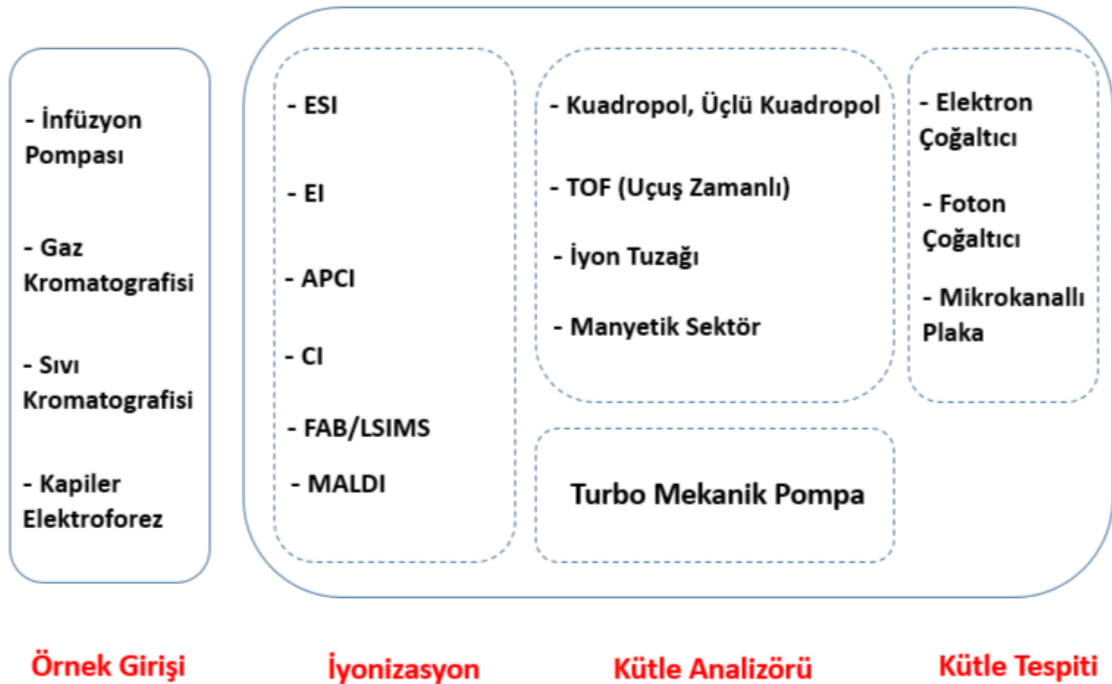
2.8. Metal Alkoksitler

Metal alkoksitler, bir veya daha fazla alkoksit iyonuna bağlı bir metal katyonundan oluşan bileşiklerdir. Bu gruba üye bileşikler $M(OR)_x$ ($M=x$ değerlikli bir metal; $R=$ alkil veya aril grubu) genel formülü ile gösterilmektedir. Alkoksit iyonları, hidroksil grubundan bir hidrojen atomunun çıkarılmasıyla alkollerden türetilen negatif yüklü iyonlardır. Metal alkoksitler yaygın olarak çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör ve öncü olarak kullanılır ve ilaç, seramik ve malzeme bilimi gibi endüstrilerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metal alkoksit reaksiyonunda kullanılan alkolün seçimi, elde edilen metal alkoksitin çözünürlüğü ve reaktivitesi gibi özelliklerini etkileyebilir. Metal alkoksitler çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak hareket etme yetenekleriyle bilinirler. Reaktanların bir araya gelmesi ve reaksiyona girmesi için uygun bir ortam sağlayarak reaksiyonları kolaylaştırabilirler. Ayrıca, metal alkoksitler belirli özelliklere sahip malzemelerin sentezi için öncü olarak da işlev görebilir. Örneğin, metal alkoksitler, seramik ve elektronik cihazların üretiminde uygulamaları olan metal oksitlerin sentezi için öncü olarak kullanılabilir. Metal alkoksitlerin katalizör ve öncü olarak kullanılabilmesi, onları kimya ve malzeme bilimi alanında önemli bileşikler haline getirmektedir (Chisholm 1985; Chisholm vd. 1988).

2.9. Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometrisi (MS), kendiliğinden ya da iyonlaştırma ekipmanları vasıtasıyla iyonize olmuş parçacıkları kütle/yük oranları (m/z) ve bağlı bolluklarına göre ayırabilen gelişmiş sistemlerdir. Parçacıkların kütlelerini, bileşik yapılarını tanımlayabilen ve küçük inorganik moleküllerden biyolojik makromoleküllere kadar aydınlatabilme özelliğine sahip bu analitik sistemler, 1912 yılında fizikçi J. J. Thomson tarafından keşfedilmiştir. Yüksek algılama ve tespit özelliği, onun fizikten yaşam bilimlerine kadar geniş bir uygulama alanı bulmasına neden olmuştur. MS üç temel aşamadan oluşmaktadır. Kimyasal bileşiklerin iyonizasyonu, oluşan yüklü moleküllerin ayrılması ve iyonların m/z oranlarına göre kaydedilmesi (Das, 2007).

Tipik bir MS işleminde, ilgilenilen moleküller iyonizasyon kaynağına örnek girişi ünitesinden gaz olarak veya yoğunlaştırılmış fazda verilebilir. Daha sonra, sıvı veya katı iyonizasyon ünitesinde buharlaşmaya uğrar ve sonrasında pozitif veya negatif yükler elde etmek için iyonize olur. Analizör ünitesi, iyonları üretildikleri bölgeden ayırmak ve bir dedektöre aktarmak için elektrik veya manyetik alanlar ya da her ikisinin kombinasyonunu kullanır ve burada daha sonra yükseltelen bir sinyal üretirler. Analizör bölümü, iyonların dedektöre gidebilmesi için yüksek vakum altında tutulmaktadır. Nihai spektrum, istenen moleküler türlerin kütle/yük oranı hakkında bilgi sağlar. Bu bilgiler ışığında oluşturulmuş bir kütle spektrometresinin basit şematik diyagramı Şekil 2.11'de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Bir kütle spektrometresinin şematik diyagramı. ESI: Elektrosprey iyonizasyon, EI: Elektron iyonizasyonu, APCI: Atmosferik basınçta kimyasal iyonizasyon, CI: Kimyasal iyonizasyon, FAB/LSIMS: Hızlı atom bombardımanı, MALDI: Matriks-destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyonu

Numunenin iyonizasyon kaynağına giriş yöntemi genellikle kullanılan iyonizasyon yönteminin yanı sıra numunenin türüne ve karmaşıklığına da bağlıdır. Örnek doğrudan iyonizasyon kaynağına yerleştirilebilir veya iyonizasyon kaynağına ulaşmadan önce bir tür kromatografi yolundan geçebilir. Kromatografik yöntem genellikle kütle spektrometresinin doğrudan yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografisi (LC), gaz kromatografisi (GC) veya kapiler elektroforez (CE) ayırma kolonuna bağlanmasını içermektedir. Numune kromatogramda, daha sonra bireysel analiz için sırayla kütle spektrometresinin iyonizasyon kaynağına girecek bir dizi bileşene ayrılır.

2.9.1. Kütle spektrometresinin avantajları ve dezavantajları

Kütle spektroskopisinin yanı sıra, metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu için yararlı olabilecek X-ışını kristalografisi, ¹H veya ¹³C-Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, kızılötesi absorpsiyon vb. gibi başka analitik teknikler de mevcuttur. Her tekniğin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. MS'in diğer mevcut tekniklere göre avantajları şunlardır (Chapman vd. 1992; Lover vd. 1997):

- ❖ Numunenin uygun bir çözücü içinde çözünmesi dışında özel numune ön işlemi gerektirmez.
- ❖ Numune doğrudan ya da kromatografik ayırma işleminden sonra verilebilir.
- ❖ MS'in diğer tekniklere göre yüksek hassasiyeti ve hızı, çok düşük konsantrasyonlu kompleks karışımların analiz edilmesini sağlar.
- ❖ İlgili metal komplekslerinin stokiyometrisi MS ile kolayca analiz edilebilir, çünkü kompleksin moleküler ağırlığı doğrudan ölçülür.
- ❖ MS, karışımların analizi için HPLC ve GC gibi kromatografik ayırma yöntemleriyle birleştirilebilir.
- ❖ MS, yapısal bilgilere yol açan MS/MS deneyleri gerçekleştirme imkanı nedeniyle özellikle bilinmeyen molekülün tanımlanmasında uygulanabilir. MS/MS, birbiri ardına sıralanmış kütle analizörleriyle oluşturulmuş bileşikler hakkında daha detaylı bilgi edinmeyi sağlayan gelişmiş bir teknolojidir. Kısaca, ilk MS analizöründe ortaya çıkan moleküler iyonların enerji ve ağır elementlerle çarpıştırılması sonucunda ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ikinci MS analizöründe ayrılması prensibine dayanmaktadır.
- ❖ MS, çözünürlüğü düşük ve moleküler ağırlığı yüksek proteinleri incelemek için NMR'a göre avantajlara sahiptir. NMR, moleküler ağırlığı 30 kDa'dan az olan proteinleri incelemektedirken, MS 500 kDa'dan fazla protein-protein komplekslerini incelemek için kullanılabilir.
- ❖ MS'de saf olmayan örneklerin de analizleri yapılabilir.

Sahip olduğu avantajlarının yanında, MS aşağıdaki bazı dezavantajlara da sahiptir:

- ❖ ESI gibi yumuşak bir iyonizasyon sistemi dışında, kovalent olmayan kompleksler genellikle bozulur.
- ❖ Stereo izomerleri ayırt edemez.
- ❖ Pahalı bir enstrümantasyon metodudur.

2.9.2. Kütle spektrometresinde iyon kaynakları

İyon kaynağının rolü nötr atomları veya molekülleri iyonlara dönüştürmektir. Tüm kütle spektrometreleri atomları pozitif veya negatif iyonlar şeklinde yönlendirmek için elektromanyetik alanlar kullanır, bu nedenle iyonlaşma gereklidir. Nötr atomları iyonlaştırmanın yanı sıra, iyon kaynağı iyonlara bir dereceye kadar odaklama, kolimasyon ve hızlandırma sağlar. İyonizasyon yönteminin seçimi, iyonizasyon işlemi sırasında aktarılan iç enerjiye ve iyonize edilecek analitlerin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır (Vikse ve McIndoe 2018).

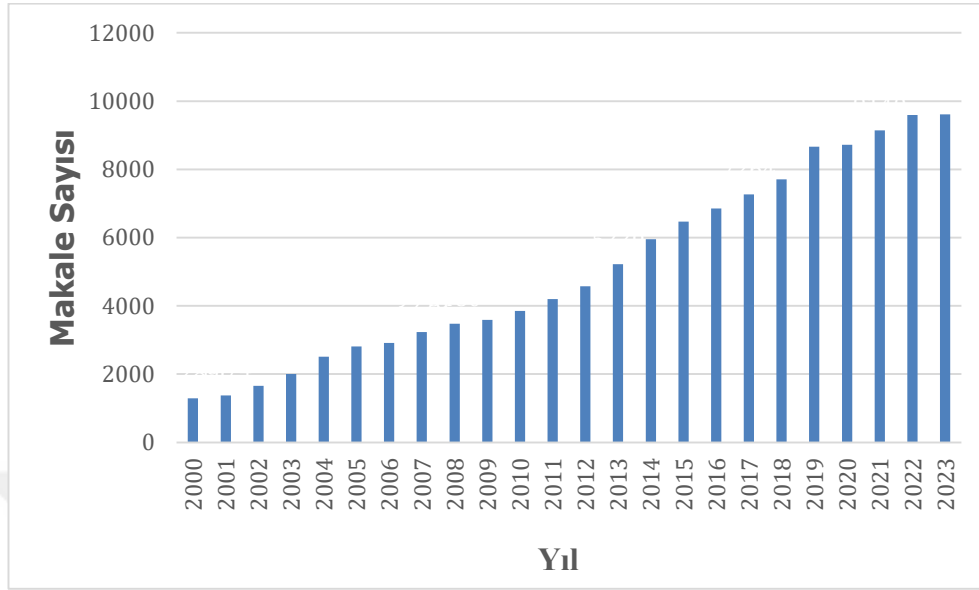
Genellikle kullanılan iyon kaynakları iki ana sınıfa ayrılabilir. Birinci sınıf, düşük basınçta çalışan kaynaklarla ilgilidir ve elektron iyonizasyonu (EI) ve kimyasal iyonizasyon (CI) kaynaklarını içerir. EI tekniğinde iyonlar, gaz fazı atomlarının veya moleküllerinin enerjik elektronlarla etkileşimi (Kitson vd. 1996) ve CI tekniğinde, iyon kaynağı odasında bulunan reaktif gazla atomların veya moleküllerin çarpışması yoluyla üretilir (Munson ve Field, 1966). Bu iki teknik gaz fazı iyonizasyonu için uygundur ve bu nedenle kullanımları yeterince uçucu ve termal olarak kararlı bileşiklerle sınırlıdır. Bu tip iyonlaştırma kaynakları sert iyonlaşma mekanizmaları olarak isimlendirilir.

İkinci kategori, sıvı faz iyon kaynağı ve katı faz iyon kaynakları olmak üzere iki tipte bulunmaktadır. Sıvı faz iyon kaynağında analit çözelti formundadır. Çözelti, iyonların atmosferik basınçta üretildiği ve bazı vakum pompalama aşamaları yoluyla kütle spektrometresine odaklandığı kaynağa damlacıklar halinde verilir. Atmosferik basınç kimyasal iyonizasyonu (APCI) ve elektrosprey iyonizasyonu (ESI) sıvı faz iyon kaynağına karşılık gelmektedir (Bruins 1991; Cole 1991). APCI ve özellikle de ESI teknikleri yüklü, polar/polar olmayan ve kovalent olmayan metal kompleksleri için uygun iyonlaştırma teknikleridir. Bu tip iyonlaştırma kaynakları yumuşak iyonlaşma mekanizmaları olarak isimlendirilir.

2.9.2.1. Elektrosprey iyonlaşması

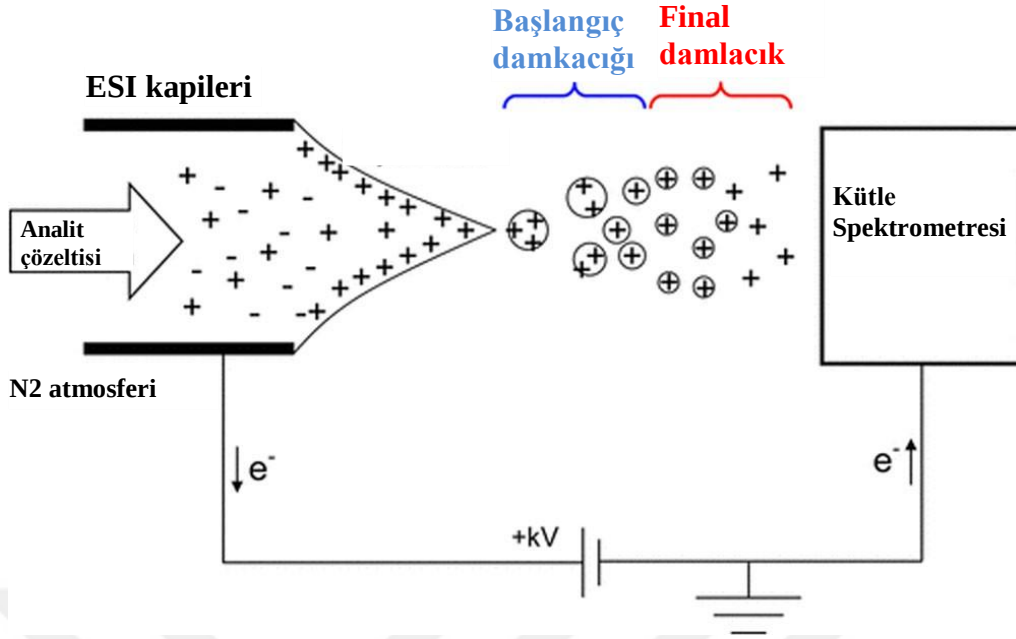
Elektrosprey iyonizasyonu (ESI), proteinler ve polimerler dahil olmak üzere termal olarak kırılabilir ve yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin analizi için uygun bir tekniktir, bununla birlikte son zamanlarda koordinasyon komplekslerini içeren uygulamalarda bir artış söz konusudur. Oldukça nazik bir iyonizasyon işlemi olan ESI, çözelti iyonlarının gaz fazına aktarılmasını içerir ve tipik olarak çok az parçalanma içeren veya hiç parçalanma içermeyen moleküler iyonlar verir. Bu teknikle elde edilen spektrumlar, kolay yorumlama için daha faydalıdır. ESI esas olarak 1980'lerin ortalarında Fenn ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir ve Fenn bu başarısıyla 2002 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır. Keşfinden günümüze ESI'ye olan ilgi artmıştır ve günümüzde de en çok kullanılan kütle spektrometrik iyonlaştırma teknikleri arasındadır.

(Vikse ve McIndoe 2018; Wesdemiotis vd. 2023). Şekil 2.12’de, son 20 yılda ESI kullanılarak yapılan bilimsel çalışmaların, yıllara göre değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 2.12. ESI iyonlaştırma tekniği yardımıyla yapılan çalışmaların yıllara göre değişimi

Elektrosprey işleminde, seyreltik analit çözelti mekanik bir sıringa pompası ile hipodermik bir iğne veya paslanmaz çelik kapiler yoluyla ayarlanan akış hızında iyonlaşma ünitesine enjekte edilir. Metal kapiler uç ile iyonların kütle analizörüne geçiş için yol aldığı metal kapiler arasında çok yüksek bir voltaj (2-6 kV) uygulanır. Bu güçlü elektrik alanı, numune çözeltisinin yüksek yüklü elektrosprey damlacıklarından oluşan bir aerosol halinde dağılmasına neden olur. Kapiler etrafında eş eksenli bir kılıf gazı (kuru N₂) akışı daha iyi nebulizasyon oluşmasını sağlar. Bu gaz akışı aynı zamanda kapiler ucundan çıkan spreyn kütle spektrometresine doğru yönlendirilmesine yardımcı olur. Yüklü damlacıklar, nitrojen akışıyla desteklenen çözücü buharlaşmasıyla boyut olarak küçülür. Son olarak, yüklü analitler damlacıklardan salınır ve bunların bir kısmı ısıtılmış bir kapiler deliğinden geçerek yüksek vakum altında tutulan kütle spektrometresinin analizörüne ulaşır. Isıtılmış kapiler, içinden geçen iyonların tamamen çözülmesine neden olur. Kurutucu gaz ve ısıtılmış kapiler kullanımı sistemin sağlamlığını etkileyebilir ve kümelenmiş iyon oluşum derecesini azaltabilir (Shibdas Banerjee and Shyamalava Mazumdar). Şekil 2.13’te ESI yönteminin çalışma mekanizması gösterilmiştir. ESI yönteminde, pozitif modda bileşikler genellikle $(M+H)^+$ olmak üzere bazen de $(M+2H)^+$, $(M+3H)^+$ iyonları oluşabilmektedir. Bununla birlikte, kolay iyonlaşan bileşiklerde doğrudan M^+ iyonunun oluştuğu da görülebilmektedir. Negatif modda ise sıklıkla $(M-H)^-$ iyonlaşması görülmektedir (McIndoe ve Vikse 2019; Kebarle 2000)



Şekil 2.13 ESI’da iyonlaşma oluşumunun şematik görünümü (Wesdemiotis vd. 2023)

2.9.2.2. Diğer sık kullanılan iyonlaştırma teknikleri

❖ Atmosferik Basınçlı Kimyasal İyonizasyon (APCI), atmosferik basınçta gerçekleşen bir iyonizasyon tekniğidir. APCI genellikle bir proton transferi (pozitif iyonlar) veya proton soyutlama (negatif iyonlar) mekanizması yoluyla örnekten protonlanmış veya deprotonlanmış moleküler iyonlar üretir. En yaygın olarak yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) veya diğer akış ayırma teknikleri ile bağlantılı olarak kullanılır. APCI’nin başlıca uygulama alanları düşük kütleli organik bileşiklerin iyonlaştırılmasıdır. Bununla birlikte, termal olarak kararsız bileşiklerin analizi için uygun değildir. APCI işleminde, protonlanmış $[M+H]^+$ veya deprotonlanmış $[M-H]^-$ moleküllerinin oluşumu gerçekleşir. İyonlar oluşuktan sonra, diğer atmosferik basınç iyonizasyon kaynaklarında olduğu gibi püskürtme ve odaklama aşamasına girerler. APCI’nin potansiyel bir avantajı, polar bir çözücü yerine polar olmayan bir çözücü mobil faz çözeltisi olarak kullanmanın mümkün olmasıdır, çünkü polar olmayan çözücü ve ilgili moleküller korona deşarj pimine ulaşmadan önce gaz haline dönüştürülür (Bruins 1991).

❖ EI yönteminde, gaz fazında bulunan örnek molekülleri vakum koşullarında (10^{-5} - 10^{-6} tor) tungsten ya da renyum bir filamentten yayılan enerjik elektronlar (70 eV) yardımıyla bombardımana uğratılmaktadırlar. Çarpışma sırasında bombardıman edilen molekülden bir elektron kopar, bu durumda molekül iyonlaşır ve pozitif iyon haline gelir. Eğer analit yüksek bir elektron ilgisine sahipse molekülün yapısına elektron eklenir ve bu durumda negatif iyonlar oluşurancak genellikle pozitif olarak iyonlaşmış moleküllerden faydalanılmaktadır. EI’nin yüksek vakum ortamında gerçekleştirilmesindeki amaç moleküller arası çarpışmayı minimuma indirmektir (Niessen 2006; Dass 2007; Westman ve Brinkmalm 2009). EI tekniğinin uygulanmasındaki en önemli zorluk, elektron bombardımanı sırasında analit molekülüne kazandırılan fazla enerji ile molekülün hızlı bir şekilde parçalanmasıdır. Bu parçalanma moleküler iyonun spektrumunda gözlenememesi veya düşük sinyal şiddeti nedeniyle diğer sinyallerden ayırt

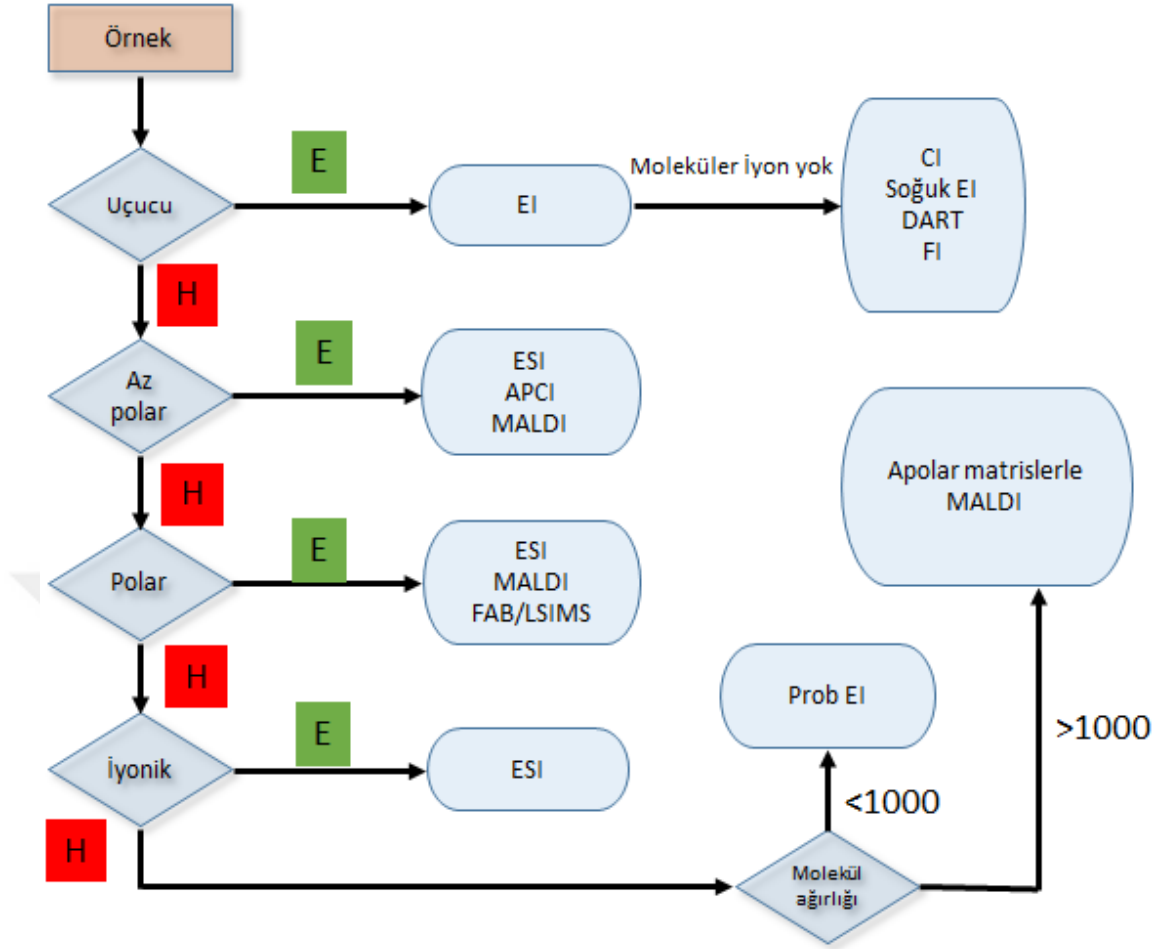
edilmemesine neden olmaktadır. EI yöntemi Dempster tarafından 1916'da keşfedilmiştir ve günümüzde halen organik kimyada küçük moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaya devam etmektedir.

❖ CI tekniği, molekülün aşırı parçalanmasını sınırlamakta ve moleküler iyonların oluşumunu artırmaktadır. Bu bakımdan, EI tekniğine göre daha yumuşak bir iyonizasyon tekniğidir (Bush 2000; Ardrey 2003). EI tekniğinde analit direkt olarak elektron bombardımanına maruz bırakılarak iyonlaştırılırken; CI tekniğinde iyonlaşma iki aşamada gerçekleşmektedir. Öncelikle reaktif gaz molekülleri 200-500 eV elektron enerjisi ile iyonlaştırılır, daha sonra oluşan reaktif gaz iyonları çarpışma sırasında yükünü nötral analite aktarmaktadırlar. Yaygın olarak kullanılan reaktif gazlar arasında; metan, isobütan ve amonyak sayılabilir. Bu gazlar arasında en yaygın kullanılan metan (CH_4) gazı iyonlaşarak $(\text{CH}_5)^+$ iyonlarını oluşturmaktadır ve bu iyonlar analit molekülleri ile reaksiyona girerek pozitif yüklerini analite geçirmektedir (Ardrey 2003; Dass 2007; Westman-Brinkmalm ve Brinkmalm 2009).

❖ Hızlı atom bombardımanı (FAB) ve sıvı ikincil iyon kütle spektrometresi (LSIMS) yöntemlerinin her ikisi de, hızlı hareket eden parçacıklar ile sıvı bir matris içinde çözülmüş numunenin bombardıman edilmesini içermektedir. Parçacıkların enerjisi, analiz için matris ve numuneyi gaz fazına püskürtmek için yeterlidir. Düşük uçuculuk, kimyasal eylemsizlik, düşük viskozite, numuneyi çözme yeteneği ve iyonizasyona yardımcı olma özelliklerine sahip çeşitli sıvılar matris olarak kullanılmaktadır. FAB, metal komplekslerinin incelenmesinde redoks, parçalanma ve kümeleme işlemleriyle komplike olabilir, ancak yine de organometalik ve koordinasyon bileşiklerinin kütle spektrometrik analizleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. FAB ve LSIMS nispeten yumuşak iyonizasyon teknikleridir, ancak bir fragman iyonu genellikle spektrumdaki en yoğun tepe noktası olduğu için ESI'dan daha serttir (Vesdemiotis vd. 2023).

❖ Matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu (MALDI), analit ve kristal organik matris moleküllerinin bir karışımını hızla ısıtmak için bir lazer kullanan ve moleküllerin örnek tutucudan ablasyonuna ve buharlaşmasına neden olan çok yönlü bir yumuşak iyonizasyon tekniğidir (Karas vd. 1988; Tanaka vd. 1988). Kullanılan tipik lazer kaynakları neodimyum katkılı itriyum alüminyum garnet (266 veya 355 nm), nitrojen (337 nm), erbiyum katkılı itriyum alüminyum garnet (2,94 μm) ve CO_2 (10,6 μm) sayılabilir. Buharlaşan matris gaz fazına genişler ve bozulmamış analit moleküllerini genişleyen matris bulutunun içine çeker (Chang vd. 2007). Matris molekülleri ve parçaları fotoiyonize olabilir ve daha sonra proton transferi yoluyla analit moleküllerini iyonize edebilir (Dreisewerd 2003). MALDI, genellikle yüksek molekül ağırlıklı biyomoleküllerin analizini sağlamada etkili olduğu bilinen bir iyonlaştırma tekniğidir.

Çalışılan bileşiğin özelliklerine göre farklı iyonizasyon yöntemleri kullanılmalıdır. İyonizasyon tekniğinin seçimi kütle spektrometrik çalışmalarda kritik öneme sahiptir. Şekil 2.14'da bir iyonizasyon tekniğinin seçiminde anahtar görevi görebilecek bir akış şeması verilmiştir. Yapılacak olan analizde bu tür bir şema üzerinden ön çalışma yapılması faydalı sonuçlar sağlayabilir.



Şekil 2.14 İyonlaşma tekniğinin seçimi için akış şeması (Vikse ve McIndoe 2018).

2.9.3. Kütle analizörleri

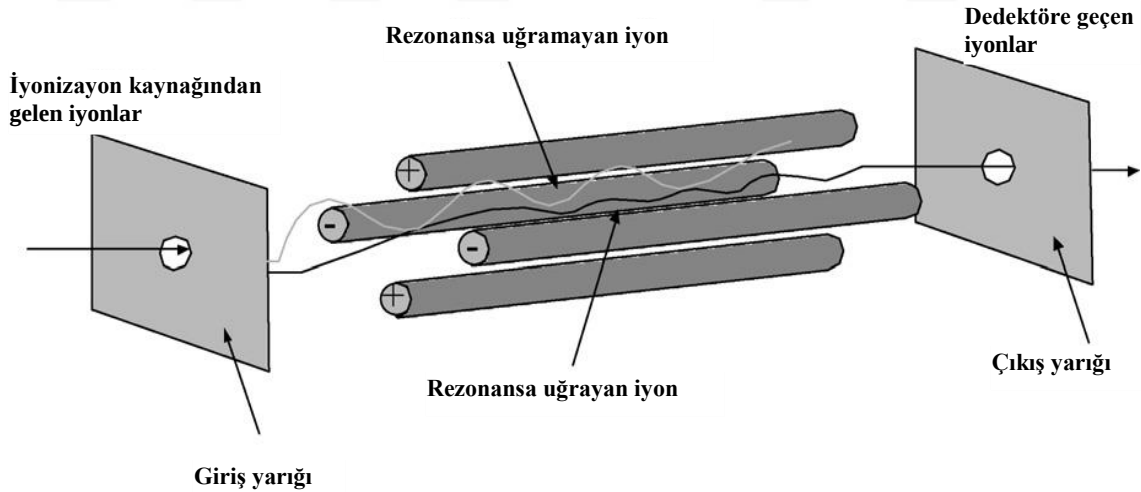
Gaz fazı iyonları üretildikten sonra, daha ileri tespit için izole edilmeleri gerekir. Kütle analizörü, iyonların m/z değerlerine göre ayrıldığı cihazın bir parçasıdır. Hepsi de yüklü parçacıkların elektrik veya manyetik alanlarla etkileşimine dayanan birkaç farklı kütle analizörü türü vardır. Bir analizörün beş ana özelliği şunlardır:

- Kütle aralığı: ölçümlerin gerçekleştirilebileceği m/z aralığını belirler.
- İletim: dedektöre ulaşan iyon sayısı ile kaynakta üretilen iyonlar arasındaki orandır
- Analiz hızı: analizörün belirli bir kütle aralığında ölçüm yapma hızını ifade eder.
- Kütle doğruluğu: kütle analizörü tarafından sağlanan m/z doğruluğunu gösterir.
- Çözme gücü: küçük bir kütle farkına sahip iki iyon için kesin sinyaller verme yeteneğinin ölçüdür.

Günümüzde MS'de dört ana analizör yaygın olarak kullanılmaktadır: kuadrupol (Q), kuadrupol iyon tuzağı (QIT), uçuş zamanı (TOF) ve Fourier Dönüşümlü İyon Siklotron rezonansı (FT-ICR). Bu analizörler boyut, fiyat, çözünürlük, kütle aralığı ve tandem kütle spektrometresi deneyleri (MS/MS) gerçekleştirme kabiliyeti açısından çeşitlilik göstermektedir.

2.9.3.1. Kuadrupol kütle spektrometresi

Kütle analizörü içerisinde hareket eden iyonlar manyetik veya elektriksel bir alandan geçerken hareketleri m/z oranlarından etkilenir ve bu MS'de iyonları ayırmanın ana prensibidir. Kuadrupol kütle analizörü araştırmacıların en yaygın şekilde kullandığı analizörlerinden biridir. Bir kuadrupol, kare bir konfigürasyonda paralel olarak monte edilmiş eşit aralıklı dört silindirik elektrottan oluşur (Şekil 2.15). Karşılıklı elektrot çubukların her çifti elektriksel olarak birbirine bağlı durumda bulunmaktadır. Çapraz olarak yerleştirilmiş çubuk çiftine bir radyo frekansı (RF) AC voltajı ile üst üste bindirilmiş eşit ancak zıt bir DC voltajı uygulanır. Ortaya çıkan elektrik alanı, iyonların x-y düzleminde salınım hareketi ile z yönünde ilerlemesine neden olur. Salınımın genliği m/z oranı ile benzersiz bir ilişki taşımaktadır. Analizörden başarıyla geçen iyonların kararlı yörüngelere sahip olduğu söylenir ve bunlar tespit edilebilir. Öte yandan, istenmeyen iyonların salınım genlikleri büyük ve “kararsızdır”; bu iyonlar metal çubuklara çarparlar, nötralize olurlar ve dedektöre ulaşamazlar. Nötr moleküller kütle analizörüne girdiklerinde kaybolurlar çünkü alandan etkilenmezler ve analizörden geçemezler. Kuadrupol kütle analizörleri, diğer kütle analizörleriyle karşılaştırıldığında sağlam, ekonomik, fiziksel olarak küçük ve çok çeşitli giriş sistemleri ile uyumlu şekilde çalışmaktadırlar (Kicman vd. 2007).



Şekil 2.15 Kuadrupol analizörlerin şematik gösterimi (Kicman vd. 2007).

2.9.4. Dedektörler

Kütle analizöründen geçen iyonlar daha sonra bir dedektör tarafından algılanır ve kullanılabilir bir sinyale dönüştürülür. Günümüzde çeşitli dedektörler mevcuttur. Dedektör seçimi cihazın tasarımına ve analitik uygulamaya bağlıdır. İyonların tespiti her zaman yüklerine, kütlelerine ve hızlarına dayanır. Bazı dedektörler (Faraday kabı), bir

iyon bir yüzeye çarptığında ve nötralize olduğunda üretilen doğrudan yük akımının ölçümüne dayanır. Farklı tip dedektörler ise, gelen iyonun bir yüzeye çarpışarak kinetik enerji transferine dayanır ve bu da bir elektronik akım veren ikincil elektronlar üretir. Belirli bir anda kütle analizörünü terk eden iyonların sayısı genellikle oldukça azdır; bu nedenle kullanılabilir bir sinyal elde etmek için sinyalin çoğaltılması gereklidir.



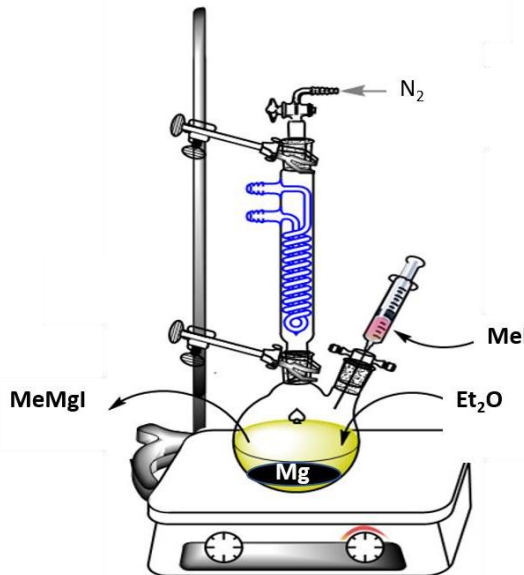
3. MATERYAL VE METOT

Bu bölüm temel olarak iki aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak Mg tabanlı (MeMg(OR)_4 ve $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) öncü alkoksit bileşiklerinin sentez koşulları, aşamaları anlatılmıştır. Daha sonra, sentezlenen bu bileşiklerin kütle spektrometresiyle yapılan karakterizasyon çalışmalarında elde edilen bulgular paylaşılmıştır. Sentez sırasında tüm reaksiyonlar standart Schlenk teknikleri kullanılarak anaerobik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözümler ve alkoller uygun bir kurutucu üzerinde (CaCO_3, Na) geri soğutucu altında ısıtılmış ve kullanım öncesi inert bir gazla (N_2) yıkanarak destile edilmiştir. Daha sonra çözümler, 3 Å gözenek çapında moleküler elekler üzerinde 3 gün boyunca azot atmosferi altında bekletilmiştir. Çalışma için gerekli tüm kimyasallar Merck, Alfa Aesar ve AcrosOrganics firmalarından temin edilmiş ve kullanılmadan önce literatürdeki uygun yöntemler (destilasyon, kristalizasyon, ekstraksiyon) kullanılarak saflaştırılarak kurutulmuştur.

3.1. MgO'nun Sentezlenmesi

3.1.1. Metil magnezyum iyodür (CH_3MgI)'ün sentezlenmesi

Öncelikle granül haldeki Mg önceden temizlenmiş bir schlenk balonuna alınmıştır, ardından vakum altında ısıtılıp kuru azot atmosferinde yıkanmıştır. Daha sonra balondaki Mg absölu dietil eter ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}; \text{Et}_2\text{O}$) ile süspansiyon haline getirilmiş ve reaksiyon ortamı buzla soğutularak 0°C 'ye ayarlanmıştır. Sabit hızla manyetik bir karıştırıcı yardımıyla karıştırılan bu süspansiyona yavaşça şırıngayla uygun miktarda metil iyodür (CH_3I) damlatılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Metil Magnezyum İyodürün sentezi

Karışımın kendiliğinden oda sıcaklığına gelmesi beklenmektedir ve gerekirse ısıtılarak reaksiyonun tamamlanması gerekmektedir. Reaksiyon karışımının renginin zamanla kahverengiye dönmesi metil magnezyum iyodür (CH_3MgI) bileşiğinin

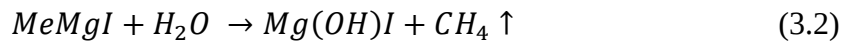
sentezlendiğini göstermektedir. Bu reaksiyona, Grignard reaksiyonu adı verilmektedir (Bkz. Denklem 3.1.)



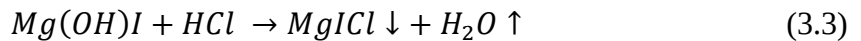
Grignard reaksiyonu, 1912'de Victor Grignard tarafından keşfedilmiştir. Bu reaksiyonun keşfi daha sonra Victor Grignard'a Nobel ödülü kazandırmıştır ve organik kimyada kullanılan temel reaksiyonlardan biri olmuştur (Grignard, 1936). Keşfinden günümüze yapılan kapsamlı çalışmalara rağmen, reaksiyonun mekanizması, çok az niceliksel bilgi ve eksik fikir birliği nedeniyle yeterince aydınlatılamamıştır. Bu mekanizmanın aydınlatılmasındaki temel zorluklar, Grignard reaktiflerinin farklı eterik çözeltilerde farklı kimyasal türler oluşturmaları, R ve X'in doğası ve deney koşullarından kaynaklanmaktadır (Schlenck, 1929). $\text{C}^{\delta-} - \text{Mg}^{\delta+}$ bağının polaritesi Grignard reaktifinin bir nükleofil gibi davrandığını göstermektedir. Bununla birlikte, uygun substratların varlığında bir elektron transfer mekanizmasının oluşabileceği ileri sürülmüştür (Seyferth; 2009).

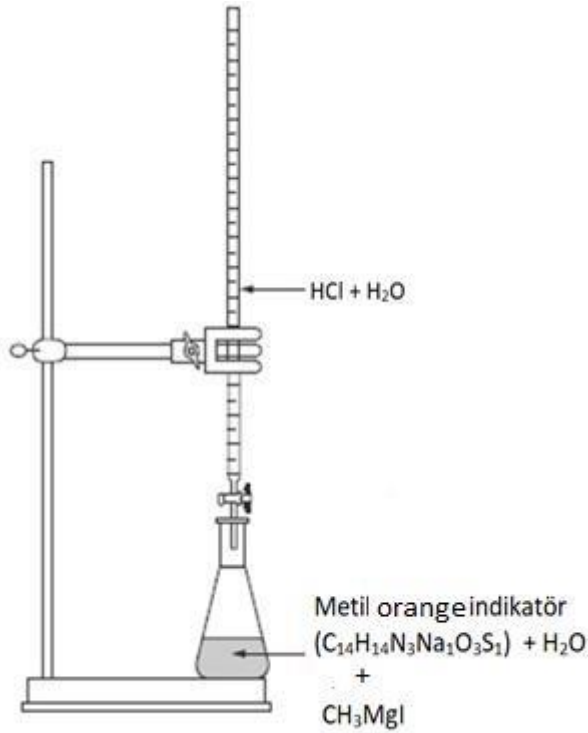
3.1.1.1. Metil magnezyum iyodürün konsantrasyonunun tespiti

Üretilen metil magnezyum iyodür (MeMgI) bileşiğinin konsantrasyonunu tespit etmek için, titrasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlemde, öncelikle içerisinde 100 ml saf su bulunan bir erlene 4-5 damla kadar metil oranj indikatörü ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Na}_1\text{O}_3\text{S}_1$) damlatılır. Daha sonra erlene kontrollü bir şekilde 1 ml metil magnezyum iyodür eklenerek, magnezyum iyodürün oksitlenerek bozunması sağlanır. Karışım hafif sarımsı bir renk alır ve titrasyon işlemi için hazır duruma gelir. Çözeltide bulunan MeMgI saf suda bozunarak Mg(OH)I 'e dönüştürülmüş olmaktadır (Bkz. Denklem 3.2).



Titrasyon işlemi için asit olarak, hidroklorik asit (HCl) kullanılmaktadır. Bir balon joje içerisine öncelikle bir miktar saf su sonrasında da 4,1 ml HCl (%37,5'lik) konulur, daha sonra son balon içerisindeki yoğun HCl çözeltine saf su eklenerek 100 ml'ye tamamlanır. Böylece 0,5 M'lık HCl çözeltisi hazırlanmış olur. Karışım titrasyon büretine eklenip titrasyon işlemi başlatılmaktadır. MeMgI harışımın rengi pembe olana kadar 0,5 M'lık HCl çözeltisi ile titrasyon işlemine devam edilir ve sonuçlardan konsantrasyon miktarı hesaplanır (bakınız eşitlik 3.2). Titrasyon sonunda harcanan HCl miktarından, molariteye (M) bağlı olarak reaksiyon verimi hesaplanır. Titrasyon işlemi şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

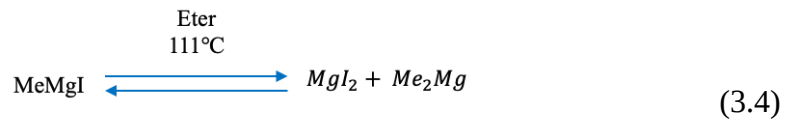




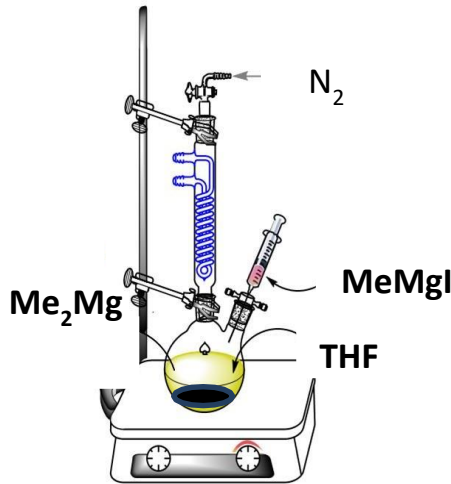
Şekil 3.2. Titrasyon işleminin şematik gösterimi

3.1.2. Dimetil magnezyum ((CH₃)₂Mg)'un sentezlenmesi

Grignard reaktifleri, polar çözeltilerde Schlenk dengesini oluşturmaktadırlar (Denklem 3.4). MeMgI dietil eterde Schlenk dengesini oluşturur ve ortamda MgI₂ (magnezyumiyodür) ve Me₂Mg ((CH₃)₂Mg, dimetil magnezyum) ile denge halinde bulunur.

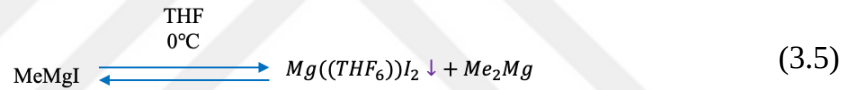


Denklem 3.4'ü sol tarafa kaydırmak için çözügen olarak güçlü Lewis bazı olan THF (tetrahidrofuran) kullanıldığında MgI₂, Lewis asiti, ile ortamda çözünmeyen Mg((THF)₆)I₂ kompleksini oluşturur. THF saf olduğu için reaksiyon hızlı gerçekleşebilmektedir, bunu yavaşlatabilmek için dietil eter ile seyrettilerek reaksiyon gerçekleştirilir. Bir kimyasal reaksiyon dengedeysen ve basınçta, sıcaklıkta veya ürünlerin veya reaktanların konsantrasyonunda bir değişiklik meydana gelirse, değişikliği dengelemek için denge ters yönde kayar. Bununla birlikte, reaksiyon ortamında oluşan ürünlerin konsantrasyonları düşürülürse reaksiyon dengesi ürünlerin oluşum yönüne kaymaktadır.



Şekil 3.3. Dimetil Magnezyum ((CH₃)₂Mg)'un Sentezlenmesi ve Ayrılması

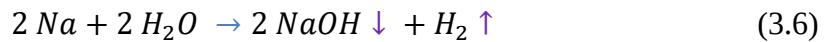
Reaksiyon sona erdiğinde, $Mg((THF)_6)I_2$ çözelti içerisinde çökelirken, dimetilmagnezyum çözünmüş halde kalır. Çöken $Mg((THF)_6)I_2$ süzildükten sonra, süzüntüde kalan çözgen vakum ortamında uzaklaştırılmaktadır. Çözgen THF' in uzaklaştırılmasıyla Me_2Mg beyaz toz şeklinde izole edilmektedir (Bkz. Denklem 3.5).



3.1.3. (MeMg(μ₃-OR))₄ ve Me₆Mg₇(μ₃-OR)₈ öncü moleküllerin hazırlanması

3.1.3.1. Alkollerin kurutulması

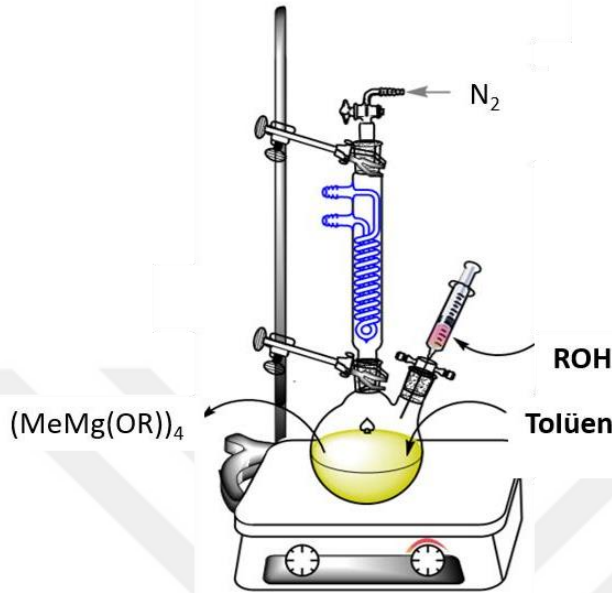
Kullanılan alkollerin 100% saflıkta olması için kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi için inert gaz ortamında soydum (Na) kullanılmıştır. Alkole içerisine eklenen Na, ortamda bulunan su (H₂O) ile tepkimeye girerek sodyum hidroksit (NaOH) ve sonrasında su tükendikten sonra eklenen alkolle tepkimeye girerek sodyum alkolat (Na-alkolat) oluşturmaktadır (Bkz. Denklem 3.6 ve 3.7). Saf alkol inert atmosfer altında destile edilip kurutulmuş moleküler elek üzerinde birkaç gün bekletilerek 100% absolüleştirilmektedir.



3.1.3.2. (MeMg(μ₃-OR))₄ (R= ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) öncü moleküllerin hazırlanması

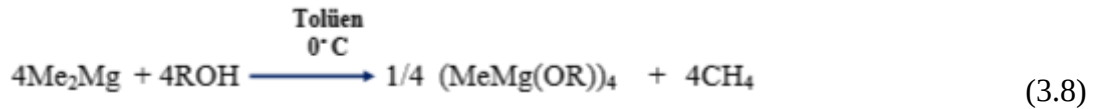
Belli miktarda Me₂Mg (dimetilmagnezyum) yüksek ısı ve vakum altında kurutulmuş aynı zamanda su içermeyen ve azot gazıyla yıkanmış balona konularak absolü tolüen ile çözüldükten sonra reaksiyon ortamı sulu buzla soğutularak 0°C'ye

ayarlanmıştır. Sabit hızla karıştırılan bu çözeltiye şırıngayla uygun miktarda absöü tolüen içerisinde çözülmüş su içermeyen alkol damlatılır. Alkol olarak izopropil alkol ($\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$), tersiyer bütanol ($((\text{CH}_3)_3\text{COH})$ ve sikloheksanol ($\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)$) kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. $(\text{MeMg}(\text{OR}))_4$ Öncü Moleküllerin Hazırlanması

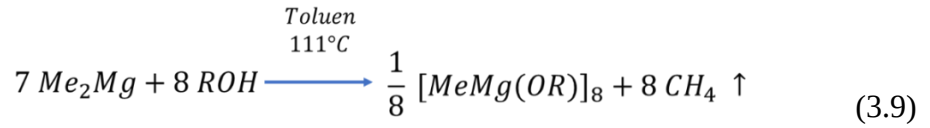
Reaksiyon karışımının 12-48 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyon tamamlanmış olmaktadır. Çözgen tolüen ve uçucu CH_4 vakum ortamda uzaklaştırılarak ürünler beyaz kristalin toz şeklinde izole edilmektedirler (bakınız denklem 3.8).



3.1.3.3. $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) öncü moleküllerin hazırlanması

Belli miktarda Me_2Mg (dimetilmagnezyum) yüksek ısı ve vakum altında kurutulmuş aynı zamanda su içermeyen ve azot gazıyla yıkanmış balona konularak absöü tolüen ile çözülür ve reaksiyon ortamı sulu buzla soğutularak 0°C 'ye ayarlanmıştır. Sabit hızla karıştırılan bu çözeltiye şırıngayla uygun miktarda absöü tolüen içerisinde çözülmüş su içermeyen alkol damlatılır. Alkol olarak etil alkol ($\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-OH}$), propanol ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-OH}$) ve bütanol ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3\text{-OH}$) kullanılmıştır.

Reaksiyon karışımının 48 saat süreyle 111°C sıcaklığında kaynatılması sonrasında reaksiyon tamamlanmış olmaktadır. Vakum ortamında çözgenin uzaklaştırılması sonrasında ürünler beyaz kristalin toz şeklinde izole edilmektedirler (Bkz. Denklem 3.9).



3.2. Kullanılan Analiz Yöntemleri

Sentezleri gerçekleştirilen ($\text{MeMg}(\mu\text{-OR})_4$) ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}, \text{}^{\text{Cy}}\text{Hex}$) ve $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{}^n\text{Pr}, \text{}^n\text{Bu}$) toplam 6 adet alkoksit öncü bileşik Kütle Spektrometrik (MS) çalışmalara tabi tutulmuştur.

3.2.1. Kütle spektrometrik çalışmalar

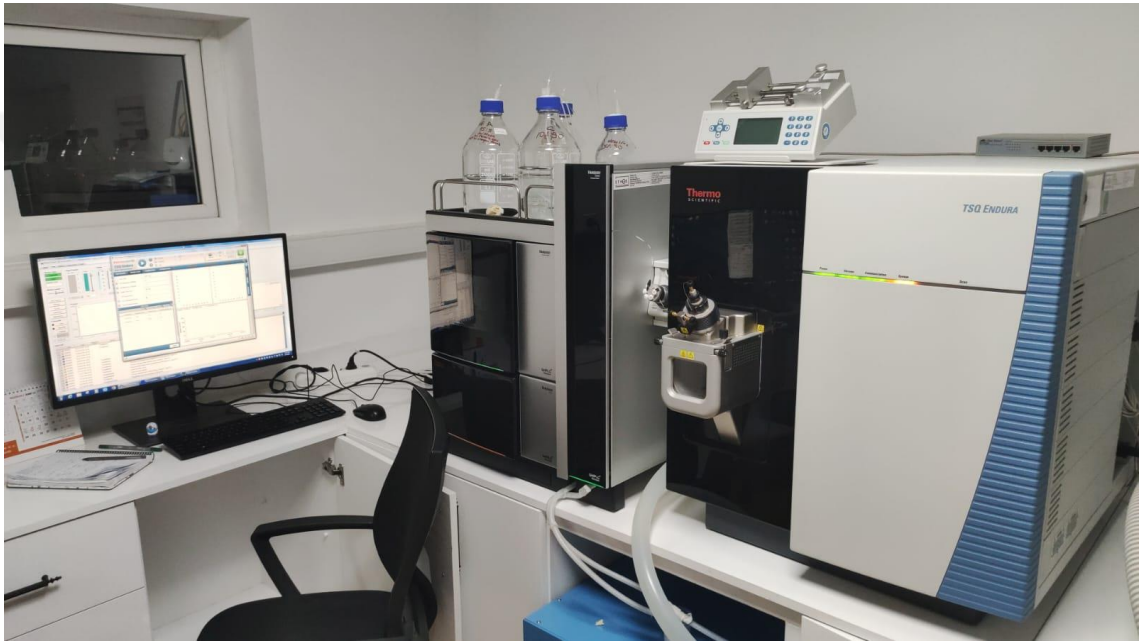
MS deneylerinde, her bir bileşiğin analizinden önce aşağıda sıralanan ve metalorganik bileşiklerin MS çalışmaları sırasında uygulanmasının faydalı olduğu adımlar takip edilmiştir:

- Çalışma öncesi olası moleküler iyon ve parçalanma ürünlerinin m/z değerleri üzerine çalışma yapılmalı ve liste çıkarılmalıdır. Bu bilgiler, analiz sırasında belirgin önemli sinyalleri veya bunların eklentilerini hızlı bir şekilde tanımlanmasına yardımcı olacaktır.
- Analiz öncesi MS cihazının bağlantı hortumları, iyonlaştırma ünitesi, analizör bölümü ve detektöründe önceki çalışmalar nedeniyle bileşiğimizde bulunmayan safsızlıklar bulunma ihtimali çok yüksektir. MS çok hassas bir tekniktir ve bu eser miktardaki kirleticileri dahi yakalayabilir. Bu olası problemi minimuma indirmek adına, analiz öncesi saf çözgenlerle yukarıdaki kirlilik pikleri yok oluncaya kadar yıkanmalıdır.
- Numunenin içerisinde bulunduğu saklama kabının hem malzeme bakımından dayanıklı (bileşiğe kalıntı aktarmayacak şekilde) olması hem de doldurulmadan önce olası safsızlıkları bertaraf edecek şekilde dikkatlice temizlenmiş olması gereklidir.
- Özellikle metalorganik bileşiklerde reaktif bileşikler için kuru ve oksijensiz çözücüler hazırlanması öncelikle dikkat edilmesi gereken hususlardan biridir. Normal çözgen saflaştırma yöntemleri çoğu durumda işe yarar, ancak özellikle reaktif bileşikler için çözgenlerin kullanımdan önce birkaç gün aktif moleküler elekler üzerinde bırakılması gibi ek önlemler ekstra fayda sağlayacaktır.
- Numunelerin şişelere aktarımı için optimum hassasiyet gösterilmeli, mümkünse Schlenk ve glovebox yöntemleri tercih edilmelidir. Reaktif numuneler cihaza en iyi şekilde gaz geçirmez şırınga yoluyla veya basınçlı numune infüzyon yöntemi kullanılarak bir Schlenk şişesinden verilmelidir.
- Doygunluktan kaçınmak için numunelerin analizden önce MS analizine uygun konsantrasyonlara seyreltilmesi gerekir, ancak elbette çok düşük

konsantrasyon seçerek ayırışmalara neden olmamak da gerekmektedir. Olası 2 probleme de takılmamak adına optimum yöntem, seyreltik halden yoğun duruma doğru değişen birkaç tane deney şişesi hazırlamaktır.

- Numuneyi cihaza vermeden önce saf çözücünden oluşan boş bir spektrum almak gereklidir. Bu işlem, önceki numunelerden veya çözücünden gelmesi muhtemel kirleticilerin elenmesine yardımcı olacaktır.

Metal alkoksit öncü bileşiklerin kütle spektrometrik deneyleri, geleneksel Ion Max elektrosprey iyonizasyon (İon Max ESI) kaynağı ile donatılmış ve Xcalibur 3.1 yazılımını çalıştıran bir Thermo Scientific- TSQ Fortis (Thermo Fisher Scientific Inc. Waltham, Massachusetts, ABD) kuadrupol kütle spektrometresinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Öncü metal alkoksit bileşiklerin kütle spektrometrik deneyleri için kullanılan MS cihazı

İyonlar, numuneyi (5-50 ppm) içeren bir çözeltinin 5-10 $\mu\text{L min}^{-1}$ hızında ESI kaynağına infüzyonu ile üretilmiştir. Örnekler ESI kaynağına verilmeden önce asetonitril içerisinde çözülmüştür. Çözgen olarak asetonitril seçilmesinin nedeni, asetonitrilin kütle spektrometresi ile çalışmaya uygun bir çözgen olması ve çalışılan bileşiğin yapısına zarar vermeyeceği öngörüsüdür. Çözeltinin su ve safsızlıklar içermesini önlemek amacıyla çözgen işlem öncesinde moleküler elek ve diğer yöntemlerle kurutulmuştur. Tüm işlemler Schlenk teknikleri yardımıyla aneorobik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Bileşikler kolayca iyonize olduğundan, çözeltiye ilave iyonlaştırıcı eklenmemiştir. Bununla birlikte deneyler öncesinde iyonlaşmaya etkisini görmek amacıyla bileşiğe iyonlaşmayı artırıcı su/formik asit/amonyum format içeren bir mobil faz ilavesi yapılmış ve bunun etkisi gözlemlenmiştir. Yapılan mobil faz ilavesinin bileşiğin hızla bozunmasına neden olduğu ve kütle spektrumunda hasarlara yol açtığı görülmüştür.

Tipik enstrümantal ayarlar püskürtme voltajı -2,5 ila +3,0 kV, ESI içindeki sıcaklık 0-35 °C, kapiler sıcaklığı 200-325 °C, sheath gazı akışı 10 ila 20 (keyfi birimler)

ve tarama gazı akışı 0 (keyfi birimler) ve yardımcı gaz akışı 0 ila 5 (keyfi birimler) arasında ayarlanmıştır. Deney koşullarındaki MS ayarları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Bileşiklerin kütle spektrometrik deneylerinde kullanılan parametreler.

Parametre	Değer
Cihaz adı	Thermo Scientific- TSQ Fortis
Enjeksiyon hacmi	10 µL
Auxiliary gaz basıncı	0-5 arb.
Sheath gaz basıncı	10-20 arb.
Sprey voltajı	± 2500-3000 V
ESI içi Buharlaşma Sıcaklığı	0-35 °C
Kapiler sıcaklığı	200-325 °C
Bileşik derişimi	± 5-50 ppm
Kullanılan Çözgen	Asetonitril

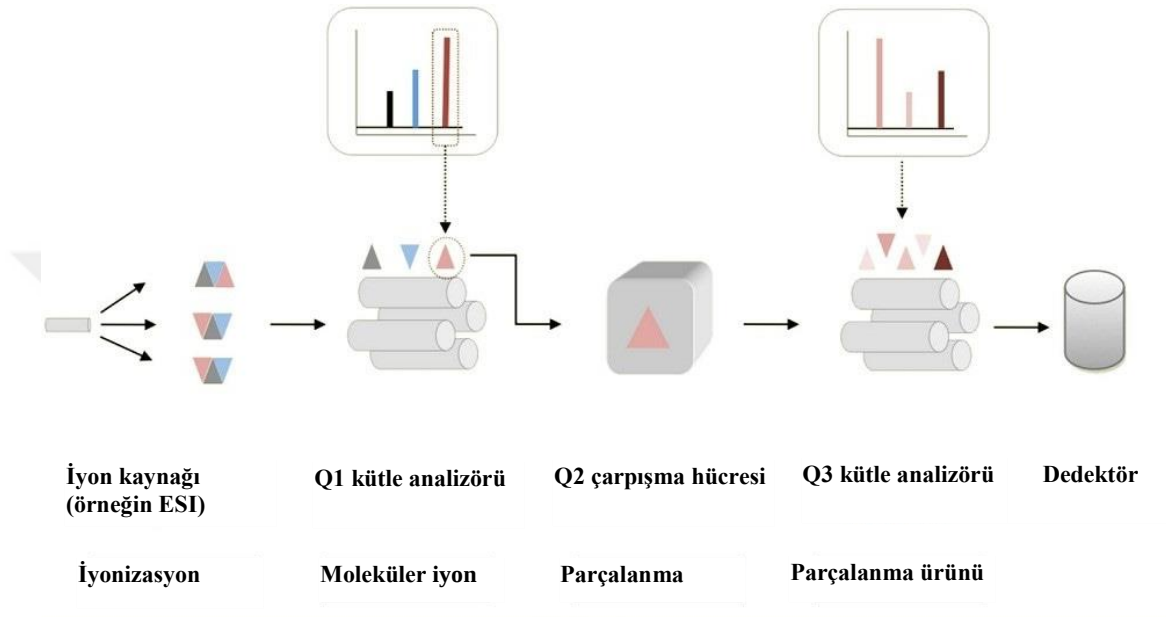
Çözelti, İyonizasyon Ünitesine (ESI) şırıngaya bağlı bir PEEK (polietereterketon) hortum aracılığıyla verilmiştir. Çözeltinin akışı kontrollü bir otomatik pompa aracılığıyla sağlanmıştır. Şekil 3.6’da kullanılan kütle spektrometresi cihazı, ESI ünitesi, PEEK hortum ve otomatik pompa gösterilmektedir.



Şekil 3.6 ESI ünitesi, akışı kontrol eden otomatik pompa ve bileşiğin aktığı PEEK hortum.

Nebülizasyon işleminde yardımcı inert gaz olarak nitrojen gazı (3-5 psi) kullanılmıştır. Sistemde kullanılan kütle dedektörü bir sıralı kuadropol kütle spektrometresidir. Kuadropol kütle analizörlerinin kullanıldığı kütle spektrometrelerinde, bileşikler ardıl parçalanmaları hakkında daha detaylı bilgiler alınabilmesi amacıyla geliştirilmiş “Üçlü Tandem Kuadropol” adı verilen kütle analizörleri bulunabilmektedir. Tipik bir tandem kuadropol sistemi, doğrusal bir şekilde yan yana sıralanmış 3 kuadropol ünitesinden oluşmaktadır. Bu sistemde, ilgilenilen analit iyonu ilk kuadropol (Q1)

tarafından kütle olarak seçilir ve öncü iyonların çarpışma ile aktive edildiği ve daha fazla parçalanmaya uğradığı ikinci bir kuadropol çarpışma hücresinde (Q2) bir çarpışma gazı (genellikle argon) ile çarpışmasına izin verilir. Bu süreçte çarpışma kaynaklı ayrışma (CID) adı verilmektedir. CID'den kaynaklanan fragman iyonlar, moleküler iyonların yapısal bilgilerini sağlayan üçüncü bir kuadropol kütle analizörü (Q3) tarafından izlenebilir. Bu tandem sistem literatürde genellikle MS/MS olarak adlandırılmaktadır (Torre vd. 2015; Kicman 2007). Şekil 3.7’de üçlü Kuadropol MS ünitesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.7 Üçlü kuadropol kütle spektrometresinin şematik gösterimi (Torre vd. 2015)

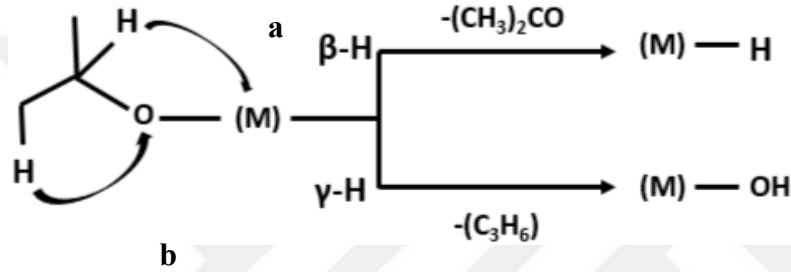
Çarpışma kaynaklı ayrışma (CID) deneylerinde çarpışma gazı olarak argon gazı kullanılmıştır. Uygulanan çarpışma voltajı değerleri 0-60 V arasında değiştirilebilmektedir. Sunulan tüm spektrumlar dakikada en az 50 taramanın ortalamasını temsil etmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, başlıklar halinde sentezleri gerçekleştirilen toplam 6 adet Mg tabanlı monokuban ve biskuban öncü metal alkoksit bileşiğinin MS çalışmalarından elde edilen bulgular sunulmuş ve tartışılmıştır.

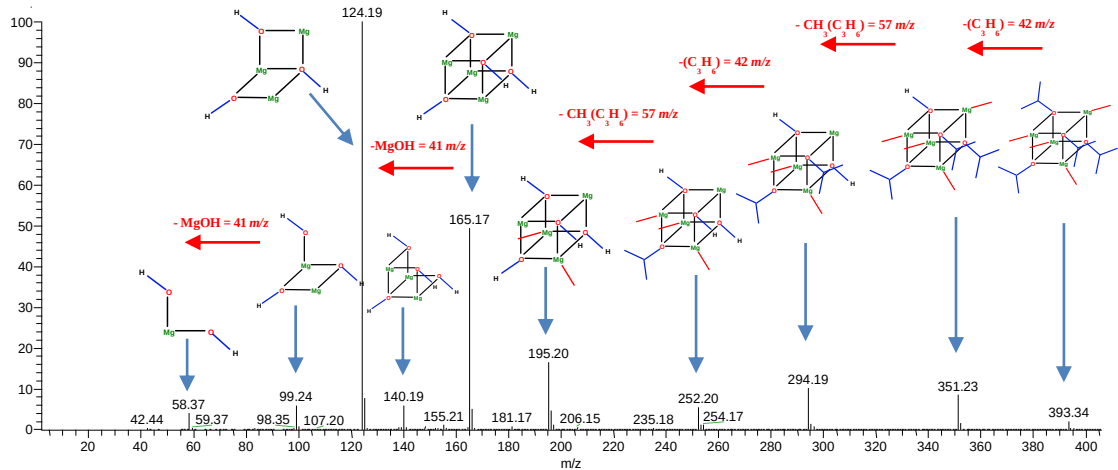
4.1. (Me₄Mg₄(OⁱPr)₄) Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi

Günümüze kadar yapılan kütle spektrometrik çalışmalarda, gaz fazındaki metal alkoksitlerin parçalanmasında iki ana parçalanma durumunun baskın olduğu bilinmektedir. İlk senaryoda ayrışma β-hidrojen transferi yoluyla bir karbonil bileşiği ve bir metal hidrür (Şekil 4.1-a) açığa çıkarmaktadır. İkinci durumda ise, yapıdan bir γ-hidrojen eliminasyonu ile bir metal hidroksit ve bir alken oluşumu (Şekil 4.1-b) gerçekleşmektedir (Schröder vd. 2005; Kaczorowska vd. 2005).



Şekil 4.1 Metal alkoksit bileşiklerinin en olası bozunma yolları.

Şekil 4.2.'de [CH₃Mg(Oⁱ(C₃H₇))₄] küban bileşiği için ESI yardımıyla pozitif elde edilen kütle spektrumu verilmiştir. Spektrumda yatay eksen m/z (kütle/yük), dikey eksen ise detektöre ulaşan iyonların nispi şiddetini vermektedir. Spektrumda sağdan sola doğru gidildikçe, molekül bozunmakta ve parçalanma ürünleri ortaya çıkmaktadır.



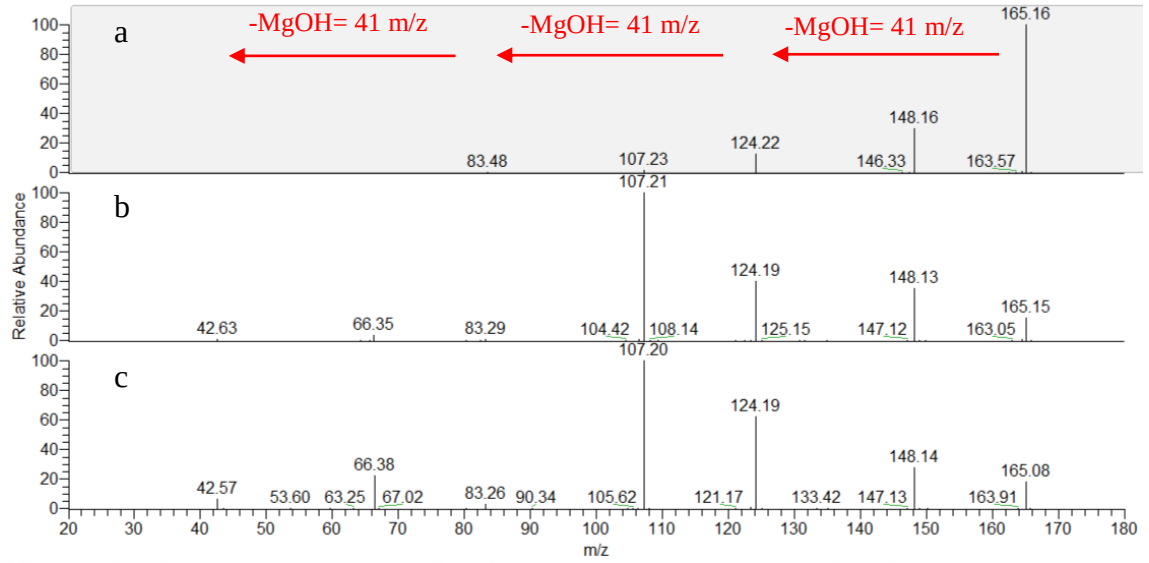
Şekil 4.2 [CH₃Mg(Oⁱ(C₃H₇))₄] bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.

Nötr Magnezyum [CH₃Mg(Oⁱ(C₃H₇))₄] küban bileşiğinin pozitif modda elektrospray iyonizasyonu (ESI), nötr öncüle bir hidrojen eklenmesiyle yaklaşık ((CH₃Mg(Oⁱ(C₃H₇))₄ + (H))⁺ (²⁴Mg₄ izotopu için m/z = 393) moleküler iyonunu verir.

İncelenen bileşiğin ardışık parçalanmalarını araştırmak için, spektrumda bulunan diğer ayrışmalar detaylı şekilde incelenmiştir. Spektrumda yaklaşık 351 m/z pikine karşılık gelen bileşik, moleküler iyondan bir propen (m/z=42) bileşiğinin kaybına karşılık gelen $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_3(\text{OH})+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için m/z= 351) bileşiğidir. Tetranükleer magnezyum izopropoksit bileşiğinin elde edilen spektrum üzerinden ardıl parçalanmaları takip edildiğinde, bileşikten ayrılan $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$ fragmanının $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için m/z= 294) molekülünün oluşmasını sağladığı belirlenmiştir. Bir sonraki adımda, yine γ -hidrojen eliminasyonu ile yapıdan bir propen daha ayrılmış ve bileşik $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))(\text{OH})_3+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için m/z= 252) formuna dönüşmüştür. Spektrumda $((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için m/z= 195) kütesine atfedilebilecek pikin, tetranükleer magnezyum 252 m/z bileşiğinden $(\text{C}_3\text{H}_6+\text{CH}_3)$ fragmanının ayrılmasıyla oluştuğu tespit edilmiştir. Bileşik bir sonraki adımda, yapısında bulunan metallerin ayrılmasıyla tüm organik gruplarından kurtularak $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için m/z= 165) halini almıştır.

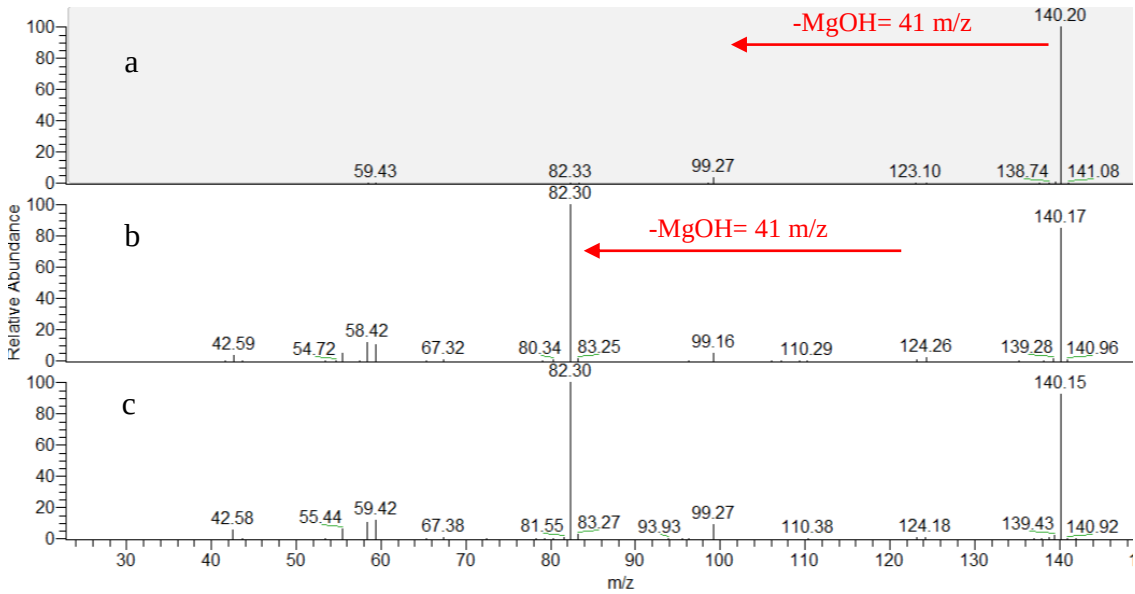
$[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ küban bileşiğinin yapısında bulunan ligand gruplarının uçucu olmaları, uygun koşullarda yapıdan ayrılmasına son derece müsait olmalarına neden olmaktadır. Bununla bağlantılı olarak, spektrumda moleküler iyondan 165 m/z kütesine kadar takip ettiğimiz piklerin, 165 m/z kütesinin altındaki piklere göre şiddetleri çok daha düşüktür. Bu durumun, bileşiğin ESI ünitesine verilme aşamasından dedektöre ulaşıncaya kadar yapısını bütün tutamaması ve yapısındaki organik grupların çoğunu kaybetmesinden kaynaklandığı söylenilebilir. Moleküler iyon ile 165 m/z kütesi arasında kalan iyonlar için, MS/MS deneyleri denenmiş fakat yeterince sağlıklı sonuçlar alınamamıştır.

Kararlı yapıdaki $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için m/z= 165) bileşiğinde MS/MS deneyleri devreye alınmış ve CID (çarpışma kaynaklı ayrışma) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Organik gruplarından ayrılan $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ küban bileşiğinin CID deneyleri, ayrışma süreci hakkında şüpheye yer bırakmayacak bilgiler sunmaktadır. CID deneylerinde çarpıştırma gazı olarak Ar (argon) gazı kullanılmıştır. Üç farklı çarpıştırma voltajıyla bombardıman edilen $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için m/z= 165) bileşiğinin kendisi ve fragmanlarının bulunduğu kütle spektrumu Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ öncüsünde, $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ = 165 \text{ m/z}$ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, c) 15 V.

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi $\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H})$ (165 m/z) bileşiği değişken çarpışma voltajlarıyla (5 V, 10 V, 15 V) argon ile bombardıman edilmiştir. Beklentilerle paralel olarak, çarpıştırma voltajı arttırıldıkça moleküler iyon şiddeti azalırken fragman iyonların sayısında ve şiddetinde artış görülmektedir. CID deneyleri, $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ küban bileşiğinin yapısında bulunan MgOH fragmanlarının birbirini tekrar eder şekilde ayrılmalarıyla bozunduğunu göstermektedir. MgOH ayrılmaları sonucu tespit edilebilen yükler 124 m/z ($\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H})^+$), 83 m/z ($\text{Mg}_2(\text{OH})_2+(\text{H})^+$), 42 m/z ($\text{Mg}(\text{OH})+(\text{H})^+$) şeklindedir. Bu çalışmaya ek olarak, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+ = 140 \text{ m/z}$ bileşiği için de CID deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrum şekil 4.4’te gösterilmiştir.



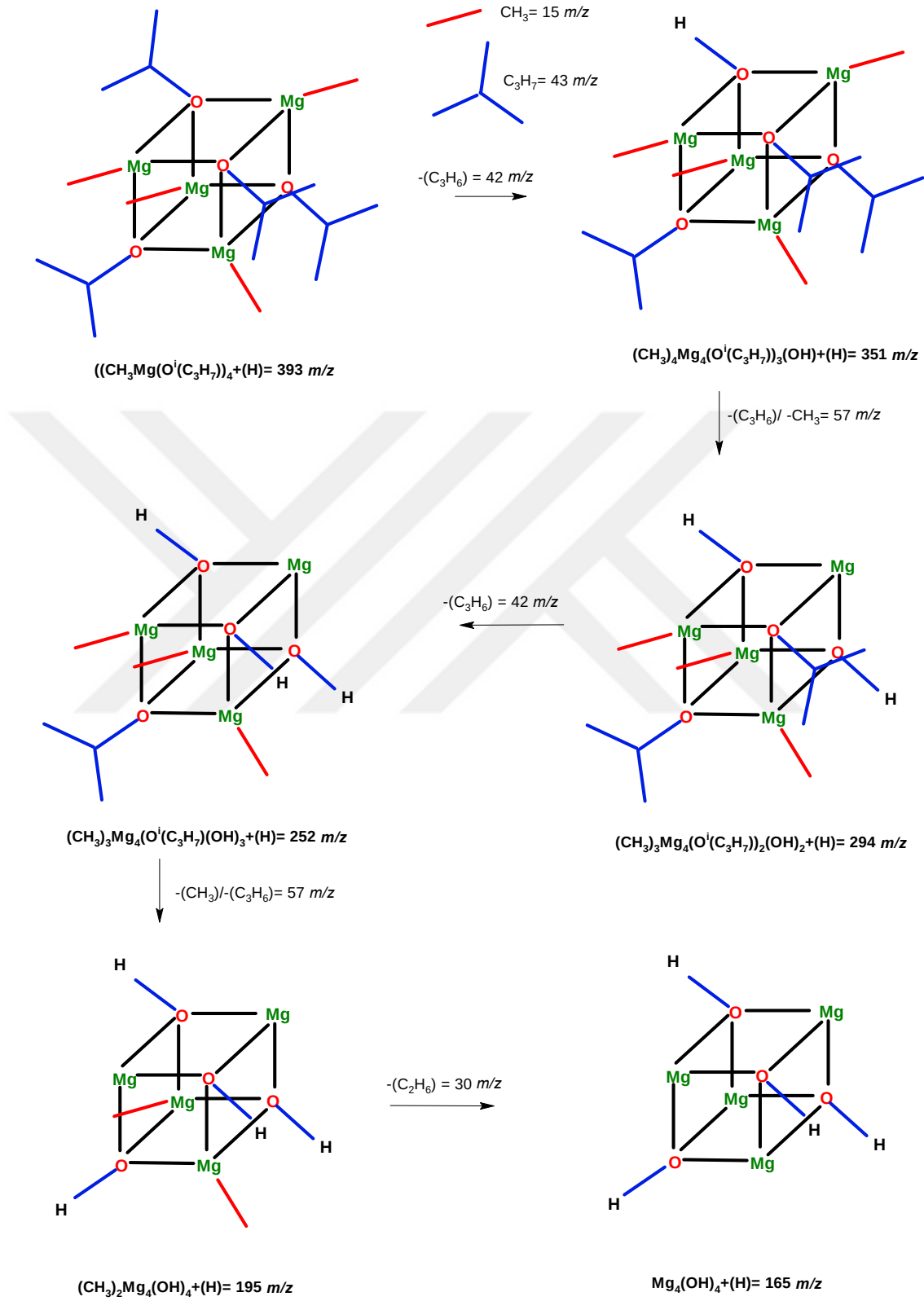
Şekil 4.4 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_4]$ öncüsünde, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+ = 140 \text{ m/z}$ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, c) 15 V.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=140$) bileşiği değişken çarpışma voltajlarıyla (5 V, 10 V, 15 V) argon ile bombardıman edilmiştir. Çarpışma sonucunda 123 ve 124 m/z , 99 m/z , 82 m/z , 67 m/z , 58 ve 59 m/z ve 42 m/z yaklaşık kütleleri tespit edilmiştir. Ortaya çıkan kütlelerin bir bölümü ana molekül olan $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ küban bileşiğinin ESI spektrumunda bulunan iyonlarla bir bölümü ise $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=165$) molekülünün CID deneyleriyle tespit edilen iyonlarla uyumlu görünmektedir. Organik gruplarından sıyrılan $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ küban bileşiği sistemli bir şekilde MgOH bileşiğini dökmekte ve verilen çarpışma enerjisine göre $(\text{Mg}(\text{OH})+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=42$) nihai parçacığına ulaşmaktadır. Çizelge 4.1'te $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ bileşiğinin ESI iyonlaşmasıyla pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar ve $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ ve $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+$ bileşiklerinin CID deneyleri sonucunda elde edilen fragman iyonlar verilmiştir.

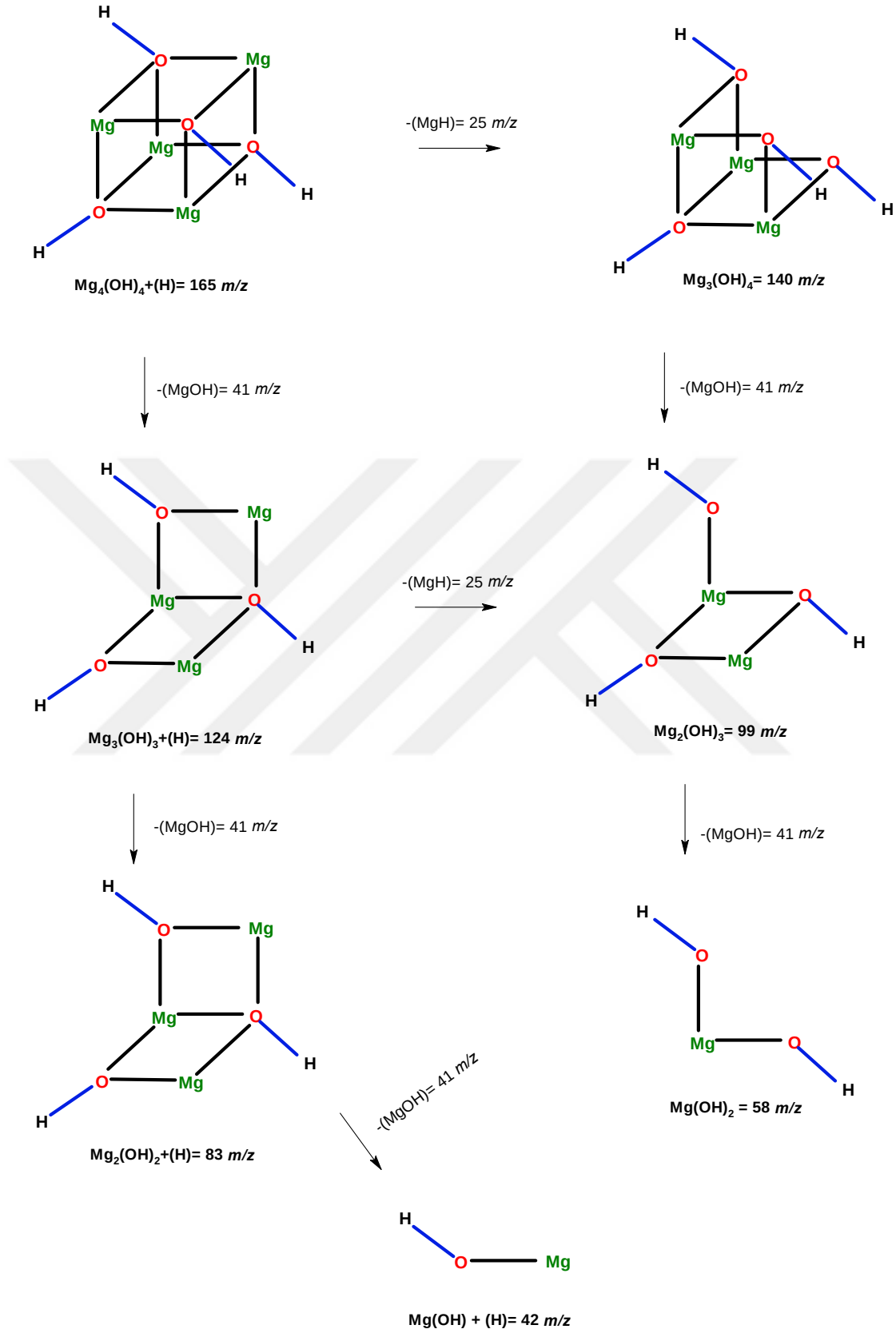
Çizelge 4.1 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.

İyon (m/z)	Kütle kaybı
$((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4 (\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_3 (\text{OH})+(\text{H}))^+ m/z=351$	-42 (C_3H_6)
$((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4 (\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2 (\text{OH})_2+(\text{H}))^+ m/z=294$	-57 (CH_3) / (C_3H_6)
$((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4 (\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7)) (\text{OH})_3+(\text{H}))^+ m/z=252$	-42 (C_3H_6)
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4 (\text{OH})_4+(\text{H}))^+ m/z=195$	-57 (CH_3) / (C_3H_6)
$(\text{Mg}_4 (\text{OH})_4+(\text{H}))^+ m/z=165$	-30 (CH_3) / (CH_3)
$(\text{Mg}_3 (\text{OH})_4)^+ m/z=140$	
$(\text{Mg}_3 (\text{OH})_3+(\text{H}))^+ m/z=124$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2 (\text{OH})_3)^+ m/z=99$	
$(\text{Mg}_2 (\text{OH})_2+(\text{H}))^+ m/z=83$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg} (\text{OH})_2)^+ m/z=58$	
$(\text{Mg} (\text{OH})+(\text{H}))^+ m/z=42$	-41 (MgOH)

$[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ bileşiğinin, yukarıda detaylı şekilde anlatılan moleküler iyon halinden ayrışmalar sonunda tespit edilebilen en küçük molekülüne kadar maruz kaldığı bozunma mekanizması Şekil 4.5'te verilmiştir. $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ bileşiğinin MS çalışmaları, bileşiğin genel olarak γ -hidrojen atomunun göçü yardımıyla yapıdan propen ayrılması ve/veya ona eşlik eden metil ayrılmalarıyla organik gruplardan kurtulduğu görülmektedir. Daha sonra bileşik ardışık MgOH ayrılmalarına maruz kalmış ve en küçük bileşik olarak MgOH bileşiğinin tespiti yapılmıştır.

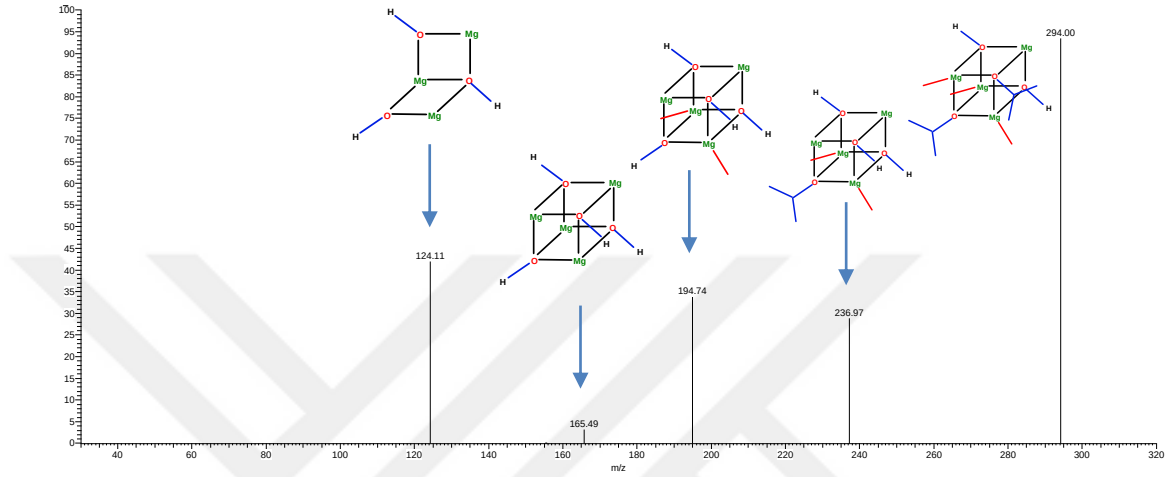


Şekil 4.5 $[(CH_3Mg(O^i(C_3H_7)))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.



Şekil 4.5'in devamı.

$[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ öncüsü için tespit edilen bir diğer bozunma senaryosunda, $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ $m/z=294$ bileşiği MS/MS deneylerine tabi tutulmuş ve CID sonrası ortaya çıkan spektrumlar üzerinden bileşiğin bozunma aşamaları incelenmiştir. Şekil 4.6'da $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ $m/z=294$ fragmanının MS/MS deneyleri sonucunda elde edilen fragman iyonlarının kütle spektrumları verilmiştir.



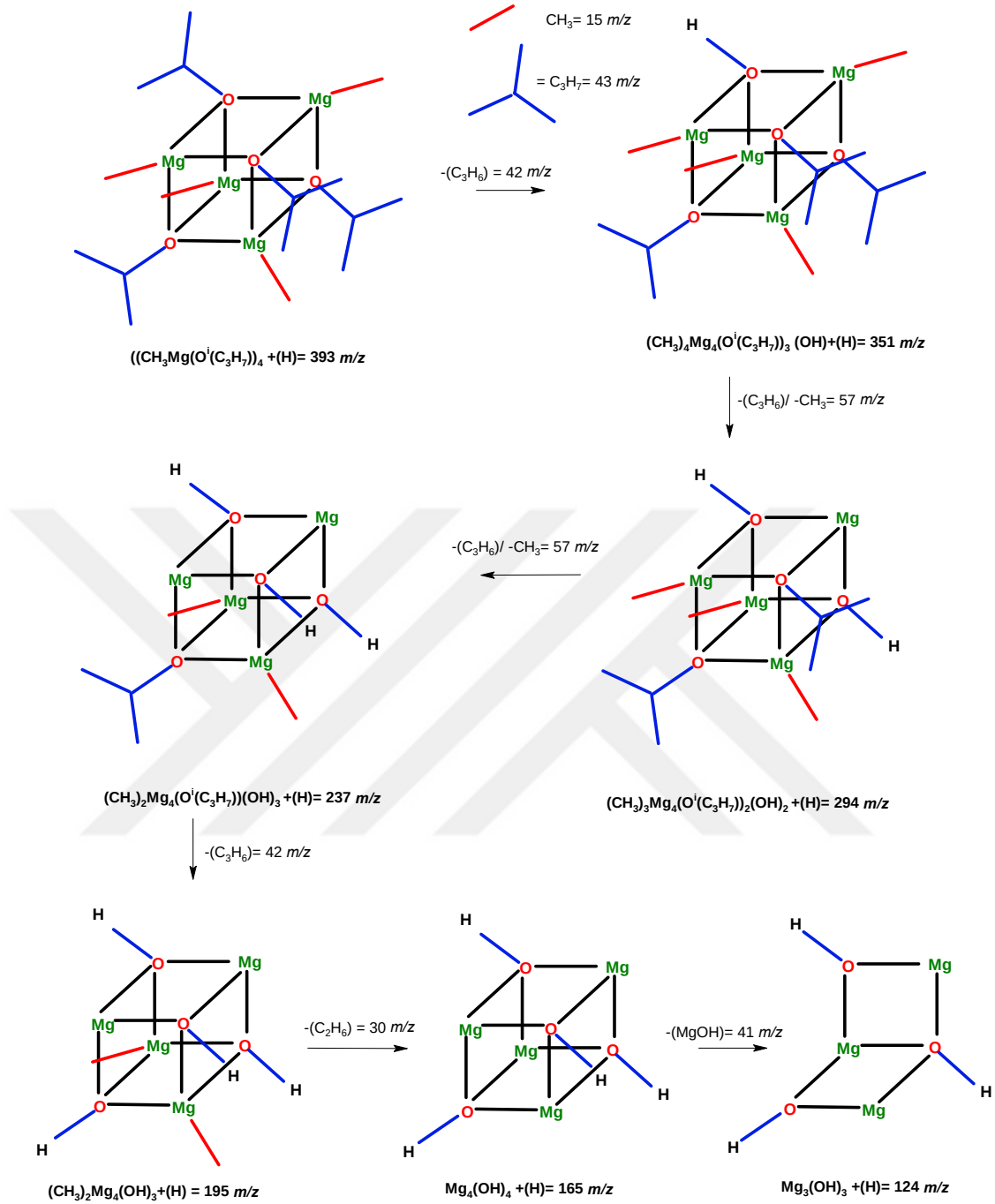
Şekil 4.6 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ öncüsünde, $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ $m/z=294$ bileşiğinin CID spektrumu.

$((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ $m/z=294$ bileşiği için gerçekleştirilen CID deneyleri sonucunda 237 m/z , 195 m/z , 165 m/z , 124 m/z yaklaşık kütleleri tespit edilmiştir. Çizelge 4.2'te $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ $m/z=294$ bileşiğinin CID deneyleri sonucunda elde edilen fragman iyonları verilmiştir.

Çizelge 4.2 $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ ($m/z=294$) bileşiğinin CID deneyleri sonrasında ortaya çıkan başlıca fragman iyonları.

İyon (m/z)	Kütle kaybı
$((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ $m/z=294$	-99 (CH_3) / (C_3H_6) / (C_3H_6)
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))(\text{OH})_3+(\text{H}))^+$ $m/z=237$	-57 (CH_3) / (C_3H_6)
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ $m/z=195$	-42 (C_3H_6)
$(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ $m/z=165$	-30 ($\text{CH}_3/(\text{CH}_3)$)
$(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+$ $m/z=124$	-41 (MgOH)

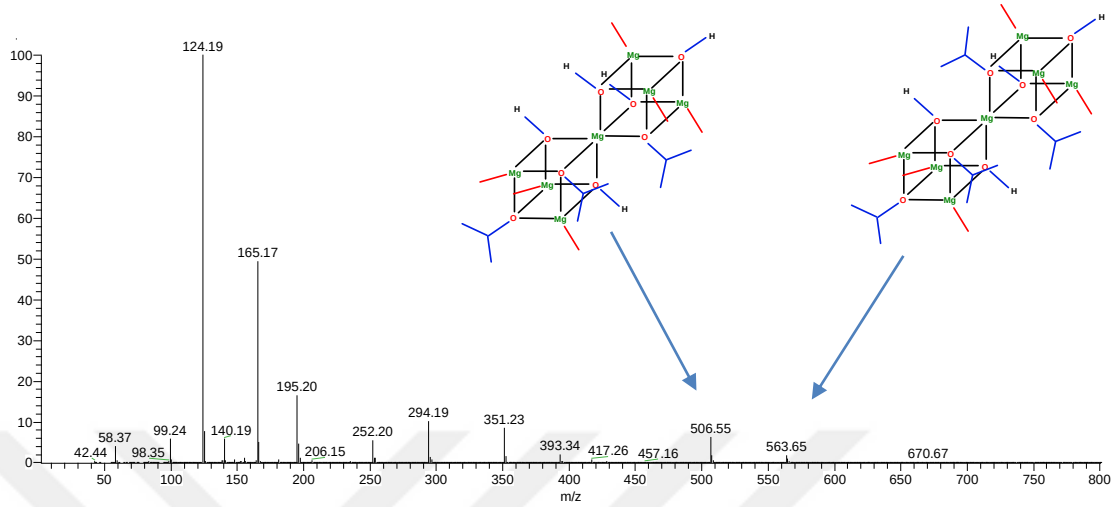
Şekil 4.7'de $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+$ $m/z=294$ bileşiğinin, CID deneyleriyle elde edilen alternatif bozunma mekanizması verilmiştir.



Şekil 4.7 $[(CH_3Mg(O^i(C_3H_7)))_4]$ bileşiğinin, $[(CH_3)_3Mg_4(O^i(C_3H_7))_2(OH)_2]^+(H)^+$ $m/z = 294$ fragmanında gerçekleştirilen CID deneyleri sonrasında elde edilen ikinci bozunma mekanizması.

Literatür çalışmalarında, $[(CH_3Mg(O^i(C_3H_7)))_4]$ moleküler öncü bileşiğinin monokuban olarak başarılı sentezinin gerçekleştirildiği ancak biskuban olarak sentezlenemediği bilinmektedir (Heitz vd. 2010). Bileşik üzerine yapılan detaylı kütle spektrometrik deneylerde bu konu da incelenmiştir. Spektrumda daha geniş bir kütle alanının taranmasıyla elde edilen verilere göre, yaklaşık $563 m/z$ ve $506 m/z$ kütlelerinin varlığı dikkat çekmektedir (Bknz. Şekil 4.8). Bu iyonlar, yapısından birkaç organik

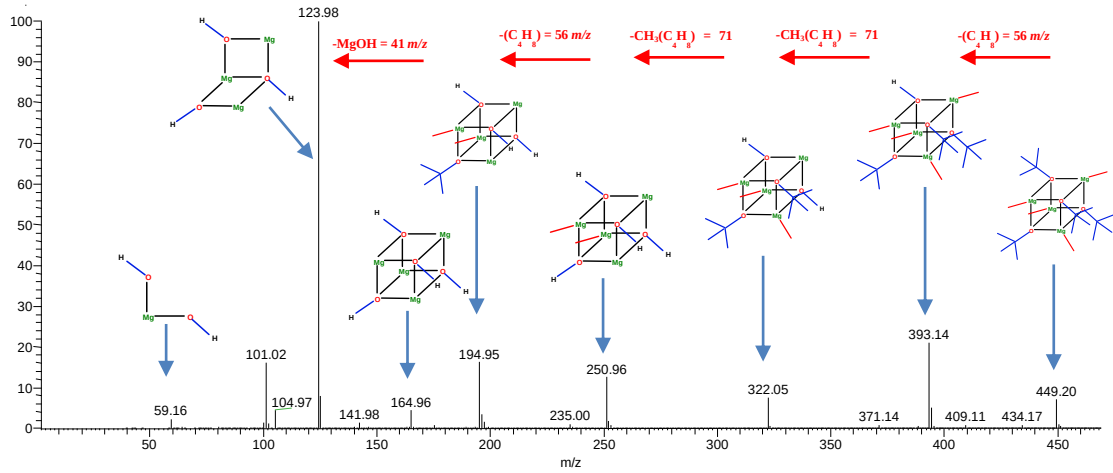
grubun ayrıldığı biskuban bileşiklerine işaret etmektedir. Bu durum dallı alkollerle yapılan sentezlerde, dallı alkollerin sterik etkisi nedeniyle kararlı tam biskuban bileşiklerin oluşamaması ile açıklanabilir.



Şekil 4.8 $[(CH_3Mg(O^i(C_3H_7)))_4]$ öncü bileşiğinin pozitif modda, (10-800) m/z aralığında kütle spektrumu.

4.2. $(Me_4Mg_4(O^tBu)_4)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi

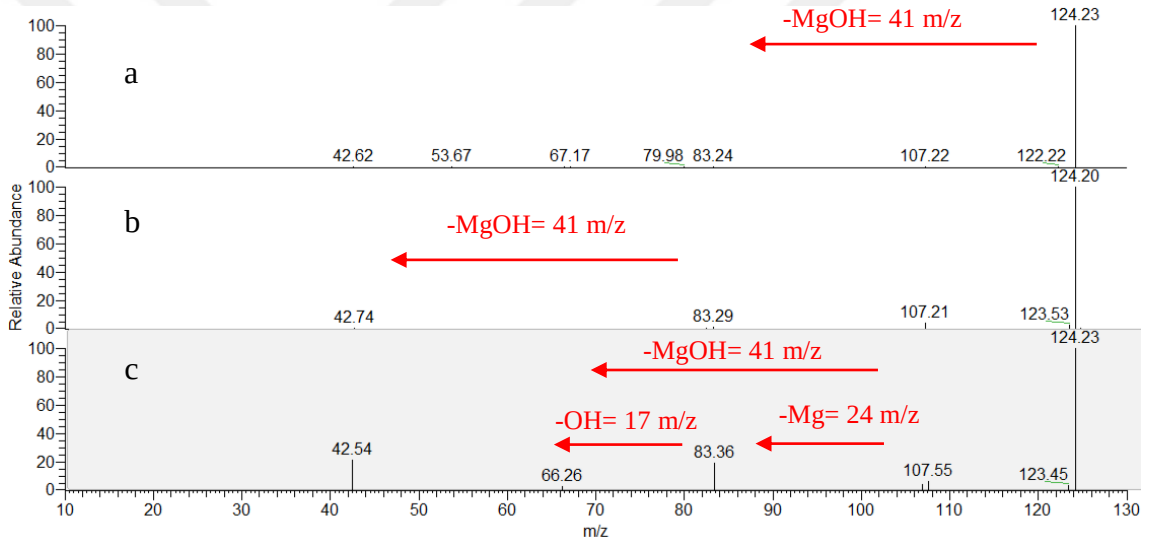
Şekil 4.9.'da $[CH_3Mg(O^t(C_4H_9))]_4$ küban bileşiği için ESI kullanılarak yardımıyla pozitif modda elde edilen kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.9 $[CH_3Mg(O^t(C_4H_9))]_4$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.

Nötr Magnezyum $[CH_3Mg(O^t(C_4H_9))]_4$ küban bileşiğinin pozitif modda elektrospray iyonizasyonu (ESI), nötr öncüle bir hidrojen eklenmesiyle yaklaşık $((CH_3Mg(O^t(C_4H_9)))_4 + (H))^+$ ($^{24}Mg_4$ izotopu için m/z= 449) moleküler iyonunu verir. Çalışılan bileşik grubunda moleküler iyonun tespitinin çok zor olması nedeniyle moleküler iyonun tespiti çok önemlidir. Bileşiğin ardışık parçalanmalarını araştırmak

için, spektrumda bulunan diğer ayrışmalar detaylı şekilde incelenmiştir. Spektrumda yaklaşık 393 m/z pikine karşılık gelen iyon, moleküler iyondan γ -hidrojen eliminasyonu nedeniyle bir bütün ($m/z=56$) bileşiğinin kaybına karşılık gelen $((CH_3)_4Mg_4(O^i(C_4H_9))_3(OH)+(H))^+$ ($^{24}Mg_4$ için $m/z=393$) bileşiğidir. Bir sonraki aşamada, bileşikten ayrılan $(C_4H_8 + CH_3)$ fragmanı $((CH_3)_3Mg_4(O^i(C_4H_9))_2(OH)_2+(H))^+$ ($^{24}Mg_4$ için $m/z=322$) molekülünün oluşmasını sağlamıştır. Bir sonraki adımda γ -hidrojen atomunun göçüyle yapıdan bir bütün ve ona eşlik eden bir metil daha ayrılmış ve bileşik yaklaşık $((CH_3)_2Mg_4(O^i(C_4H_9))(OH)_3+(H))^+$ ($^{24}Mg_4$ için $m/z=251$) formuna dönüşmüştür. Bileşik bir sonraki adımda önce γ -hidrojen eliminasyonu ile $((CH_3)_2Mg_4(OH)_4+(H))^+$ ($^{24}Mg_4$ için $m/z=195$) daha sonra 2 metil bileşiğinin de yapıdan ayrılması sayesinde tüm organik gruplarından kurtulmuş ve $(Mg_4(OH)_4+(H))^+$ ($^{24}Mg_4$ için $m/z=165$) halini almıştır. 165 m/z kütlesi için CID deneyleri gerçekleştirilmiş, spektrumun $[CH_3Mg(O^i(C_3H_7))]_4$ küban bileşiği için elde edilen verilerle aynı olduğu görülmüştür (Şekil 4.3). $[CH_3Mg(O^i(C_4H_9))]_4$ küban bileşiğinde en yüksek şiddete sahip $(Mg_3(OH)_3+(H))^+$ ($^{24}Mg_4$ için $m/z=124$) bileşiği için CID deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



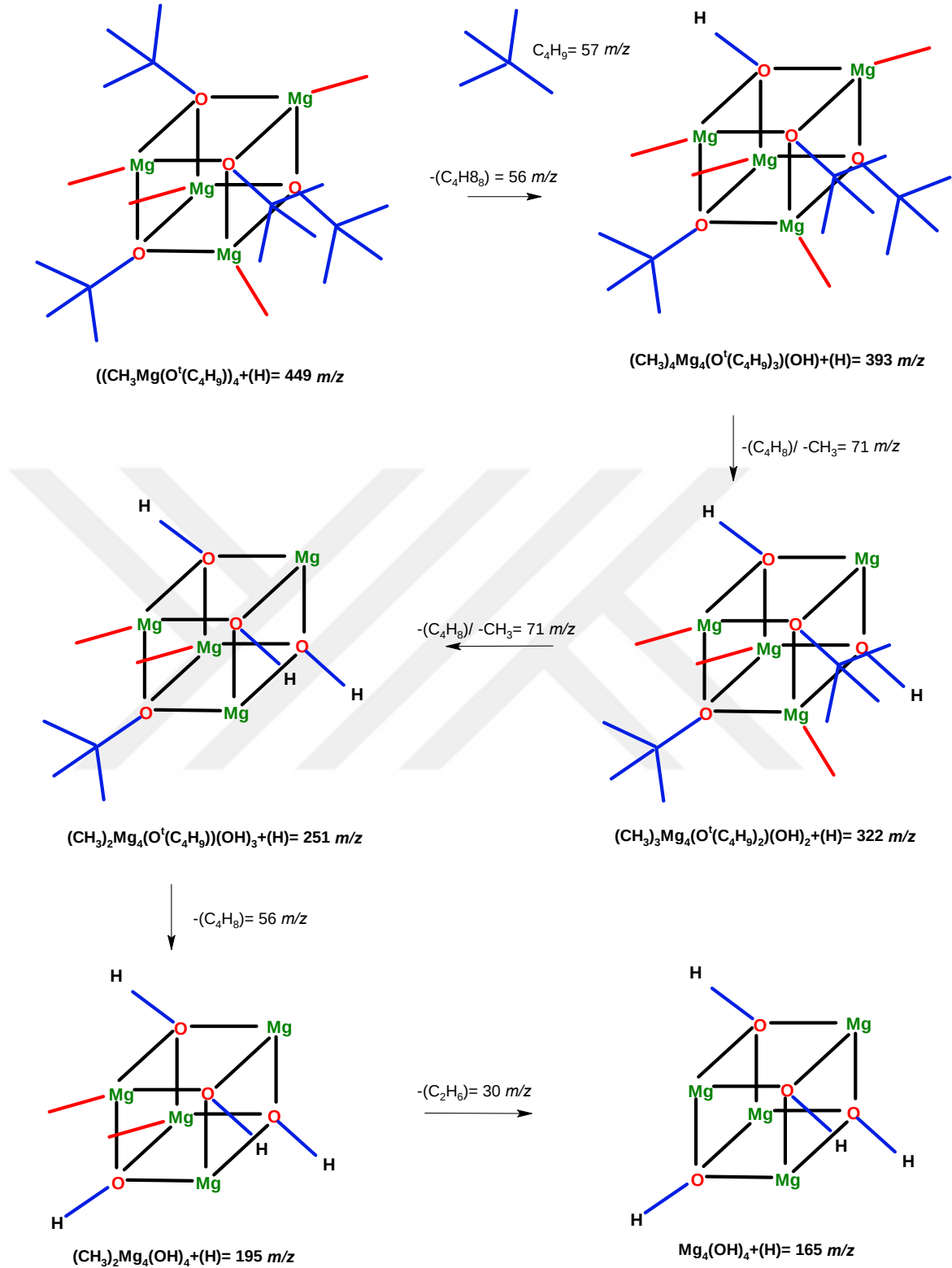
Şekil 4.10 $[CH_3Mg(O^i(C_4H_9))]_4$ öncüsü için, $(Mg_3(OH)_3+(H))^+$ bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, c) 15 V.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi $(Mg_3(OH)_3+(H))^+$ (124 m/z) bileşiği değişken çarpışma voltajlarında (5 V, 10 V, 15 V) argon gazı ile çarpıştırılmıştır. Beklentilere paralel olarak çarpıştırma voltajı arttırıldıkça moleküler iyon şiddeti azalırken fragman iyonların sayısında ve şiddetinde az da olsa bir artış söz konusudur. CID deneyleri, $(Mg_3(OH)_3+(H))^+$ küban bileşiğinin yapısında bulunan MgOH fragmanlarının birbirini tekrar eder şekilde ayrılmalarıyla bozunduğunu göstermektedir. MgOH ayrılmaları sonucu tespit edilebilen yükler 107 m/z ($Mg_3(OH)_2+(H)$), 83 m/z ($Mg_2(OH)_2+(H)$), 66 m/z ($Mg_2(OH)+(H)$), 42 m/z ($Mg(OH)+(H)$) şeklindedir. Çizelge 4.4'te $[CH_3Mg(O^i(C_4H_9))]_4$ bileşiğinin ESI spektrumunda elde edilen iyonlar ve 124 m/z baz molekülünün CID çalışmaları sonucunda elde edilen iyonlar listelenmiştir.

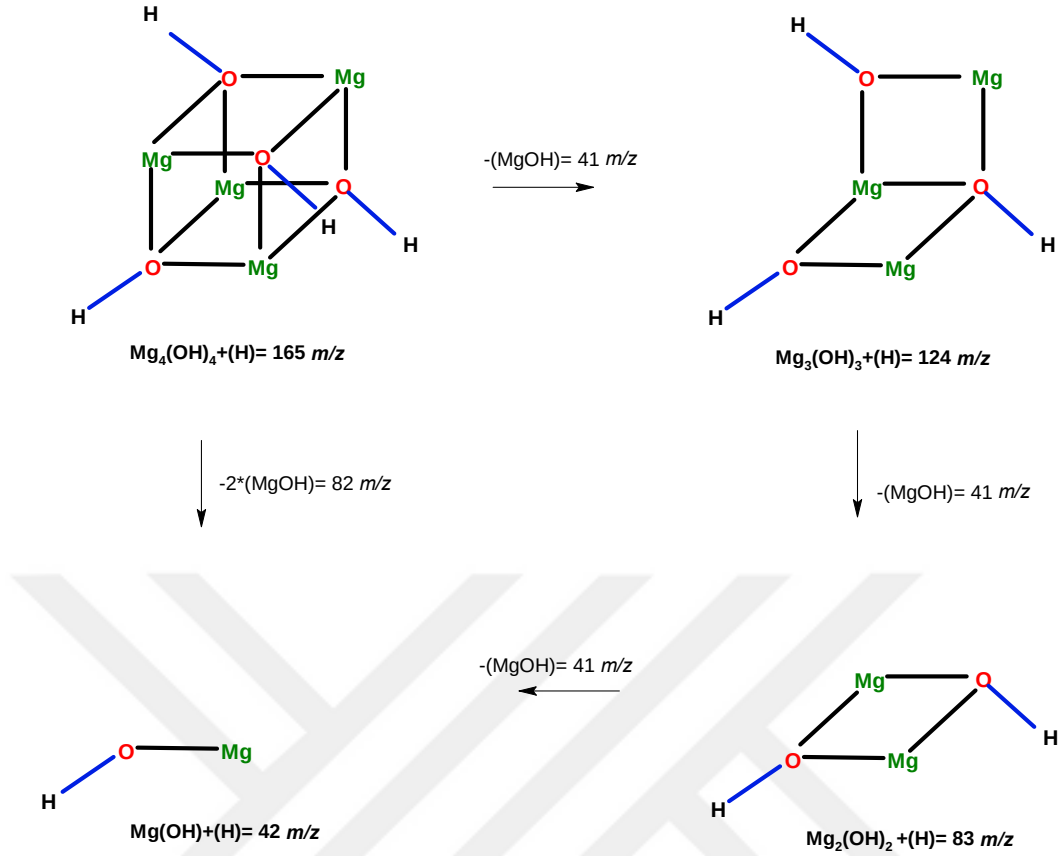
Çizelge 4.3 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_4]$ bileşiğinin ESI ile elde edilen fragman iyonları.

İyon (m/z)	Kütle kaybı
$((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_3(\text{OH})+(\text{H}))^+ m/z= 393$	-56 (C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ m/z= 322$	-71 (CH_3) / (C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ m/z= 251$	-71 (CH_3) / (C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ m/z= 195$	-56 (C_4H_8)
$(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ m/z= 165$	-30 (CH_3) / (CH_3)
$(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ m/z= 124$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+ m/z= 99$	
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ m/z= 83$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2(\text{OH})+(\text{H}))^+ m/z= 66$	
$(\text{Mg}(\text{OH})+(\text{H}))^+ m/z= 42$	-41 (MgOH)

$[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))_4]$ bileşiğinin ESI ile elde edilen ve 124 m/z baz molekülünün MS/MS verilerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda elde edilen bozunma mekanizması şekil 4.11'de verilmiştir. İlk bozunma mekanizmasından görüldüğü gibi bileşik ekseriyetle γ -hidrojen atomunun göçüyle alkoksit yapısından bir alken ayrılması ve ona eşlik eden ya da bağımsız metil ayrılmaları sonrası organik gruplarından sıyrılmaktadır. (C_4H_8) ve (CH_3) bileşikleri, yapıdan aynı anda ya da bağımsız olarak ayrılmış olabilir ancak çalışılan MS cihazının tespit ve tarama hızında ortaya çıkan kütle kaybı bu iki bileşiğin toplam kütlesi kadar olmaktadır.



Şekil 4.11 $[(CH_3Mg(O^tC_4H_9))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.

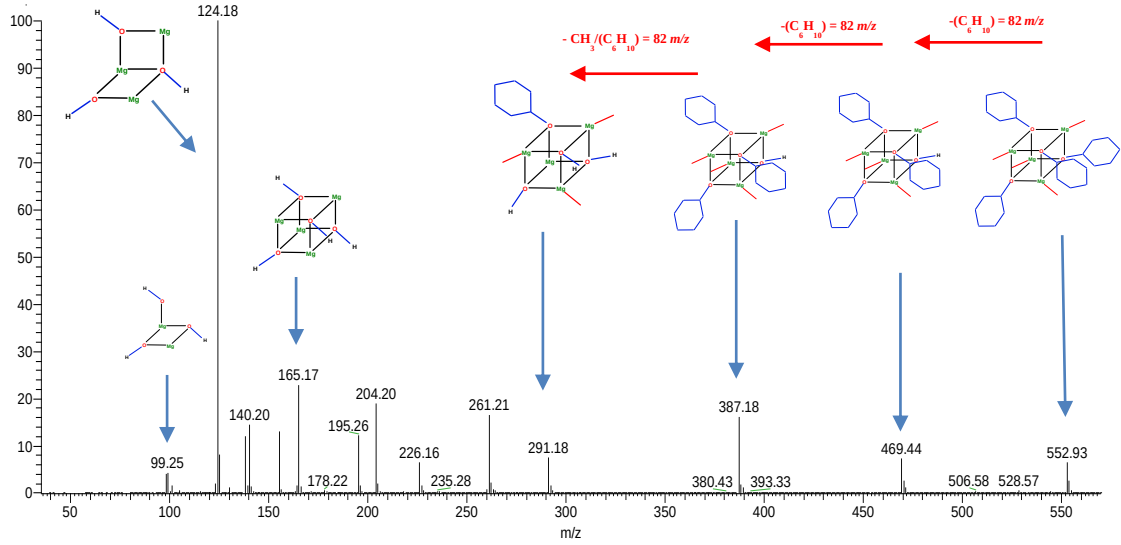


Şekil 4.11'un devamı

$[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_4\text{H}_9))]_4$ öncü bileşiğinin bozunma sürecini üzerine bir değerlendirme yapıldığında, bileşiğin tıpkı $[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ öncü bileşiğinde olduğu gibi γ -hidrojen eliminasyonu ile bozunduğu görülmektedir. Ayrıca bu bileşiklerde tespiti zor olan moleküler iyonunun da tespit edilebildiği ve $[(\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^i(\text{C}_3\text{H}_7))]_4$ öncü bileşiğine kıyasla daha az basamakta ya da başka bir deyişle daha hızlı şekilde bozunduğu görülmüştür.

4.3. $(\text{Me}_4\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cy}}\text{Hex})_4)$ Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi

Şekil 4.12.'de $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ küban bileşiği için ESI tekniğiyle pozitif modda elde edilen kütle spektrumu verilmiştir.



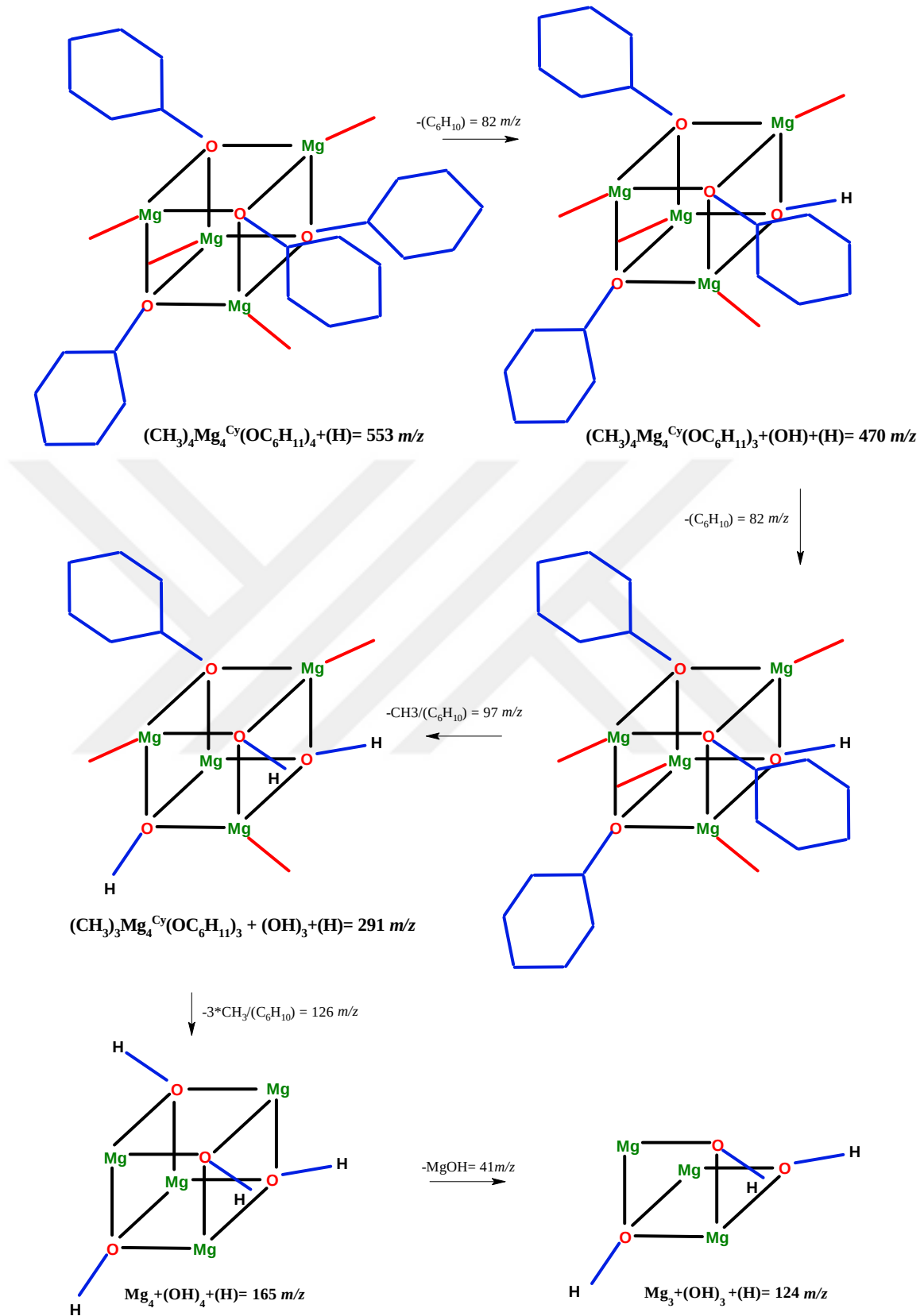
Şekil 4.12 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.

$[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ mono küban bileşiğinin pozitif modda ESI-MS ile analizinde, nötr öncüle bir hidrojen atomunun eklenmesiyle yaklaşık $((\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4 + (\text{H}))^+)$ ($^{24}\text{Mg}_4$ izotopu için $m/z = 553$) moleküler iyonunu vermektedir. Çalışılan diğer bileşiklerde olduğu gibi, $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiği için de moleküler iyonun tespiti gerçekleştirilmiştir. Molekülün bozunma süresi hakkında derinlemesine bilgi sahibi olabilmek adına, spektrumdaki diğer pikler detaylı şekilde incelenmiştir. Spektrumda yaklaşık 470 m/z pikine karşılık gelen iyon, moleküler iyondan ayrılan siklohekzen ($m/z=82$) bileşiğinin kaybıyla oluşan $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_3(\text{OH}) + (\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z = 470$) bileşiğine karşılık gelmektedir. Daha sonra, bileşikten ayrılan $(\text{C}_6\text{H}_{10})$ fragmanı $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_2(\text{OH})_2 + (\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z = 388$) molekülünün oluşmasını sağlamıştır. Spektrumda yaklaşık 291 m/z kütesine sahip iyon, siklohekzen ($m/z=82$) ve ona eşlik eden metil ($\text{CH}_3=15$) bileşiğinin yapıdan ayrılmasıyla ortaya çıkan $((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))(\text{OH})_3 + (\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z = 291$) fragmanına işaret etmektedir. 291 m/z bileşiği sonraki aşamalarda 2 metil molekülünün kaybıyla yaklaşık $((\text{CH}_3)\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))(\text{OH})_3 + (\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z = 261$), tüm organik grupların yapıdan ayrılmasıyla $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4 + (\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z = 165$) bileşiğine işaret eden iyonların oluşmasına neden olmuştur. Bu aralıkta görülen 226 m/z ve 195 m/z iyonlarının ise, sırasıyla $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OH})_4 + (\text{H}))^+$ ve $((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4(\text{OH})_4 + (\text{H}))^+$ moleküllerine ait olabileceği söylenilebilir. $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4 + (\text{H}))^+$ (165 m/z) kütesi için CID deneyleri gerçekleştirilmiş, MS/MS deneyleri sonucunda elde edilen spektrumun şekil 4.X'te verilen spektrum ile örtüştüğü görülmüştür (Şekil 4.3). İlave bir çalışma olarak, ana spektrumda en yüksek şiddete sahip $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3 + (\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z = 124$) bileşiği için CID deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar daha önce şekil 4.XX'de verilen sonuçlarla aynı olduğu görülmüştür. Çizelge 4.4'te $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin ESI spektrumundan ve CID deneyleri sonucunda elde edilen iyonlar listelenmiştir.

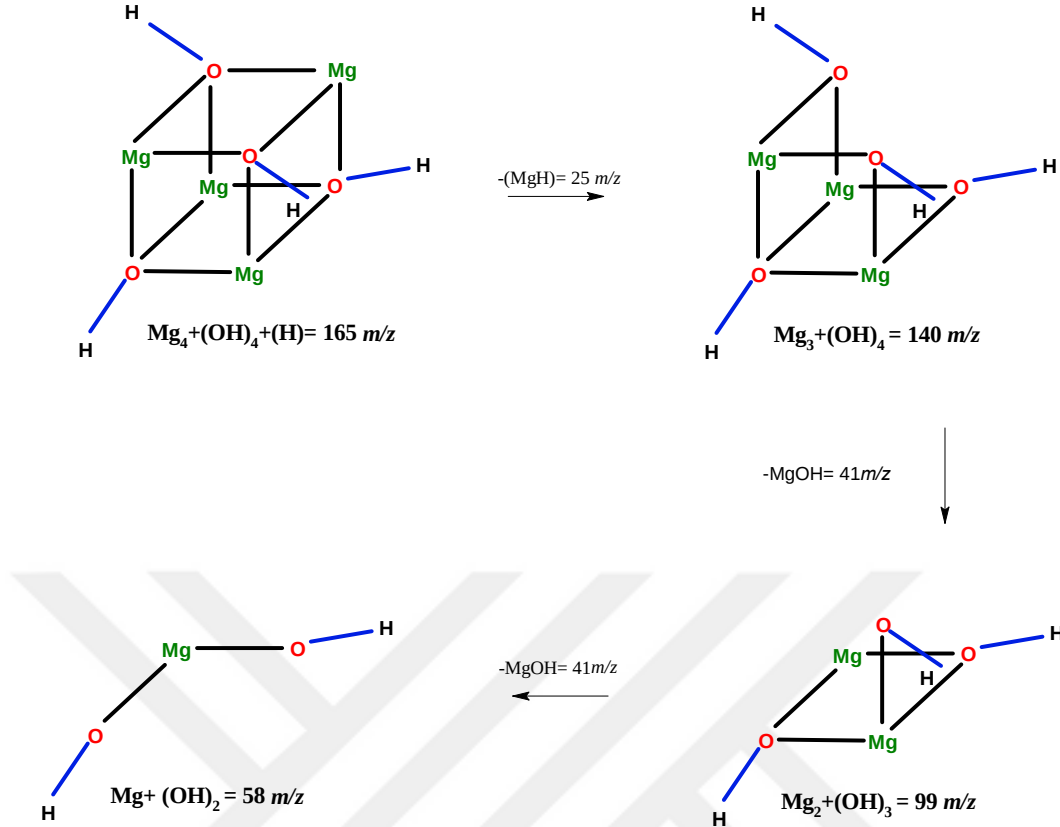
Çizelge 4.4 $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin ESI-MS ile elde edilen fragman iyonları.

İyon (m/z)	Kütle kaybı
$((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_3(\text{OH})+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 470$	-82 (C_6H_{10})
$((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 388$	-82 (C_6H_{10})
$((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 291$	-97 (CH_3) / (C_6H_{10})
$((\text{CH}_3)\text{Mg}_4(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 261$	-56 (C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 226$	
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 195$	
$(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 165$	-30 (CH_3) / (CH_3)
$(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 124$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+ \text{ m/z}= 99$	
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 83$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2(\text{OH})+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 66$	
$(\text{Mg}(\text{OH})+(\text{H}))^+ \text{ m/z}= 42$	-41 (MgOH)

$[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin yukarıda detaylı anlatılan ESI-MS incelemeleri sonrasında elde edilen bozunma mekanizması şekil 4.13’de verilmiştir. Çizilen bozunma mekanizmasından görüldüğü gibi, bileşik ekseriyetle diğer monokuban bileşiklerde olduğu gibi γ -hidrojen eliminasyonu ile bozunmaktadır. Ayrılan grupların molekül ağırlıkları üzerinden yorumlandığında, $[\text{CH}_3\text{Mg}(\text{O}^{\text{Cyc}}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_4]$ bileşiğinin çalışılan diğer iki monokuban bileşiklerine göre daha hızlı şekilde bozunduğu söylenebilir.



Şekil 4.13 $[(CH_3Mg(O^{Cyc}(C_6H_{11})))_4]$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.

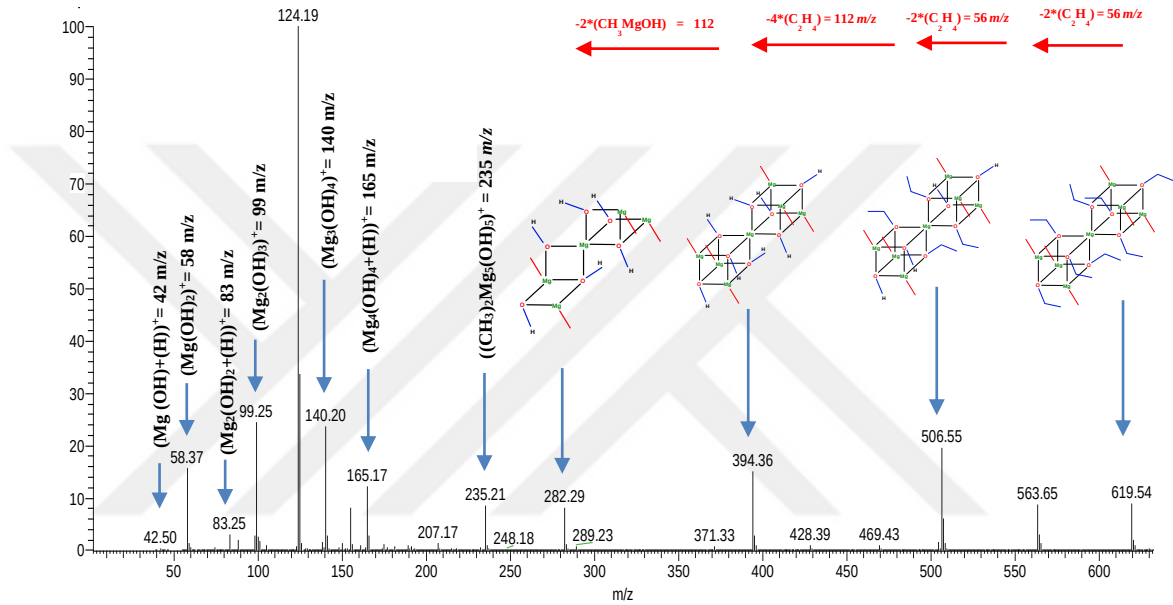


Şekil 4.13'ün devamı

4.4. (Me₆Mg₇(OEt)₈) Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi

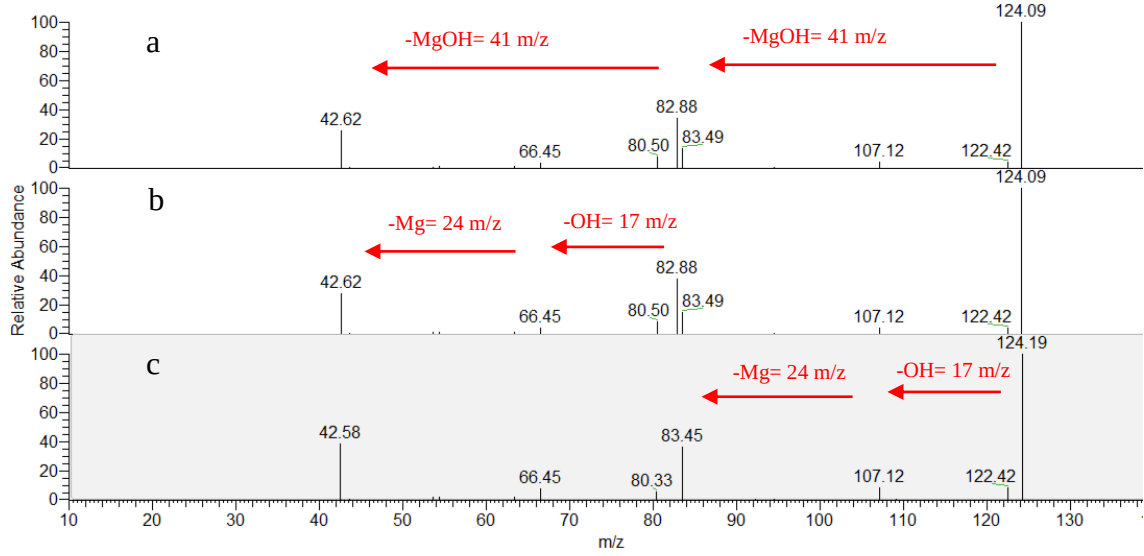
Şekil 4.14.'te (Me₆Mg₇(OEt)₈) bisküban bileşiği için ESI yöntemiyle elde edilen kütle spektrumu verilmiştir. Magnezyum (CH₃)₆Mg₇(OC₂H₅)₈ bisküban bileşiğinin pozitif modda elektrospayr iyonizasyonu (ESI), nötr öncüle + H eklenmesiyle yaklaşık ((CH₃)₆Mg₇(OC₂H₅)₈ + (H))⁺ (²⁴Mg₄ izotopu için m/z= 619) moleküler iyonunu verir. Elde edilen spektrumdan görüldüğü üzere, cihaz tarafından moleküler iyonun tespiti yapılabilmektedir. İncelenen bileşiğin ardışık parçalanmalarını araştırmak için, spektrumda bulunan diğer ayrışmalar detaylı şekilde incelenmiştir. Yaklaşık 563 m/z kütesine karşılık gelen iyon, 2 adet eten (C₂H₄= 28 m/z) molekülünün yapıdan ayrılmasıyla oluşan ((CH₃)₆Mg₇(OC₂H₅)₆(OH)₂ + (H))⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 563) fragmanına atfedilmiştir. Daha sonra spektrumdan görüldüğü üzere, aynı tip bir ayrılma daha görülmüş ve bileşik yaklaşık ((CH₃)₆Mg₇(OC₂H₅)₄(OH)₄ + (H))⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 507) formuna dönüşmüştür. Spektrumda yaklaşık 394 m/z değerine karşılık gelen molekülün, yine yapıdan ayrılan 4 eten bileşiği sayesinde oluşan ((CH₃)₆Mg₇(OH)₈ + (H))⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 394) bileşiğinin olduğu düşünülmektedir. Bu aşamaya kadar geline basamaklarda, bileşikte oksijene bağlı ligandların bir H atomunu bırakarak birbirini tekrar eden şekilde yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Bu aşamalar arasında spektrumda görülen az sayıda farklı pikin bu bozunma mekanizmasıyla ilişkisi kurulamamıştır. Kütle spektrumunda bulunan diğer pikler incelenmeye devam edildiğinde, yaklaşık 282 m/z olarak görünen iyon 394 m/z bileşiğinden (CH₃MgOH)₂ ayrılmasıyla oluşabilecek ((CH₃)₄Mg₅(OH)₆ + (H))⁺ (m/z= 282) bileşiğine atfedilmiştir. Spektruma bakıldığında 507 m/z bileşiğinden 282 m/z bileşiğine geçişte alternatif bir yol olarak önce (MgCH₃/MgCH₃) kaybıyla

$(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OH})_4 + (\text{H})$ ($m/z = 428$) bileşiğine daha sonra $(4*(\text{C}_2\text{H}_4) / 2*(\text{OH}))$ ayrılmasıyla $(\text{CH}_3)_4\text{Mg}_5(\text{OH})_6 + (\text{H})$ ($m/z = 282$) bileşiğine dönüşebilir. Ancak bu yol 428 m/z iyonuna karşılık gelen pikten de görülebileceği üzere kararsız bir yoldur ve ana bozunma mekanizmasına esas teşkil etmemektedir. Burada dikkat edilmesi gereken bir husus da, öncelikli bozunma mekanizmasında bisküban bileşiğin 394 m/z yapısından 282 m/z kütesine geçişte bozunmanın termodinamik açıdan her iki küpten de simetrik olarak gerçekleşme ihtimali öncelikli tutulmuştur. Bununla birlikte, parçalanmaların molekülün bisküban halinden mono küban haline geçecek şekilde olma ihtimali de bulunmaktadır. Her iki durum da mevcut analizlerle benzer olasılıklara sahiptir, çünkü kütle doğrulamasıyla hangi durumun baskın olduğunu tespit etmek mümkün değildir.



Şekil 4.14 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.

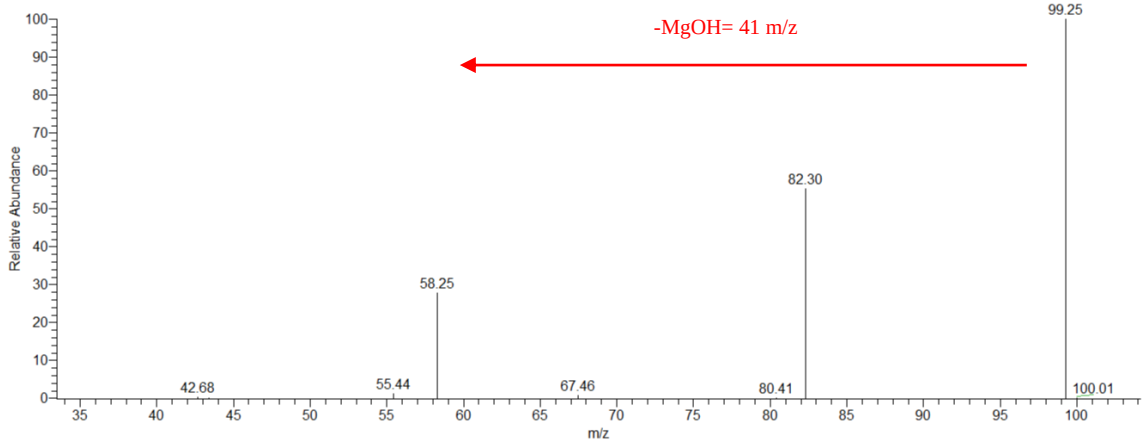
Spektrumda bulunan diğer pikler takip edildiğinde, $((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_5(\text{OH})_6 + (\text{H}))^+$ ($m/z = 282$) bileşiğinin yapısından bir metil ve metanol ayrılmasıyla oluşan $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}_5(\text{OH})_5 + (\text{H})$ ($m/z = 235$) iyonu göze çarpmaktadır. Bileşiğin bozunma aşamasının bir sonrakini adımını, 165 m/z kütesine karşılık gelen $\text{Mg}_5(\text{OH})_4 + (\text{H})$ ($m/z = 165$) bileşiği oluşturmuştur. Görüldüğü gibi bu aşamada bileşikte bulunan tüm organik gruplar yapıdan ayrılmış, geriye MgO moleküllerine bağlı H atomlarından oluşan bir çekirdek kalmıştır. Spektrumdaki pikler takip edildiğinde, bu aşamadan sonra $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+$ ($m/z = 140$), $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3 + (\text{H}))^+$ ($m/z = 124$), $(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+$ ($m/z = 99$), $(\text{Mg}(\text{OH})_2)^+$ ($m/z = 58$) ve $(\text{Mg}(\text{OH}) + (\text{H}))^+$ ($m/z = 42$) fragman iyonlarının olduğu tespit edilmiştir. Bu iyonlar çalışılan monoküban bileşiklerden elde edilen iyonlarla birebir uyum içerisinde. Spektrumda baz pik olarak en yüksek şiddete sahip olan $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3 + (\text{H}))^+ = 124 \text{ m/z}$ bileşiği CID deneylerine tabi tutulmuş, ortaya çıkan fragman iyonlar tespit edilmiştir. Şekil 4.15’de elde edilen spektrum verilmiştir.



Şekil 4.15 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ öncüsünde, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ = 124$ m/z bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, c) 15 V.

CID çalışmasından elde edilen spektrumdan görülebileceği gibi, $\text{Mg}_3(\text{OH})_3 + (\text{H}) = 124$ m/z bileşiği çoğunlukla genel spektrumda olduğu gibi $\text{MgOH} = 41$ m/z ayrılmalarıyla bozunmaktadır. Ayrıca diğer CID deneylerinde de görüldüğü gibi çarpışmanın etkisiyle Mg ve OH iyonlarının da yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir. $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ = 124$ m/z bileşiğinin CID deneyleri sonucunda elde edilen pikler, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ = 107$ m/z, $(\text{Mg}_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ = 83$ m/z, $(\text{Mg}_2(\text{OH})+(\text{H}))^+ = 66$ m/z ve $(\text{Mg}(\text{OH})+(\text{H}))^+ = 42$ m/z şeklindedir. Ortaya çıkan fragman iyonlar genel spektrumla uyum içerisinde görünmektedir.

Ek deney olarak, $(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+ = 99$ m/z bileşiğinin CID deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.16). Yaklaşık 10 V çarpışma voltajında bileşik parçalanmış ve ilgili fragman iyonların tespiti gerçekleştirilmiştir. Artan çarpışma voltajına rağmen farklı iyon oluşumu gözlenmemiştir. Elde edilen fragman iyonlar hem $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin ESI spektrumu hem de $\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H})$ CID deneyi çalışmasıyla uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.16 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ öncüsünde, $(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+ = 99 \text{ m/z}$ bileşiğinin 10 V çarpışma enerjisinde CID spektrumu.

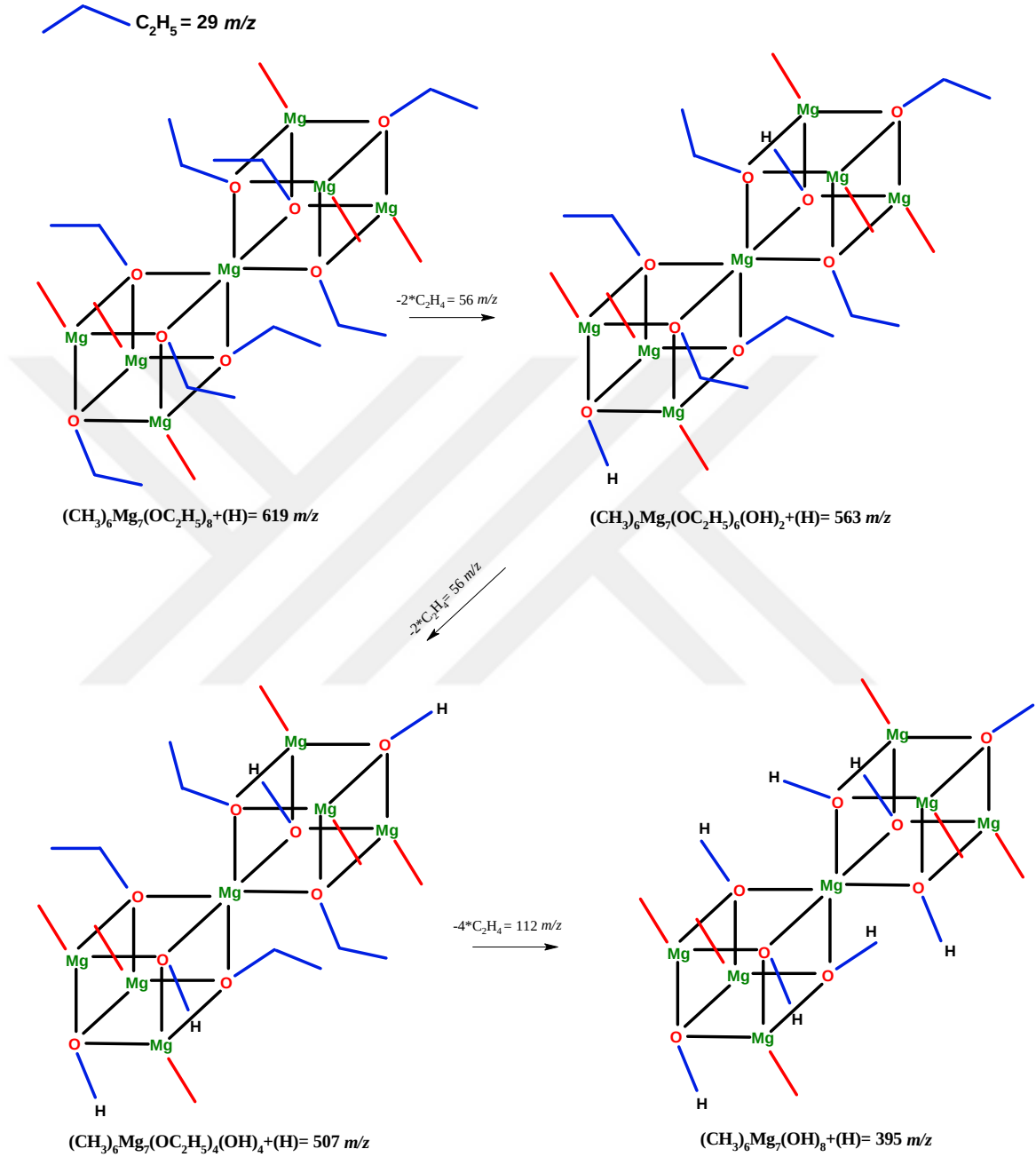
Çizelge 4.5'te $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin kütle spektrometrik çalışmalarında elde edilen başlıca iyonlar verilmiştir.

Çizelge 4.5 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.

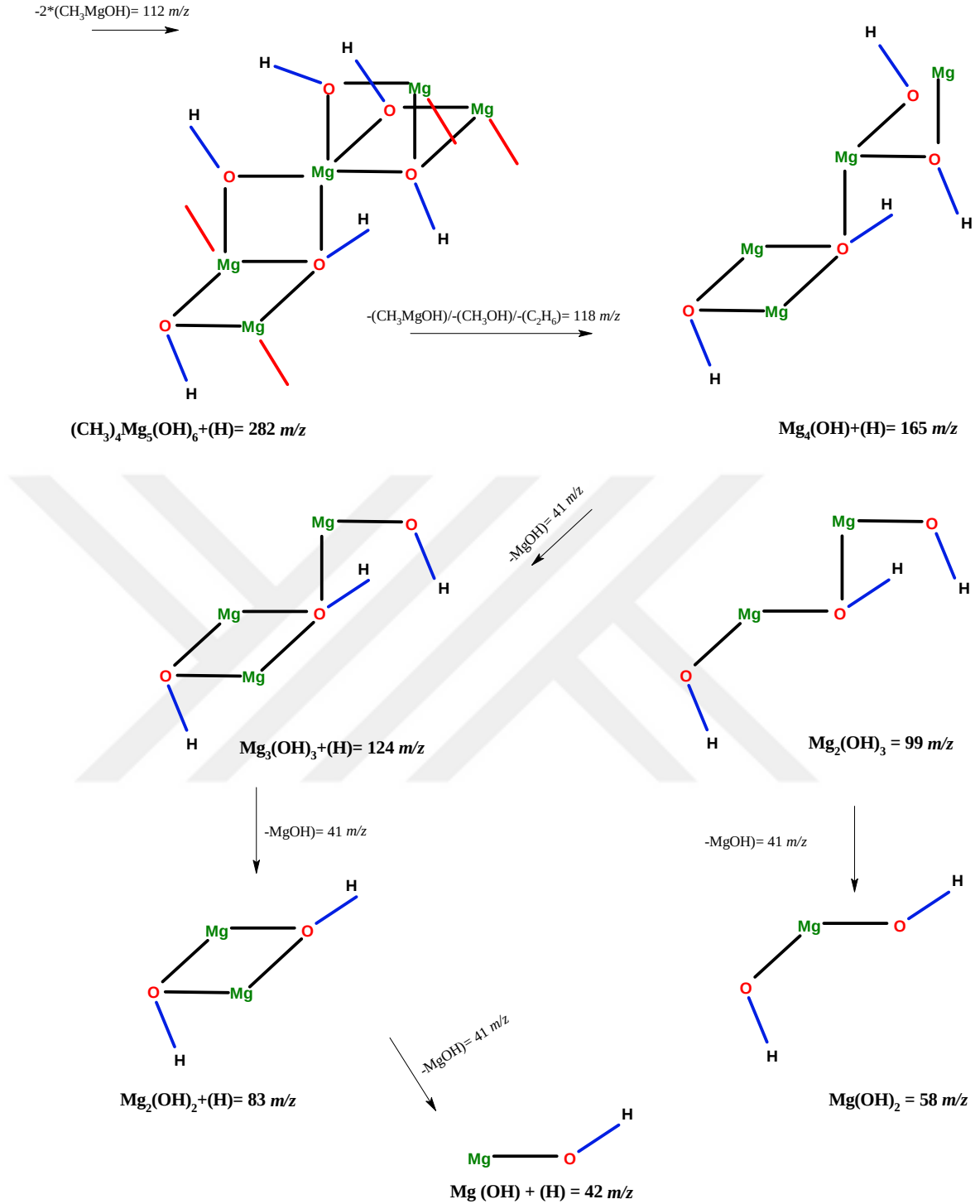
İyon (m/z)	Kütle kaybı
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_6(\text{OH})_2 + (\text{H}))^+ \text{ m/z} = 563$	-56 $(\text{C}_2\text{H}_4)/(\text{C}_2\text{H}_4)$
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{OH})_4 + (\text{H}))^+ \text{ m/z} = 507$	-56 $(\text{C}_2\text{H}_4)/(\text{C}_2\text{H}_4)$
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OH})_8 + (\text{H}))^+ \text{ m/z} = 395$	-112 $4^*(\text{C}_2\text{H}_4)$
$((\text{CH}_3)_4\text{Mg}_5(\text{OH})_6)^+ \text{ m/z} = 282$	-112 $(\text{CH}_3\text{MgOH})/(\text{CH}_3\text{MgOH})$
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_5(\text{OH})_5)^+ \text{ m/z} = 235$	-47 $(\text{CH}_3\text{OH})/(\text{CH}_3)$
$(\text{Mg}_4(\text{OH})_4 + (\text{H}))^+ \text{ m/z} = 165$	
$(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+ \text{ m/z} = 140$	
$(\text{Mg}_3(\text{OH})_3 + (\text{H}))^+ \text{ m/z} = 124$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+ \text{ m/z} = 99$	
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_2 + (\text{H}))^+ \text{ m/z} = 83$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}(\text{OH})_2)^+ \text{ m/z} = 58$	
$(\text{Mg}(\text{OH}) + (\text{H}))^+ \text{ m/z} = 42$	-41 (MgOH)

$(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin moleküler iyon halinden ayrışmalar sonunda tespit edilebilen en küçük molekülüne kadar maruz kaldığı bozunma mekanizması Şekil 4.17'de verilmiştir. $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin MS çalışmalarında, bileşiğin genel olarak periyodik eten ayrışmaları ve sonrasında MgOH ve ona eşlik eden metil ayrışmalarıyla organik gruplarını bıraktığı görülmektedir. Daha sonra bileşik ardışık MgOH ayrışmalarına maruz kalmış ve en küçük bileşik olarak MgOH bileşiğinin tespiti

yapılmıştır. Dikkat çeken bir durum da, her ne kadar tespit edilebilen en küçük iyon $(\text{MgOH})^+$ olsa da $(\text{Mg}(\text{OH})_2)^+$ iyonunun daha kararlı olduğudur.



Şekil 4.17 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.

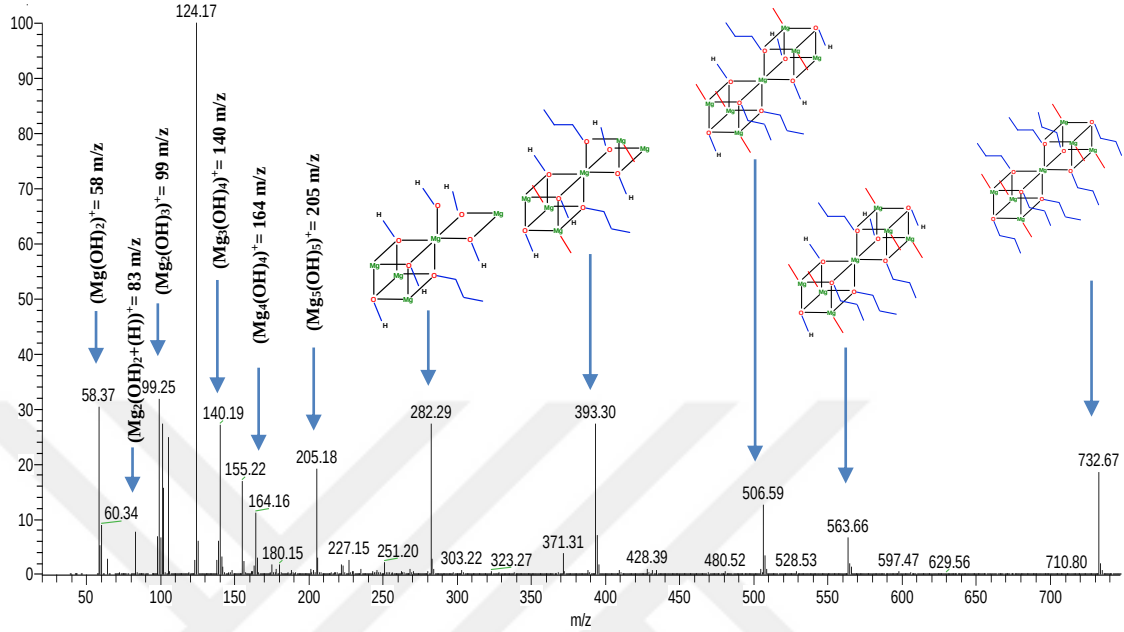


Şekil 4.17'in devamı

$(CH_3)_6Mg_7(OC_2H_5)_8$ bileşiğinin bozunma önerilerinde ikinci bir seçenek olarak, yapısında bulunan organik grupların bir bölümünden sıyrılan bileşiğin ilk senaryoda olduğu gibi bozunmanın her iki küpten de devam etmesi yerine tek küpten devam ederek bileşiğin monokuban haline dönüşmez. Buna paralel olarak, ikinci senaryoda bozunma basamakları birinci senaryoya aynı olup yalnızca bozunma şemasında farklılık bulunmaktadır.

4.5. (Me₆Mg₇(OⁿPr)₈) Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi

Şekil 4.18.'de (CH₃)₆Mg₇(OC₃H₇)₈ bisküban bileşiği için ESI yardımıyla elde edilen kütle spektrumu verilmiştir.



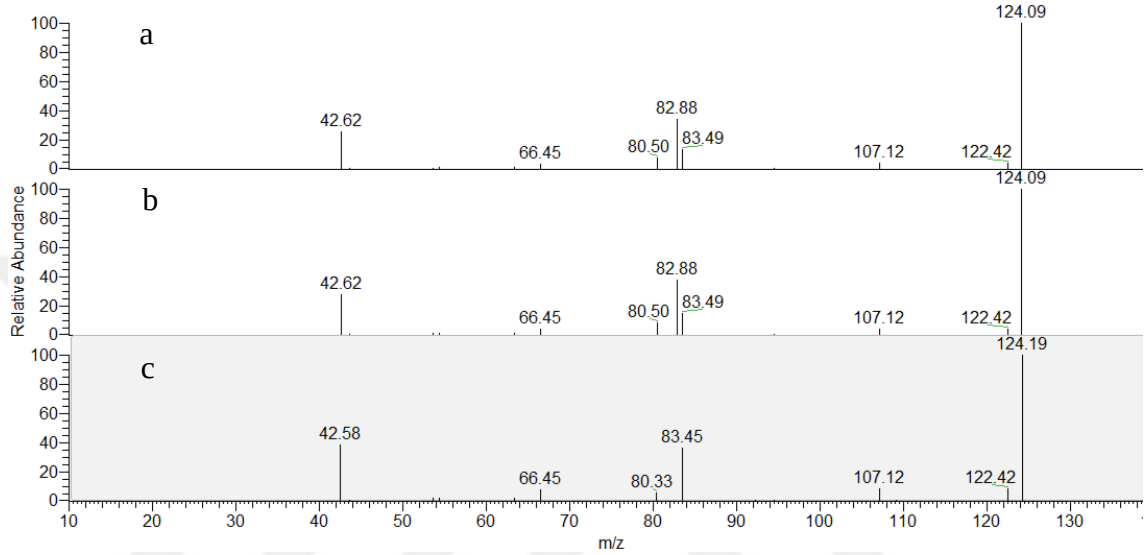
Şekil 4.18 (CH₃)₆Mg₇(OC₃H₇)₈ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.

Magnezyum (CH₃)₆Mg₇(OC₃H₇)₈ bisküban bileşiğinin pozitif modda elektrospray iyonizasyonu (ESI), nötr öncüle bir hidrojen atomunun eklenmesiyle yaklaşık ((CH₃)₆Mg₇(OC₃H₇)₈+H)⁺ (²⁴Mg₄ izotopu için m/z= 732) moleküler iyonunu verir. İncelenen bileşiğin ardışık parçalanmalarını araştırmak için, spektrumda bulunan diğer ayrışmalar detaylı şekilde incelenmiştir. Bileşiğin bozunması sırasında ilk göze çarpan durum, O atomuna bağlı ligandların bir bölümünün moleküler iyondan cihazın tarama hızını da aşan bir şekilde hızla ayrılmış olmalarıdır. Bu nedenle yaklaşık 563 m/z kütlesine karşılık gelen pike kadar bileşik için anlamlı bir ayrılma tespit edilememiştir. Yaklaşık 563 m/z kütlesine karşılık gelen iyon, moleküler iyondan γ -hidrojen atomunun göçü nedeniyle 4 propen bileşiğinin ayrılmasıyla oluşmuş (CH₃)₆Mg₇(OC₃H₇)₄(OH)₄+H)⁺ = 563 m/z fragmanına atfedilmiştir. Daha sonra, 563 m/z bileşiğinden yine bir propen ve ona eşlik eden metil grubunun ayrılmasıyla ((CH₃)₅Mg₇(OC₃H₇)₃(OH)₅+H)⁺ = 506 m/z iyonu oluşmuştur. Spektrumda bulunan ((CH₃)₃Mg₆(OC₃H₇)₂(OH)₅+H)⁺ = 393 m/z pikinin, 506 m/z bileşiğinden ayrılan (CH₃(C₃H₆)-CH₃(MgOH))=113 m/z grubu ile oluştuğu söylenilebilir. Bir sonraki adımda görülen, (Mg₅(OC₃H₇)(OH)₆+H)⁺ = 282 m/z bileşiğinin ise 393 m/z bileşiğinden ayrılan metilmagnezyum ve propen grupları sonrasında oluştuğu düşünülmektedir. Mg₅(OH)₅= 205 m/z kararlı bileşiğinin, 282 m/z bileşiğinden ayrılan aseton ve su iyonlarının sonrasında oluştuğu görülmektedir. Görüldüğü gibi, Mg₅(OH)₅= 205 m/z bileşiğinde moleküler iyonda bulunan tüm organik gruplar yapıdan ayrılmışlardır.

Penta nükleer Mg₅(OH)₅= 205 m/z bileşiği tıpkı monoküban bileşikte olduğu gibi genel olarak yapısındaki metal hidroksit ve hidroksit gruplardan sıyrılarak nihai olarak

MgOH bileşiğine dönüşmektedir. Bozunma süreçlerinde ortaya çıkan bileşikler $Mg_4(OH)_4 + (O) = 180$ m/z, $Mg_4(OH)_4 + (H) = 165$ m/z, $Mg_4(OH)_4 = 164$ m/z, $Mg_3(OH)_3 + (O)_2 = 155$ m/z, $Mg_3(OH)_4 = 140$ m/z, $Mg_3(OH)_3 + (H) = 124$ m/z, $Mg_2(OH)_3 = 99$ m/z, $Mg_2(OH)_2 + (H) = 83$ m/z, $Mg(OH)_2 = 58$ m/z, $Mg(OH) + (H) = 42$ m/z şeklindedir.

Spektrumda baz pik olarak en yüksek şiddete sahip olan $Mg_3(OH)_3 + (H) = 124$ m/z bileşiği CID deneylerine tabi tutulmuş, ortaya çıkan fragman iyonlar tespit edilmiştir. Şekil 4.15’de elde edilen spektrum verilmiştir.



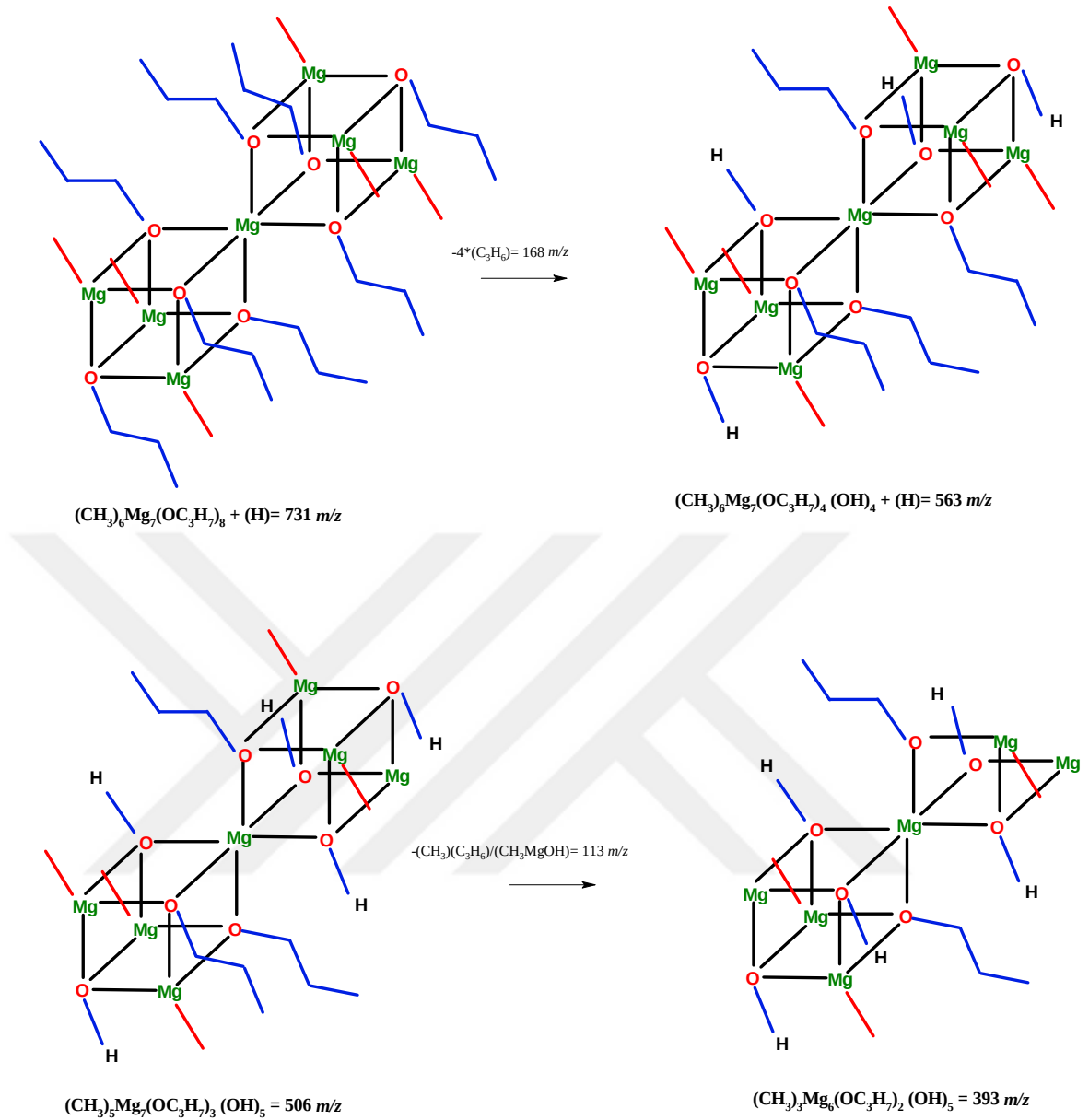
Şekil 4.19 $Mg_3(OH)_3 + (H) = 124$ m/z bileşiğinin CID spektrumu. a) 5 V, b) 10 V, c) 15 V.

CID çalışmasından elde edilen spektrumdan görülebileceği gibi, $Mg_3(OH)_3 + (H) = 124$ m/z bileşiği genel spektrumda olduğu gibi $MgOH = 41$ m/z ayrılımlarıyla kütle kaybına uğramaktadır. $Mg_3(OH)_3 + (H) = 124$ m/z bileşiğinin CID deneyleri sonucunda elde edilen pikler, $Mg_3(OH)_2 + (H) = 107$ m/z, $Mg_2(OH)_2 + (H) = 83$ m/z, $Mg_2(OH) + (H) = 66$ m/z ve $Mg(OH) + (H) = 42$ m/z şeklindedir. Ortaya çıkan fragman iyonlar genel spektrumla uyum içerisinde görünmektedir. Çizelge 4.6’da $(CH_3)_6Mg_7(OC_3H_7)_8$ bileşiğinin kütle spektrometrik çalışmalarında elde edilen başlıca iyonlar verilmiştir.

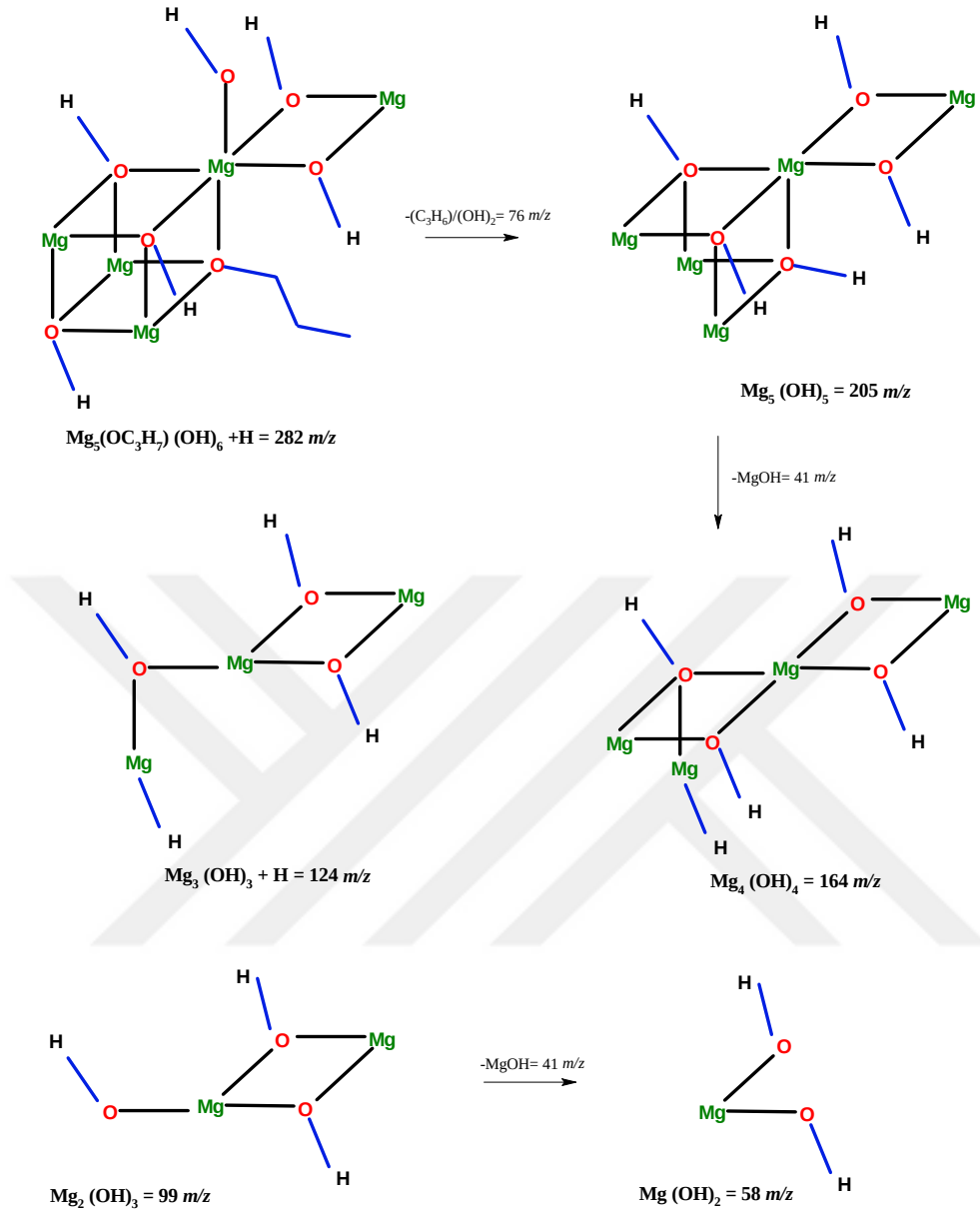
Çizelge 4.6 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.

İyon (m/z)	Kütle kaybı
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 (\text{OH})_4 + (\text{H}))^+ m/z = 563$	-168 $4^*(\text{C}_3\text{H}_6)$
$((\text{CH}_3)_5\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 (\text{OH})_5 + (\text{H}))^+ m/z = 506$	-57 $(\text{CH}_3) / (\text{C}_3\text{H}_6)$
$((\text{CH}_3)_3\text{Mg}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_2 (\text{OH})_5 + (\text{H}))^+ m/z = 393$	-113 $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_6)/\text{CH}_3(\text{MgOH})$
$(\text{Mg}_5 (\text{OC}_3\text{H}_7) (\text{OH})_6 + (\text{H}))^+ m/z = 282$	-111 $(\text{CH}_3\text{Mg})/ (\text{CH}_3)/ (\text{CH}_3) (\text{C}_3\text{H}_6)$
$(\text{Mg}_5 (\text{OH})_5)^+ m/z = 205$	-76 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})/\text{H}_2\text{O}$
$(\text{Mg}_4 (\text{OH})_4 + (\text{H}))^+ m/z = 165$	-40 (MgO)
$(\text{Mg}_4 (\text{OH})_4)^+ m/z = 164$	
$(\text{Mg}_3 (\text{OH})_4)^+ m/z = 140$	
$(\text{Mg}_3 (\text{OH})_3 + (\text{H}))^+ m/z = 124$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2 (\text{OH})_3)^+ m/z = 99$	
$(\text{Mg}_2 (\text{OH})_2 + (\text{H}))^+ m/z = 83$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg} (\text{OH})_2)^+ m/z = 58$	
$(\text{Mg} (\text{OH}) + (\text{H}))^+ m/z = 42$	-41 (MgOH)

$(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_8$ bileşiğinin moleküler iyon durumundan ayrışmalar sonunda cihazda tespit edilebilen en küçük molekülüne kadar maruz kaldığı bozunmalar bir “bozunma şeması” yardımıyla Şekil 4.20’de verilmiştir. $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_8$ bileşiğinin MS çalışmalarında, bileşiğin genel olarak γ -hidrojen atomunun göçü yardımıyla yapıdan propen ayrılması, metil moleküllerinin ayrılmalarıyla ve bir aşamada da aseton ve su kaybıyla birlikte organik gruplardan ayrıldığı düşünülmektedir. Daha sonra bileşik ardışık MgOH ayrılmalarına maruz kalmış ve tespit edilebilen en küçük bileşik olarak MgOH çekirdeğine kavuştuğu görülmüştür.



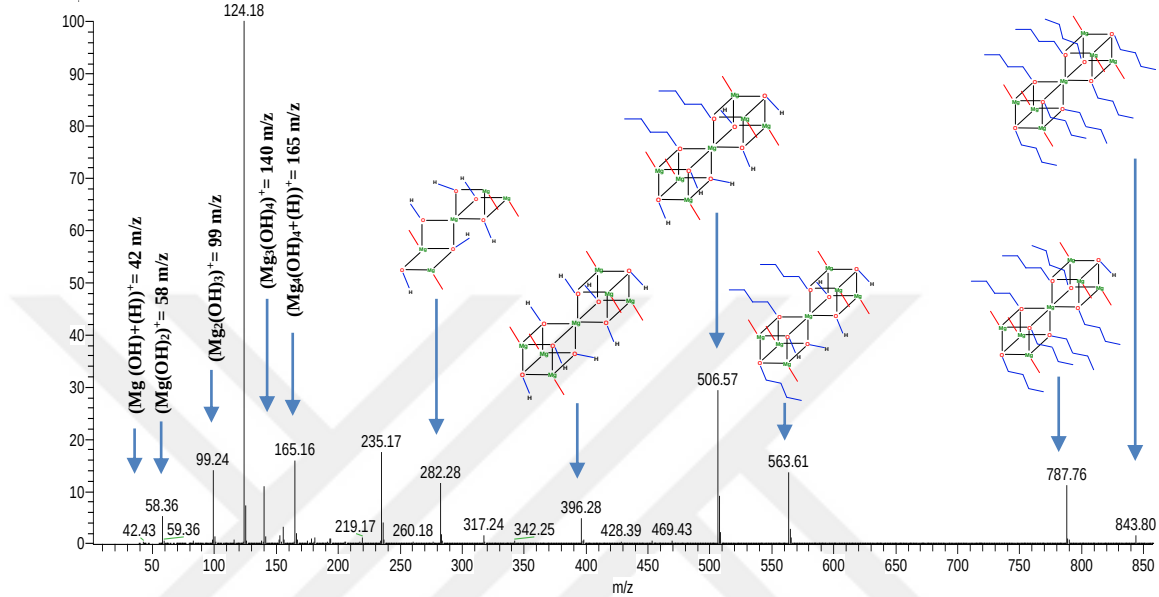
Şekil 4.20 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_3\text{H}_7)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.



Şekil 4.20'nin devamı.

4.6. (Me₆Mg₇(OⁿBu)₈) Öncüsünün Kütle Spektrometrik İncelenmesi

Şekil 4.21.'te (CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₈ bisküban bileşiği için ESI kullanılarak elde edilen kütle spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.21 (CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₈ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumu.

Magnezyum tabanlı (CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₈ bisküban bileşiğinin pozitif modda ESI spektrumu, nötr öncüle +H eklenmesiyle yaklaşık ((CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₈+(H))⁺ (²⁴Mg₄ izotopu için m/z= 843) moleküler iyonunu vermiştir. Şekil 4.21'den de görüldüğü gibi cihaz tarafından moleküler iyonun tespiti başarılı şekilde yapılabilmektedir. İncelenen bileşiğin ardışık parçalanmalarını araştırmak için, spektrumda bulunan diğer ayrışmalar detaylı şekilde incelenmiştir. Yaklaşık 787 m/z kütlelerine karşılık gelen iyon, γ-hidrojen eliminasyonu ile bir bütün (C₄H₈= 56 m/z) molekülünün yapıdan ayrılmasıyla oluşan ((CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₇(OH)+(H))⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 787) fragmanına işaret etmektedir. Daha sonra, bir önceki öncü bileşikte de görülen durum gerçekleşmiş ve O atomuna bağlı ligandların bir bölümü moleküler iyondan cihazın tarama hızını da aşan bir şekilde hızla ayrılmışlardır. Bu durumun sonucu olarak, bileşikten γ-hidrojen eliminasyonu ile 4 alken grubu daha kopmuş ve ((CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₃(OH)₅+(H))⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 563) bileşiği oluşmuştur. Bir sonraki aşamada benzer molekül bozunma davranışı gerçekleşmiş ve bir bütün molekülünün daha ayrılmasıyla ((CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₂(OH)₆+(H))⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 506) iyonu oluşmuştur. Spektrumda görülen 428 m/z pikinin ((CH₃)₂Mg₇(OC₄H₉)₂(OH)₅)⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 429) ya da ((CH₃)₄Mg₅(OC₄H₉)₂(OH)₆)⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 428) bileşiklerine ait olabileceği düşünülmektedir. Yaklaşık 396 m/z kütlelerine sahip bileşiğin, ((CH₃)₆Mg₇(OH)₈+(H))⁺ (²⁴Mg₄ için m/z= 395) bileşiğine atfedilebilir. Bu aşamada (CH₃)₆Mg₇(OC₄H₉)₈ bisküban bileşiğinde oksijende bağlı

olarak bulunan tüm bütül ligandlarının bir hidrojen atomunu oksijene bırakarak yapıdan ayrıldığı görülmektedir.

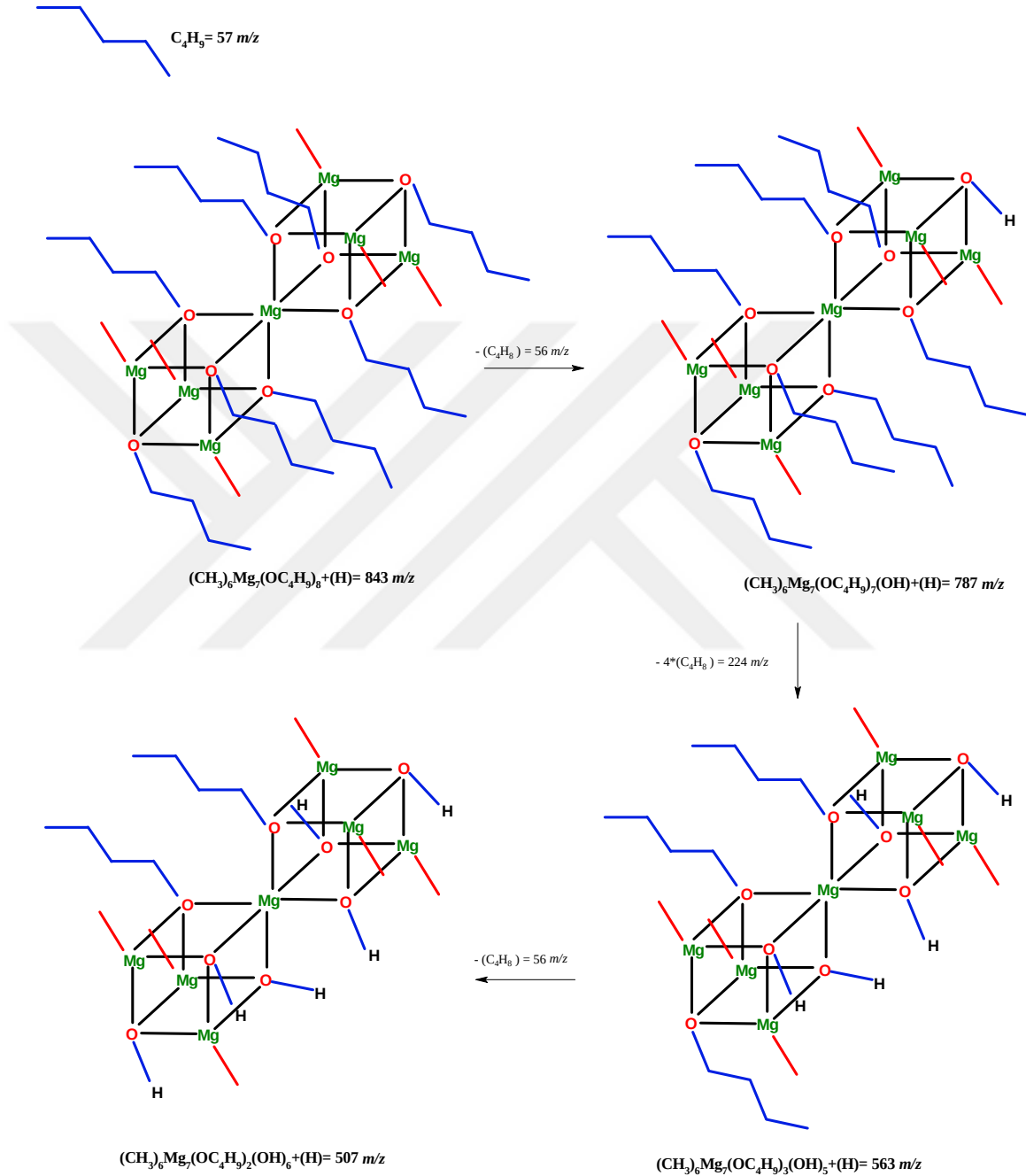
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_7(\text{OH})_7)^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=317$) bileşiğinin, 395 m/z bileşiğinden ayrılan üç metil ve metanol molekülleri nedeniyle olduğu değerlendirilmiştir. Bileşik bu aşamadan sonra diğer incelenen bileşiklerde olduğu gibi MgOH kayıplarıyla bozunmaya devam ettiği görülmektedir. 317 m/z bileşiğinin yapısından ayrılan $(\text{MgOH})/(\text{MgOH}) = 82$ m/z molekülü, $((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_5(\text{OH})_5)^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=235$) ürününün oluşmasına neden olmuştur. Spektrumda 165 m/z pikini temsil eden, $(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=165$) bileşiği öncü bileşiğin tüm ligand gruplarından sıyrıldığı durumu temsil etmektedir. Bununla birlikte spektrumdan görüldüğü üzere, $^+$ $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}_5(\text{OH})_4+(\text{H})$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=219$) ve $(\text{Mg}_4(\text{OH})_5)^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=181$) fragmanları da oluşmaktadır.

İncelenen diğer öncü bileşiklerde de görüldüğü üzere, karakteristik bir davranış olarak 165 m/z bileşiği (MgOH) kaybına uğrayarak $(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=124$) fragmanının oluşmasını sağlamaktadır. 124 m/z bileşiği, $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ öncü bileşiği için kullanılan cihaz ve deney koşulları kapsamında en kararlı molekülü temsil etmektedir. Benzer şekilde 181 m/z bileşiğinin (MgOH) kaybı, $(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=140$) fragmanının oluşmasına neden olmuştur. Bileşikte görülen (MgOH) kayıpları bu aşamadan sonra da devam etmiş, bunun sonucunda spektrumda $(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=99$) ve $(\text{Mg}(\text{OH})_2)^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=58$) kararlı iyonları oluşmuştur. Bu iyonlara ek olarak cihazın tarama hızında tespit edilen en küçük iyon olarak, $(\text{Mg}(\text{OH})+(\text{H}))^+$ ($^{24}\text{Mg}_4$ için $m/z=42$) bileşiğinin tespiti gerçekleştirilmiştir.

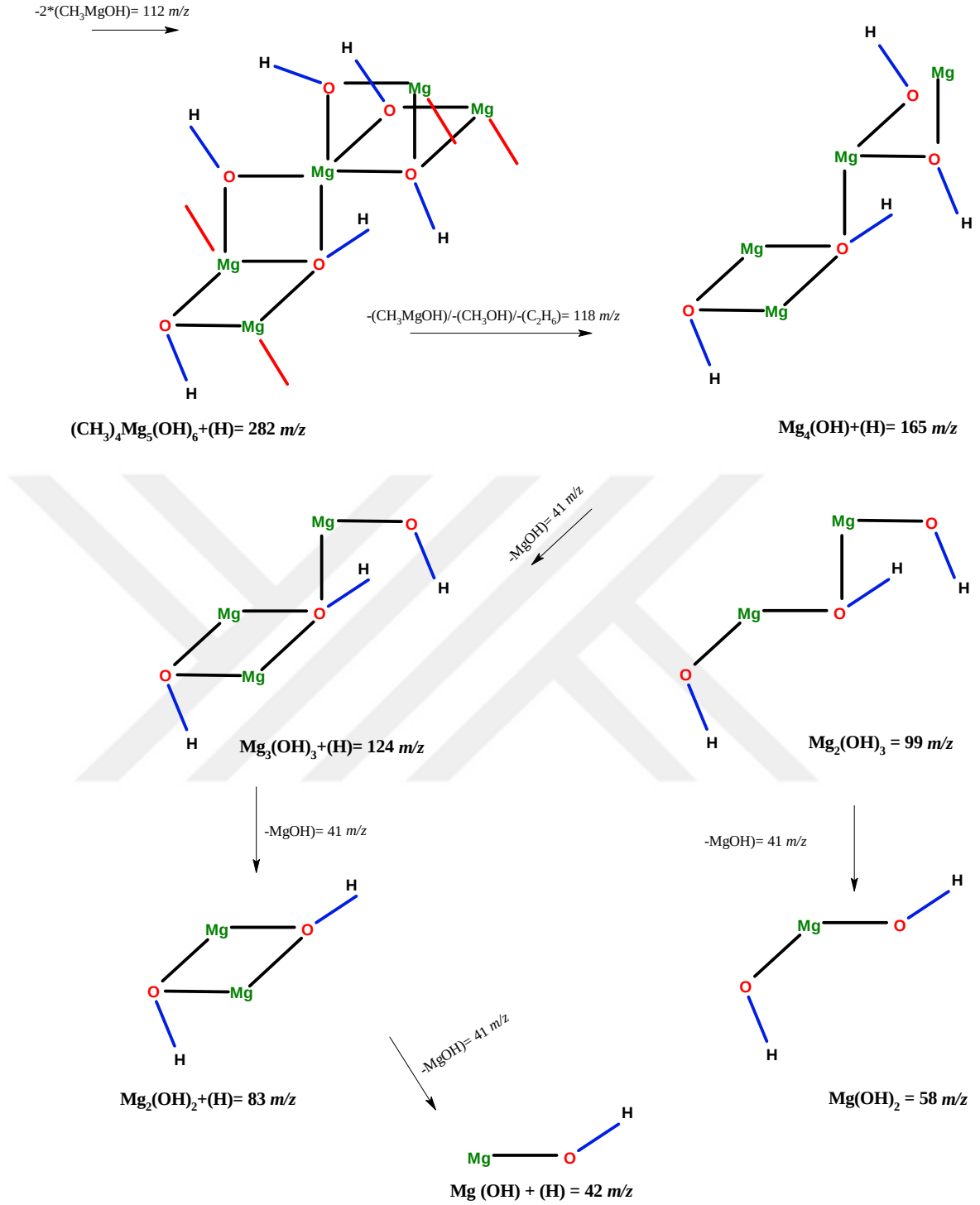
Çizelge 4.7 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda kütle spektrumundan elde edilen fragman iyonlar.

İyon (m/z)	Kütle kaybı
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_7(\text{OH})+(\text{H}))^+ m/z=787$	-56 (C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{OH})_5+(\text{H}))^+ m/z=563$	-224 4*(C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OH})_6)^+ m/z=506$	-56 (C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OH})_8+(\text{H}))^+ m/z=395$	-112 (C_4H_8)/ (C_4H_8)
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_7(\text{OH})_7)^+ m/z=317$	-77 3*(CH_3)/(CH_3OH)
$((\text{CH}_3)_2\text{Mg}_5(\text{OH})_5)^+ m/z=235$	-82 (MgOH)/ (MgOH)
$(\text{Mg}_4(\text{OH})_4+(\text{H}))^+ m/z=165$	-70 (CH_3) ₂ /(MgO)
$(\text{Mg}_3(\text{OH})_4)^+ m/z=140$	
$(\text{Mg}_3(\text{OH})_3+(\text{H}))^+ m/z=124$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_3)^+ m/z=99$	
$(\text{Mg}_2(\text{OH})_2+(\text{H}))^+ m/z=83$	-41 (MgOH)
$(\text{Mg}(\text{OH})_2)^+ m/z=58$	
$(\text{Mg}(\text{OH})+(\text{H}))^+ m/z=42$	-41 (MgOH)

En büyük şiddete sahip 124 m/z, 99 m/z, 140 m/z ve 165 m/z kütleleri için CID deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, sırasıyla şekil 4.15, şekil 4.16, şekil 4.4 ve şekil 4.3’de verilen aynı kütleye sahip bileşiklerin MS/MS sonuçlarıyla örtüşmektedir. Bu nedenle ayrıca verilmemiştir. Çizelge 4.7’de $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ bileşiğinin kütle spektrometrik çalışmalarında elde edilen başlıca iyonlar verilmiştir.



Şekil 4.22 $(\text{CH}_3)_6\text{Mg}_7(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$ bileşiğinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda bozunma mekanizması.



Şekil 4.22'ün devamı

$(CH_3)_6Mg_7(OC_4H_9)_8$ bileşiğinin moleküler iyon durumundan ayrışmalar sonunda tespit edilebilen en küçük molekülüne kadar maruz kaldığı bozunmalardan oluşan bozunma şeması Şekil 4.22'de verilmiştir. $(CH_3)_6Mg_7(OC_4H_9)_8$ bileşiğinin MS çalışmaları, bileşiğin genel olarak γ -hidrojen eliminasyonu nedeniyle yapıdan öncelikle bütün gruplarının ayrılması, sonrasında metil molekülleri ve onlara eşlik eden MgOH gruplarının ayrılmalarıyla birlikte organik gruplardan sıyrıldığı görülmektedir.

Daha sonra bileşiğin, ardışık MgOH ayrılmalarına maruz kalarak kararlı $Mg(OH)_2$ ve daha düşük şiddete sahip MgOH çekirdeğini oluştururacak şekilde bozunduğu tespit edilmiştir.



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, tek kaynaklı öncü bileşikler yaklaşımı yardımıyla dallı alkoller kullanılarak $(\text{RMgOR}')_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=^i\text{Pr}$, ^tBu , $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) ve lineer alkoller kullanılarak $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R}=\text{Et}$, ^nPr , ^nBu) öncü bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Yapı-aktivite-seçicilik ilişkilerini incelemek için, düşük sıcaklıkta bile ayarlanabilir kusurlara sahip saf nanoparçacıklarına doğrudan erişimin kolaylaştırılması oldukça arzu edilir bir durumdur. Bununla birlikte, klasik sentez yaklaşımlarının çoğu, 1000 °C'ye kadar oldukça yüksek ayrışma sıcaklıkları gerektirir ve malzeme özellikleri üzerinde yalnızca zayıf bir kontrol sağlar. Organometalik tek kaynaklı öncü bileşikler (SSP'ler) yaklaşımı klasik sentez yöntemlerine umut verici bir alternatif sunmaktadır. Organometalik tek kaynaklı öncü bileşikler, arzu edilen metal oksit bileşiği elde etmek için gerekli tüm elementleri bünyesinde bulunduran küçük moleküler yapı bloklarından oluşur. Bu bileşiklerin hava ve su moleküllerine karşı olan hassasiyeti, metaller ve organik ligand gruplarının arasında gerçekleşen zayıf kovalent bağların nispeten düşük sıcaklıklarda bile kopmasını ve ilgili metal oksitlerin oluşmasını kolaylaştırmaktadır. Organik ligand gruplarının bileşikten ayrılması sırasında ortaya çıkan yapısal kusurlar, oksitin uygulamalarında etkin rol oynamaktadır. Buna paralel olarak, tez çalışması kapsamında, sentezi gerçekleştirilen $(\text{RMgOR}')_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=^i\text{Pr}$, ^tBu , $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) ve $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R}=\text{Et}$, ^nPr , ^nBu) öncü bileşiklerinde bulunan organik ligand gruplarının yapıdan ayrılma süreci kütle spektrometrik olarak incelenmiştir. Daha önce yapılmamış bu kütle spektrometrik deneyler ve elde edilen bulgular, tez çalışmasının özgün değerini oluşturmaktadır.

Kütle spektrometrik çalışmalarda, kütle ayırıcı olarak quadropol sistemlerini barındıran bir kütle spektrometresi ve iyonlaşma yöntemi olarak da elektrosprey iyonlaşması (ESI) kullanılmıştır. ESI iyonlaşma yönteminin seçimindeki kilit neden, ESI yönteminin son derece yumuşak bir iyonlaştırma yöntemi olması ve bu sayede çalışmanın amacın uygunu olarak organik ligand kayıplarının tespitinin daha kolay yapılabileceği öngörüsüdür. Bileşikler MS cihazına infüzyon pompası yardımıyla doğrudan verilmiş, bu işlem öncesinde tüm bileşikler analizler için uygun olduğu saptanan asetonitril (ACN) içerisinde çözündürülmüştür. Deneylere başlamadan önce ticari olarak temin edilen ve zaten yüksek saflıkta olan ACN maksimum hassasiyetle kurutulmuş, bu sayede içerisindeki su ve diğer safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır. Tüm bileşikler pozitif iyon modunda çalışılmış ve iyonlaşma işlemi için ilave iyonlaştırıcı kullanılmamıştır.

Kütle spektrometrik çalışmalar kapsamında incelenen $(\text{RMgOR}')_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=^i\text{Pr}$, ^tBu , $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) öncü bileşiklerinin ESI iyonlaşması altında pozitif modda moleküler iyonlarının tespiti başarıyla gerçekleştirilmiştir. İncelenen metal alkoksit bileşiklerin hızla bozunmaları nedeniyle, MS analizlerinde bileşiklerin moleküler iyonun belirlenmesi oldukça güçtür. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında çalışılan bileşiklerin moleküler iyon piklerinin tespit edilmesi çok önemlidir. Elde edilen verilerden, $[\text{RMgOR}']_4$ ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=^i\text{Pr}$, ^tBu , $^{\text{Cy}}\text{Hex}$) öncü bileşiklerinin genel olarak γ -hidrojen eliminasyonu ile magnezyum hidroksit ve bir alken (C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_{10}) oluşturacak şekilde oksijene bağlı organik gruplarından ayrıldığı tespit edilmiştir. Magnezyuma bağlı metil gruplarının ise bazı bileşiklerde ayrı ayrı bazı bileşiklerde ise alkenlerle birlikte yapıdan ayrıldığı görülmektedir. Monokuban bileşiklerde ligand büyüdükçe alkenler ve metil gruplarının birlikte yapıdan ayrılma eğilimlerinin arttığı, bir başka deyişle bozunma

hızının arttığı görülmektedir. Bu durum, ligandların bileşikler ve onların kusur yapısı üzerindeki etkisi olarak görülebilir. Organik gruplarından sıyrılan bileşikler daha sonra yapısından sistematik olarak (MgOH)= 41 m/z bileşiğini bırakarak bozunmayı sürdürdüğü tespit edilmiştir.

(RMgOR')₄ (R=CH₃; R'= ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) öncü bileşiklerinin MS çalışmalarından elde edilen bir diğer sonuç, ligandlara sahip moleküllerin spektrumdaki şiddetlerinin ligandlardan sıyrılan moleküllerin şiffetlerinden çok daha düşük olduğudur. Bu durum, molekülün ESI ünitesinden kütle dedektörüne ulaşmaya kadar almış olduğu yolda bir bütün olarak kalamamasından kaynaklanmaktadır ve beklenen bir sonuçtur. Bu duruma paralel olarak, bileşikler üzerine yapılan MS/MS deneylerinde organik ligand gruplarından ayrılan moleküllerde daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. MS/MS deneylerinden elde edilen bulgular ana spektrumu desteklemekle birlikte, benzer doğrultuda ilave sonuçlar ortaya koymuştur. Ayrıca MS/MS deneyleri sonucunda elde edilen piklerden, farklı bozunma senaryoları elde edilmiştir. Bu durum hem monokuban hem de biskuban bileşiklerde görülmektedir.

(RMgOR')₄ (R=CH₃; R'= ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) öncü bileşiklerinin MS çalışmalarından elde edilen son sonuç ise, spektrumda monokuban bileşiğine ait pikten daha yüksek m/z değerine ait pikler incelendiğinde, biskuban bileşiğinden ayrılan organik ligandlara işaret eden moleküllere atfedilecek piklerin tespiti yapılmıştır. Buna sebep olarak, bileşiklerin sentezinde kullanılan sahip ligandların (ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) dallı yapısının sterik etki oluşturduğu ve bu etkinin büyük bir molekül yapısına sahip biskuban oluşumunu engellediği sonucuna varılmıştır.

Me₆Mg₇(μ₃-OR)₈ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) öncü bileşikler için ESI iyonlaşması altında pozitif modda gerçekleştirilen MS deneylerinde her 3 bileşik için de moleküler iyonlarının tespitleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Me₆Mg₇(μ₃-OR)₈ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) öncü bileşikleri lineer alkoller kullanılarak sentezlenmiş olmasına rağmen tıpkı [RMgOR']₄ (R=CH₃; R'= ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) öncü bileşiklerinde olduğu gibi genellikle γ-hidrojen atomunun göçüyle magnezyum hidroksit ve bir alken (C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈) oluşturacak şekilde oksijene bağlı organik gruplarından ayrıldığı bulunmuştur. Alken gruplarının ayrılması sonrasında bileşiğin yapısında bulunan metil ve (MgOH) gruplarının istikrarlı kayıpları sonrası monokuban bileşiklerin ulaştığı forma ulaştığı tespit edilmiştir.

Me₆Mg₇(μ₃-OR)₈ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) öncü bileşikler, tıpkı (RMgOR')₄ (R=CH₃; R'= ⁱPr, ^tBu, ^{Cy}Hex) öncü bileşiklerde olduğu gibi bileşiklerin yapısındaki organik ligand grupları ayrıldıkça spektrumda elde edilen piklerin şiddetleri artmaktadır. Bu durum esasen SSP yaklaşımının özülüyle uyumludur. Öncü bileşikte bulunan metal ve organik gruplar arasında olan zayıf kovalent bağlar azaldıkça, Mg-O arasındaki güçlü iyonik bağ baskın hale gelir. Bu durum, spektrumda kararlı piklerin sayısında ve şiddetinde belirgin bir artışı ortaya çıkarmaktadır. Me₆Mg₇(μ₃-OR)₈ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) öncü bileşiklerde kullanılan lineer alkollerin dallı alkollere göre sterik etkisinin zayıf olduğu ve bu nedenle biskuban yapının oluştuğu söylenilebilir.

Gerçekleştirilen MS çalışmalarında son derece kararsız ve reaktif öncü alkoksit bileşiklerin hem moleküler iyonları hem de bozunma mekanizmaları büyük ölçüde

aydınlatılmıştır. Bileşiklerin kararsız yapısı düşünüldüğünde, tercih edilen yumuşak iyonlaşma yönteminin yapıdan ayrılan grupların tespitini yapabilmek adına doğru bir seçim olduğu görülmüştür. Ayrıca, tek kaynak öncü bileşikler yaklaşımının çalışma prensibini doğrulayan, metal oksit çekirdeklerin organik grupların yapıdan ayrılışıyla oluştuğu net şekilde tespit edilmiştir.

Gelecekte yapılacak çalışmalar farklı iyonizasyon tekniği seçimi, farklı kütle analizör seçimi, daha yüksek hassasiyet ve tarama hızına sahip bir kütle spektrometresinin seçiminin bu çalışmada elde edilen verileri daha ileriye taşıma ihtimali bulunmaktadır.



6. KAYNAKLAR

- Ardrey, R.E. 2003. Mass spectrometry. In: D.J. Ando (Editor), Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: an introduction, Wiley, pp.131-173, England.
- Arutanti, O., Ogi, T., Nandiyanto, A.B.D., Iskandar, F., ve Okuyama, K. 2013. Controllable crystallite and particle sizes of WO₃ particles prepared by a spray-pyrolysis method and their photocatalytic activity. American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 40:41-49.
- Banerjee, S. ve Mazumdar, S. 2012. Electrospray ionization mass spectrometry: A technique to access the information beyond the molecular weight of the analyte. Int J Anal Chem, 2012: 282574.
- Berger, T., Sterrer, M., Diwald, O. ve Knözinger, E. 2004. The color of the mgo surfacea uv/vis diffuse reflectance investigation of electron traps. The Journal of Physical Chemistry B, 108 (22): 7280-7285.
- Boo, J.H., Lee, S.B., Yu, K.S., Koh, W., Kim, Y. 1999. Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metalorganic chemical vapor deposition. Thin Solid Films. 341: 63-67.
- Brinker, C.J. ve Scherer, G.W. 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc.
- Bruins. A. 1991. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. Mass Spectrom. Rev., 10:53-77.
- Byrappa, K. ve Yoshimura, M. Handbook of Hydrothermal Technology. William Andrew Publishing LLC.
- Cao, L. M., Hahn, K., Scheu, C., Ruhle, M., Wang, Y. Q., Zhang, Z., Gao, C. X., Li, Y. C., Zhang, X. Y., He, M., Sun, L. L., Wang, W. K. 2002. Template-catalyst-free growth of highly ordered boron nanowire arrays. Applied physics letters, 80: 22.
- Callister, W. D., ve Rethwisch, D. G. (2014). Materials science and engineering. John Wiley & Sons Inc.
- Carrasco, J., Lopez, N., Illas, F. ve Freund, H.J. 2006. Bulk and surface oxygen vacancy formation and diffusion in single crystals, ultrathin films, and metal grown oxide structures. J Chem Phys, 125 (7): 074711.
- Chapman, J. R., Gallagher, R. T., Barton, E. C., Curtis, J. M., Derrick, P. J. 1992. Advantages of high-resolution and high-mass range magnetic-sector mass spectrometry for electrospray ionization. Organic Mass Spectrometry, 27(3): 195-203.
- Chalkidou, A., Simeonidis, K., Angelakeris, M., Samaras, T., Martinez, B.C., Balcells, L., Kalogirou, O.2011. In vitro application of Fe/MgO nanoparticles as magnetically mediated hyperthermia agents for cancer treatment. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323(6): 775-780.

- Chinthala, M., Balakrishnan, A., Venkataraman, P., Gowtham, V.M., Polagani, R.K. 2021. Synthesis and applications of nano-MgO and composites for medicine, energy, and environmental remediation: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19: 4415–4454.
- Chisholm, M.H. Conroy, B.K., Clark, D.L., Huffman, J.C. 1988. Metal alkoxides: models for metal oxides—XIII. NMR spectroscopic and theoretical investigations into the reduction of alkynes bonded to hexaalkoxides of dimolybdenum and ditungsten. *Polyhedron*, 7(10–11): 903-918.
- Chisholm, M. H. 1985. Analogies between alkoxides and oxide structures in the chemistry of molybdenum and tungsten. *Journal of Solid State Chemistry*, 57(1): 120-133.
- Cole, R. 1991. Electrospray Ionization Mass spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Applications. *Mass Spectrom. Rev.*, 10:53–77.
- Coluccia, S., Barton, A. ve Tench, A.J. 1981. Reactivity of low-coordination sites on the surface of magnesium-oxide. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 77 (9): 2203-2207.
- Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Ferretti, C., Apesteguía, C. R. 2014. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites.
- Cross, J. O., Opila, R. L., Boyd, I. W. ve Kaufmann, E. N. 2015. Materials characterization and the evolution of materials. *MRS Bulletin*, 40: 1019-1034.
- Cui, H., Wu, X., Chen, Y., Boughton, R.I. 2014. Synthesis and characterization of mesoporous MgO by template-free hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 50: 307-311.
- Dabhane, H., Ghotekar, S., Tambade, P., Pansambal, S., Oza, R. ve Medhane, V. 2021. Mgo nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications as a catalyst for organic transformations. *European Journal of Chemistry*, 12 (1): 86-108.
- Daniel, S., ve Shoba, U. S. 2015. Synthesis, characterization and adsorption behavior of MgO nano particles on Rhodamine B dye. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(8): 713-723.
- Dass, C. 2006. Fundamentals of contemporary mass spectrometry. 1-585 s.
- De Silva, R. T., Mantilaka, M. M. M. G. P. G., Ratnayake, S. P., Amaratunga, G. A. J., De Silva, K. N. 2017. Nano-MgO reinforced chitosan nanocomposites for high performance packaging applications with improved mechanical, thermal and barrier properties. *Carbohydrate polymers*, 157: 739-747.
- Di Marco, V.B. ve Bombi, G.G. 2006. Electrospray mass spectrometry (ESI-MS) in the study of metal-ligand solution equilibria. *Mass Spectrom Rev*, 25 (3): 347-379.
- 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. *Chem. Mater.* 13: 435-440.
- Dizaj, S.M., Lotfipour, F., Jalali, M.B., Zarrintan, M.H., Adibkia, K. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 44:278–284.

- Dobrzanski, L.A., 2003. Contemporary development trends in materials science and materials engineering, *Inzynieria Mater.* 271–278.
- Dobrzanski, L.A. 2006. Significance of materials science for the future development of societies. *Journal of Materials Processing Technology*, 175 (1-3): 133-148.
- Dreisewerd, K. 2003. The desorption process in MALDI. *Chemical reviews*, 103(2): 395-426.
- Edwards, P.P. ve Thomas, J.M. 2007. Gold in a metallic divided state--from faraday to present-day nanoscience. *Angew Chem Int Ed Engl*, 46 (29): 5480-5486.
- Fan, W., Markworth, P.R., Marks, T.J., Chang, R.P.H. 2001. Growth of atomically flat homoepitaxial magnesium oxide thin films by metal-organic chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*. 70: 191–196.
- Faraday, M., 1857. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 147:145-181.
- Fernandes, M., Rb Singh, K., Sarkar, T., Singh, P. ve Pratap Singh, R. 2020. Recent applications of magnesium oxide (MgO) nanoparticles in various domains. *Advanced Materials Letters*, 11 (8): 1-10.
- Ferrari, A.M., Pacchioni, G. 1996. Metal Deposition on Oxide Surfaces: A Quantum-Chemical Study of the Interaction of Rb, Pd, and Ag Atoms with the Surface Vacancies of MgO. *J. Phys. Chem.*, 100: 9032-9037.
- Foster, H.A., Ditta, I.B., Varghese, S., Steele, A. 2011. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl Microbiol Biotechnol* 90:1847-1868.
- Gammal, M.A., Alfay, A.M.H., Mohamed, N.M., 2012. Using Magnesium Oxide Wallboard as an Alternative Building Façade Cladding Material in Modern Cairo Buildings. *Journal of Applied Sciences Research*, 8(4): 2024-2032.
- Garcia, F.M. Martinez-Arias, A., Hanson, J.C. ve Rodriguez, J.A. 2004. Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. *Chem Rev*, 104 (9): 4063-4104.
- Garcia, F.M. ve Rodriguez, J.A. 2009. Metal oxide nanoparticles. In: *Encyclopedia of inorganic chemistry*, pp.
- Greene, L.E., Law, M., Goldberger, J., Kim, F., Johnson, J.C., Zhang, Y., Saykally, R.J. ve Yang, P. 2003. Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angew Chem Int Ed Engl*, 42 (26): 3031-3034.
- Gonzalez, P.A., Justo, J.A.Z., Sandoval, B.E.C., Martínez, G.R.V, López, J.A.B. 2018. Measurement of the optical properties of gold colloids by photoacoustic spectroscopy. *International Journal of Thermophysics*.
- Heitz, S., Aksu, Y., Merschjann, C., Driess, M. 2010. Methylmagnesium alkoxide clusters with Mg₄O₄ cubane- and Mg₇O₈ biscubane-like cores: organometallic precursors for low-temperature formation of MgO nanoparticles with variable surface defects. *Chem. Mater.* 22: 1376–1385.

- Heitz, S., Aksu, Y., Merschjann, C., Driess, M., 2011. Unprecedented Alkylzinc–Magnesium Alkoxide Clusters as Suitable Organometallic Precursors for Magnesium-Containing ZnO Nanoparticles. *Chem. Eur. J.*, 17: 3904 – 3910.
- Henrich V.E., Cox, P. A. 1994. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge Universib Press, Cambridge, U.K., 95.
- Hill, M.R., Jones, A.W., Russell, J.J., Roberts, N.K., Lamb, R.N. 2004. Dialkylcarbamato magnesium cluster complexes: precursors to the single-source chemical vapour deposition of high quality MgO thin films. *J. Mater. Chem.*, 14: 3198-3202.
- Ho, C.S., Lam, C.W., Chan, M.H., Cheung, R.C., Law, L.K., Lit, L.C., Ng, K.F., Suen, M.W. e Tai, H.L. 2003. Electrospray ionisation mass spectrometry: Principles and clinical applications. *Clin Biochem Rev*, 24 (1): 3-12.
- Horikoshi, S., Serpone, N., 2013. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, First Edition. Wiley-VCH Verlag.
- Hornak, J., Trnka, P., Kadlec, P., Michal, O., Mentlik, V., Sutta, P., Csanyi, G.M. ve Tamus, Z.A. 2018. Magnesium oxide nanoparticles: Dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties. *Nanomaterials (Basel)*, 8 (6): 381.
- Hornak, J. 2021. Synthesis, properties, and selected technical applications of magnesium oxide nanoparticles: A review. *Int J Mol Sci*, 22 (23): 12752.
- Hulla, J. E., Sahu, S. C., Hayes, A. W. 2015. *Nanotechnology: History and Future*. Hum. Exp. Toxicol. 34 (12), 1318–1321.
- Ito, T. ve Lunsford. J.H. 1985. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide. *Nature*, 314: 721–722.
- Jitendra Pal, S., Manish, K., Aditya, S., Ganesh, P., Keun hwa, C. ve Sangsul, L. 2020. Bottom-up and top-down approaches for MgO. In: Selcan, K. (Ed.), *Sonochemical reactions*, IntechOpen, Rijeka, pp. Ch. 2.
- Kaczorowska, M., Schröder, D. ve Schwarz, H. 2005. Fragmentation of alkoxo(catecholato)vanadium(V) complexes[(C₆H₄O₂)V(OR₁)(OR₂)]⁺ in the gas phase. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005 (14): 2919-2923.
- Karas, M., & Hillenkamp, F. 1988. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons. *Analytical chemistry*, 60(20): 2299-2301.
- Kaur, R., Singh, A.V., Sehrawat, K., Mehra, N.C., Mehra, R.M. 2006. Sol–gel derived yttrium doped ZnO nanostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352:2565–2568.
- Kebarle, P.A. 2000. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in ESI-MS. *Journal of Mass Spectrometry*, 35:804-817.
- Kessler, V.G., Seisenbaeva, G.A., Werndrup, P., Parola, S., Spijksma, G.I. 2005. Design of molecular structure and synthetic approaches to single-source precursors in the sol-gel technology. *Materials Science-Poland*, 23: 69-79.

- Kicman, A. T., Parkin, M. C., Iles, R. K. 2007. An introduction to mass spectrometry based proteomics—detection and characterization of gonadotropins and related molecules. *Molecular and cellular endocrinology*, 260: 212-227.
- Kitson, K., Larsen, B., McEwen. C., 1996. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practicle Guide*. Academic Press: San Diego.
- Kumar, S., Verma, N.K. ve Singla, M.L. 2012. Study on reflectivity and photostability of Al-doped TiO₂ nanoparticles and their reflectors. *Journal of Materials Research*, 28 (3): 521-528.
- Kuswandi, B. 2019). Nanobiosensor approaches for pollutant monitoring. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2): 975-990.
- Li, M., Wang, X., Li, H., Wei, D., Qiu, G., Liu, F., Yang, B. 2013. Electrochemical properties of tadpole-like MgO nanobelts. *Materials Letters*, 106: 45-48.
- Li, H., Li, M., Qiu, G., Li, C., Qu, C., Yang, B. 2015. Synthesis and characterization of MgO nanocrystals for biosensing. *Applications Journal of Alloys and Compounds*, 632: 639–644.
- Link, S. ve Sayed, M.A. 1999. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 103(21): 4212–4217.
- Lopes, J. L., Martins, M. J., Nogueira, H. I., Estrada, A. C., Trindade, T. 2021. Carbon-based heterogeneous photocatalysts for water cleaning technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1): 643-668.
- Lover, T., Henderson, W., Bowmaker, G.A., Seakins, J.M. ve Cooney, R.P. 1997. Electrospray mass spectrometry of highly moisture-sensitive metal alkoxides. *Journal of Materials Chemistry*, 7 (8): 1553-1558.
- Lubben, A.T., Mcindoe, J.S. ve Weller, A.S. 2008. Coupling an electrospray ionization mass spectrometer with a glovebox: A straightforward, powerful, and convenient combination for analysis of air-sensitive organometallics. *Organometallics*, 27 (13): 3303-3306.
- Mageshwari, K., Mali S. S., Sathyamoorthy, R., Patil, P.S. 2013. Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications. *Powder Technology*, 249: 456–462.
- Mcindoe, J.S. ve Vikse, K.L. 2019. Assigning the esi mass spectra of organometallic and coordination compounds. *J Mass Spectrom*, 54 (5): 466-479.
- Miotello, A. ve Kelly, R. 1999. Laser-induced phase explosion: New physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 69 (S1): S67-S73.
- Munson, M. S. B., Field, F. H. 1966. *Physical and Inorganic Chemistry*. Journal OF The American Chemical Society.8:12.

- Murr, L.E., 2009. Nanoparticulate materials in antiquity: The good, the bad and the ugly. *Materials Characterization*, 60 (4): 261-270.
- Nagashima, K., Yanagida, T., Tanaka, H., Kawai, T. 2007. Epitaxial growth of MgO nanowires by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.* 101(12): 124304.
- Nguyen, N.T.T., Nguyen, L.M., Nguyen, T.T.T., Tran, U.P.N., Nguyen, D.T.C. and Tran, T.V. 2023. A critical review on the bio-mediated green synthesis and multiple applications of magnesium oxide nanoparticles. *Chemosphere*, 312 (Pt 1): 137301.
- Niessen, W.M.A. 2006. Mass spectrometry. In: J. Cazes (Editor), *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*, CRC Press, pp. 23-50.
- Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K. 2007. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 401–425.
- Nilius, N., Sterrer, M., Heyde, M. ve Freund, H.-J. 2015. Atomic scale characterization of defects on oxide surfaces. In: *Defects at oxide surfaces*, pp. 29-80.
- Noguera, C., 1997. Physics and chemistry at oxide surfaces. *Acta Cryst.* A53, 855-856.
- Nützenadel, C., Züttel, A., Chartouni, D., Schmid, G. and Schlapbach, L. 2000. Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, 8 (2): 245-250.
- Pacchioni, G. 2000. Quantum chemistry of oxide surfaces: From CO chemisorption to the identification of the structure and nature of point defects on mgo. *Surface Review and Letters*, 7 (3): 277-306.
- Pacchioni, G. 2001. Theory of point defects at the MgO surface. In: *The chemical physics of solid surfaces*, Elsevier, pp. 94-135.
- Pacchioni, G. 2007. Theory of metal clusters on the MgO surface: The role of point defects. In: *Nanocatalysis*, Springer, pp. 193-243.
- Pacchioni, G. ve Freund, H. 2013. Electron transfer at oxide surfaces. The MgO paradigm: From defects to ultrathin films. *Chem Rev*, 113 (6): 4035-4072.
- Park, W. I., Kim, D. H., Jung, S.W. Yi, G.C. 2002. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.* 80: 4232–4234.
- Pashchanka, M., Hoffmann, R.C., Schneider, J.J. 2009. Controlled synthesis and characterisation of MgO nanoparticles, thin films and polycrystalline nanorods derived from a Mg(ii) single source precursor. *J. Mater. Chem.*, 20: 957-963.
- Peng X.D., Barteau M.A. 1991. Acid-Base properties of model MgO surfaces, *Langmuir*, 7:1426-1431.
- Peruzzo, V., Chiurato, M.A., Favaro, M. ve Tomasin, P. 2018. Mass spectrometry in the characterization of reactive metal alkoxides. *Mass Spectrom Rev*, 37 (1): 22-42.

- Pilarska, A.A., Klapiszewski, L. ve Jesionowski, T. 2017. Recent development in the synthesis, modification and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO : A review. *Powder Technology*, 319: 373-407.
- Plattner, D.A. 2001. Electrospray mass spectrometry beyond analytical chemistry: Studies of organometallic catalysis in the gas phase. *International Journal of Mass Spectrometry*, 207 (3): 125-144.
- Rodríguez J. A., García M. F., 2007. *Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles*, John Wiley & Sons.
- Rodríguez J. A., García M. F., 2009. *Metal Oxide Nanoparticles*, John Wiley & Sons.
- Rinke, P., Schleife, A., Kioupakis, E., Janotti, A., Rödl, C., Bechstedt, F., Scheffler, M., Walle, C.G.V. 2012. First-Principles Optical Spectra for F Centers in MgO . *Phys. Rev. Lett.* 108: 126404.
- Rydosz, A., ve Szkudlarek, A. 2015. Gas-sensing performance of M-doped CuO -based thin films working at different temperatures upon exposure to propane. *Sensors*, 15(8): 20069-20085.
- Saberi, A., Baltatu, M.S. ve Vizureanu, P. 2024. Recent advances in magnesium-magnesium oxide nanoparticle composites for biomedical applications. *Bioengineering (Basel)*, 11 (5): 508.
- Salehifar, N., Zarghami, Z., Ramezani, M. 2016. A facile, novel and low-temperature synthesis of MgO nanorods via thermal decomposition using new starting reagent and its photocatalytic activity evaluation. *Materials Letters*, 167: 226-229.
- Samsonov, V.M. Sdobnyakov, N.Y., Bazulev, A.N. 2003. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles. *Surface Science* 532–535: 526–530.
- Sarkar, S., Ponce, N. T., Banerjee, A., Bandopadhyay, R., Rajendran, S., ve Lichtfouse, E. 2020. Green polymeric nanomaterials for the photocatalytic degradation of dyes: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(5): 1569-1580.
- Schwartz, K. ve Lang, M. 2016. Mineral defects. In: *Encyclopedia of geochemistry*, pp. 1-5.
- Selvam, N. C. S., Kumar, R.T., Kennedy, L.J., Vijaya, J. J. 2011. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO -micro and nano-structures. *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 9809– 9815.
- Singh, J.P., ve Chae, K. H. 2017. d^0 Ferromagnetism of Magnesium Oxide. *Condens. Matter*, 2(36): 2-13.
- Singh, J.P., Kumar, M., Sharma, A., Pandey, G., Chae, Keun h. ve Lee, S. 2020. Bottom-up and top-down approaches for MgO . In: Selcan, K. (Ed.), *Sonochemical reactions*, IntechOpen, Rijeka, pp.

- Singh, J.P., Singh, V., Sharma, A., Pandey, G., Chae, K.H. ve Lee, S. 2020. Approaches to synthesize MgO nanostructures for diverse applications. *Heliyon*, 6 (9): e04882.
- Stankic, S., Muller, M., Diwald, O., Sterrer, M., Knozinger, E. ve Bernardi, J. 2005. Size-dependent optical properties of MgO nanocubes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 44 (31): 4917-4920.
- Tamboli, S.H., Jatratar, A., Yadav, J.B., Puri, V., Puri, R.K., Cho, H.H. 2014. Ageing and vapor chopping effect on the properties of MgO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 588: 321–326.
- Tang, Z.X. ve Lv, B.F. 2014. Mgo nanoparticles as antibacterial agent: Preparation and activity. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31 (3): 591-601.
- Tanaka, K., Waki, H., Ido, Y., Akita, S., Yoshida, Y., Yoshida, T., Matsuo, T. J. R. C. 1988. Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry*, 2(8): 151-153.
- Traeger, J.C. 2000. Electrospray mass spectrometry of organometallic compounds. *International Journal of Mass Spectrometry*, 200 (1-3): 387-401.
- Urban, F. K., Tehrani, A.H., Griffiths, P., Khabari, A., Kim, Y.W., Petrov, I. 2002. Nanophase films deposited from a high-rate, nanoparticle beam. *J. Vac. Sci. Technol. B* 20:3.
- Vikse, K.L. ve McIndoe, J. S. 2018. Ionization methods for the mass spectrometry of organometallic compounds. *J Mass Spectrom*, 53 (10): 1026-1034.
- Vu, A. T., Ho, K., Lee, C.H. 2016. Removal of gaseous sulfur and phosphorus compounds by carbon-coated porous magnesium oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 283: 1234–1243.
- Wahab, R., Ahmad, N., Alam, M., Ansari, A. A. 2018. Nanocubic magnesium oxide: towards hydrazine sensing. *Vacuum*, 155: 682-688.
- Wang, X., Wang, X., Huang, W., Sebastian, P.J., Gamboa, S. 2005. Sol–gel template synthesis of highly ordered MnO₂ nanowire arrays. *Journal of Power Sources* 140: 211–215.
- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., Gao, R. 2010. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *sensors*, 10(3): 2088-2106.
- Wesdemiotis, C., Williams-Pavlangos, K.N., Keating, A.R., Mcgee, A.S. ve Bochenek, C. 2024. Mass spectrometry of polymers: A tutorial review. *Mass Spectrom Rev*, 43 (3): 427-476.
- Westman-Brinkmalm, A., Brinkmalm, G. 2009. A mass spectrometer's building blocks. In: R. Ekman J. Silberring A. Westman-Brinkmalm A. Kraj (Editors), *Mass Spectrometry: instrumentation, interpretation, and applications*, Wiley, pp. 15-88.

- Yunker, L.P., Stoddard, R.L. ve Mcindoe, J.S. 2014. Practical approaches to the esi-ms analysis of catalytic reactions. *J Mass Spectrom*, 49 (1): 1-8.
- Zhan, Z., Chen, J., Guan, S., Si, L., Zhang, P. 2013. Highly Sensitive and Thermal Stable CO Gas Sensor Based on SnO₂ Modified by SiO₂. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 13: 1507–1510.
- Zhao, Y., Liu, B., You, C., Chen, M. 2016. Effects of MgO whiskers on mechanical properties and crystallization behavior of PLLA/MgO composites. *Materials & Design*, 89: 573-581.



ÖZGEÇMİŞ

Fatih PERİNÇEK

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2014-2024	Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans	Namık Kemal Üniversitesi
2009-2012	Fen Fakültesi, Fizik Ana Bilim Dalı, Tekirdağ
Lisans	Uludağ Üniversitesi
2003-2008	Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Bursa

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Öğretim Görevlisi	Akdeniz Üniversitesi
2012-Devam Ediyor	Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi, Antalya

ESERLER

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- A1** Bilgin, A. K., Cengiz, M. F., Karakaş-Budak, B., Gümüş, C., Kılıç, S., Perinçek, F., Basançelebi, O., Sezik, E., Certel, M. 2023. Elemental compositions and stable isotope signatures for determining the geographical origin of salep orchids collected from different regions of Turkey. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 37, 100505.
- A2** Perincek F., Erturk K., Aykol M., Kucuk I., AKDENİZ M. V.K. 2012. Effect of Thickness on Magnetic Properties of $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Mo}_2\text{W}_2$ Thin Film Prepared by Thermionic Vacuum Arc. ACTA PHYSICA POLONICA A, 121: 147-148.
- A3** Perincek F., HACIİSMAİLOĞLU M. C., Sarlar K., HACIİSMAİLOĞLU M. C., ALPER M., Kucuk I. 2014. Coating Effect on Magnetic Properties of $\text{Fe}^{36}\text{Co}^{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}^{4.8}\text{Mo}^3\text{W}^1$ Amorphous Ribbons. ACTA PHYSICA POLONICA A, 125: 408-410.

- A4** CENGİZ M. F., TURAN O., ÖZDEMİR D., ALBAYRAK Y., PERİNÇEK F., KOCABAŞ H. 2017. Geographical origin of imported and domestic teas (*Camellia sinensis*) from Turkey as determined by stable isotope signatures. *INTERNATIONAL JOURNAL OF FOOD PROPERTIES*, 20(12): 3234-3243.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildirilen:

- B1** F. PERİNÇEK, B. ATKESEN, S. AKSU, D. KAYA, Y. AKSU. 2024. Elucidation Of The Chemical Fragmentation Mechanisms Of Cubic Magnesium Alkoxide Compounds Via Electrospray Ionization Methodology. *ICPAM Book*, page 28.
- B2** CENGİZ M. F., AYŞE KEVSER B., PERİNÇEK F., Basançelebi O. 2018. Isotope ratios of salep powders collected from different regions in Turkey. *3rd International Congress on Food Technology*, ss.209.

