3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilat ve Bazı Bis(imidazol) Türevi Ligantlar ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Potansiyel Uygulamaları

Mürsel Arıcı

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2016

The Syntheses and Characterizations of Zinc(II) and Cadmium(II)-Coordination Polymers with 3,3′,5,5′-Azobenzenetetracarboxylate and Some Bis(imidazole) Derivatives and Their Some Potential Applications

Mürsel Arıcı

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

March 2016

3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilat ve Bazı Bis(imidazol) Türevi Ligantlar ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Potansiyel Uygulamaları

Mürsel Arıcı

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

"Bu Tez TÜBİTAK tarafından 113Z313 numaralı proje ve TÜBİTAK-BİDEB 2211-E Doğrudan Yurt İçi Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir"

Mart 2016

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Mürsel Arıcı'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilat ve Bazı Bis(imidazol) Türevi Ligantlar ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Potansiyel Uygulamaları" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Prof. Dr. Ahmet GÜL

Üye : Prof. Dr. Murat TAŞ

Üye : Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Üye : Doç. Dr. Taner ARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL danışmanlığında hazırlamış olduğum "3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilat ve Bazı Bis(İmidazol) Türevi Ligantlar ile Çinko(II) ve Kadmiyum(II)-Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Bazı Potansiyel Uygulamaları" başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 10/03/2016

Mürsel ARICI

İmza

ÖZET

Tez kapsamında, 3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilik asit (H_4abtc) ve yarı esnek, esnek ve esnek olmayan bis(imidazol) türevi ligantlar ile iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) seri olarak 18 adet Zn(II) ve Cd(II)-koordinasyon polimerleri solvotermal yöntemle sentezlenmiştir. Ayrıca, fiziksel özelliklerini karşılaştırmak amacıyla solvotermal yöntemle elde edilen 3D gözenekli koordinasyon polimerleri mikrodalga yöntemiyle de daha kısa sürede sentezlenmiş ve yüzey özellikleri SEM ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen komplekslerin yapıları elementel analiz, IR spektroskopisi ve tek kristal X-ışınları analiz yöntemiyle aydınlatılmıştır. Komplekslerin saflığının belirlenmesi amacıyla X-ışınları toz kırınım analizleri yapılmıştır. Komplekslerin termal (TG, DTG ve DTA), topolojik ve fotolüminesans özellikleri sırasıyla, termal analiz, TOPOSPro programı ve floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ayrıca gözenekli komplekslerin gaz (CO_2, H_2) ve I_2 adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir.

Komplekslerde, azobenzentetrakarboksilat ve bis imidazol türevi ligantlar metal iyonlarına köprü ligantları olarak koordine olmuş ve 2D ve 3D yapılar meydana gelmiştir. Gaz adsorpsiyon performanslarının belirlenmesi amacıyla, 3D gözenekli koordinasyon polimerleri gözeneklerinde bulundukları çözücü moleküllerinin uzaklaştırılmasıyla aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme işleminden sonra yapının kararlılığı toz X ışınları analizleri ile kontrol edilmiştir. Aktifleştirilen komplekslerin BET yüzey alanları, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ile hesaplanmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip komplekslerin H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri kaydedilmiştir. **5** ve **12** komplekslerinin, 77 K ve 1 barda %1,0 oranında hidrojen depoladığı belirlenmiştir. Yine yüksek yüzey alanlarına sahip komplekslerin CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri kaydedilmiş ve **5** kompleksinin 273 K ve 1 barda % 9,5 oranında CO_2 adsorpladığı tespit edilmiştir. Esnek yapılarda gözenekteki çözücü molekülün etkisini incelemek amacıyla, **5** kompleksi çözücü değişimi+sıcaklık (**5a**) ve sıcaklık (**5b**) ile iki farklı şekilde aktifleştirilmiştir. **5b** kompleksi ile iki farklı iyot adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiş ve kompleksin buhar ve çözücü fazında sırasıyla 1,47 (% 19,65) ve 0,97 (% 15,27) molekül I_2 adsorpladığı belirlenmiştir. Komplekslerin floresans özellik sergilediği ve lüminesans özelliklerinin H_4abtc ligandının ligant-içi geçişlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azobenzentetrakarboksilik asit**,** bis(imidazol) türevleri, metal organik kafes yapılar, gözenekli koordinasyon polimerleri, gaz adsorpsiyonu.

SUMMARY

In this thesis, serially 18 two (2D) and three (3D) dimensional Zn(II) and Cd(II)-coordination polymers were synthesized by solvothermal method with 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylic acid and semi-flexible, flexible and rigid bis(imidazole) derivative ligands. Moreover, microwave synthesis method was used in order to compare to physical properties of 3D porous coordination polymers which were obtained with solvothermal method in a short time and SEM was used to compare surface properties of the complexes which were synthesized by both solvothermal and microwave synthesis method. The synthesized complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. Phase purities of the complexes were controlled with powder X-ray diffractions (PXRD). Thermal, topological and photoluminescence properties were determined with thermal analyses, TOPOSPro program and florescence spectroscopy, respectively.

Azobenzenetetracarboxylate and bis(imidazole) derivative ligands coordinate to metal ions as bridging ligands to generate 2D and 3D coordination polymers. Activation process was carried out to remove solvent molecules in the pores before the determination of gas adsorption performance of 3D porous coordination polymers. After activation, PXRD patterns were recorded to determine the robust of framework. After activation, BET surface areas were determined with N_2 adsorption-desorption isotherms. H_2 adsorption-desorption isotherms of the complexes which had high surface areas were recorded and H_2 adsorption capacities of complexes **5** and **12** were about 1.0 % at 1 bar and 77 K. Moreover, CO_2 adsorption-desorption isotherms of the complexes which had high surface areas were recorded and CO_2 adsorption capacity of complex **5** was 9.5 % at 1 bar and 273 K. For **5**, two type activation strategies which were solvent exchange+heating (**5a**) and directly heating (**5b**) were used to investigate the effect of guest molecule in flexible framework. The complex **5b** exhibited 19.65 and 15.27 % iodine uptake in the vapor phase and a cyclohexane solution, respectively, which corresponded to 1.47 and 0.97 molecules of iodine per formula units, respectively. Photoluminescence properties of the complexes were attributed to intra-ligand transitions of H_4abtc ligand.

Keywords: Azobenzenetetracarboxylic acid, bis(imidazole) derivatives, metal-organic Frameworks, porous coordination polymers, gas adsorption.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince her konuda yardımcı olan, bilimsel çalışma yöntemini ve disiplinini davranış haline getirmemi sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e en içten saygı ve şükranlarımı sunarım.

Kristallerin çözümünde ve yorumlanmasında yardımcı olan, Sayın Prof. Dr. Murat TAŞ, Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Komplekslerin gaz adsorpsiyon performanslarının belirlenmesinde yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hakan DEMİRAL ve Sayın Prof. Dr. Ahmet TABAK'a teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Dr. Hakan ERER, Yard. Doç. Dr. Fatih SEMERCİ, Öğr. Gör. Dr. Güneş GÜNAY SEZER'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Teze maddi destek sağladığı için 113Z313 numaralı proje ile TÜBİTAK KBAG'a teşekkür ederim.

2211-E Yurt İçi Doğrudan Doktora Burs programıyla doktoram boyunca desteklerinden dolayı TÜBİTAK-BİDEB'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hem maddi hem de manevi desteklerini eksik etmeyen aileme ne kadar teşekkür etsem azdır.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**
SUMMARY ..... **vii**
TEŞEKKÜR ..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xvii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xix**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **7**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **14**
3.1. Materyal 14
3.2. Yöntem 14
3.3. Sentez 15
3.3.1. 3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilik asit sentezi 15
3.3.2. Nötral ligantların sentezi 16
3.3.3. Solvotermal yöntemle komplekslerin sentezi: 22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **25**
4.1. Elementel Analiz 25
4.2. IR Çalışmaları 25
4.3. X-ışınları Tek Kristal Çalışmaları 38
4.4. Termal Analiz Çalışmaları 78
4.5. Toz X-Işınları Çalışmaları 86
4.6. Mikrodalga ile Sentez Çalışmaları 93
4.7. Gaz Adsorpsiyon Çalışmaları 101
4.7.1. CO_2 adsorpsiyon çalışmaları 103
4.7.2. H_2 adsorpsiyon çalışmaları 107
4.8. İyot Adsorpsiyon ve Salınım Çalışmaları 109
4.9. Fotolüminesans Çalışmaları 113
5. SONUÇ VE ÖNERİLER **116**

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.1. Sonuçlar 116

5.2. Öneriler 118

KAYNAKLAR DİZİNİ 119

ÖZGEÇMİŞ 128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

1.1. Ligant ve metal iyonlarından meydana gelen kafes yapı 1
1.2. Yüksek yüzey alanına sahip (a) PCN-68, (b) MOF-177 ve (c) MOF-210 yapıları 3
1.3. $Zn_4O(CO_2)_6$ kümelerinden ve uzayan dikarboksilat ligantlarından oluşmuş (a) IRMOF-1, (b) IRMOF-10 ve (c) IRMOF-16 bileşiklerinin yapıları 5
1.4. Metal-organik kafes yapılarda yaygın olarak görülen SBU örnekleri 5
1.5. (a) 2D+2D→3D polikatenasyon ve **(b)** 3D+3D→3D interpenetrasyon yapılar..... 6
2.1. (**a**) $[\{Zn_2(abtc)(DMF)_2\}_3]\cdot 4H_2O\cdot 10DMF$, (**b**) $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]\cdot 10DMF\cdot 6$(1,4-dioksan) komplekslerinin 3D görünümü ve 1 atm'ye kadar $[Zn_2(abtc)(DMF)_2]_3$ (turuncu), $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]_3$ (yeşil) ve $[Cu_2(abtc)]_3$ (mavi) komplekslerinin (**c**) 77 ve (**d**) 88 K'de H_2 gaz adsorpsiyon izoterm eğrileri..... 9
2.2. $\{Zn_2(L)(bpy)_2]_n\cdot 6H_2O\}_n$ kompleksinin (**a**) 3D görünümü (**b**) dolgu alan biçimi 10
2.3. $\{[Zn_3(abtc)_{1,5}(DMF)_3]\cdot 1,75DMF\}_n$ kompleksinin (**a**) vapur çarkı $\{Zn_2(COO)_4\}$ ikincil yapı birimleri ve abtc ligandı ile meydana gelmiş kafes yapı (**b**) CO_2 ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri..... 11
2.4. Kompleksin 3D görünümü ve metilen mavisi adsorpsiyonunu gösteren UV-Vis. Spektrumu 12
2.5. Kompleksin **(a)** 3D top model görünümü **(b)** metilen mavisi adsorpsiyonunu gösteren UV-Vis. spektrumu **(c)** çeşitli metal iyonlarının DMA çözücüsü içindeki fotoğrafları 12
3.1. 3,3′,5,5′-azobenzentetrakaboksilik asitin sentez şeması..... 16
3.2. Oksitlenmiş 3,3′,5,5′-azoksibenzenetetrakarboksilik asitler 16
3.3. 1,2-, 1,3- ve 1,4-bis(imidazol-1-ilmetil)benzen ligantlarının sentez şeması..... 17
3.4. 1,4-betix ligandının sentez şeması 17
3.5. Esnek ligantların genel sentez şeması 18
3.6. Esnek olmayan ligantların genel sentez şeması 20
4.1. H_4abtc ligandının IR spektrumu..... 25
4.2. 1 kompleksinin IR spektrumu 27
4.3. 2 kompleksinin IR spektrumu 27
4.4. 3 kompleksinin IR spektrumu 28

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.5. 4 kompleksinin IR spektrumu 28
4.6. 5 kompleksinin IR spektrumu 29
4.7. 6 kompleksinin IR spektrumu 30
4.8. 7 kompleksinin IR spektrumu 30
4.9. 8 kompleksinin IR spektrumu 31
4.10. 9 kompleksinin IR spektrumu 32
4.11. 10 kompleksinin IR spektrumu 32
4.12. 11 kompleksinin IR spektrumu 33
4.13. 12 kompleksinin IR spektrumu 33
4.14. 13 kompleksinin IR spektrumu 34
4.15. 14 kompleksinin IR spektrumu 35
4.16. 15 kompleksinin IR spektrumu 35
4.17. 16 kompleksinin IR spektrumu 36
4.18. 17 kompleksinin IR spektrumu 37
4.19. 18 kompleksinin IR spektrumu 37
4.20. 1 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 2D tabakalı yapısı (hidrojen atomları gösterilmemiştir) **(c)** -ABA- türü istiflenme ile 3,4-bağlı 3,4L13 netin görüntüsü 43
4.21. 2 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 2D tabakalı yapısı (hidrojen atomları gösterilmemiştir.) **(c)** -AAA- türü istiflenme ile 3,4-bağlı 3,4L13 netin şematik gösterimi 45
4.22. 3 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** kompleksin 2D tabakalı yapısı, **(c)** kompleksin 3D supramoleküler yapısı 47
4.23. (a) 2D (3,6)-bağlı iki düğümlü netin topolojik gösterimi **(b)** 2D tabakaların -AAA- türü istiflenmesi 47
4.24. 4 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** sarmal zincirli 1D yapısı **(c)** 3D 4,4-bağlı netin topolojik görüntüsü **(d)** 3D yapısı 49
4.25. 5 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** 2D yapısı (**c**) 3D yapısının top model gösterimi **(d)** 2D yapının -ABA- türü istiflenmesinin topolojik görüntüsü 50
4.26. (a) 6 kompleksinin kristal yapısı **(b)** $[Cd_2(COO)_4]$ SBU birimi 52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.27. 6 kompleksinin **(a)** 3D yapısı **(b)** 3D yapısının top model gösterimi (3D yapılarda çözücü molekülleri gösterilmemiştir.) **(c)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi 53
4.28. 7 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** abtc ligandı tarafından oluşturulan 2D yapısı **(c)** 3D yapısı 54
4.29. 3,6-bağlı sqc27 netin şematik gösterimi 55
4.30. 8 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** vapur çark yapısı 56
4.31. 8 kompleksinin **(a)** 3D yapısı **(b)** 3D yapısının top modeli ile gösterimi **(c)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi 57
4.32. 9 kompleksinin kristal yapısı 58
4.33. 9 kompleksinin **(a)** 1D yapısı **(b)** 2D yapısı **(c)** 2D yapısının top modeli ile gösterimi (DMF molekülleri gösterilmemiştir.) **(d)** 3,4-bağlı iki düğümlü netin şematik görüntüsü 59
4.34. 10 kompleksinin kristal yapısı 60
4.35. 10 kompleksinin **(a)** 1D yapısı **(b)** 2D yapısı **(c)** 3,6-bağlı iki düğümlü netin şematik görüntüsü 61
4.36. 11 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 1D yapısı **(c)** abtc ligantlarıyla oluşmuş 2D yapısı **(d)** 3D yapısı **(e)** 3D yapısının top model gösterimi (3D yapılarda DMA molekülleri gösterilmemiştir) 63
4.37. 11 kompleksinde 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi 64
4.38. 12 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** 3D yapısı 65
4.39. 12 kompleksinin **(a)** 3D yapısının top model gösterimi **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi 66
4.40. 13 kompleksinin kristal yapısı 67
4.41. 13 kompleksinin **(a)** 3D yapısının top model gösterimi **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi 68
4.42. 14 kompleksinin kristal yapısı 69
4.43. 14 kompleksinin **(a)** 2D yapısı (**b**) 3D yapısının top model gösterimi (**c**) 3,4,4,4-bağlı 4-düğümlü netin topolojik gösterimi 70
4.44. 15 kompleksinin kristal yapısı 71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.45. 15 kompleksinin **(a)** 3D gözenekli yapısı **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi 72
4.46. 16 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** ac düzleminde 2D tabakalı yapısı..... 73
4.47. 16 kompleksinin **(a)** 3D gözenekli yapısı **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi 74
4.48. 17 kompleksinin (**a**) kristal yapısı (**b)** 3D yapısı **(c)** 2-kat iç içe geçmiş 3D yapının topolojik gösterimi 75
4.49. 18 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 3D yapısı **(c)** 2-kat iç içe geçmiş 3D yapısı..... 77
4.50. 1 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 78
4.51. 2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 78
4.52. 3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 79
4.53. 4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 79
4.54. 5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 80
4.55. 6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 80
4.56. 7 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 81
4.57. 8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 81
4.58. 9 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 82
4.59. 10 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 82
4.60. 11 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 83
4.61. 12 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 83
4.62. 13 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 84
4.63. 14 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 84
4.64. 15 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 85
4.65. 16 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 85
4.66. 17 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 86
4.67. 18 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri 86
4.68. **1** kompleksinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri 87
4.69. **2-4** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri..... 88

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.70. **5-7** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri 89
4.71. **8-10** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri 90
4.72. **11-13** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri 91
4.73. **14-16** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri 92
4.74. **17** ve **18** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri 93
4.75. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **5** ve **6** kompleksinin IR spektrumu.. 94
4.76. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **8**, **11** ve **12** komplekslerinin IR spektrumları 95
4.77. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **13-15** komplekslerinin IR spektrumları 96
4.78. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **16** kompleksinin IR spektrumları 97
4.79. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **MW5**, **MW6**, **MW8** ve **MW11** gözenekli malzemelerin toz-XRD desenleri 97
4.80. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **MW12-MW16** gözenekli malzemenin toz-XRD desenleri 98
4.81. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle elde edilen **5**, **6**, **8** ve **11** kompleksinin SEM görüntüleri 99
4.82. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle elde edilen **12-15** kompleksinin SEM görüntüleri 100
4.83. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle elde edilen **16** komplekslerin SEM görüntüleri 101
4.84. 5, **5a** ve **5b** komplekslerinin TG eğrileri 102
4.85. 5a ve **5b** komplekslerinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 104
4.86. 11 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 105
4.87. 12 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 105
4.88. 13 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 106
4.89. 14 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 106
4.90. 15 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 107
4.91. 16 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 107

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

4.92. 5 kompleksinin 77 K ve 1,0 barda H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 108
4.93. 12 kompleksinin 77 K ve 1,0 barda H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 108
4.94. 15 kompleksinin 77 K ve 1,0 barda H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 109
4.95. 75 ºC'de iyot buharına maruz bırakılan **5b** kompleksindeki renk değişimi 110
4.96. 5b, **5b@I_2** (buhar) ve **5b@I_2** (siklohekzan) komplekslerinin TG eğrileri 110
4.97. 5b kompleksinin siklohekzan içinde zaman ile iyot adsorpsiyon fotoğrafı 111
4.98. 5b ve **5b@I_2** komplekslerinin IR spektrumları ve toz-XRD desenleri 112
4.99. 5b@I_2 kompleksinden etanol içinde iyotun zamanla salınımı 112
4.100. (**a) 5b@I_2** (buhar) ve **(b) 5b@I_2** (siklohekzan) komplekslerinden iyot salınımda UV-vis. spektrumlarının zamanla değişimi 113
4.101. H_4abtc ligandının ve yarı-esnek bis(imidazol) ligantları ile sentezlenen **1-6** komplekslerin fotolüminesans spektrumları 114
4.102. H_4abtc ligandının ve esnek bis(imidazol) ligantları ile sentezlenen **7-13** komplekslerin fotolüminesans spektrumları 114
4.103. H_4abtc ligandının ve esnek ve esnek olmayan bis(imidazol) ligantları ile sentezlenen **14-18** komplekslerin fotolüminesans spektrumları 115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

1.1. Bazı MOF'ların yüzey alanları ve 1 bar, 273 K ve 298 K'de ölçülen CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri 3
1.2. Bazı MOF'ların 77K'de H_2 depolama kapasiteleri 4
3.1. Sentezlenen nötral ligantların isimleri, kısaltmaları, özellikleri ve şekilleri 21
3.2. Sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri ve boyut özellikleri 24
4.1. Komplekslerin kapalı formülleri ve elementel analiz sonuçları 26
4.2. Komplekslerin kristal verileri (**1-5**) 38
4.2. (devam) Komplekslerin kristal verileri (**6-10**) 39
4.2. (devam) Komplekslerin kristal verileri (**11-14**) 40
4.2. (devam) Komplekslerin kristal verileri (**15-18**) 41
4.3. $[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (**1**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 44
4.4. $[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ **(2)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 46
4.5. $[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ **(3)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 48
4.6. $[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-mbix})_2]_n$ (**4**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 49
4.7. $\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-pbix})_2]\cdot 2DMF\cdot 8H_2O\}_n$ (**5**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 51
4.8. $\{[Cd_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betix})]\cdot DMF\}_n$ (**6**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları (º) 52
4.9. $[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-bmeib})(H_2O)_2]_n$ (**7**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (º) ve hidrojen bağ geometrileri 55
4.10. $[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betib})]_n$ (**8**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 57
4.11. $\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bipe})_2]\cdot 4DMF\}_n$ **(9)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 59
4.12. $\{[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bipe})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ **(10)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 62
4.13. $\{[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bmeipe})]\cdot 2DMA\}_n$ **(11)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 64
4.14. $\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-beipe})]\cdot DMA\}_n$ **(12)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 65

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

4.15. {[Zn_4(μ_8-abtc)(μ-1,5-bisoipe)$_2$]·2DMF}$_n$ (**13**) seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)..... 68
4.16. {[Zn_2(μ_4-abtc)(μ-1,6-bih)$_{1,5}$(DMA)]·2DMA}$_n$ (**14**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)..... 70
4.17. {[Zn_2(μ_8-abtc)(μ-1,6-bmeih)]·DMF}$_n$ (**15**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)..... 72
4.18. {[Zn_2(μ_8-abtc)(μ-1,6-beih)]·DMF}$_n$ (**16**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)..... 74
4.19. [Zn_2(μ_4-abtc)(μ-dib)$_2$]$_n$ (**17**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º) 76
4.20. {[Zn_2(μ_4-abtc)(μ-dmib)$_2$]·2H_2O}$_n$ **(18)** seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (º) ve hidrojen bağ geometrileri..... 77
4.21. Komplekslerin deneysel yüzey alanları (m^2/g) 102
4.22. Aktive edilmiş komplekslerin elementel analiz sonuçları..... 103
4.23. Buhar ve çözücü fazında iyot adsorpsiyonu yapan **5b** kompleksinin elementel analiz sonuçları..... 111
4.24. 344 nm'de uyarılan komplekslerin sergiledikleri emisyon değerleri 115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ν	Frekans
λ	Dalga boyu
τ	Geometri indeksi

Kısaltmalar	**Açıklama**
1,5-beipe	1,5-bis(2-etil-imidazol-1-il)pentan
1,6-beih	1,6-bis(2-etil-imidazol-1-il)hekzan
BET	Brunauer, Emmet ve Teller
1,4-betib	1,4-bis(2-etil-imidazol-1-il)bütan
1,4-betix	1,4-bis(2-etil-imidazol-1-il-metil)benzen
1,4-bib	1,4-bis(imidazol-1-il)bütan
bibp	1,3-bis(imidazol-1-il)propan
biim	2,2'-Biimidazol
1,6-bih	1,6-bis(imidazol-1-il)hekzan
1,5-bipe	1,5-bis(imidazol-1-il)pentan
1,5-bisoipe	1,5-bis(2-isopropil-imidazol-1-il)pentan
1,4-bmeib	1,4-bis(2-metil-imidazol-1-il)bütan
1,6-bmeih	1,6-bis(2-metil-imidazol-1-il)hekzan
1,5-bmeipe	1,5-bis(2-metil-imidazol-1-il)pentan
bpy	4,4'-bipiridin
btb	1,4-bis(1,2,4-triazol-1-il)bütan
Cu-TDPAT	$Cu_3(TDPAT)(H_2O)_3$ (TDPAT=2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenilamino)-1,3,5-triazin)
Cu-TPBTM	$Cu_{24}(TPBTM)_8(H_2O)_{24}$ (TPBTM =N,N',N''-tris-(isoftalil)-1,3,5-benzentrikarboksamit)
dia	Elmas
dib	1,4-bis(imidazol-1-il)-benzen

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

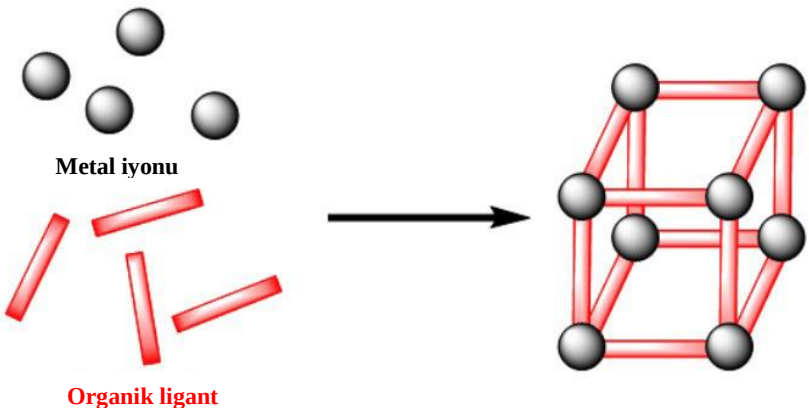
Kısaltmalar	Açıklama
dib	1,4-bis(imidazol-1-il)-benzen
DMA	Dimetilasetamit
DMF	Dimetilformamit
dmib	1,4-bis(imidazol-1-il)-2,5-dimetilbenzen
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
H_4abtc	3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilik asit
HKUST-1	$[Cu_3(btc)_2(H_2O)_3]$ (btc: 1,3,5-tribenzoat)
HNUST-1	$[Cu_2(BDPT)(H_2O)_2]$ (BDPT=(bis(3,5-dikarboksifenil)tereftalamit
IR	Kızılötesi
IRMOF	Benzer ağsı metal-organik kafes
JUC-62	$[Cu_2(abtc)(H_2O)_2]\cdot 2DMF\cdot H_2O$ (abtc=azobenzentetrakarboksilat)
JUC-63	$[Cd_2(abtc)(DMF)_3]\cdot(DMF)$ (abtc=azobenzentetrakarboksilat)
JUC-64	$[Mn(H_2abtc)(DMF)_2]$ (abtc=azobenzentetrakarboksilat)
mbix	1,3-bis(imidazol-1-il metil)benzen
Mg-MOF-74	Mg_2(dobdc) (dobdc=2,5-dioksi-1,4-benzendikarboksilat)
MOF	Metal-organik kafes
MOF-5	$Zn_4O(BDC)_3$ (BDC=1,3,5-benzentrikarboksilat)
MOF-177	$Zn_4O(BTB)_2$ (BTB= 1,3,5-benzentribenzoat)
MOF-210	$Zn_4O(BTE)(BPDC)$ (BTE= 4,4′,4″-[benzen-1,3,5-triil-tris(ethin-2,1-diil)]tribenzoat, BPDC= bifenil-4,4′-dikarboksilat)
MW	Mikrodalga
NJU-Bai-3	$[Cu_3L_2(H_2O)_5]$ (L= 5-(4-karboksibenzoilamino)-isoftalat)
NMR	Nükleer manyetik rezonans

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
NOTT-122	$[Cu_3(BTTI)(H_2O)_3]\cdot 10DMF\cdot 10H_2O$ (BTTI=5,5’,5’’-(4,4’,4’’-(benzen-1,3,5-triil)tris(1H-1,2,3-triazol-4,1-diil))triisoftalat)
NOTT-125	$[Cu_2(H_2O)_2L]\cdot 4H_2O\cdot 2DMA$ (L= okzalilbis(azandiil)diisofatalat)
obix	1,2-bis(imidazol-1-il metil)benzen
pbix	1,4-bis(imidazol-1-il metil)benzen
PCN-61	$Cu_3(H_2O)_3$(btei) (btei =5,5',5"-benzen-1,3,5-triiltris(1-etinil-2-isoftalat
PCN-66	$Cu_3(H_2O)_3$(ntei) (ntei= 5,5',5"-(4,4',4"-nitrilotris(benzen-4,1-diil)-tris(etin-2,1-diil))triisoftalat
PCN-68	$Cu_3(H_2O)_3$(ptei) (ptei =5,5'-((5'-(4-((3,5-dikarboksifenil)etinil)fenil)-[1,1': 3',1"-terfenil]- 4,4"-diil)-bis(etin-2,1-diil))diisoftalik asit
PCN-124	Cu(PDAI) (PDAI=5,5’-((piridin-3,5-dikarbonil)bis (azandiil))diisoftalat)
pcu	Basit kübik sistem
SBU	İkincil yapı birimi
SNU-5	Cu_2(abtc) (abtc= azobenzentetrakarboksilat)
PXRD	Toz X-ışınları difraksiyonu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Koordinasyon polimerleri, ligantların köprü olarak metal merkezlerine koordine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan bir, iki ve üç boyutlu (1D, 2D ve 3D) yapılardır. Koordinasyon polimeri, Batten (2013) tarafından koordinasyon ağları ve metal-organik kafes (MOF) yapılar olarak iki sınıfa ayrılmıştır. Koordinasyon ağları iki veya daha fazla zincirin birbiri ile çapraz bağlanması ile oluşur. Metal-organik kafes yapılar ise potansiyel boşluklara sahip yapılar olarak tanımlamıştır (Batten vd., 2013) (Şekil 1.1). Metal organik kafes yapıların tarihi 1897 yılında Hofmann tarafından siyanür (CN^-) grupları ile sentezlenen $[Ni(CN)_2(NH_3)]\cdot C_6H_6$ kompleksine kadar dayanmaktadır (Hofmann ve Küspert, 1897). Ancak, kompleksin kristal yapısı Rayner ve grubu tarafından 1952 yılında aydınlatılmıştır (Rayner ve Powell, 1952). 1990'lı yıllara kadar birçok koordinasyon polimeri sentezlenmesine ve farklı isimlerle rapor edilmesine rağmen, 1995 yılında ilk kez Yaghi tarafından metal-organik kafes kavramı net olarak ortaya konmuş ve 1999 yılında Yaghi ve grubu tarafından MOF-5 olarak isimlendirilen $Zn_4O(BDC)_3$ kompleksinin sentezlenmesi ile bu tür malzemelerin önemi artmıştır (H. Li vd., 1999). Yaghi metal-organik kafes yapıları koordinasyon polimerlerinin bir sınıfı olarak tanımlamış ve organik moleküllerin iki (2D) veya üç boyutlu (3D) yapılar oluşturmak için metal iyon veya kümelerine koordine olması ile oluşan potansiyel gözeneklere sahip olan kristal bileşikler olarak tanımlamıştır (Yaghi vd., 1995). Metal-organik kafes yapılar gözenekli koordinasyon polimerleri sınıfında yer alan inorganik-organik hibrit malzemelerdir.

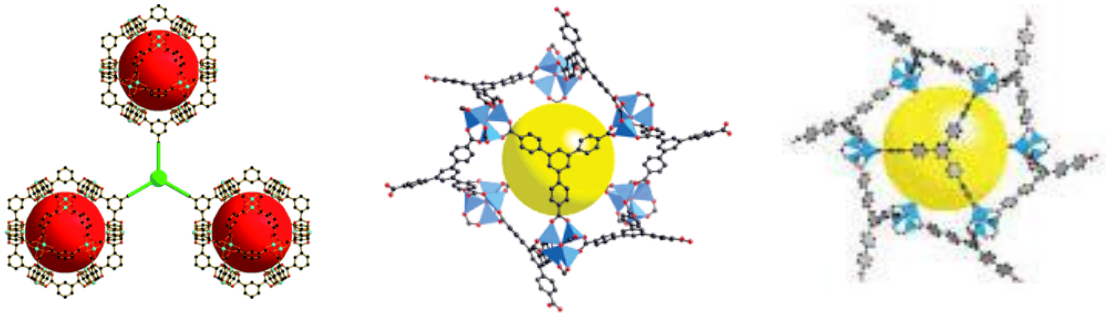


Şekil 1.1. Ligant ve metal iyonlarından meydana gelen kafes yapı

Son yıllarda araştırmacılar gözenekli malzemelerin dizayn, sentez ve karakterizasyonuna çeşitli uygulama alanları sebebiyle önem vermiştir. Gözenekli materyaller gözenek özelliklerine göre mikrogözenek (<2 nm), mezogözenek (2-50 nm) ve makrogözenek (> 50 nm) olarak sınıflandırılmaktadır (Inagaki, vd., 1993). Gözenekli koordinasyon polimerilerinin uygulama alanlarının başında gaz adsorpsiyon ve ayrımı gelmekle birlikte lüminesans, katalizör, sensör, iyon değişimi, manyetik materyaller gibi uygulama alanları da bulunmaktadır (Kreno vd., 2011; Lee vd., 2009; J. R. Li vd., 2011).

Bilindiği gibi gelişen teknoloji ve hızla artan sanayileşme, bir yandan insanların yaşamlarını daha rahat sürdürmesine katkıda bulunurken, diğer yandan önemli çevre problemlerinin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Endüstrinin gelişimi ile birlikte, halen önemli ölçüde fosil yakıtlardan temin edilmekte olan enerji ihtiyacı artmaktadır. Fosil yakıtlar yaklaşık 200 yıldır küresel enerjinin % 85'ini karşılamakta (Chaemchuen vd., 2013) ve bol ve ekonomik olması nedeniyle çok fazla kullanılmaktadır. Ancak, dünya nüfusunun ve endüstriyelleşmenin hızla artması, hem fosil yakıtlarının daha fazla tükenmesine yol açmakta hem de fosil yakıtlarının kullanılması sonucu CO_2 emisyonunun artmasına neden olmaktadır. Bu yüzden yeni enerji taşıyıcısı olarak görülen hidrojenin depolanmasına, CO_2 emisyonunun azaltılmasına ve doğalgazın daha yüksek verimle elde edilebilmesine olanak sağlayan yeni adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon sürecinde en önemli parametre adsorbandır. Gaz endüstrisinde aktif karbon, zeolit gibi geleneksel adsorbanlar kullanılmaktadır. Aktif karbon hava ve suyun saflaştırılması gibi uygulama alanlarında 19. yüzyıldan bu yana kullanılmaktadır (Otowa vd., 1997). Fakat düzenli gözenek yapısına sahip olmadıkları için gaz uygulamalarında tercih edilmemektedir. Zeolitler 1950'den beri petrol ve kimya endüstrisinde ağır metallerin gideriminde, çevreye verilen emisyonun azaltılmasında en çok kullanılan adsorbanlardan biridir ve tetrahedral geometriye sahip Al ve Si birimlerinden oluşur (Venuto, 1994). Fakat zeolitlerin gözenek özelliklerinin ayarlanamaması, yeterince yüksek olmayan yüzey alanlarına sahip olması ve özellikle CO_2 adsorpsiyonunda tekrar tekrar kullanılamaması gibi sebeplerden dolayı ideal adsorban özelliği gösterememekte ve işlevini tam olarak yerine getirememektedir. İdeal adsorban yüksek yüzey alanına, düşük yoğunluğa, düzenli gözenek özelliğine ve seçici yüksek gaz adsorpsiyonuna sahip olmalıdır. Aktif karbon ve zeolit gibi gözenekli yapılara alternatif malzeme olarak gözenekli koordinasyon polimerleri veya metal-organik kafes yapılar (MOFs), düşük yoğunlukları (0,2-1 g/cm^3), yüksek yüzey alanları (500-7000 m^2/g) ve

ayarlanabilir gözenek özellikleri sebebiyle ön plana çıkmıştır. Yüksek yüzey alanlı bazı MOF'ların yapıları Şekil 1.2'de verilmiştir.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 1.2. Yüksek yüzey alanına sahip (a) PCN-68, (b) MOF-177 ve (c) MOF-210 yapıları

Gözenekli koordinasyon polimerleri ile yapılan CO_2 gaz adsorpsiyon çalışmalarında literatürde bu zamana kadar elde edilen en yüksek değerler Çizelge 1.1'de verilmiştir. Çizelge 1.1 incelendiğinde, CO_2 adsorpsiyonu yüzey alanları ile doğrusal olarak değişmediği görülmektedir. Bunun sebebi, yukarıda da bahseldildiği gibi, gözenekli koordinasyon polimerlerinin yüzey alanları çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilmektedir. Bu fonksiyonel gruplar genellikle, $–NH_2$, $–CH_3$, –OH, –CN, $–NO_2$ ve –CONH– olmakta ve CO_2 ile etkileşerek daha fazla adsorpsiyon yapabilmektedir.

Çizelge 1.1. Bazı MOF'ların yüzey alanları ve CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri

MOF	Yüzey Alanı BET (m^2/g)	CO_2 ads. [kütlece %] 273 K, 1 bar	CO_2 ads. [kütlece %] 298 K, 1 bar	Kaynak
HKUST-1	1781	-	15,2	(Zheng vd., 2013)
Mg-MOF-74	1495	-	35,2	(Yazaydın vd., 2009)
MOF-177	5400	-	3,6	(Mason vd., 2011)
NJU-Bai-3	2690	27,3	10,00	(Duan vd., 2012)
Cu-TPBTM	3160	42,6	23,28	(Zheng vd., 2010)
Cu-TDPAT	1938	44,5	25,80	(B. Li vd., 2012)
PCN-124	1372	28,6	-	(Park vd., 2012)
HNUST-1	1400	30,7	18,26	(Zheng vd., 2013)
NOTT-125	2471	40,0	18,19	(Alsmail vd., 2014)
NOTT-122	3286	39,7	20,40	(Yan vd., 2013)
PCN-61	3350	21,4	-	(D. Yuan vd., 2010)
PCN-66	4000	22,1	-	(D. Yuan vd., 2010)
PCN-68	5109	22,1	-	(D. Yuan vd., 2010)
SNU-5	2850	38,5	-	(Yong-Gon Lee vd., 2008)

Alternatif enerji kaynağı olan hidrojenin depolanması için de son yıllarda yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenek yüzeyleri gibi sebeplerden dolayı gözenekli koordinasyon polimerleri (MOFs) ön plana çıkmıştır. Amerikan Enerji Bakanlığı stratejik araştırma merkezi, hidrojen depolama kapasitelerini gravimetrik olarak 1-100 bar aralığında 2010 yılı için 0,045 kg H_2/kg (1,5 kWh/kg), 2017 için 0,055 kg H_2/kg (1,8 kWh/kg) ve 2020 için 0,075 kg H_2/kg (2,5 kWh/kg), hacimsel olarak ise 2010 yılı için 0,028 kg H_2/L (0,9 kWh/L), 2015 yılı için 0,040 kg H_2/L (1,3 kWh/L) ve 2020 yılı için 0,070 kg H_2/L (2,3 kWh/L) olarak belirlemiştir. En bilinen MOF'ların başında gelen MOF-5'in 100 bar ve 80 K'de yapılan hidrojen adsorpsiyonunda gravimetrik olarak 0,038 kg H_2/kg (1,3 kWh/kg), hacimsel olarak 0,021 kg H_2/L (0,7 kWh/L) hedefine ulaşılmıştır. Bazı MOF'ların hidrojen depolama kapasiteleri 77 K'de Çizelge 1.2'de verilmiştir.

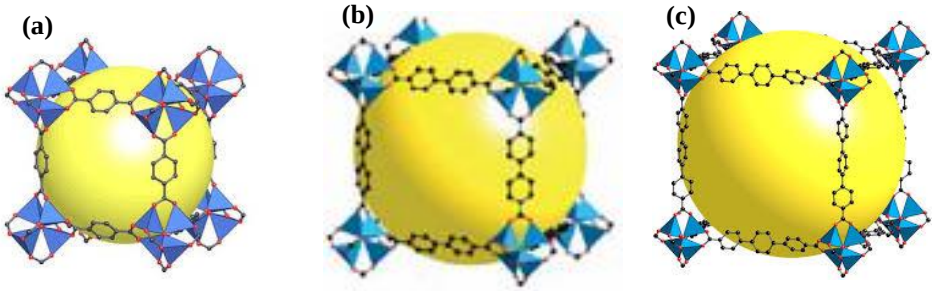
Çizelge 1.2. Bazı MOF'ların 77 K'de H_2 depolama kapasiteleri

MOF	**Hidrojen depolama kapasiteleri (% kütle)**	**Kaynaklar**
MOF-210	17,6 (80 bar)	(Furukawa vd., 2010)
MOF-200	16,3 (80 bar)	(Furukawa vd., 2010)
MOF-177	11,4 (78 bar)	(Rowsell vd., 2004)
MOF-5	7,1 (40 bar)	(Rosi vd., 2003)

Gaz adsorpsiyon çalışmalarının yanı sıra, son yıllarda, gözenekli koordinasyon polimerleri ile iyot adsorpsiyon çalışmaları da yoğun olarak yapılmaktadır (Zeng vd., 2010; S. Zhang vd., 2014). İyot ve izotopları, gama emisyonu (^{129}I), kanser tedavileri (^{131}I) ve elektriksel iletkenlik gibi çeşitli uygulamalara sahiptir (Rachuri vd., 2014; Zeng vd., 2010). Yararlı etkilere rağmen iyot izotopları insan sağlığı için zararlıdır (Massasso vd., 2014; Sava vd., 2013). Bu sebepten iyot adsorpsiyon çalışması önemlidir.

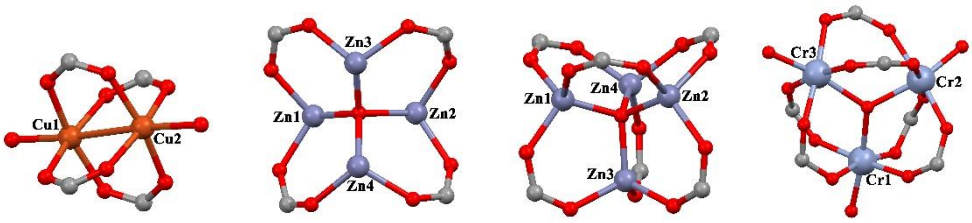
Gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezinde genellikle karboksilik asitler, fosfonik asitler ve N-verici ligantlar kullanılmaktadır. Özellikle, karboksilik asitlerin gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezinde yoğun olarak tercih edilmesinin nedeni, metal iyonuna koordine olarak yük dengesini sağlaması ve oksijen verici grupları ile metal iyonuna çeşitli şekillerde koordine olabilmesidir. Karboksilik asitleri kendi arasında esnek ve esnek olmayan şeklinde ikiye ayırmak mümkündür. Esnek olmayan karboksilik asitler hem yapıda kalıcı gözeneklilik oluşumuna imkân vermekte hem de topolojisi tahmin

edilebilir yapılar sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Yahgi ve grubu dikarboksilik asitler kullanarak benzer ağsı yapılar kimyası (isoreticular chemistry) kavramını ortaya çıkarmışlardır (Eddaoudi vd., 2002). Bu tanımlama, kompleksin topolojisi değişmeden gözenek boyutlarının değişmesi esasına dayanmaktadır (Şekil 1.3) (Yaghi vd., 2003).



Şekil 1.3. $Zn_4O(CO_2)_6$ kümelerinden ve uzayan dikarboksilat ligantlarından oluşmuş (a) IRMOF-1, (b) IRMOF-10 ve (c) IRMOF-16 bileşiklerinin yapıları

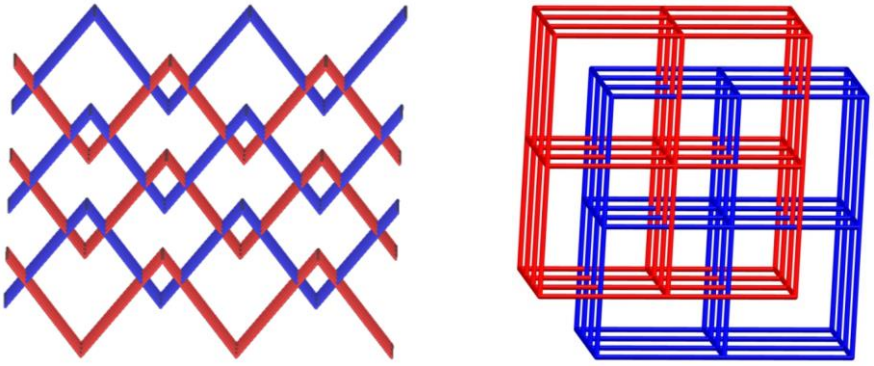
Benzer ağsı yapı kimyasında karboksilat gruplarının bir veya daha fazla metal iyonuna bağlanarak tüm yapıda tekrarlanması ile ikincil yapı birimleri (SBUs = Secordary Building Units) olarak isimlendirilen kümeler meydana gelir (Şekil 1.4). Bu kümler MOF'a hem yüksek kararlılık sağlar hem de büyük gözenekli malzeme elde etmeye imkân vermektedir (Perry IV vd., 2009).



Şekil 1.4. Metal-organik kafes yapılarda yaygın olarak görülen SBU örnekleri

Gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezinde esnek olmayan ligantların yanı sıra son yıllarda esnek ligantlarda kullanılmaktadır. Esnek ligantların kullanılması veya ligantların uzunluğunun artması sentezlenen kompleksin aynı biriminin diğerinin içine girmesine neden olmakta ve iç içe geçme (interpenetration) meydana gelmektedir (Q. Guo vd., 2012). İç içe geçme gözenek boyutunun küçülmesine neden olduğu için dezavantaj gibi görünse de küçük moleküllerin özellikle H_2 adsorpsiyonu için istenen bir durumdur (Kondo vd., 2000). İç içe geçmenin farklı çeşitleri bulunmaktadır. 2D yapının aynı birimi birbiri içine geçip boyut artıyorsa (2D+2D→3D) katenasyon meydana gelmektedir (Carlucci vd.,

2003). 3D yapıların birbiri içine geçmesine (3D+3D→3D) interpenetrasyon denir ve boyut artışı gözlenmemektedir (Şekil 1.5) (Batten ve Robson, 1998).



(a) **(b)**

Şekil 1.5. (a) 2D+2D→3D polikatenasyon ve **(b)** 3D+3D→3D interpenetrasyon yapılar

Günümüze kadar binlerce koordinasyon polimeri sentezlenmiş karakterize edilmiştir. Koordinasyon polimerlerinin hem karmaşık yapılarından dolayı hem de yoğun olarak çalışılması sebebiyle, yapıları basitleştirmek ve sınıflandırmak için topolojik özelliklerinin belirlenmesine ihtiyaç duyulmuştur. Koordinasyon polimerlerinde zeolitlerde olduğu gibi bir sınıflandırma yapılmıştır. Koordinasyon polimerlerinin topolojik özellikleri örneğin, dia topoloji=elmas yapısı, pcu topoloji= basit kübik sistem topoloji şeklinde sınıflandırılmıştır. Metal-organik kafes yapıların topolojik özellikleri TOPOSPro programı yardımıyla belirlenebilmektedir (Blatov vd., 2014). Topolojik özelliklerinin belirlenmesi ile kompleksin uygulama potansiyeli hakkında bir öngörü sahibi olunabilmektedir.

Tez kapsamında, 3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilik asit ve yardımcı nötral ligantlar varlığında 2D ve 3D gözenekli koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir. Yardımcı nötral ligant olarak bis(imidazol) türevli ligantlar kullanılmıştır. Bu ligantlar yarı esnek, esnek ve esnek olmayan olmak üzere üç kısma ayrılmış ve ligantların gözenek ve boyutluluk üzerindeki etkileri incelenmiştir. Gözenekli olarak elde edilen koordinasyon polimerlerin gözeneklerindeki çözücü moleküllerini uzaklaştırmak için aktifleştirme işlemi yapılmış ve gaz adsorpsiyon performansları belirlenmiştir. Aynı zamanda büyük gözeneğe sahip **5** kompleksinin iyot (I_2) tutma kapasitesi incelenmiştir. Gözenekli olduğu belirlenen bileşikler mikrodalga yöntemi ile daha kısa sürede sentezlenmiştir ve iki yöntemle elde edilen komplekslerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca, tüm komplekslerin termal, fotolüminesans ve topolojik özellikleri de belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Zeolit veya aktif karbon gibi klasik adsorbanlarla karşılaştırıldığında, geniş yüzey alanına sahip olmaları ve kontrol edilebilir gözenek büyüklüğüne imkân tanımaları nedeniyle metal organik kafesler (MOF), günümüz bilim dünyasında önemli bir yer işgal etmektedir. Metal atomu, ligant ve çözücü moleküllerine bağlı olarak farklı boyutlarda sentezlenebilen gözenekli malzemeler, gaz depolama (Chen vd., 2010; D'Alessandro vd., 2010; Fletcher vd., 2005; Kuppler vd., 2009; Lu vd., 2010; H. Wu vd., 2010; D. Q. Yuan vd., 2011), gaz ayırımı (Chen vd., 2010; Cheon vd., 2009; Cheon ve Suh, 2009; Kuppler vd., 2009; J. R. Li vd., 2009; Lu vd., 2010; Shimomura vd., 2010), lüminesans (Allendorf vd., 2009; Chen vd., 2008; Kuppler vd., 2009; Xiao vd., 2010), sensör (Kuppler vd., 2009), kataliz (Horike vd., 2008; Kuppler vd., 2009; Luz vd., 2012; Ma vd., 2009), ilaç salınımı (Kuppler vd., 2009) gibi alanlarda, uygulama potansiyeline sahip olmaları nedeniyle sentezine ilgi her geçen gün artmaktadır.

Farklı fonksiyonel gruplara sahip organik birimlerin metal iyonlarına farklı koordinasyonu sonucu çok sayıda MOF sentezlenmiş ve birçok alanda uygulanabilirliği teorik ve deneysel çalışmalarla rapor edilmiştir (Chen vd., 2010; Cui vd., 2012; D'Alessandro vd., 2010; Fletcher vd., 2005; Henke vd., 2012; Kuppler vd., 2009; Lu vd., 2010; Pham vd., 2012; H. Wu vd., 2010; D. Q. Yuan vd., 2011). Hedeflenen MOF'ların tasarımında metal iyonu, çözücü, sıcaklık ve pH'ın yanı sıra en önemli parametre organik birimlerin seçimidir. Tez kapsamında gözenekli koordinasyon polimerlerinin sentezinde azo grubu içeren esnek olmayan tetrakarboksilik asit (3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilik asit) tercih edilmiştir. Ligandın yapısında sekiz verici atom bulunmakta ve bu atomlarla metal iyonlarına farklı bağlanma biçimlerinde koordine olabilmektedir. Bu sayede özellikle iki boyutlu (2D) yapılar oluşabilmektedir. MOF'ların sentezinde ikincil yapı taşı olarak isimlendirilen esnek veya esnek olmayan nötral köprü ligantları ile bu iki boyutlu yapılar üçüncü boyuta genişletilerek gözenekli kompleksler elde edilebilmektedir.

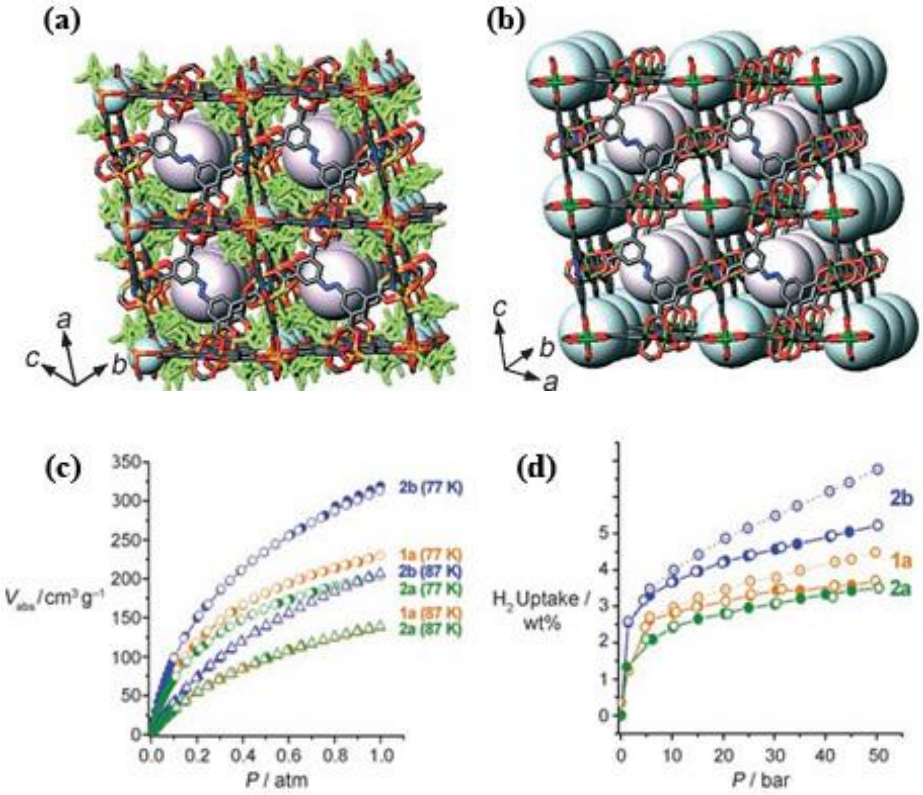
Literatürde bu ligantla elde edilen MOF'ların yüksek gaz adsorplama kapasitesine sahip olduğu belirtilmesine rağmen çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. 3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilat (abtc) komplekslerine yönelik ilk çalışmalar 2008 yılında

yapılmıştır. 1,10-fenantrolin, 2,2'-biimidazol (biim) ve piridin ligantları kullanılarak kadmiyum(II) ve çinko(II) kompleksleri sentezlemiş ve sentezlenen komplekslerin topolojik ve lüminesans özellikleri belirlenmiştir (Liu vd., 2008).

3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilik asit (H_4abtc) ile $\{[Cu_2(abtc)(H_2O)_2]\cdot 2DMF\cdot H_2O\}_n$ (JUC-62), $\{[Cd_2(abtc)(DMF)_3]\cdot 2DMF\}_n$ (JUC-63) ve $\{[Mn(H_2abtc)(DMF)_2]\}_n$ (JUC-64) kompleksleri sentezlenmiş ve hidrojen adsorplama özellikleri incelenmiştir. Kompleksler öncelikle aktive edilmiş, 40 bar ve 77 K'de bakır kompleksinin kütlece % 4,71 hidrojen adsorpladığı belirlenmiştir (Xue vd., 2008).

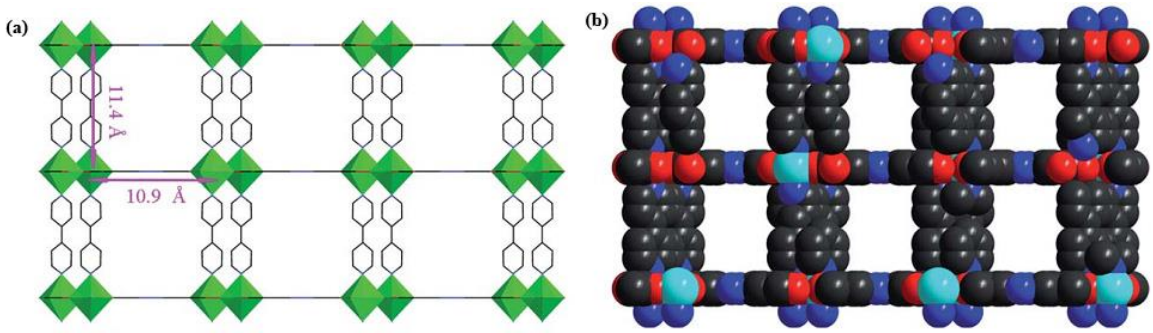
H_4abtc ligandı ile nötral ligant kullanılmaksızın çinko(II) ve bakır(II) kompleksleri sentezlenmiş ve H_2 adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır (Şekil 2.1). Çalışmada $\{[Zn_2(abtc)(DMF)_2]_3\cdot 4H_2O\cdot 10DMF\}_n$ ve $\{[Cu_2(abtc)(DMF)_2]_3\cdot 10DMF\cdot 6(1,4\text{-diokzan})\}_n$ kompleksleri sentezlenmiş ve daha sonra bu komplekslerin ısıtılıp çözücü moleküllerinin uzaklaşması ile $[Zn_2(abtc)(DMF)_2]_3$, $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]_3$ ve $[Cu_2(abtc)]_3$ kompleksleri elde edilmiştir. Bu kompleksler incelendiğinde, $[Cu_2(abtc)]_3$ kompleksinde çözücü molekülünün bulunmadığı ve koordinasyon boşluğuna sahip metallerin oluştuğu belirlenmiştir. $[Zn_2(abtc)(DMF)_2]_3$, $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]_3$ ve $[Cu_2(abtc)]_3$ komplekslerinin N_2, CO_2, CH_4 ve H_2 adsorplama kapasitelerinin o tarihe kadar rapor edilen metal organik kafeslerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, $[Cu_2(abtc)]_3$ kompleksinin H_2 adsorplama kapasitesinin $[Zn_2(abtc)(DMF)_2]_3$ ve $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]_3$ komplekslerinden daha fazla olduğu bulunmuştur. 1 atm ve 77 K'de $[Cu_2(abtc)]_3$ kompleksi kütlece % 2,87, $[Zn_2(abtc)(DMF)_2]_3$ kompleksi % 2,07 ve $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]_3$ kompleksi ise % 1,83 H_2 tutma kapasitelerine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.1). Bu değişimin sebebi $[Cu_2(abtc)]_3$ kompleksinde, koordinasyon boşluğuna sahip metal atomlarının H_2 gazı ile daha çok etkileşebilmesi ve daha fazla H_2 gazı tutabilmesi şeklinde yorumlanmıştır (Y. G. Lee vd., 2008).

H_4abtc ligandı ile 4,4'-bipiridin (bpy) köprü ligandı kullanılarak $[Cd_2(abtc)(H_2O)_6]\cdot DMF\cdot 0{,}5H_2O$ ve $[Zn_2(abtc)(bpy)(H_2O)_2]\cdot DMF\cdot H_2O$ kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Komplekslerin yapısında bulunan çözücüler uzaklaştırıldıktan sonra tekrar aynı çözücüye maruz bırakıldığında tersinir olarak yapının tekrar ilk haline döndüğü rapor edilmiştir (Lan vd., 2011).



Şekil 2.1. (**a**) $[\{Zn_2(abtc)(DMF)_2\}_3]\cdot 4H_2O\cdot 10DMF$, (**b**) $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]\cdot 10DMF\cdot 6$(1,4-dioksan) komplekslerinin 3D görünümü ve 1 atm'ye kadar $[Zn_2(abtc)(DMF)_2]_3$ (turuncu), $[Cu_2(abtc)(DMF)_2]_3$ (yeşil) ve $[Cu_2(abtc)]_3$ (mavi) komplekslerinin (**c**) 77 ve (**d**) 88 K'de H_2 gaz adsorpsiyon izoterm eğrileri

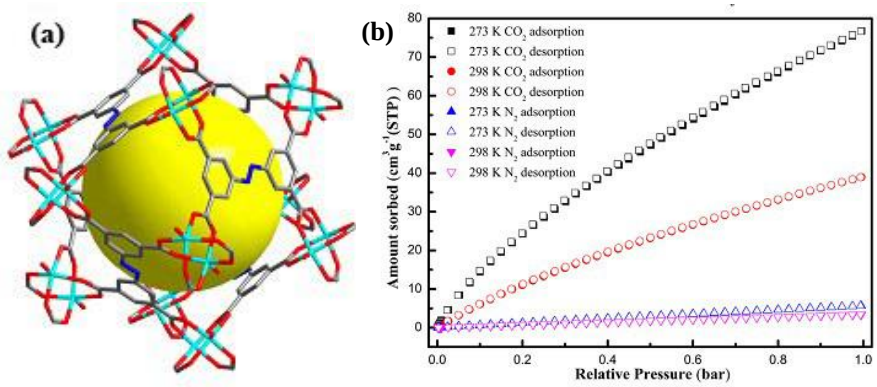
4,4′-bipiridin (bpy) ve 3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilik asit (H_4L) ile çözücü ve sıcaklığa bağlı olarak $[Zn(H_2OL)(bpy)]_n$, $\{[Zn_2(OL)(bpy)(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ ve $\{Zn_2(L)(bpy)_2]_n\cdot 6H_2O\}_n$ kompleksleri sentezlenmiş ve H_2 adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Sıcaklık etkisiyle azoksibenzentetrakarboksilik asit (H_4OL) indirgenerek azobenzentetrakarboksilata dönüşmüştür. $[Zn(H_2OL)(bpy)]_n$ kompleksinde 2D→3D paralel iç içe geçme bulunduğu belirlenmiştir. Sıcaklık ve sentez yöntemi değiştiğinde ise gözenekli $\{[Zn_2(OL)(bpy)(H_2O)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ kompleksi sentezlenmiştir. Yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise azoksibenzen indirgenerek azobenzene dönüşmüş ve üç boyutlu düzgün gözenekli yapı meydana gelmiştir. $\{[Zn_2(L)(bpy)_2]_n\cdot 6H_2O\}_n$ kompleksinde azobenzentetrakarboksilat iki boyutlu düzlemsel yapıyı, nötral ligant ise kolon görevi görerek üçüncü boyutu oluşturmuştur (M. Yang vd., 2011) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. $\{Zn_2(L)(bpy)_2]_n \cdot 6H_2O\}_n$ kompleksinin (**a**) 3D görünümü (**b**) dolgu alan biçimi

2012 yılına kadar azobenzentetrakarboksilik asit ligandı ile hazır nötral köprü ligatlar kullanılarak metal organik kafes yapıları sentezlenmiştir. 2012 yılında ise 4,4′-bipridin (bipy) ve sentezlenen esnek 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-il)bütan (btb) ligantları kullanılarak $[Co(H_2abtc)(4,4'\text{-bipy})_{0,5}(H_2O)]_n$ ve $[Co_3(H_2abtc)_3(btb)(H_2O)_6]_n$ kompleksleri sentezlenmiş ve manyetik özellikleri incelenmiştir (J. Zhao vd., 2012). Diğer çalışmada ise esnek 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-il)bütan (btb) ligandı kullanılarak azobenzentetrakarboksilik asit ile $\{[Zn(abtc)_{0,5}(btb)]\cdot 2H_2O\}_n$ kompleksi sentezlenmiş ve kompleksin lüminesans özelliği incelenmiştir (Lei ve Lu, 2012).

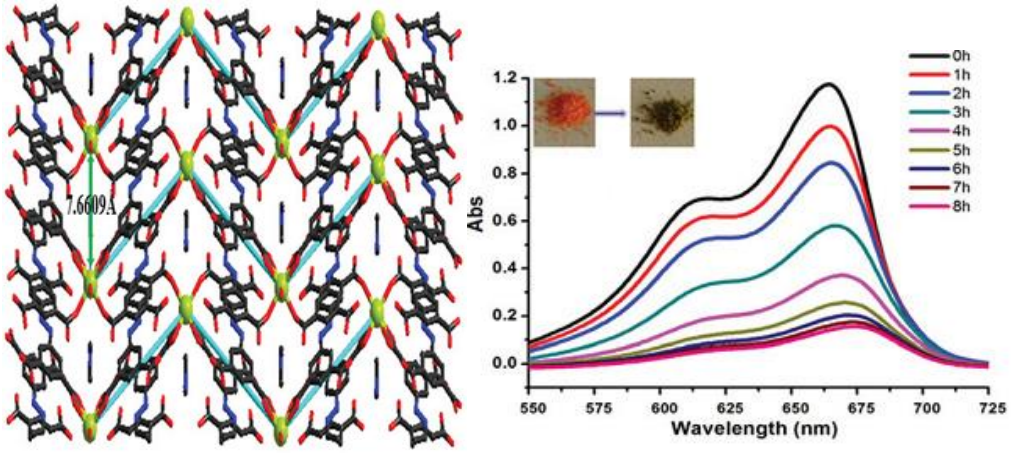
Ayrıca, DMF ve DMA çözücülerinin varlığında azobenzentetrakarboksilik asit kullanılarak $\{[Cd_2(abtc)(DMA)_2]\cdot 2DMA\}_n$, $\{[Mn_2(abtc)(DMA)_{2,75}]\cdot 1,25DMA\}_n$, $\{[NH_2(CH_3)_2][Co_3(COOH)_{2,5}(abtc)(H_2O)_2]_2\cdot H_2O\}_n$, $\{[Zn_3(abtc)_{1,5}(DMF)_3]\cdot 1,75DMF\}_n$, $\{[Zn_2(abtc)(H_2O)_{0,75}(DMA)_{0,5}]\cdot 3DMA\cdot H_2O\}_n$ ve metal-organik kafes yapıları sentezlenmiş ve bu komplekslerin fotolüminesans, manyetik özellikleri çalışmış ve gaz ayrım performansları belirlenmiştir. Komplekslerin $\{M_n(CO_2)_4\}$ tipi yapıya sahip olduğu ve sırasıyla NbO, ZSW1, PtS ve nou tipi topolojiler sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca $\{[Zn_3(abtc)_{1,5}(DMF)_3]\cdot 1,75DMF\}_n$ kompleksinin N_2-CO_2 karışımında CO_2'yi yüksek seçicilikte adsorpladığı tespit edilmiş ve $\{[Zn_3(abtc)_{1,5}(DMF)_3]\cdot 1,75DMF\}_n$ kompleksinin, 1 barda 273 ve 298 K'de adsorpladığı CO_2 miktarı sırasıyla, 76,8 (% 15,1) ve 39,0 $cm^3\,g^{-1}$ (% 7,7) olarak bulunmuştur (Şekil 2.3). Aynı şartlar altında adsorpladığı N_2 miktarının ise sırasıyla, 5,7 ve 3,4 $cm^3\cdot g^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (S. Zhang vd., 2014).



Şekil 2.3. $\{[Zn_3(abtc)_{1,5}(DMF)_3]\cdot 1,75DMF\}_n$ kompleksinin (**a**) vapur çarkı $\{Zn_2(COO)_4\}$ ikincil yapı birimleri ve abtc ligandı ile meydana gelmiş kafes yapı (**b**) CO_2 ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

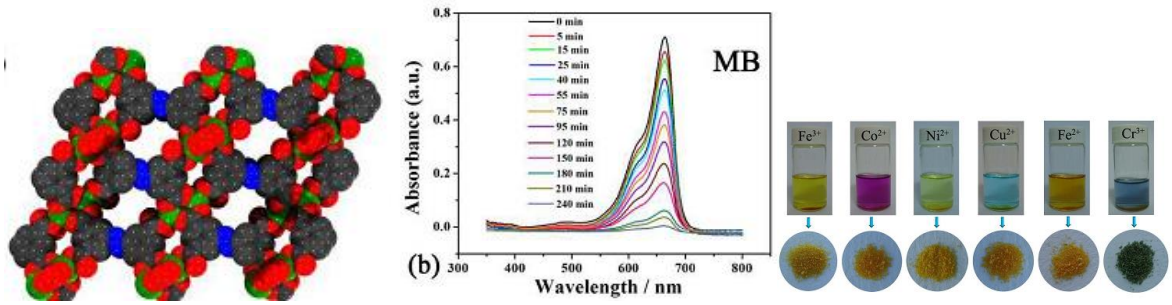
Yapılan bir diğer çalışmada, azobenzentetrakarboksilik asit ve yarı esnek ve esnek olmayan bis(imidazol) türevi ligantlar kullanılarak dört adet $[Co(H_2O_2abtc)(bibp)]_n$, $\{[Mn_{1,5}(Oabtc)(H_2O)_2]\cdot(H_2bmib)_{0,5}\cdot H_2O\}_n$, $\{[Cd_{1,5}(O_2abtc)]\cdot(H_2bmib)_{0,5}\cdot 2H_2O\}_n$ ve $\{[Cd(nip)(bibp)]\cdot 0,5H_2O\}_n$ kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yapılarda 3,3′,5,5′-azobenzenetetrakarboksilik asitte bulunan azo- grubunun mono- ve di-oksi formuna dönüştüğü ve ayrıca daha da yükseltgenerek 5-nitroisoftalik asite dönüştüğü tespit edilmiştir. $[Co(H_2O_2abtc)(bibp)]_n$ kompleksinin $4^4\cdot 6^2$-sql yapılar üzerine kurulu 2D + 2D →3D paralel polikatenasyonlu yapı sergilediği görülmüştür. Diğer kompleksler ise sırayla, kgd, flu ve 6T8 topolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin manyetik özellikleri diğer komplekslerin ise fotolüminesans özellikleri çalışılmıştır (Fan vd., 2015).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda H_4abtc ligandı ile anyonik holmiyum kompleksi, $\{[(CH_3)_2NH_2][Ho(H_2abtc)_2(H_2O)]\}_n$, kompleksi sentezlenmiş ve boya adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Kompleksin dimetilamonyum katyonu ile yer değiştirme esasına bağlı olarak katyonik, anyonik ve nötral boyalar arasında katyonik boyaları spesifik olarak adsorpladığı tespit edilmiştir (Şekil 2.4) (Du vd., 2015).



Şekil 2.4. Kompleksin 3D görünümü ve metilen mavisi adsorpsiyonunu gösteren UV-Vis. Spektrumu

H_4abtc ligandı ile yapılan bir diğer çalışmada mikro-gözenekli $[(CH_3)_2NH_2][Zn(abtc)_{0,5}(NO_3)]\cdot DMA\cdot 3H_2O$ (NENU-505) anyonik MOF yapısı sentezlenmiş ve kompleksin pts topolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir. $[(CH_3)_2NH_2]^+$ katyonu yapıda nötraliteyi sağlamakta ve tamamlayıcı iyon olarak davranmaktadır. Bu katyondan faydalanarak katyonik boyalar için kolon kromatografisi ile ayrım yapılmış ve boya karışımlarında sadece katyonik boyayı adsorpladığı tespit edilmiştir. Ayrıca kompleksin dimetilasetamit çözücüsü içerisinde Cr^{3+} iyonunu seçici dedekte ettiği ve adsorpladığı görülmüştür (Şekil 2.5) (S. R. Zhang vd., 2015).



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 2.5. Kompleksin **(a)** 3D top model görünümü **(b)** metilen mavisi adsorpsiyonunu gösteren UV-Vis. spektrumu **(c)** çeşitli metal iyonlarının DMA çözücüsü içindeki fotoğrafları

Azobenzenetetrakarboksilik asit, kolay sentezlenebilmesi, simetrik ve esnek olmayan düzlemsel yapılı olması nedeniyle MOF sentezi için uygun bir adaydır. Literatür araştırmalarından görüldüğü gibi azobenzentetrakarboksilik asitle sayılı çalışma yapılmış ve özellikle bis(imidazol) türevi ligantlarla sistematik bir seri oluşturacak şekilde koordinasyon

polimerleri sentezlenmemiştir. Literatürdeki koordinasyon polimerlerinin farklı uygulama alanlarında kullanılmış olması ve umut vaat eden sonuçların alınmış olması nedeniyle azobenzentetrakarboksilik asit ile yeni çalışmaların yapılması önemlidir. Tez kapsamında yapılan çalışmalarla literatüre yeni koordinasyon polimerlerinin ve bazı uygulama sonuçlarının kazandırılması hedeflenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Sigma-Aldrich ve merck marka; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, 5-nitroisoftalik asit, NaOH, K_2CO_3, CuI, 1,2-bis(bromometil)benzen, 1,4-bis(bromometil)benzen, 1,4-dibromobütan, 1,5-dibromopentan, 16-dibromohekzan, 1,4-dibromobenzen, 1,4-dibromo-2,5-dimetilbenzen, imidazol, 2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, dimetilsülfoksit, N,N-dimetilformamit, N,N-dimetilasetamit, asetonitril, etanol, etil asetat, metanol, kloroform, aseton, diklorometan ve dietil eter kullanıldı.

3.2. Yöntem

- Komplekslerin IR spektrumları Perkin Elmer 100 FT-IR ve Bruker Tensor 27 FT-IR spektrometreleri ile alınmıştır. Sentezlenen komplekslerin ve yeni ligantların spektrumları KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir.
- Yeni ligantların ^{1}H-NMR spektrumları DMSO-D_6 çözücüsü kullanılarak Varian 500 MHz Spektrometrede kaydedilmiştir.
- Termal analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA Termal Analiz Cihazı kullanılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

  Referans : Sinterleşmiş $\propto$-Al_2O_3,

  Isıtma hızı : 10 °C/dak.,

  Kroze : Platin,

  Atmosfer : Kuru hava (200 mL/dak.),

  Sıcaklık aralığı : 30-700 °C.
- Komplekslerin X-ışınları tek kristal analizleri Gebze Teknik, Dicle ve Ondokuz Mayıs Üniversite'lerinde bulunan sırasıyla, Bruker APEX II Quazar, Stoe IPDS-II difraktometreleri kullanılarak toplanmıştır. Difraktometrelerde ışın kaynağı olarak Mo-K_α (λ = 0,71073 Å) ışıması kullanılmıştır. Yapı çözümünde Olex2 programına entegre Superflip, verilerin arıtılmasında Olex2'ye entegre SHELXL97 programı kullanılmıştır. Tüm yapılar direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve F^2'ye bağlı tam matriks en

küçük kareler yöntemine uygun olarak arıtıldı (Sheldrick, 1990). Moleküler grafikler ise Mercury 3.0 grafik programı kullanılarak çizilmiştir (Macrae, vd., 2008).

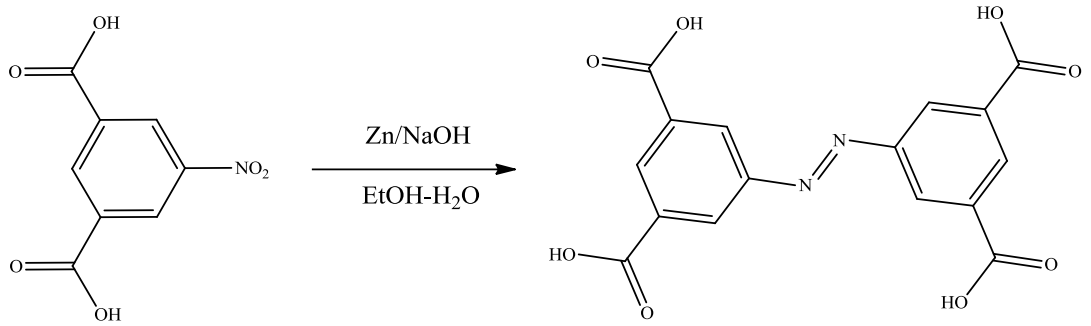
- Komplekslerin katı hal fotolüminesans spektrumları Perkin-Elmer LS-55 spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.
- İyot adsorpsiyon çalışmalarında UV-Vis. Spektrumlarının kaydedilmesinde T80 UV/Vis. spektrofotometresi kullanılmıştır.
- Komplekslerin toz X-ışınları desenleri, 5-50° 2θ arasında, Cu-Kα ışıması (λ= 1,5406 nm) kullanılarak Rikagu Smartlab X-ışınları difraktometresiyle kaydedilmiştir.
- Komplekslerin gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı ve hacimlerinin belirlenmesinde ve CO_2 ve H_2 ölçümlerinde QuantochromeAutosorb1C cihazı kullanılmıştır.
- Mikrodalga sentezinde, CEM marka, Mars 6 model mikrodalga cihazı ve Easy Prep Plus kapları kullanılmıştır.
- Taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmaları, Jeol JSM-LV marka cihaz ile yapılmıştır.

3.3. Sentez

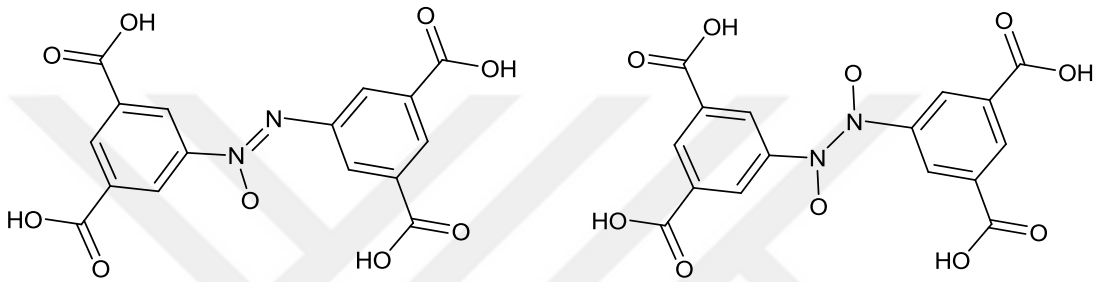
Tez kapsamında kullanılan 3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilik asit ve nötral ligantlar ile 18 adet koordinasyon polimerleri aşağıda belirtilen yöntemlere göre sentezlenmiştir.

3.3.1. 3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilik asit sentezi

5-nitroisoftalik asit (10 mmol, 2,1 g), metalik Zn (20 mmol, 1,3 g) ve sodyum hidroksit (20 mmol, 0,80 g), etanol-su karışımında (50-20 mL) geri soğutucu altında 12 saat karıştırıldı. Oluşan sarı çökelek süzülüp kurutuldu ve sarı katı 50 mL, 1M sodyum hidroksitte çözüldü ve çözelti süzülerek çözünmeyen katı ayrıldı. Süzüntüye HCl (3,0 M, pH = 2) ilave edilerek 3,3′,5,5′-azobenzentetrakarboksilik asit elde edildi (Şekil 3.1) (Wang vd., 2004). 3,3′,5,5′-azobenzetetrakarboksilik asit reaksiyon şartlarına bağlı olarak Şekil 3.2.'de verilen oksitlenmiş formlarda da elde edilebilmektedir.



Şekil 3.1. 3,3′,5,5′-azobenzentetrakaboksilik asitin sentez şeması



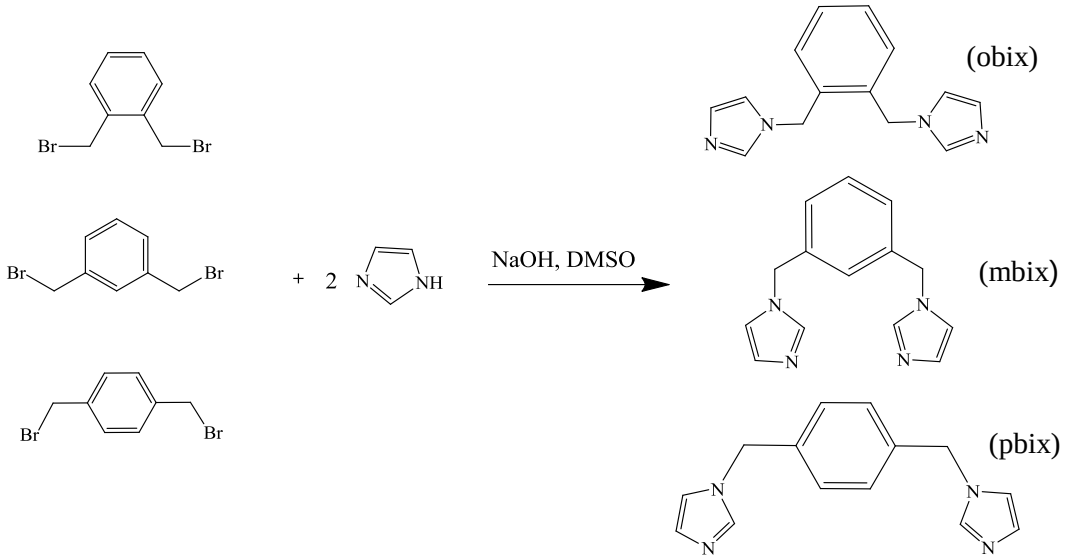
Şekil 3.2. Oksitlenmiş 3,3′,5,5′-azoksibenzenetetrakarboksilik asitler

3.3.2. Nötral ligantların sentezi

Yarı esnek ligantların sentezi

1,2-, 1,3- ve 1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen (obix, mbix, pbix):

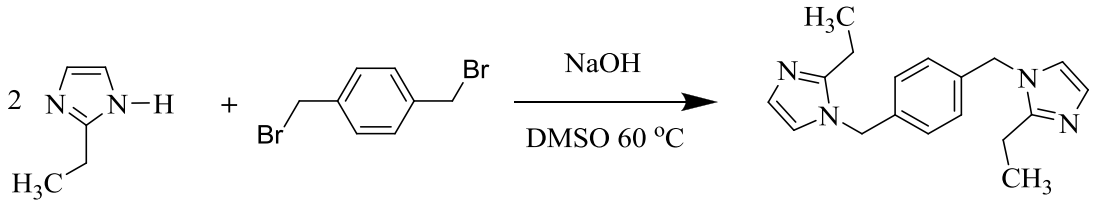
İmidazolün (60 mmol, 4,08 g) DMSO'daki (20 mL) çözeltisine NaOH (60 mmol, 2,4 g) ilave edildi ve çözünene kadar 60 ºC'de karıştırıldı. Daha sonra üzerine 1,2-bis(bromometil)benzen veya 1,3- bis(bromometil)benzen veya 1,4- bis(bromometil)benzen (28 mmol, 7,39 g) ilave edildi (Şekil 3.3). Karışım geri soğutucu altında 60 °C'de, 24 saat karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. Çözelti 200 mL su içerisine dökülerek oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Elde edilen katı madde sudan kristallendirildi (Hoskins vd., 1997; So 1992; Tian vd., 2007).



Şekil 3.3. 1,2-, 1,3- ve 1,4-bis(imidazol-1-ilmetil)benzen ligantlarının sentez şeması

1,4-bis(2-etil-imidazol-1-il metil)benzen (1,4-betix):

2-etilimidazol (60 mmol, 6,61 g) ve sodyum hidroksit (60 mmol, 2,40 g) 30 mL DMSO içerisinde geri soğutucu altında iki saat kaynatıldıktan sonra 1,4-bis(bromometil)benzen (28 mmol, 7,39 g) yavaşça reaksiyon karışımına eklendi ve 24 saat 60 ºC'de karıştırıldı. Daha sonra DMSO döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan katı karışıma 100 mL etil asetat eklenip on dakika karıştırıldıktan sonra organik kısım süzülerek ayrıldı. Etil asetat döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan turuncu renkli yağımsı kısım (1:10) diklorometan-dietil eter çözücü karışımında çöktürülerek açık sarı renkli madde toz halinde elde edildi (Şekil 3.4). Verim % 52, e.n.: 167-169 °C. Teorik $C_{18}H_{22}N_4$: C, 73,44; H 7,53; N, 19,03; deneysel, C, 73,25; H, 7,68; N, 19,14. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3111 o, 3087 o, 2978 o, 2941 z, 2879 z, 1639 o, 1521 o, 1492 ş, 1469 o, 1429 o, 1375 o, 1249 ş, 1053 o, 756 o.



Şekil 3.4. 1,4-betix ligandının sentez şeması

Esnek ligantların sentezi

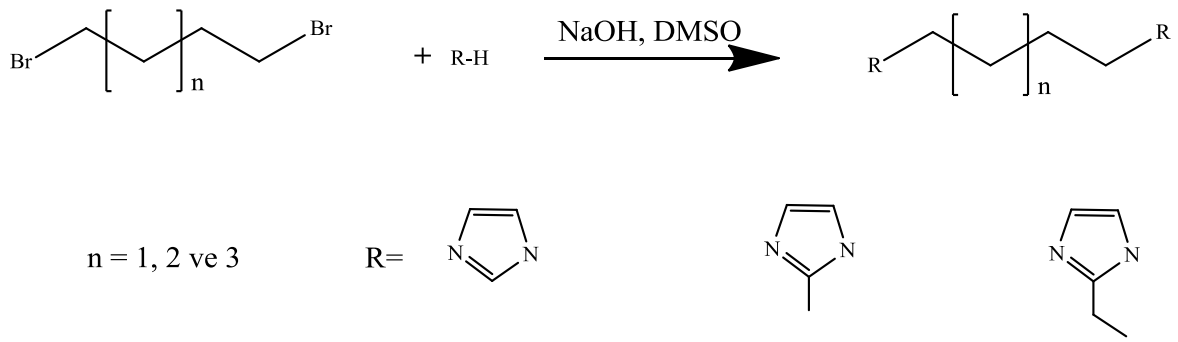
1,4-bis(imidazol-1-il)bütan (1,4-bib), 1,4-bis(2-metil-imidazol-1-il)bütan (1,4-bmeib), 1,4-bis(2-etil-imidazol-1-il)bütan (1,4-betib):

İmidazol (60 mmol, 4,08 g) veya 2-metilimidazol (60 mmol, 4,93 g) veya 2-etilimidazolün (60 mmol, 5,77 g) DMSO'daki (20 mL) çözeltisine NaOH (60 mmol, 2,4 g) ilave edildi ve çözünene kadar 60 °C'de karıştırıldı. Daha sonra üzerine 1,4-dibromobütan (28 mmol, 6,04 g) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında 60 °C'de 24 saat karıştırıldı ve çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Tüm ligantlar için çözücüler döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. 1,4-bib ligandı, 200 mL su içerisine ilave edildi ve çözelti kaynatıldı. Kaynatılan çözelti süzüldü ve bir gün sonra renksiz kristaller elde edildi. Diğer ligantlar diklorometan fazına alındı ve su (3x100 mL) ile ektrakte edildi. Organik faz uçuruldu ve yağımsı maddeler elde edildi (Şekil 3.5) (Yang vd., 2005; Huang vd., 2010; Li vd., 2008).

1,4-bib: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3405 o, 3181 o, 3116 o, 2930 z, 2864 z, 1670 o, 1502 ş, 1472 z, 1383 o, 1284 z, 1230 o, 1081 ş, 823 o, 781 o.

1,4-bmeib: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3185 z, 3102 o, 2950 o, 1645 o, 1497 o, 1427 ş, 1358 z, 1279 ş, 985 o, 781 ş, 678 z.

1,4-betib: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3368 z, 3255 z, 3093 z, 2979 o, 2935 o, 2877 z, 1677 o, 1495 ş, 1437 ş 1377 o, 1277 ş, 1148 o, 1046 o, 924 z, 764 o.



Şekil 3.5. Esnek ligantların genel sentez şeması

1,5-bis(imidazol-1-il)pentan (1,5-bipe), 1,5-bis(2-metil-imidazol-1-il)pentan (1,5-bmeipe), 1,5-bis(2-etil-imidazol-1-il)pentan (1,5-beipe) ve 1,5-bis(2-isopropil-imidazol-1-il)pentan (1,5-bisoipe):

İmidazol (60 mmol, 4,08 g) veya 2-metilimidazol (60 mmol, 4,93 g) veya 2-etilimidazol (60 mmol, 5,77 g) veya 2-isopropilimidazolün (60 mmol, 6,60 g) DMSO'daki

(20 mL) çözeltisine NaOH (60 mmol, 2,4 g) ilave edildi ve çözünene kadar 60 °C'de karıştırıldı. Daha sonra üzerine 1,5-dibromopentan (28 mmol, 6,44 g) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında 60 °C'de 24 saat karıştırıldı ve çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan katı üzerine CH_2Cl_2 ilave edildi ve süzüldü. Süzüntü 3x100 mL su ile ekstrakte edildi ve $MgSO_4$ üzerinden süzüldü. Ürünleri daha da saflaştırmak için CH_2Cl_2:MetOH (10:1) karışımında kolon kromatografisi yapıldı (Şekil 3.5) (Pandey vd., 2009; F. Guo, 2013).

1,5-bipe: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3435 o, 2989 o, 1743 z, 1636 ş, 1513 o.

1,5-bmeipe: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3373 o, 3109 z, 2930 o, 2858 z, 1648 z, 1525 o, 1499 ş, 1425 ş, 1279 ş,1146 o, 988 o, 741 o.

1,5-beipe: K.N.: 129 °C. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3376 z, 3109 z, 2976 o, 2935 o, 2872 z, 1672 o, 1493 ş, 1459 ş 1374 o, 1274 ş, 1153 o, 1046 o, 731 o. ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d6): δ=6,985-6,709 (m, 4H, Im–H), 3,811-3,806 (m, 4H, 2x–N–CH_2), 2,567-2,484 (m, 4H, 2x–CH_2), 1,63 (t, 2H, -CH_2), 1,17 (m, 6H, 2x–CH_3).

1,5-bisoipe: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3283 z, 3109 z, 2971 o, 2932 o, 2872 z, 1674 o, 1487 ş, 1440 ş 1371 o, 1272 ş, 1162 o, 1070 o, 930 z 726 o. ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d6): δ=6,97-6,73 (m, 4H, Im–H), 3,84 (m, 4H, 2x–N–CH_2), 2,99 (m, 2H, -CH), 1,66 (m, 2H,–CH_2), 1,23-1,17 (m, 12H, 4x–CH_3).

1,6-bis(imidazol-1-il)hekzan (1,6-bih), 1,6-bis(2-metil-imidazol-1-il)hekzan (1,6-bmeih) ve 1,6-bis(2-etil-imidazol-1-il)hekzan (1,6-beih):

İmidazol (60 mmol, 4,08 g) veya 2-metilimidazol (60 mmol, 4,93 g) veya 2-etilimidazolün (60 mmol, 5,77 g) DMSO'daki (20 mL) çözeltisine NaOH (60 mmol, 2,4 g) ilave edildi ve çözünene kadar 60 °C'de karıştırıldı. Daha sonra üzerine 1,6-dibromohekzan (28 mmol, 6,83 g) ilave edildi ve karışım geri soğutucu altında 60 °C'de 24 saat karıştırıldı ve çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan katı üzerine CH_2Cl_2 ilave edildi ve süzüldü. Süzüntü 3x100 mL su ile ekstrakte edildi ve $MgSO_4$ üzerinden süzüldü. 1,6-bih ve 1,6-beih sıvı ürün olarak, 1,6-bmeih ise katı ürün olarak elde edildi (Şekil 3.5) (Y. P. Wu vd., 2012; Q. Guo vd., 2012).

1,6-bih: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3382 z, 3109 z, 2935 o, 2861 o, 1512 ş, 1454 o, 1368 z, 1286 o, 1233 ş, 1079 ş, 916 o, 745 o.

1,6-bmeih: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3366 z, 3228 z, 3084 o, 2938 o, 2858 o, 1643 z, 1501 o, 1426 ş, 1385 z, 1279 ş, 1150 o, 984 o, 778 o, 736 o.

1,6-beih: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3288 z, 3109 z, 2977 o, 2938 o, 2863 z, 1669 o, 1567 z, 1495 ş, 1459 ş 1374 o, 1272 ş, 1150 o, 1046 o, 924 z, 728 o. ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d6): δ=6,99-6,72 (m, 4H, Im–H), 3,80 (m, 4H, 2x–N–CH_2), 2,57-2,485 (m, 4H, 2x–CH_2), 1,605 (m, 4H, 2x–CH_2), 1,23 (4H, 2x–CH_2), 1,17 (m, 6H, 2x–CH_3).

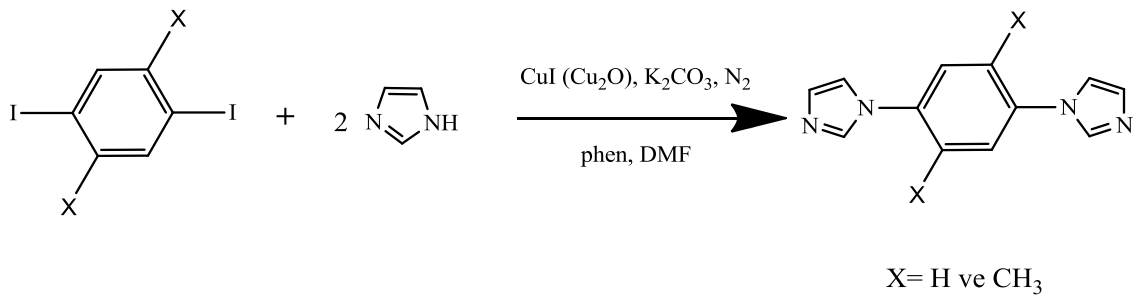
Esnek olmayan ligantların sentezi

1,4-bis(Imidazol-1-il)-benzen (dib) ve 1,4-bis(imidazol-1-il)-2,5-dimetilbenzen(dmib):

İmidazol (5 mmol, 0,34 g), CuI (0,2 mmol, 0,038 g) (veya Cu_2O 0,1 mmol, 0,0145 g), K_2CO_3 (16 mmol, 2,21 g), 1,10-fenantrolin (0,4 mmol, 0,072 g) ve 1,4-diiyodobenzenle (2 mmol, 0,66 g) veya 1,4-dibromo-2,5-dimetilbenzen (2 mmol, 0,66 g karışımı DMF çözücüsünde 130 °C'de üç gün karıştırıldı ve oda sıcaklığına soğutuldu. DMF çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı ve kalan katıya diklorometan ilave edilerek ürün alındı. Daha sonra diklorometan da uçuruldu ve ürün etilasetattan kristallendirildi (Altman ve Buchwald, 2006; L. Zhao ve Guo, 2013) (Şekil 3.6).

dib: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3251 z, 3103 o, 1528 ş, 1483 o, 1302 o, 1255 o, 1055 o, 841 o, 740 o.

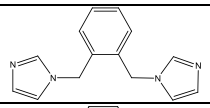
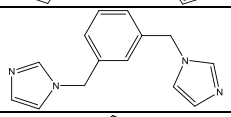
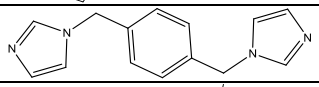
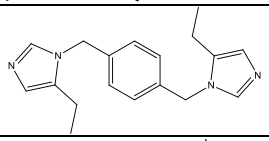
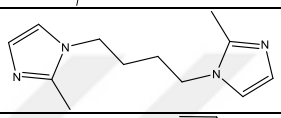
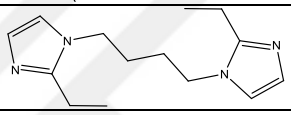
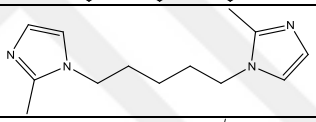
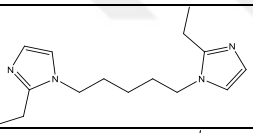
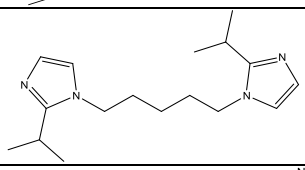
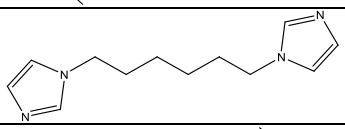
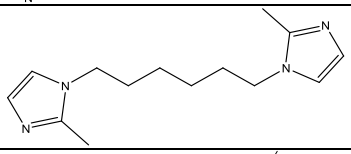
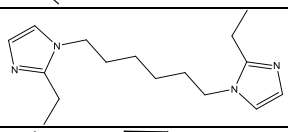
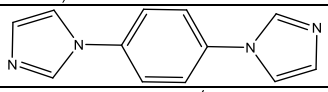
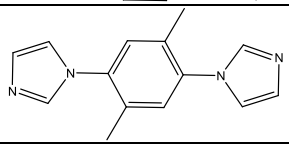
dmib: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3104 o, 3023 z, 2974 z, 2926 z, 1519 ş, 1489 o, 1382 z, 1305 o, 1236 o, 1070 o, 819 o, 777 o.



Şekil 3.6. Esnek olmayan ligantların genel sentez şeması

Tez kapsamında sentezlenen nötral ligantlar ve özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen nötral ligantlar ve özellikleri

	Ligand	**Kısaltma**	**Şekilleri**	**Özellik**
1.	1,2-bis(imidazol-1-il-metil)benzen	obix		Yarı esnek
2.	1,3-bis(imidazol-1-il-metil)benzen	mbix		
3.	1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen	pbix		
4.	1,4-bis(2-etil-imidazol-1-il-metil)benzen	1,4-betix		
5.	1,4-bis(2-metil-imidazol-1-il)bütan	1,4-bmeib		Esnek
6.	1,4-bis(2-etil-imidazol-1-il)bütan	1,4-betib		
7.	1,5-bis(imidazol-1-il)pentan	1,5-bipe		
8.	1,5-bis(2-metil-imidazol-1-il)pentan	1,5-bmeipe		
9.	1,5-bis(2-etil-imidazol-1-il)pentan	1,5-beipe		
10.	1,5-bis(2-isopropil-imidazol-1-il)pentan	1,5-bisoipe		
11.	1,6-bis(imidazol-1-il)hekzan	1,6-bih		
12.	1,6-bis(2-metil-imidazol-1-il)hekzan	1,6-bmeih		
13.	1,6-bis(2-etil-imidazol-1-il)hekzan	1,6-beih		
14.	1,4-bis(imidazol-1-il)-benzen	dib		Esnek olmayan
15.	1,4-bis(imidazol-1-il)-2,5-dimetilbenzen	dmib		

3.3.3. Solvotermal yöntemle komplekslerin sentezi:

$[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (1), $[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (2) ve $[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (3) komplekslerinin sentezi:

H_4abtc (1 mmol, 0,36 g), obix (1 mmol, 0,24 g) ve $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2 mmol, 0,60 g) (**1** ve **2**) veya $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2 mmol, 0,62 g) (**3**) karışımı, **1** ve **3** kompleksleri için DMF:su (10:2, 12 mL) ve **2** kompleksi için DMF:su:EtOH (10:1:3, 13 mL) karışımları içerisinde 70 °C'de yarım saat karıştırıldı ve çözeltiler üzerine 0,5 mL HNO_3 (3,0 M) ilave edildi. Karışım 20 mL hacme sahip şişelere aktarıldı. Karışım, 100 °C'de, 2 gün süreyle bekletildi ve saate 10 °C olacak şekilde kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. **1** ve **3** için sarı ve **2** için turuncu renkli kristaller elde edildi. Verim: **1** ve **2** için ~%76 ve **3** için % 82.

$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-mbix})_2]_n$ (4) kompleksinin sentezi:

4 kompleksi, **1** kompleksi ile aynı yöntemle sentezlendi. Obix ligandı yerine mbix ligandı kullanıldı. Verim: % 26.

$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-pbix})_2]\cdot 2DMF\cdot 8H_2O\}_n$ (5) kompleksinin sentezi:

H_4abtc (0,1 g, 0,279 mmol), $ZnCl_2$ (0,076 g, 0,558 mmol) ve pbix (0,066 g, 0,279 mmol) DMF:su karışımı (10:3 mL) içerisinde 60 °C'de yarım saat karıştırıldı ve çözelti berrak olana kadar HNO_3 (6,0 M) ilave edildi. Karışım 20 mL'lik şişelere aktarıldı. Karışım, 100 °C'de 24 saat süreyle etüvde bekletildi ve kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: % 77.

$\{[Cd_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betix})]\cdot DMF\}_n$ (6) kompleksinin sentezi:

H_4abtc (0,1 g, 0,279 mmol), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,172 g, 0,558 mmol) ve 1,4-betix (0,082 g, 0,279 mmol) karışımı DMF çözücüsü içerisinde 60 °C'de yarım saat karıştırıldı ve çözelti berrak olana kadar HNO_3 (3,0 M) ilave edildi. Karışım 20 mL'lik şişelere aktarıldı. Karışım, 100 °C'de, 2 gün süreyle bekletildi ve kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: % 62.

$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-bmeib})(H_2O)_2]_n$ (7) kompleksinin sentezi:

H_4abtc (1 mmol, 0,36 g), 1,4-bmeib (1 mmol, 0,22 g) ve $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ (1 mmol, 0,228 g) karışımı DMF:su (12:3, 15 mL) içerisinde 70 °C'de yarım saat karıştırıldı. Karışıma, HNO_3 ilave edilerek çözüldü ve karışım 20 mL hacme sahip şişelere aktarıldı. Karışım, 95 °C'de 2 gün süreyle bekletildi ve kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sarı kristaller elde edildi. Verim: % 67.

[Zn$_2$(μ$_8$-abtc)(μ-1,4-betib)]$_n$ (8) kompleksinin sentezi:

8 kompleksi, **1** kompleksi ile aynı yöntemle sentezlendi. Ligant olarak obix yerine 1,4-betib (1 mmol, 0,246 g) kullanıldı. Verim: % 81.

{[Zn$_2$(μ$_4$-abtc)(μ-1,5-bipe)$_2$]·4DMF}$_n$ (9), {[Cd$_2$(μ$_6$-abtc)(μ-1,5-bipe)$_2$]·2H$_2$O}$_n$ (10), {[Zn$_2$(μ$_6$-abtc)(μ-1,5-bmeipe)]·2DMA}$_n$ (11), {[Zn$_2$(μ$_8$-abtc)(μ-1,5-beipe)]·DMA}$_n$ (12) ve {[Zn$_2$(μ$_8$-abtc)$_{1/2}$(μ-1,5-bisoipe)]·DMF}$_n$ (13) komplekslerinin sentezi:

9-13 kompleksleri, **1** kompleksi ile aynı yöntemle sentezlendi. Ligant olarak obix yerine, **9** ve **10** komplekslerinde 1,5-bipe (1 mmol, 0,205 g), **11** kompleksinde 1,5-bmeipe (1 mmol, 0,232 g), **12** kompleksinde 1,5-beipe (1 mmol, 0,260 g) ve **13** kompleksinde ise 1,5-bisoipe (1 mmol, 0,288 g) kullanıldı. Verim: **9** için % 56; **10** için % 19; **11** için %71; **12** için % 77 ve **13** için % 34,3.

{[Zn$_2$(μ$_4$-abtc)(μ-1,6-bih)$_{1,5}$(DMA)]·2DMA}$_n$ (14) kompleksinin sentezi:

H$_4$abtc (1 mmol, 0,36 g), 1,6-bih (1 mmol, 0,218 g) ve Zn(NO$_3$)$_2$·6H$_2$O (1 mmol, 0,297 g) karışımı DMA:DMF:H$_2$O (10:2:1 mL) içerisinde 60 °C'de yarım saat karıştırıldı ve çözeltiye berrak olana kadar HNO$_3$ ilave edildi. Karışım 20 mL'lik şişelere aktarıldı. Karışım, 100 °C'de bir gün süreyle bekletildi ve kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Turuncu renkli kristaller elde edildi. Verim: % 42.

{[Zn$_2$(μ$_8$-abtc)(μ-1,6-bmeih)]·DMF}$_n$ (15) kompleksinin sentezi:

15 kompleksi, **14** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Nötral ligant olarak 1,6-bimeih (1 mmol, 0,246 g) ve DMF:EtOH:Su (10:3:1, 14 mL) çözücü karışımı kullanıldı. Verim: % 65.

{[Zn$_2$(μ$_8$-abtc)(μ-1,6-beih)]·DMF}$_n$ (16) kompleksinin sentezi:

16 kompleksi, **14** kompleksine benzer yöntemle sentezlendi. Metal tuzu olarak ZnCl$_2$ (1 mmol, 0,136 g), nötral ligant olarak 1,6-beih (1 mmol, 0,274 g) ve DMF:Su (10:2, 12 mL) çözücü karışımı kullanıldı. Verim: % 77.

[Zn$_2$(μ$_4$-abtc)(μ-dib)$_2$]$_n$ (17) ve {[Zn$_2$(μ$_4$-abtc)(μ-dmib)$_2$]·2H$_2$O}$_n$ (18) komplekslerinin sentezi:

H$_4$abtc (0,1 g, 0,279 mmol), ZnCl$_2$ (0,076 g, 0,558 mmol) ve dib (0,059 g, 0,279 mmol) veya dmib (0,066 g, 0,279 mmol) DMF:su karışımı (10:2, 12 mL) içerisinde 60 °C'de yarım saat karıştırıldı ve çözelti üzerine berrak olana kadar HNO$_3$ ilave edildi. Karışım 20 mL'lik şişelere aktarıldı. Karışım, 120 °C'de, 3 gün süreyle bekletildi ve kademeli olarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: **17** için % 26 ve **18** için % 69.

Sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri ve boyutları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sentezlenen komplekslerin kapalı formülleri ve boyut özellikleri

Kompleks	**Kapalı formüller**	**Boyut**
1	$[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$	2D
2	$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$	2D
3	$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$	2D
4	$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-mbix})_2]_n$	3D
5	$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-pbix})_2]\cdot 2DMF\cdot 8H_2O\}_n$	2D
6	$\{[Cd_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betix})]\cdot DMF\}_n$	3D
7	$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-bmeib})(H_2O)_2]_n$	2D
8	$[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betib})]_n$	3D
9	$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bipe})_2]\cdot 4DMF\}_n$	2D
10	$\{[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bipe})_2]\cdot 2H_2O\}_n$	3D
11	$\{[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bmeipe})]\cdot 2DMA\}_n$	3D
12	$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-beipe})]\cdot DMA\}_n$	3D
13	$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})_{1/2}(\mu\text{-1,5-bisoipe})]\cdot DMF\}_n$	3D
14	$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-1,6-bih})_{1,5}(DMA)]\cdot 2DMA\}_n$	3D
15	$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,6-bmeih})]\cdot DMF\}_n$	3D
16	$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,6-beih})]\cdot DMF\}_n$	3D
17	$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dib})_2]_n$	3D+3D
18	$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dmib})_2]\cdot 2H_2O\}_n$	3D+3D

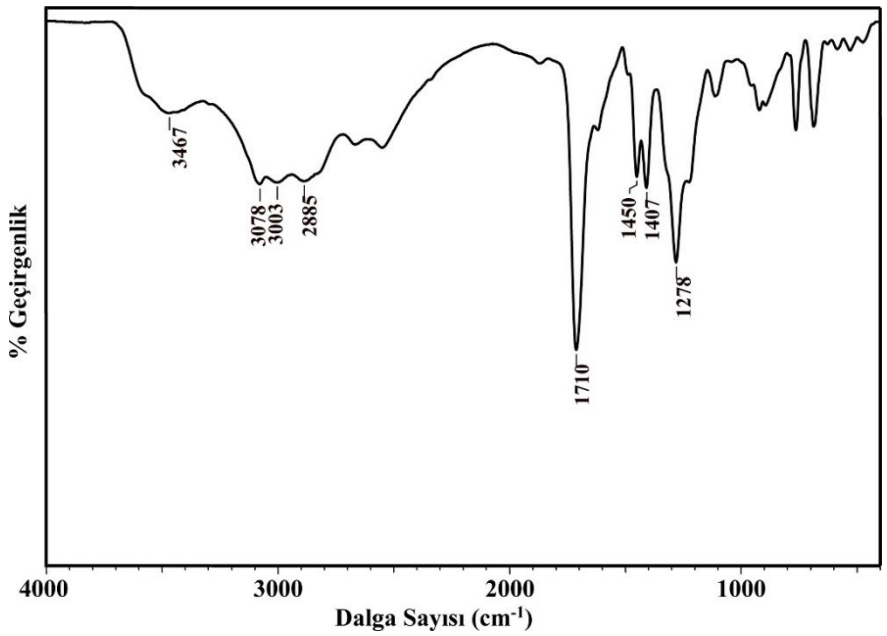
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Komplekslerin teorik ve deneysel elementel analiz sonuçlarının uyumlu olduğu belirlenmiş ve X-ışınları tek kristal analiz çalışmalarıyla da desteklenmiştir.

4.2. IR Çalışmaları

H_4abtc'nin IR spektrumu Şekil 4.1.'de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.2-4.19'da verilmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarından karakteristik titreşimler belirlenerek, yapılarıyla ilişkileri incelenmiştir. H_4abtc ligandının IR spektrumunda, 3467 cm^{-1}'de karboksilik asit gruplarının ν(O-H) gerilme titreşimleri görülmektedir. Aromatik C-H gerilme pikleri 3078 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. 3000-2700 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler karboksilik asitlerde bulunan ν(OH) grupları arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanmıştır. Karboksilik asit gruplarının asimetrik (ν_{as}COO) ve simetrik (ν_sCOO) gerilme titreşimleri sırasıyla 1710 ve 1278 cm^{-1}'de gözlenmiştir.



Şekil 4.1. H_4abtc ligandının IR spektrumu

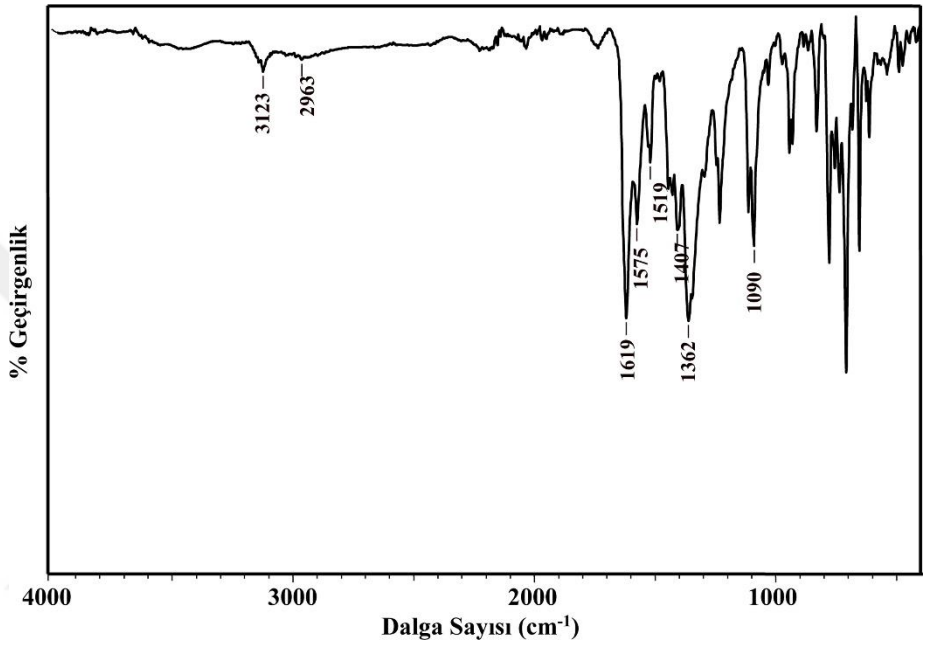
Çizelge 4.1. Komplekslerin kapalı formülleri ve elementel analiz sonuçları*

Kompleksler	**MA (g/mol)**	**% C**	**% H**	**% N**
$[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ $C_{22}H_{17}N_5O_5Zn$ (**1**)	496,78	52,86 (53,19)	3,28 (3,45)	14,15 (14,10)
$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ $C_{22}H_{17}N_5O_5Zn$ (**2**)	496,78	52,74 (53,19)	3,80 (3,45)	14,36 (14,10)
$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ $C_{22}H_{17}CdN_5O_5$ (**3**)	543,81	49,03 (48,59)	3,12 (3,15)	12,43 (12,88)
$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-mbix})_2]_n$ $C_{22}H_{17}N_5O_5Zn$ (**4**)	496,78	52,85 (53,19)	3,42 (3,45)	13,55 (14,10)
$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-pbix})_2]\cdot 2DMF\cdot 8H_2O\}_n$ $C_{25}H_{32}N_6O_{10}Zn$ (**5**)	480,77	46,20 (46,78)	5,07 (5,02)	13,59 (13,09)
$\{[Cd_2(abtc)(1,4\text{-betix})]\cdot DMF\}_n$ $C_{37}H_{35}Cd_2N_7O_9$ (**6**)	946,52	46,61 (46,95)	3,85 (3,73)	10,23 (10,36)
$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-}1,4\text{-bmeib})(H_2O)_2]_n$ $C_{14}H_{14}CdN_3O_6$ (**7**)	432,68	39,09 (38,36)	3,22 (3,26)	9,47 (9,71)
$[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-}1,4\text{-betib})]_n$ $C_{15}H_{14}N_3O_4Zn$ (**8**)	365,66	48,45 (49,27)	4,72 (3,86)	11,20 (11,49)
$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-}1,5\text{-bipe})_2]\cdot 4DMF\}_n$ $C_{25}H_{33}N_7O_7Zn$ (**9**)	608,95	49,28 (49,31)	5,83 (5,46)	16,24 (16,10)
$\{[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-}1,5\text{-bipe})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ $C_{19}H_{21}CdN_5O_6$ (**10**)	527,81	43,72 (43,24)	4,21 (4,01)	13,38 (13,27)
$\{[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-}1,5\text{-bmeipe})]\cdot 2DMA\}_n$ $C_{37}H_{44}N_8O_{12}Zn_2$ (**11**)	923,54	48,69 (48,12)	4,45 (4,80)	12,91 (12,13)
$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-}1,5\text{-beipe})]\cdot DMA\}_n$ $C_{35}H_{39}N_7O_{11}Zn_2$ (**12**)	864,47	48,90 (48,63)	5,08 (4,55)	11,75 (11,34)
$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})_{1/2}(\mu\text{-}1,5\text{-bisoipe})]\cdot DMF\}_n$ $C_{47}H_{63}N_7O_{11}Zn_2$ **(13)**	1032,28	49,71 (49,07)	5,09 (5,59)	11,44 (12,26)
$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-}1,6\text{-bih})_{1,5}(DMA)]\cdot 2DMA\}_n$ $C_{46}H_{60}N_{11}O_{13}Zn_2$ (**14**)	1105,79	49,37 (49,96)	5,20 (5,47)	13,12 (13,93)
$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-}1,6\text{-bmeih})]\cdot DMF\}_n$ $C_{33}H_{35}N_7O_{10}Zn_2$ (**15**)	820,42	48,90 (49,27)	4,63 (4,82)	12,20 (12,77)
$\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-}1,6\text{-beih})]\cdot DMF\}_n$ $C_{35}H_{39}N_7O_{11}Zn_2$ (**16**)	864,47	49,05 (48,65)	5,10 (4,69)	11,79 (11,56)
$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dib})_2]_n$ $C_{20}H_{13}N_5O_5Zn$ (**17**)	468,72	51,43 (51,24)	3,11 (2,80)	14,84 (14,94)
$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dmib})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ $C_{22}H_{19}N_5O_6Zn$ (**18**)	514,79	51,58 (51,33)	3,51 (3,72)	13,09 (13,60)

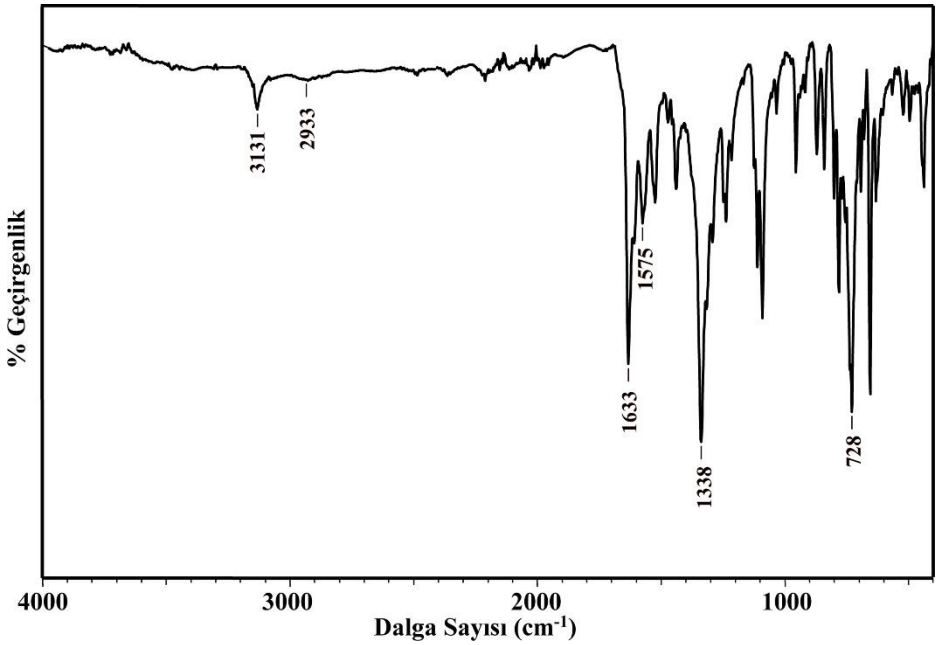
*Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

Kompleks **1-3**'ün IR spektrumları aynı ligantlar kullanıldığı için bir arada incelenmiştir (Şekil 4.2-4.4). Komplekslerde 3131-3097 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler aromatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Obix ligantına ait alifatik ν(C-H) gerilme titreşimleri ise 2963-2933 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Komplekslerde

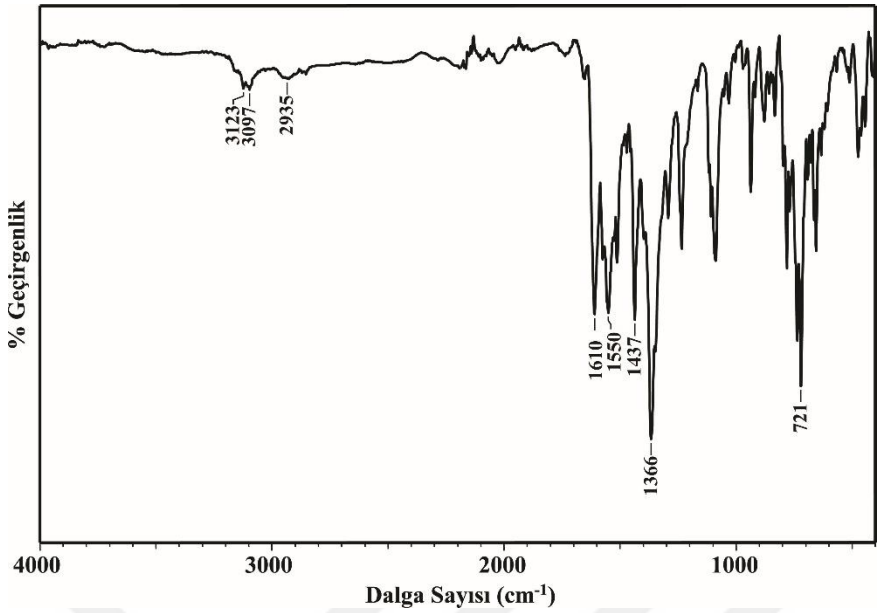
karboksilat gruplarına ait asimetrik (ν_{as}COO) gerilme titreşimleri 1633-1610 cm^{-1}'de ortaya çıkmış ve serbest H_4abtc ligandına göre daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Bu durum H_4abtc ligandının tamamen protonlarını kaybettiği ve metale koordine olduğunu göstermiştir. Karboksilat gruplarına ait simetrik (ν_sCOO) gerilme titreşimleri ise 1366-1338 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır. İmidazol halkasındaki ν(C=N) gerilme titreşimleri ise 1575-1519 cm^{-1} aralıklarında görülmüştür.



Şekil 4.2. 1 kompleksinin IR spektrumu

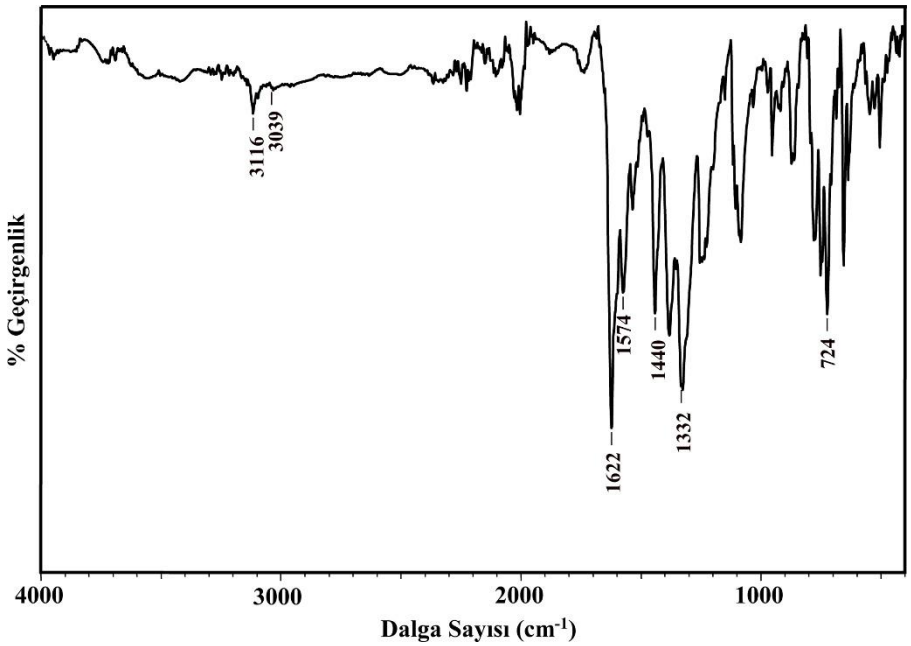


Şekil 4.3. 2 kompleksinin IR spektrumu



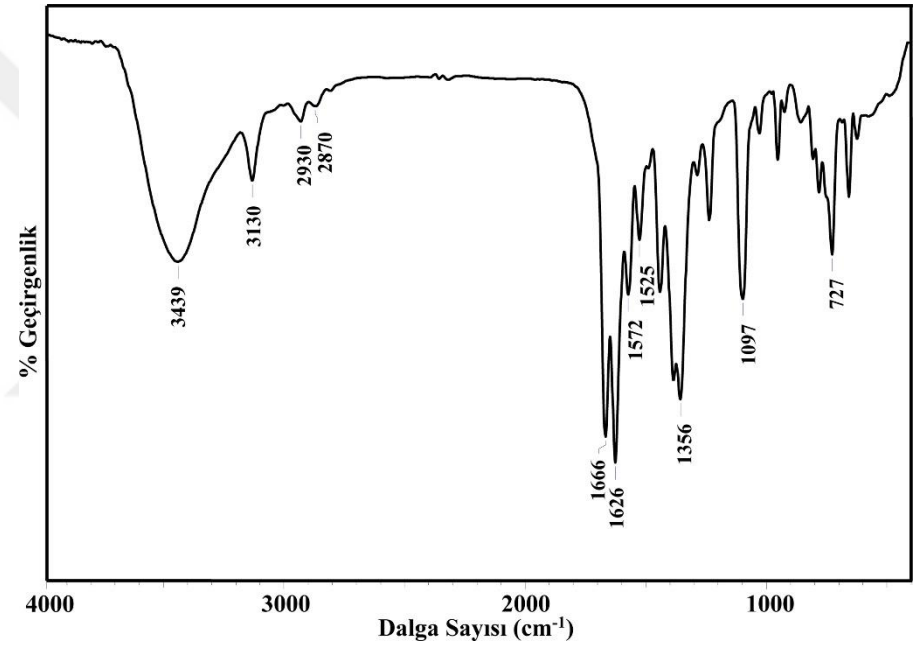
Şekil 4.4. 3 kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.5'de verilen **4** kompleksinin IR spektrumunda, 3116 ve 2962 cm^{-1}'de gözlenen zayıf pikler sırasıyla aromatik ve alifatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik (ν_{as}COO) ve simetrik (ν_{s}COO) gerilme titreşimleri sırasıyla 1622 ve 1332 cm^{-1}'de gözlenmiştir.



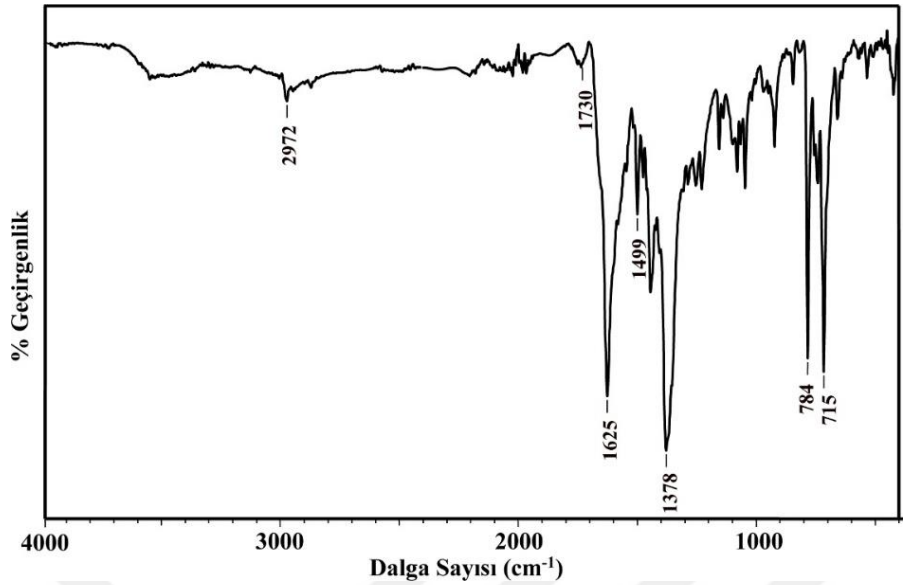
Şekil 4.5. 4 kompleksinin IR spektrumu

5 kompleksinin IR spektrumunda 3439 cm^{-1}'de gözlenen yayvan pik, su moleküllerinin υ(O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri ise 3130 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1}'de görülmüştür. DMF çözücü molekülüne ait C=O gerilme titreşimi 1666 cm^{-1}'de keskin pik halinde ortaya çıkmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1626 ve 1356 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Şekil 4.6). ve serbest H_4abtc ligandına göre daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinin serbest H_4abtc ligandına göre daha düşük dalga sayısına kayması ligandın metal iyonuna koordine olduğunu göstermiştir



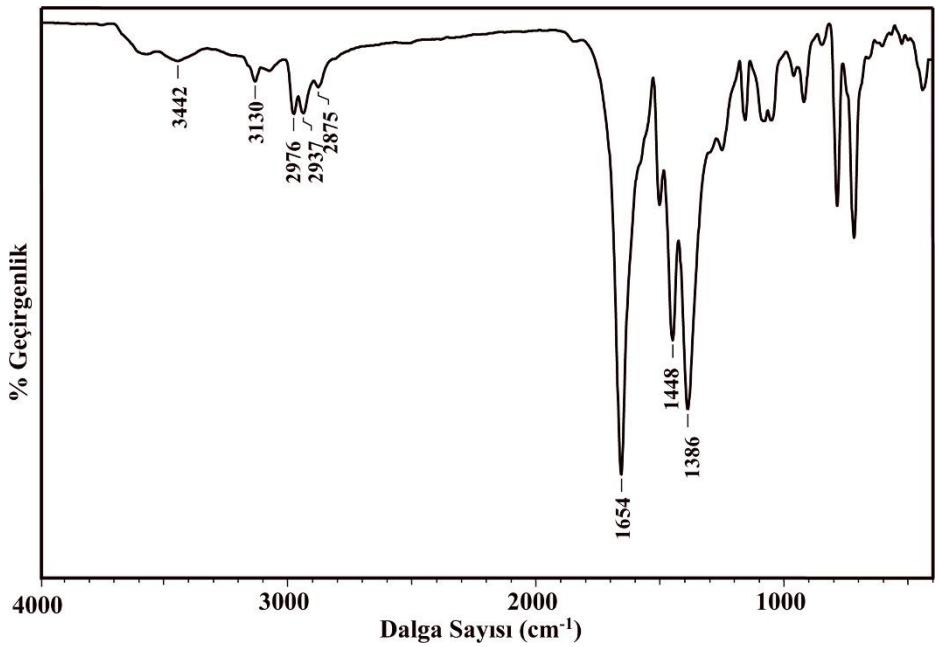
Şekil 4.6. 5 kompleksinin IR spektrumu

6 kompleksinin IR spektrumunda 3126-2972 cm^{-1} aralığında gözlenen zayıf pikler aromatik ve alifatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Yapıda var olan alifatik pikler, nötral ligandın da yapıda olduğunun göstergesidir. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1625 ve 1378 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.7). Karboksilat gruplarına ait gerilme titreşimlerinin serbest H_4abtc ligandında gözlenen gerilme titreşimlerine göre daha düşük dalga sayısına kayması metal-ligant koordinasyonunu göstermiştir.



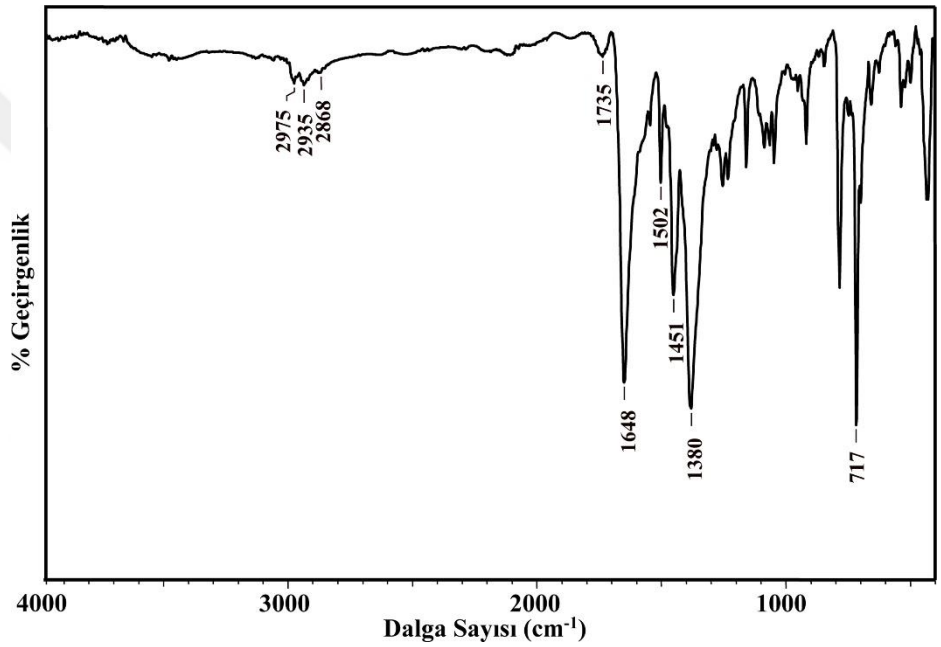
Şekil 4.7. 6 kompleksinin IR spektrumu

7 kompleksinin IR spektrumunda, 3442 cm^{-1}'de gözlenen yayvan pik koordine su molekülünün ν(O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Aromatik ν(C-H) gerilme titreşimi 3130 cm^{-1}'de, alifatik ν(C-H) gerilme titreşimi ise 2976-2875 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1654 ve 1386 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Şekil 4.8).



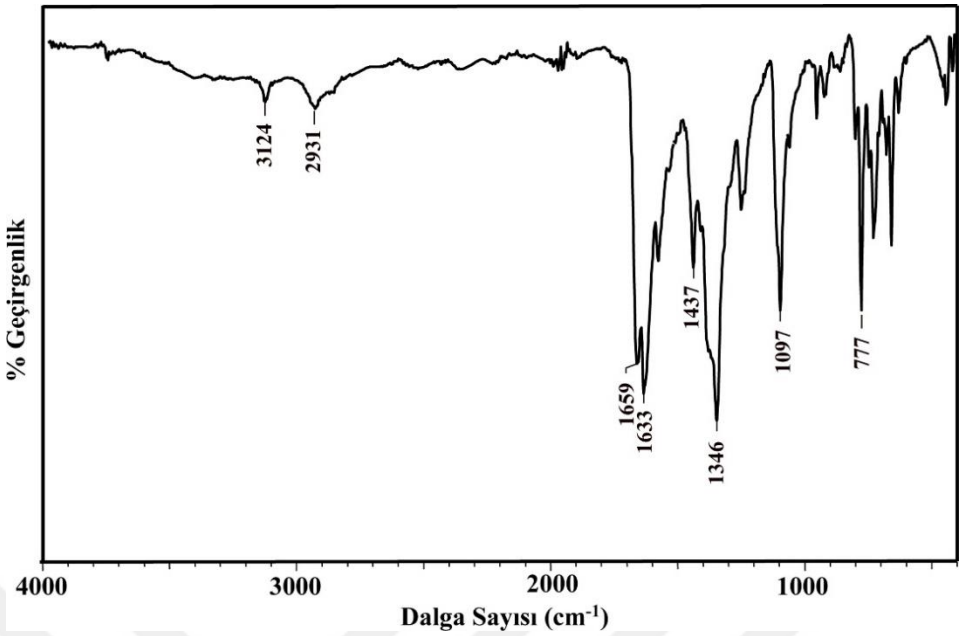
Şekil 4.8. 7 kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.9'da görülen **8** kompleksinin IR spektrumunda, 3060 cm^{-1} civarlarında zayıf olarak gözlenen pikler aromatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Alifatik ν(C-H) gerilme titreşimleri ise 2975-22868 cm^{-1} aralığında görülmüştür. Alifatik gerilme titreşimleri nötral ligandın varlığını göstermektedir. **8** kompleksinde 1648 cm^{-1}'de gözlenen pik DMF çözücü molekülünden kaynaklanan amit grubuna ait C=O gerilme titreşimidir. Aynı zamanda abtc ligandının karboksilat gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimleri de bu pikler içinde kaybolmuştur. Karboksilat gruplarına ait simetrik gerilme titreşimleri ise 1380 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır.

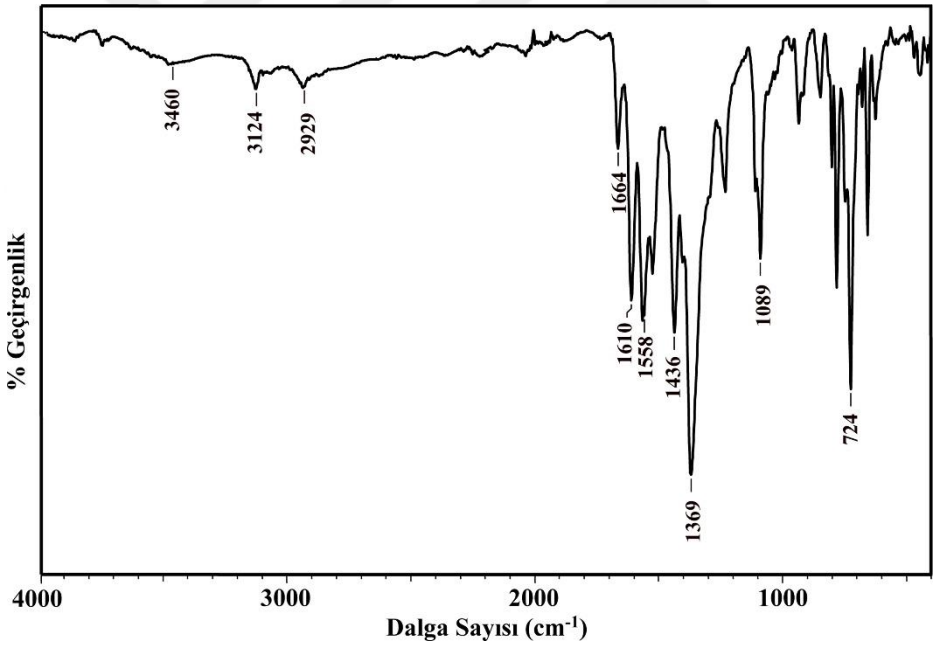


Şekil 4.9. 8 kompleksinin IR spektrumu

9 ve **10** komplekslerini IR spektrumları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. **10** kompleksinde 3460 cm^{-1}'de gözlenen yayvan pik su molekülünün ν(O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Her iki komplekste de 3124 cm^{-1}'de aromatik ν(C-H) gerilme titreşimleri görülmüştür. Alifatik ν(C-H) gerilme titreşimleri ise **9** kompleksi için 2931 cm^{-1}, **10** kompleksinde ise 2929 cm^{-1}'de gözlenmiştir. **9** kompleksinde 1659 cm^{-1}'de gözlenen keskin pik, DMF molekülündeki amit grubuna ait C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimleri 1633 ve 1610 cm^{-1}'de, simetrik gerilme titreşimleri ise 1346 ve 1369 cm^{-1}'de gözlenmiştir. İmidazol halkasındaki -C=N gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1575 ve 1558 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır.



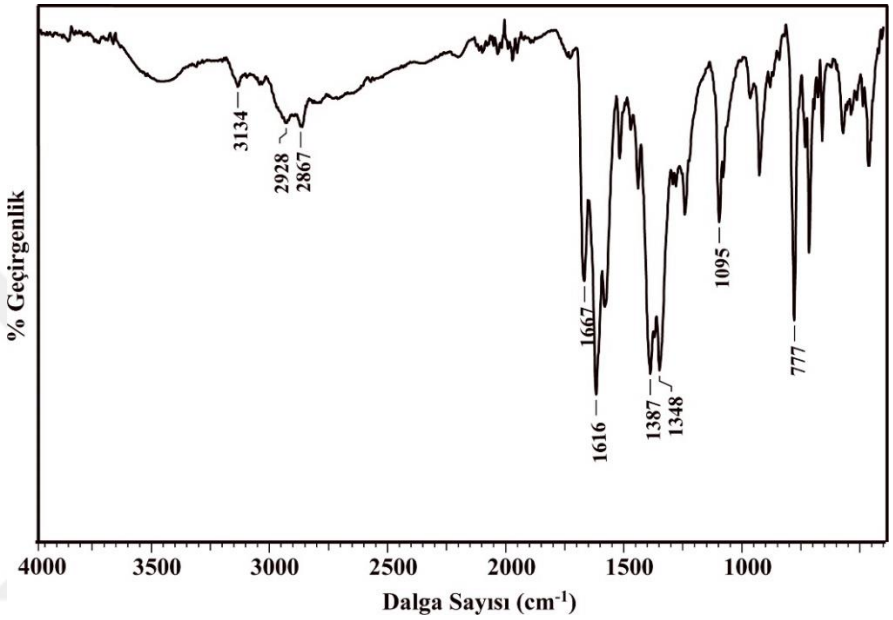
Şekil 4.10. 9 kompleksinin IR spektrumu



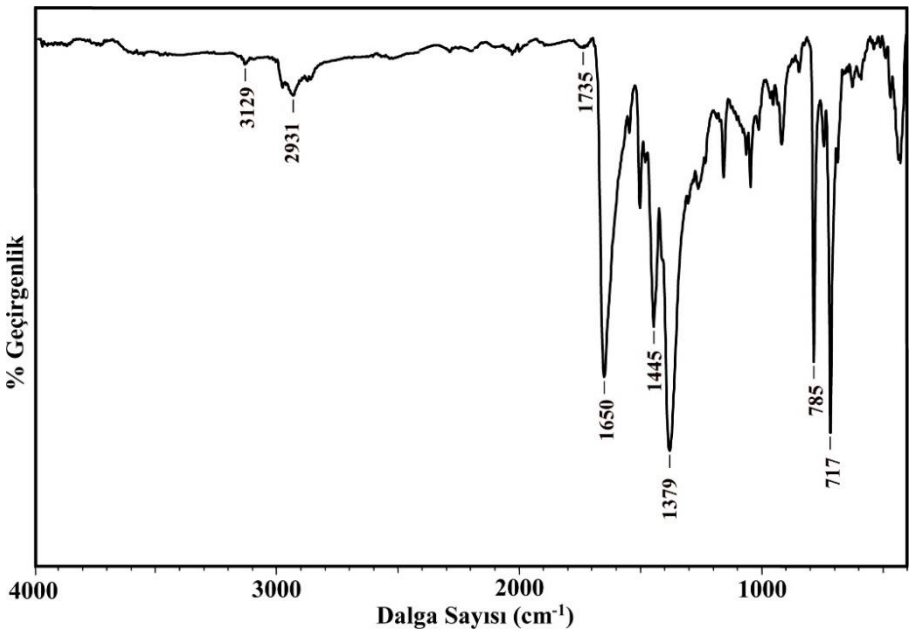
Şekil 4.11. 10 kompleksinin IR spektrumu

11 ve **12** komplekslerinin IR spektrumlarında 3134 ve 3129 cm^{-1}'de gözlenen zayıf pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Alifatik C-H pikleri 2931-2867 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. DMA çözücü molekülünden kaynaklanan C=O gerilme titreşimi **11** kompleksinde 1667 cm^{-1}'de gözlenirken, **12** kompleksinde DMA çözücüsünden kaynaklanan C=O gerilme titreşimi daha düşük dalga sayısına 1650 cm^{-1}'e kaymıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimleri **11** kompleksinde 1616 cm^{-1}'de

gözlenirken, **12** kompleksinde çözücü molekülünün -C=O gerilme titreşimi ile çakışmıştır. Simetrik gerilme titreşimleri ise 1387 ve 1379 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13). Her iki komplekste de abtc ligandının $–COO^-$ grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri serbest H_4abtc ligandına göre daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Bu durum, $abtc^{4-}$ ligandının protonlarını kaybettiğini ve metal iyonuna koordine olduğunu göstermektedir.

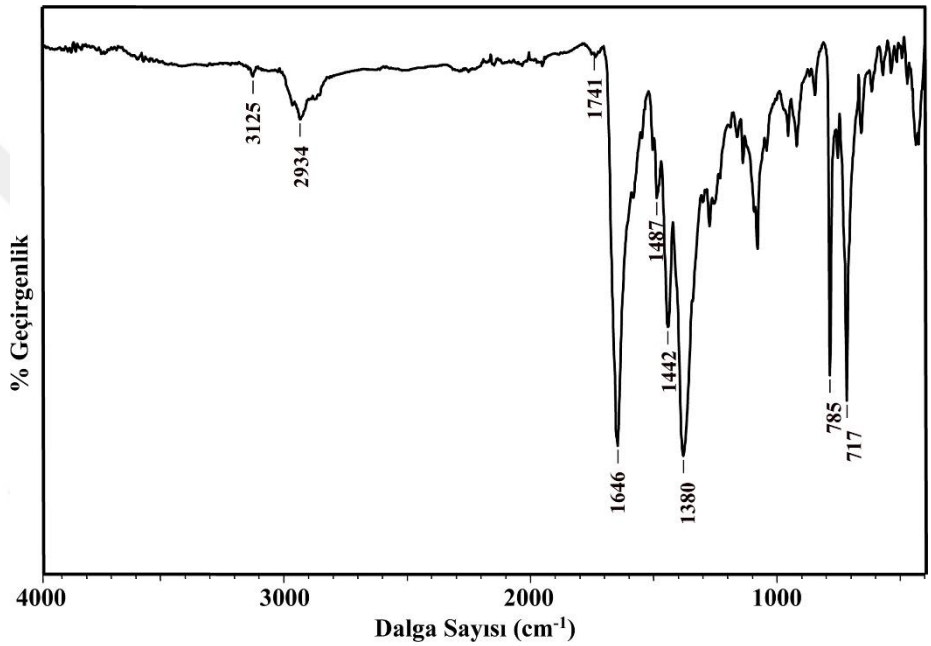


Şekil 4.12. 11 kompleksinin IR spektrumu



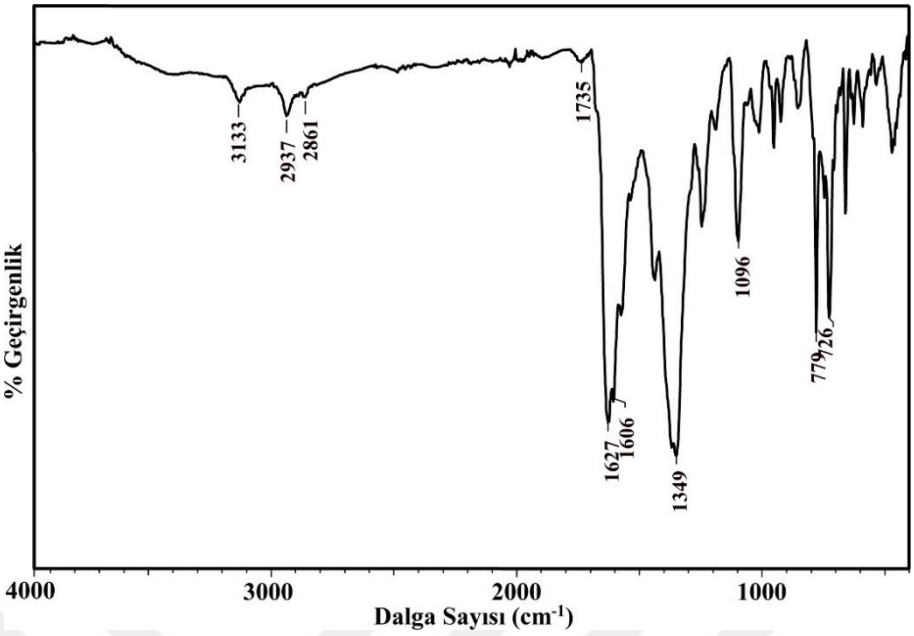
Şekil 4.13. 12 kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.14'de **13** kompleksinin IR spektrumunda, 3125 ve 2934 cm^{-1}'de gözlenen pikler sırasıyla aromatik ve alifatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. 1646 cm^{-1}'de gözlenen keskin pik hem abtc ligandının karboksilat gruplarına ait asimetrik (ν_{as}COO) gerilme titreşiminden hem de yapıda bulunan DMF çözücü molekülünün -C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmıştır. Karboksilat gruplarına ait simetrik (ν_{s}COO) gerilme titreşimleri ise 1380 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Yapıdaki ν(C=N) ve ν(C=C) gerilme titreşimleri is 1487 ve 1442 cm^{-1}'de görülmüştür.



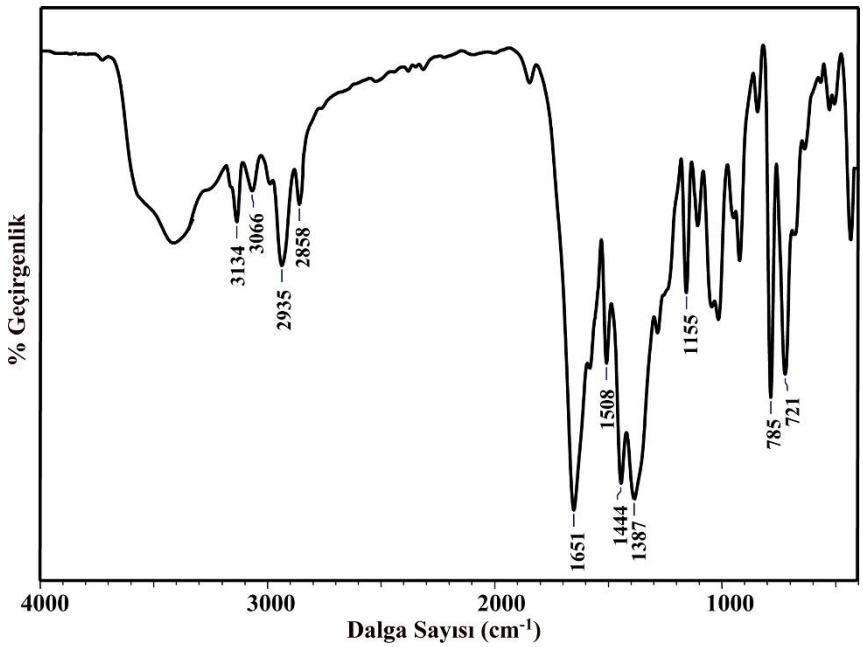
Şekil 4.14. 13 kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.15'de verilen **14** kompleksinin IR spektrumunda, 3133 ve 2937 ve 2861 cm^{-1}'de gözlenen zayıf pikler sırasıyla aromatik ve alifatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik (ν_{as}COO) ve simetrik (ν_{s}COO) gerilme titreşimleri sırasıyla 1627 ve 1349 cm^{-1}'de gözlenmiştir.



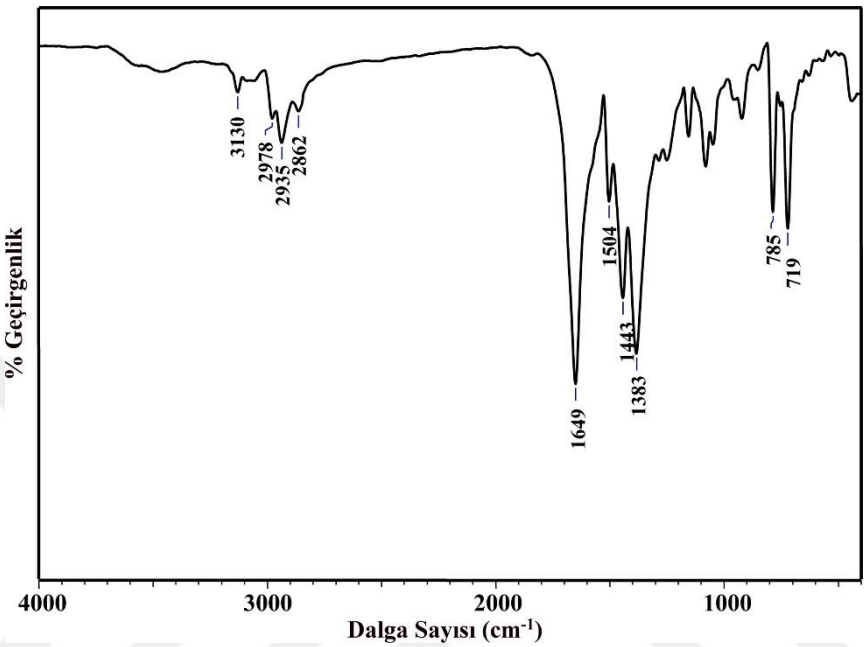
Şekil 4.15. 14 kompleksinin IR spektrumu

15 kompleksinin IR spektrumunda, aromatik ve alifatik ν(C-H) gerilme titreşimleri sırasıyla 3134 ve 2935 cm^{-1} civarlarında ortaya çıkmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1651 ve 1387 cm^{-1}'de gözlenmiştir (Şekil 4.16). Yapıdaki alifatik C-H grupları nötral ligandının ve karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ise abtc ligandının metale koordine olduğunu göstermiştir.



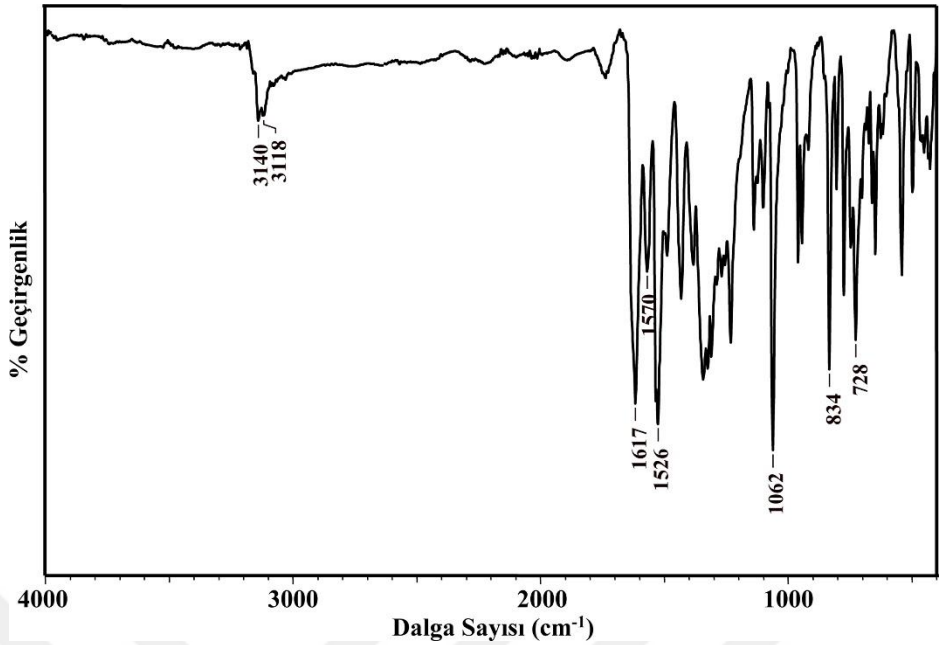
Şekil 4.16. 15 kompleksinin IR spektrumu

Şekil 4.17'de görülen **16** kompleksinin IR spektrumunda, 3130-2862 cm^{-1} aralığında zayıf olarak gözlenen pikler aromatik ve alifatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1649 ve 1383 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır.

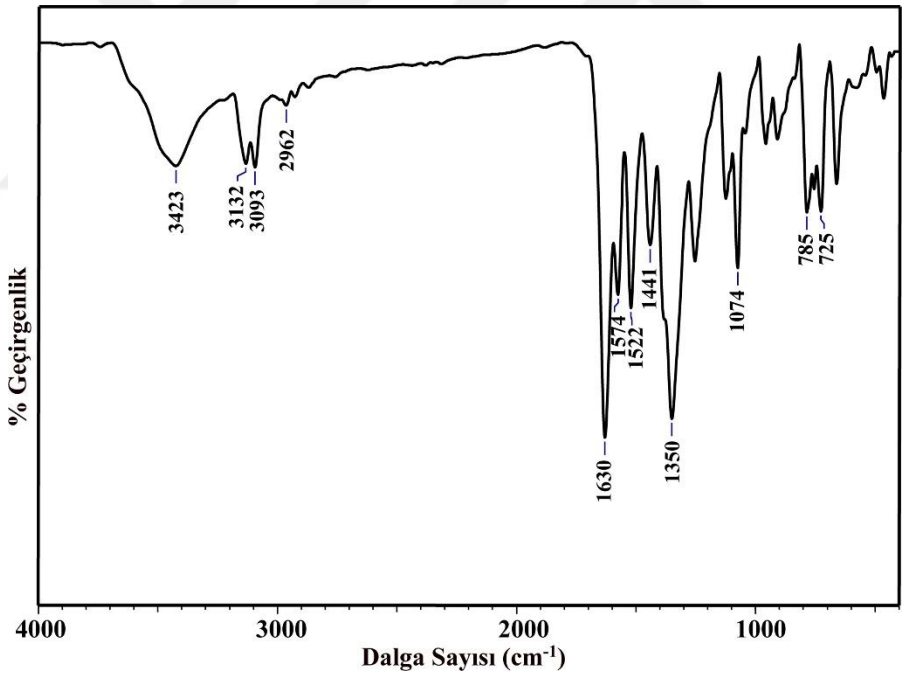


Şekil 4.17. 16 kompleksinin IR spektrumu

17 ve **18** komplekslerinin IR spektrumları Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. **18** kompleksinde 3423 cm^{-1}'de gözlenen yayvan pik, su molekülünün ν(O-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Her iki komplekste de 3140-3093 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler aromatik ν(C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. **18** kompleksi için alifatik ν(C-H) gerilme titreşimi ise 2962 cm^{-1}'de zayıf pik olarak görülmüştür. Karboksilat gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimleri 1617 ve 1630 cm^{-1}'de, simetrik gerilme titreşimleri ise 1349 ve 1350 cm^{-1}'de gözlenmiştir. İmidazol halkasındaki -C=N gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1570 ve 1574 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.18. 17 kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.19. 18 kompleksinin IR spektrumu

4.3. X-ışınları Tek Kristal Çalışmaları

Tüm komplekslerin yapısı, X-ışınları tek kristal çalışması ile aydınlatılmıştır. Elde edilen kristal verileri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. Kompleksler için bağ uzunlukları bağ açıları Çizelge 4.3-4.20 aralığında verilmiştir.

Çizelge 4.2. Komplekslerin kristal verileri (**1-5**)

Kompleks	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Formül	$C_{22}H_{17}N_5O_5Zn$	$C_{22}H_{17}N_5O_5Zn$	$C_{22}H_{17}N_5O_5Cd$	$C_{22}H_{17}N_5O_5Zn$	$C_{22}H_{17}N_5O_4Zn$
MA (gmol^{-1})	496,78	496,78	543,81	496,78	480,77
Difraktometre	Stoe IPDS-II		Bruker APEX II		
Rad. /λ (Å)			MoK$_\alpha$ / 0,71073		
Sıcaklık (K)			293		
Renk	sarı	turuncu	sarı	sarı	sarı
Kristal sistemi	monoklinik	triklinik	triklinik	monoklinik	ortorombik
Uzay grubu	*P*2$_1$/c	*P-1*	*P-1*	*P*2$_1$/*c*	C*mmm*
a (Å)	9,941(3)	8,565(1)	8,645(4)	14,251(7)	14,639(2)
b (Å)	15,764(5)	10,181(2)	10,313(6)	8,197(3)	21,831(16)
c (Å)	14,363(6)	12,924(1)	12,725(6)	18,982(8)	9,791(11)
α (º)	90,00	76,03	109,491(2)	90,00	90,00
β (º)	111,548(2)	88,046(1)	95,535(2)	97,214(2)	90,00
γ (º)	90,00	77,77	97,425(2)	90,00	90,00
V (Å^3)	2093,42(11)	1068,689(18)	1048,66(9)	2199,77(15)	3129,10(6)
Z	4	2	2	4	4
d (g cm^{-3})	1,576	1,544	1,722	1,500	1,021
θ$_{maks}$ (º)	26,5	33,4	34,9	26,4	74,3
R[F^2> 2σ(F^2)]	0,047	0,073	0,041	0,037	0,102
wR(F^2)	0,133	0,236	0,097	0,102	0,303
S	1,09	1,08	1,06	1,07	1,02

Çizelge 4.2. (devam) Komplekslerin kristal verileri (**6-10**)

Kompleks	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Formül	$C_{37}H_{35}N_7O_9Cd_2$	$C_{14}H_{14}N_3O_6Cd$	$C_{15}H_{14}N_3O_4Zn$	$C_{25}H_{33}N_7O_7Zn$	$C_{19}H_{21}N_5O_6Cd$
MA (gmol^{-1})	946,52	432,68	365,66	608,95	527,81
Difraktometre	Bruker APEX II				
Rad. /λ (Å)	MoK$_\alpha$ / 0,71073				
Sıcaklık (K)	293				
Renk	sarı	sarı	sarı	turuncu	sarı
Kristal sistemi	ortorombik	triklinik	monoklinik	monoklinik	triklinik
Uzay grubu	$P2_12_12_1$	*P-1*	*C*2/*c*	$P2_1/c$	*P-1*
a (Å)	10,342(5)	8,534(10)	27,576(4)	10,211(2)	9,085(2)
b (Å)	15,079(5)	9,657(10)	9,949(10)	19,216(3)	10,381(2)
c (Å)	25,117(5)	10,260(10)	15,427(10)	14,786(2)	12,911(3)
α (º)	90,00	78,93	90,00	90,00	100,666(1)
β (º)	90,00	75,695(10)	119,480(10)	96,447(1)	104,310(1)
γ (º)	90,00	76,400(10)	90,00	90,00	102,978(1)
V (Å^3)	3917(2)	788,307(15)	3684,47(7)	2882,81(6)	102,978(1)
Z	4	2	8	4	2
d (g cm^{-3})	1,605	1,823	1,318	1,403	1,577
θ_{maks} (º)	27,5	26,4	33,3	26,4	33,3
R[F^2> 2σ(F^2)]	0,073	0,072	0,073	0,043	0,074
wR(F^2)	0,191	0,210	0,253	0,138	0,202
S	1,02	1,11	1,12	1,09	1,01

Çizelge 4.2. (devam) Komplekslerin kristal verileri (**11-14**)

Kompleks	**11**	**12**	**13**	**14**
Formül	$C_{37}H_{44}N_8O_{12}Zn_2$	$C_{35}H_{39}N_7O_{11}Zn_2$	$C_{47}H_{63}N_7O_{11}Zn_2$	$C_{46}H_{60}N_{11}O_{13}Zn_2$
MA (gmol^{-1})	923,54	864,47	1032,28	1105,79
Difraktometre	Bruker APEX II			
Rad. /λ (Å)	MoK$_\alpha$ / 0,71073			
Sıcaklık (K)	293			
Renk	turuncu	sarı	turuncu	sarı
Kristal sistemi	monoklinik	ortorombik	ortorombik	triklinik
Uzay grubu	*C*2/*c*	$P2_12_12_1$	*P*nma	*P -1*
a (Å)	28,947(14)	10,373(5)	24,063(6)	10,482(14)
b (Å)	8,332(5)	15,088(5)	15,192(5)	12,424(4)
c (Å)	18,328(10)	24,126(5)	10,487(4)	19,804 (5)
α (º)	90,00	90,00	90,00	75,229(14)
β (º)	114,792(4)	90,00	90,00	81,277(14)
γ (º)	90,00	90,00	90,00	82,936 (12)
V (Å^3)	4013,2(4)	3776(2)	3833,33(17)	2455,35(11)
Z	4	4	4	2
d (g cm^{-3})	1,529	1,521	1,789	1,496
θ_{maks} (º)	26,8	27,5	26,8	27,6
R[F^2> 2σ(F^2)]	0,088	0,075	0,084	0,065
wR(F^2)	0,263	0,205	0,228	0,191
S	1,03	1,03	1,03	1,04

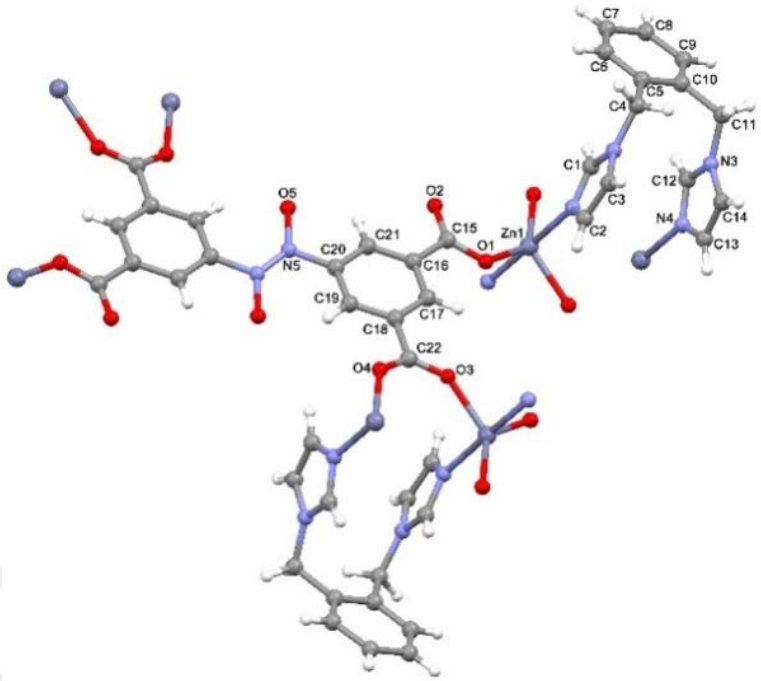
Çizelge 4.2. (devam) Komplekslerin kristal verileri (**15-18**)

Kompleks	**15**	**16**	**17**	**18**
Formül	$C_{33}H_{35}N_7O_{10}Zn_2$	$C_{35}H_{39}N_7O_{11}Zn_2$	$C_{20}H_{13}N_5O_5Zn$	$C_{22}H_{19}N_5O_6Zn$
MA (gmol^{-1})	820,42	864,47	468,72	514,79
Difraktometre	Bruker APEX II			
Rad. /λ (Å)	MoK$_\alpha$ / 0,71073			
Sıcaklık (K)	293			
Renk	turuncu	sarı	sarı	sarı
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik	ortorombik	monoklinik
Uzay grubu	*C*2/c	*C*2/c	*Pbcn*	*P*2$_1$/*n*
a (Å)	27,519(10)	27,621(7)	11,847(2)	11,099(2)
b (Å)	10,425(5)	10,512(3)	18,110(3)	12,139(3)
c (Å)	14,866(6)	14,761(4)	17,850(4)	16,491(3)
α (º)	90,00	90,00	90,00	90,00
β (º)	117,541(2)	117,048(1)	90,00	103,305(1)
γ (º)	90,00	90,00	90,00	90,00
V (Å^3)	3781,3(2)	3817,30(18)	3829,80 (11)	2161,57(6)
Z	4	4	8	4
d (g cm^{-3})	1,441	1,504	1,626	1,582
θ$_{maks}$ (º)	29,6	26,4	74,2	27,5
R[F^2> 2σ(F^2)]	0,095	0,100	0,082	0,037
wR(F^2)	0,277	0,271	0,251	0,116
S	1,06	1,08	1,05	1,08

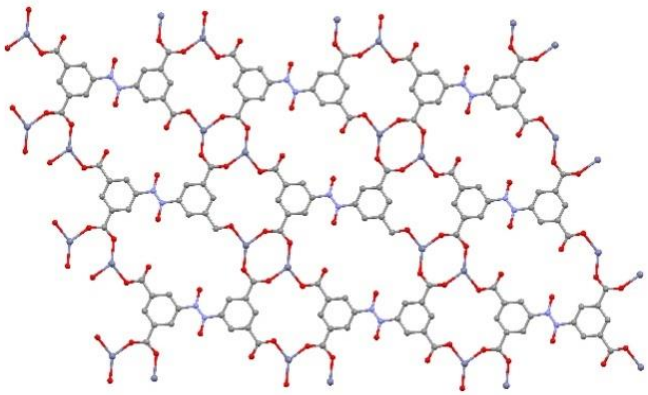
$[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (1)

Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.20'de, bağ uzunluğu ve açıları ise Çizelge 4.3'te verilmiştir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir obix ve yarım abtc ligandı bulunmaktadır. Şekil 4.20 (a)'da görüldüğü gibi Zn(II) iyonu beş koordinasyonludur. Beş koordinasyonlu sistemlerde karepiramit ve üçgen çift piramit olmak üzere iki farklı geometri vardır ve kompleksin geometrisi tau (τ) değeri hesaplanarak belirlenebilir (Addison vd. 1984). Tau değeri kompleksin en büyük iki açısının farkının, 60'a bölümünden [$\tau = (\beta - \alpha) / 60$] hesaplanabilir (geometri, τ = 0,0 ise karepiramit, 1,0 ise üçgen çift piramittir). Kompleksin tau değeri 0,667 olarak hesaplanmıştır ve bu nedenle kompleksin geometrisinin bozulmuş üçgen çift piramit olduğu belirlenmiştir [$\tau = (174{,}81 - 134{,}75)/60 = 0{,}667$].

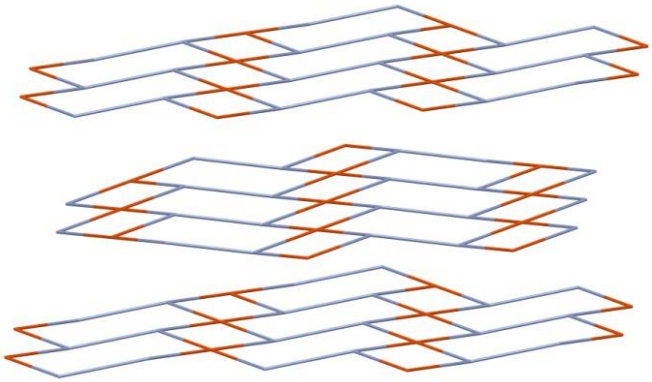
Zn(II) iyonunun ekvatoral düzlemi üç farklı abtc ligandına ait üç oksijen atomu ile eksenleri ise iki farklı obix ligandına ait iki azot atomu ile koordine edilmiştir. Abtc ligandı, dört karboksilat grubunda bulundurduğu altı oksijen atomu ile altı Zn(II) iyonuna köprü ligandı olarak koordine olmuştur. Abtc ligandında bulunan karboksilat grupları iki farklı koordinasyon biçimi sergilemiştir. Birincisinde, karboksilat grubundaki tek oksijen atomu ile diğerinde ise her iki oksijen atomu ile Zn(II) iyonlarına koordine olmuştur. İki farklı abtc ligandına ait karboksilat gruplarının, komşu Zn(II) iyonlarına köprü olarak koordine olmasıyla arasındaki uzaklık 3,9072(5) Å olan bimetalik alt birimler oluşmuştur. Bu alt birimlerde bulunan Zn(II) iyonlarına, obix ligandının her iki kolu ile köprü ligandı olarak cis konformasyonunda koordine olmasıyla bimetalik alt gruplar daha kararlı hale gelmiştir. Her alt birimin, abtc ligandına ait karboksilat oksijenleri ile birbirine bağlanmasıyla iki boyutlu (2D) yapı oluşmuştur (Şekil 4.20 (b)). 2D yapıda hem 16 hem de 26 üyeli iki halka meydana gelmiştir. Abtc ligandında metal atomuna koordine olmamış karboksilat grubuna ait oksijen atomu ile azoksi oksijeni, 26 üyeli halkanın içerisine doğru yönelmiştir. Dolayısıyla adsorpsiyon çalışmalarında, bu halkanın polar grup içeren moleküllere karşı daha çok duyarlı olacağı düşünülmektedir. Topolojik olarak, kompleks $\{4.6^2\}_2\{4^2.6^2.8^2\}$ nokta sembolü ile 3,4-bağlı iki düğümlü nete sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 2D tabakalar -ABA- şeklinde istiflenerek 3D supramoleküler yapı oluşturmuştur (Şekil 4.20 (c)).



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.20. 1 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 2D tabakalı yapısı (hidrojen atomları gösterilmemiştir) **(c)** -ABA- türü istiflenme ile 3,4-bağlı 3,4L13 netin görüntüsü

Çizelge 4.3. $[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (**1**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
N1–Zn1	2,094 (3)	Zn1–O4^{v}	2,011 (2)
Zn1–N4^{i}	2,105 (3)	Zn1–O3^{iii}	2,039 (3)
O1–Zn1	1,980 (3)		
Bağ açıları (º)			
O1–Zn1–O4^{v}	134,75 (17)	O1–Zn1–N1	91,99 (14)
O1–Zn1–O3^{iii}	94,79 (17)	O4^{v}–Zn1–N1	88,70 (12)
O4^{v}–Zn1–O3^{iii}	130,41 (15)	O3^{iii}–Zn1–N1	92,41 (13)
N1–Zn1–N4^{i}	174,81 (12)	O1–Zn1–N4^{i}	92,78 (13)
O3^{iii}–Zn1–N4^{i}	89,24 (12)	O4^{v}–Zn1–N4^{i}	86,48 (12)

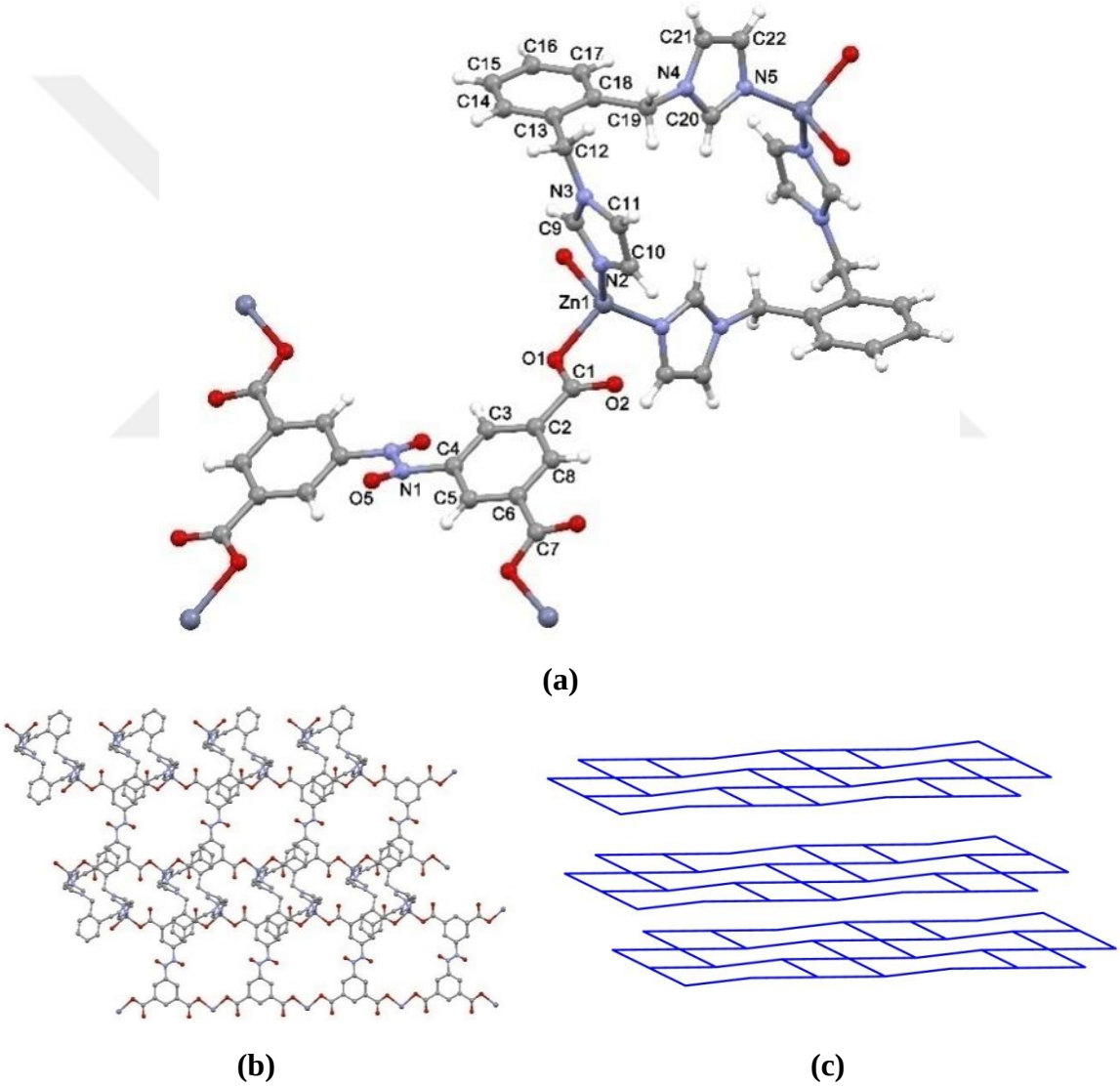
*Simetri kodları: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) -x, -y+1, -z+1; (v) x+1, y, z

$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (2)

MOF'ların eldesinde çözücü etkisinin de araştırılması amacıyla **1** kompleksinin sentezinde kullanılan ligantlar değiştirilmeden çözücü olarak kullanılan DMF/Su/EtOH çözücü karışımı yerine, **2** kompleksinde DMF/su karışımı kullanılmıştır. Yapılan X-ışınları tek kristal analizi sonucuna göre her iki kompleksin de aynı bileşenleri içerdiği fakat ligandların koordinasyonlarının farklı olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle **1** ve **2** komplekslerinin konformasyon izomeri olduğu söylenebilir.

Şekil 4.21 (a)'da da görüldüğü gibi **2** kompleksinin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir obix ve yarım abtc ligandı bulunmaktadır. Zn(II) iyonunun iki farklı abtc ligandına ait karboksilat oksijen atomları ve iki farklı obix ligandına ait azot atomları ile koordine edilmesiyle tetrahedral geometrili yapı oluşmuştur. Her abtc ligandının dört karboksilat grubundaki birer oksijen atomu ile dört Zn(II) iyonlarına koordine olmasıyla bir boyutta (1D) doğrusal yapı oluşmuştur. 1D yapıda 26 üyeli halka meydana gelmiş ve sadece azoksi oksijenleri halkanın içine doğru yönelmişlerdir. Obix ligandı **1** kompleksinden farklı olarak,

2 kompleksinde komşu 1D zincirinde bulunan Zn(II) iyonlarına trans yapıda koordine olarak 2D yapıyı oluşturmuştur ($Zn1\cdots Zn1^{i}$ = 6,2540(3) ve $Zn1\cdots Zn1^{ii}$ = 7,5434(5) Å, (i) = 2-x, 1-y, -z, (ii) 2-x, -y, -z). 2D yapı incelendiğinde, bir boyutlu kanalların meydana geldiği, PLATON (Spek, 2003) analizine göre kompleksin 14,3 $Å^3$ boşluk içerdiği ve bu boşluk birim hücrenin % 1,3'üne karşılık geldiği belirlenmiştir. **2** kompleksinin, **1** kompleksinde oluğu gibi $\{4.6^2\}_2\{4^2.6^2.8^2\}$ nokta sembolü ile 3,4-bağlı 3,4L13 topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.. Ayrıca, 2D tabakalar -AAA- şeklinde istiflenerek 3D supramoleküler yapı oluşmuştur (Şekil 4.21 (c)).



Şekil 4.21. 2 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 2D tabakalı yapısı (hidrojen atomları gösterilmemiştir.) **(c)** -AAA- türü istiflenme ile 3,4-bağlı 3,4L13 netin şematik gösterimi

Çizelge 4.4. $[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ **(2)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

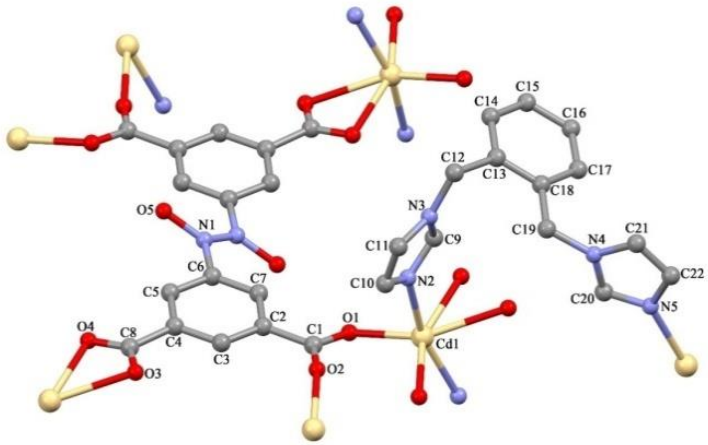
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O1	1,983 (2)	Zn1–N5^{ii}	1,999 (3)
Zn1–O4^{i}	2,029 (2)	Zn1–N2	1,985 (3)
Bağ açıları (º)			
O1–Zn1–O4^{i}	100,74 (9)	N2–Zn1–N5^{ii}	132,25 (12)
O1–Zn1–N5^{ii}	107,81 (11)	N5^{ii}–Zn1–O4^{i}	103,27 (11)
O1–Zn1–N2	106,87 (11)	N2–Zn1–O4^{i}	101,39 (11)

*Simetri kodları: (i) x, y-1, z; (ii) -x+2, -y, -z.

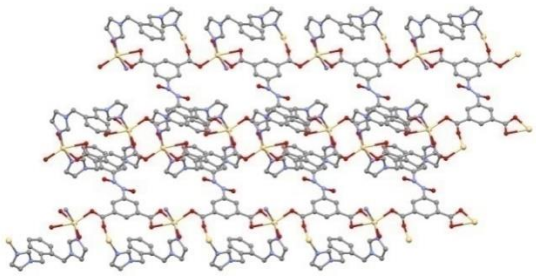
$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ (3)

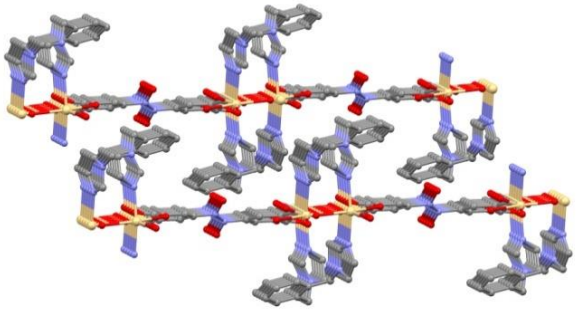
$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ **(3)** kompleksinin yapısı Şekil 4.22 (a)'da bağ açıları ve uzunlukları ise Çizelge 4.5'te verilmiştir. Kompleks monoklinik kristal sisteminde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleks asimetrik biriminde bir Cd(II) iyonu, bir obix ve yarım abtc ligandı bulunmaktadır. Cd(II) iyonları altı koordinasyonlu ve kompleks bozulmuş oktahedral geometrilidir. Ekvatoral düzlemde üç farklı abtc ligandına ait dört oksijen atomu, eksenlerde ise iki farklı obix ligandına ait azot atomları bulunmaktadır. Abtc iyonunun, dört karboksilat grubundaki sekiz oksijen atomu ile altı Cd(II) iyonuna köprü ligandı olarak koordine olmasıyla 2D tabakalı yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.22 (b)). Abtc ligandı, sekiz dişli ligant olarak davranmıştır. İki karboksilat grubu oksijenleri komşu Cd(II) iyonları arasında köprü ligandı olarak koordine olurken, diğer iki karboksilat grubu oksijenleri çift dişli olarak bir Cd(II) iyonuna bağlanmıştır. Obix ligandının her iki kolu ile komşu Cd(II) iyonlarına trans pozisyonda koordine olmasıyla 2D yapının kararlılığına katkı sağlamıştır. Cd1 merkezleri arasındaki en yakın uzaklık 4,5495(4) Å olarak ölçülmüştür.

Kompleksin üç boyutlu supramoleküler yapısı, obix ligandındaki C21-H21 atomları ile komşu 2D yapıda bulunan fenil halkası arasındaki C-H···π etkileşimleri ile oluşmuştur (Şekil 4.22 (c)). Fenil halkası (Cg1 = C2-C3-C4-C5-C6-C7) ile imidazol'a ait H21 atomu arasındaki uzaklık 2,58 Å ve C21-H21···Cg1 arasındaki açı ise 165º olarak ölçülmüştür.



(a)

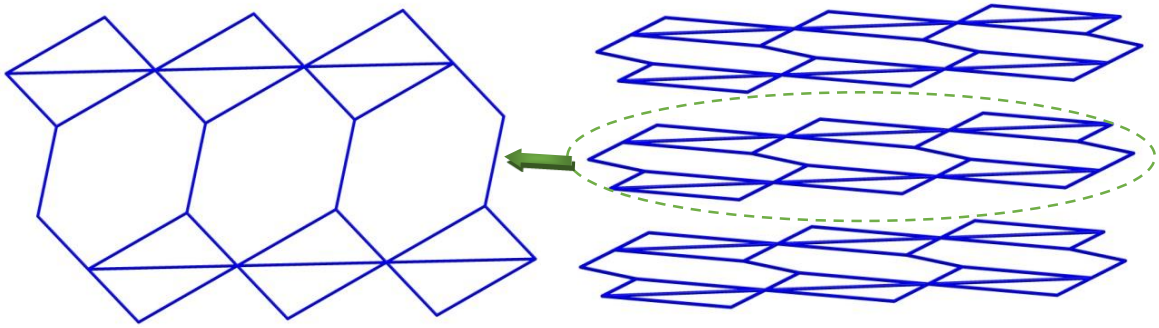




(b) **(c)**

Şekil 4.22. 3 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** kompleksin 2D tabakalı yapısı, **(c)** kompleksin 3D supramoleküler yapısı

Topolojik analiz ile kompleksin $\{3.6^2\}_2\{3^4.4^2.6^2.7^4.8^3\}$ nokta sembolüne ve 3,6L19 topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.23 (a)). Ayrıca, 2D tabakalar -AAA- türünde istiflenerek 3D supramoleküler ağsı yapıyı meydana getirmiştir (Şekil 4.23 (b)).



(a) **(b)**

Şekil 4.23. (a) 2D (3,6)-bağlı iki düğümlü netin topolojik gösterimi **(b)** 2D tabakaların -AAA- türü istiflenmesi

Çizelge 4.5. $[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ **(3)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

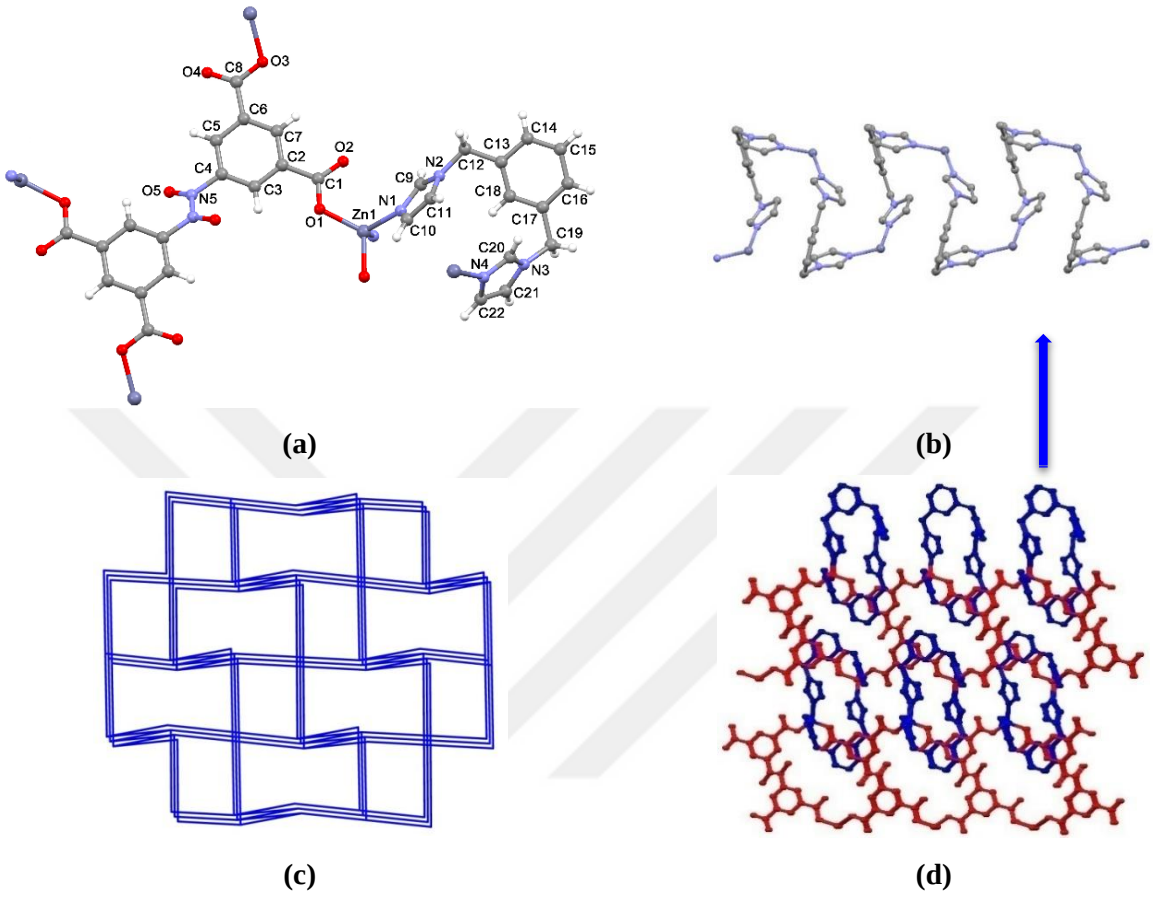
Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1–O3^{i}	2,444 (5)	Cd1–N2	2,253 (5)
Cd1–O1	2,225 (4)	Cd1–N5^{ii}	2,294 (5)
Cd1–O4^{i}	2,426 (5)	Cd1–O2^{iii}	2,297 (4)
Bağ açıları (º)			
O1–Cd1–O3^{i}	148,62 (16)	O4^{i}–Cd1–O3^{i}	54,07 (17)
O1–Cd1–O4^{i}	94,55 (16)	N5^{ii}–Cd1–O3^{i}	81,30 (18)
O1–Cd1–N5^{ii}	98,68 (17)	N5^{ii}–Cd1–O4^{i}	86,29 (18)
O1–Cd1–O2^{iii}	108,27 (16)	N5^{ii}–Cd1–O2^{iii}	86,3 (2)
O1–Cd1–N2	96,72 (19)	N2–Cd1–O3^{i}	84,85 (19)
O2^{iii}–Cd1–O3^{i}	103,05 (17)	N2–Cd1–O4^{i}	91,14 (19)
O2^{iii}–Cd1–O4^{i}	156,81 (17)	N2–Cd1–N5^{ii}	164,5 (2)
N2–Cd1–O2^{iii}	90,2 (2)		

*Simetri kodları: (i) *x*, *y*-1, *z*; (ii) −*x*, -*y*+1, -*z*+2; (iii) -*x*, -*y*+2, -*z*+2.

$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-mbix})_2]_n$ (4)

$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-mbix})_2]_n$ (**4**) kompleksi monoklinik birim hücrede ve $P2_1/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleks **1** ve **2**'nin sentezinde kullanılan obix yerine mbix ligandı kullanıldığında Şekil 4.24 (a)'da görüldüğü gibi üç boyutlu ve gözenekli koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir mbix ligandı ve yarım abtc ligandı bulunmaktadır. Mbix ligandının Zn(II) iyonlarına köprü ligandı olarak koordine olmasıyla sarmal zincirli bir boyutlu (1D) yapı oluşmuştur (Şekil 4.24 (b)). Abtc ligandı ise karboksil grubuna ait birer oksijen atomu ile dört Zn(II) iyonuna koordine olmuş ve dalgalı iki boyutlu (2D) yapıyı meydana getirmiştir. 2D dalgalı yapıda bulunan Zn(II) iyonlarına 1D sarmal zincirlerde bulunan obix ligantlarının koordine olmasıyla üç boyutlu gözenekli yapı oluşmuştur. Zn(II) iyonunun iki karboksilat oksijen ve iki mbix ligandına ait azot atomları ile koordine olmasıyla bozulmuş tetrahedral geometrili yapı oluşmuştur. Topolojik özellikleri incelendiğinde, kompleksin 4,4-bağlı bbf topolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.24 (c)). Platon analizine göre, kompleksin 3D gözenekli yapısında toplam gözenek hacmi 56,3 Å^3, birim hücre boşluk hacmi ise 2199,8 Å^3

olarak hesaplanmış ve bu gözenek hacminin, birim hücrenin % 2,6'sına karşılık geldiği belirlenmiştir (Şekil 4.24 (d)).



Şekil 4.24. 4 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** sarmal zincirli 1D yapısı **(c)** 3D 4,4-bağlı netin topolojik görüntüsü **(d)** 3D yapısı

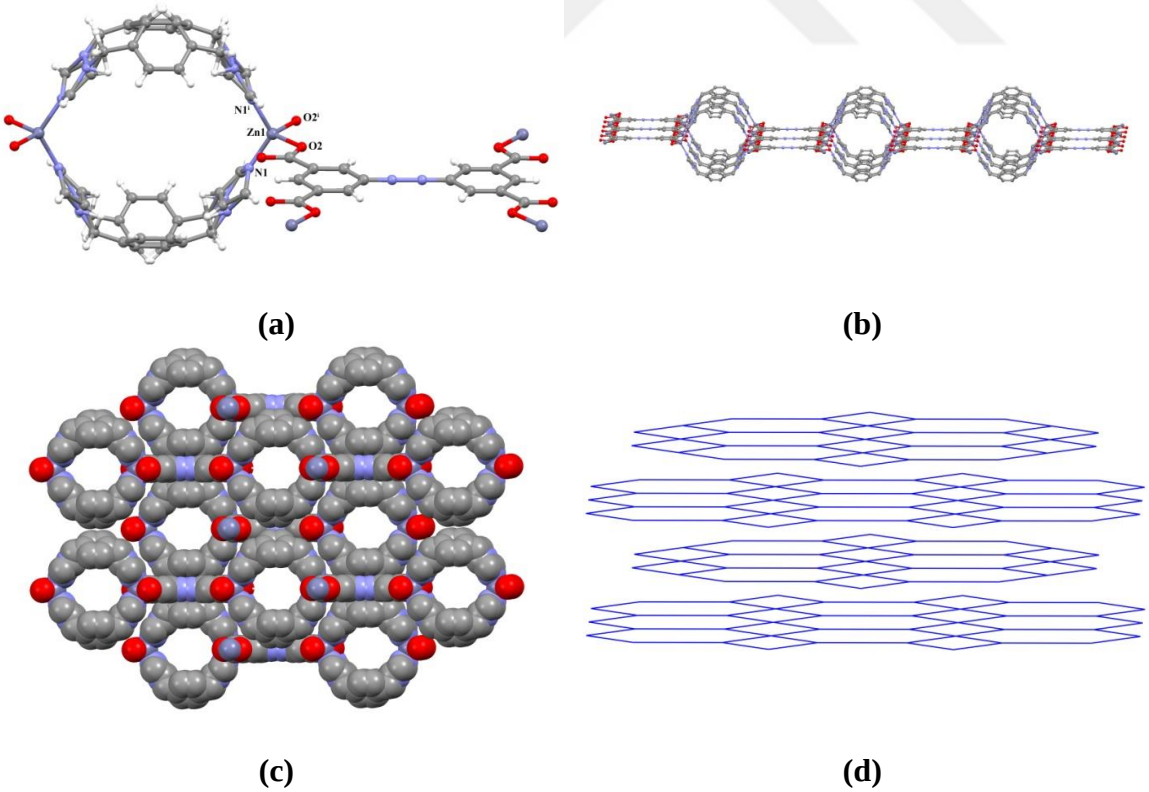
Çizelge 4.6. $[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-mbix})_2]_n$ (**4**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O1	1,9442 (14)	Zn1–N4^{ii}	2,001 (2)
Zn1–O3^{i}	1,9685 (15)	Zn1–N1	1,9980 (19)
Bağ açıları (º)			
O1–Zn1–O3^{i}	111,19 (7)	O3^{i}–Zn1–N1	96,62 (7)
O1–Zn1–N1	112,85 (8)	O3^{i}–Zn1–N4^{ii}	110,51 (8)
O1–Zn1–N4^{ii}	108,63 (8)	N1–Zn1–N4^{ii}	116,57 (9)

*Simetri kodları: (i) *x*, -*y*+½, *z*+½; (ii) -*x*+2, *y*+½, -*z*+3/2.

{[$Zn_2(\mu_4$-abtc)(μ-pbix)$_2$]·2DMF·8H_2O}$_n$ (5)

5 kompleksinin sentezinde çok sayıda yöntem uygulanması ve kristal elde edilmesine rağmen kompleksin yapısında bulunan düzensizlik (disorder) bulunduğu giderilememiştir (Şekil 4.25 (a)). En uygun kristal verilerin değerlendirilmesi ile kompleksin yapısı belirlenmiştir. Tek kristal sonuçlarına göre kompleks ortorombik sistemde, C*mmm* uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, yarım abtc ve bir pbix ligandı bulunmaktadır. Kompleksin yapısındaki çözücü molekülleri termal ve elementel analiz ile belirlenmiştir. Komplekste abtc ligandı, dört Zn(II) iyonuna sekiz dişli olarak koordine olmuş ve bir boyutlu (1D) yapı meydana gelmiştir. İki boyutlu yapı (2D) ise pbix ligandının Zn(II) iyonlarına koordine olmasıyla oluşmuştur (Şekil 4.25 (b)). İki bix ligandının iki Zn(II) iyonuna köprü ligandı olarak koordine olmasıyla 10,585 x 8,432 $Å^2$ boyutlarında 26-üyeli [Zn_2(pbix)$_2$] halkası meydana gelmiştir (Şekil 4.25 (c)). PLATON analizine göre boşluk hacminin 3129,1 $Å^3$ olduğu ve bu boşluğun birim hücrenin % 36'sına karşılık geldiği hesaplanmıştır. Kompleksin $\{4.6^2\}_2\{4^2.6^2.8^2\}$ nokta sembolüne ve 3,4-bağlı 3,4L13 topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.25 (d)).



Şekil 4.25. 5 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** 2D yapısı (**c**) 3D yapısının top model gösterimi **(d)** 2D yapının -ABA- türü istiflenmesinin topolojik görüntüsü

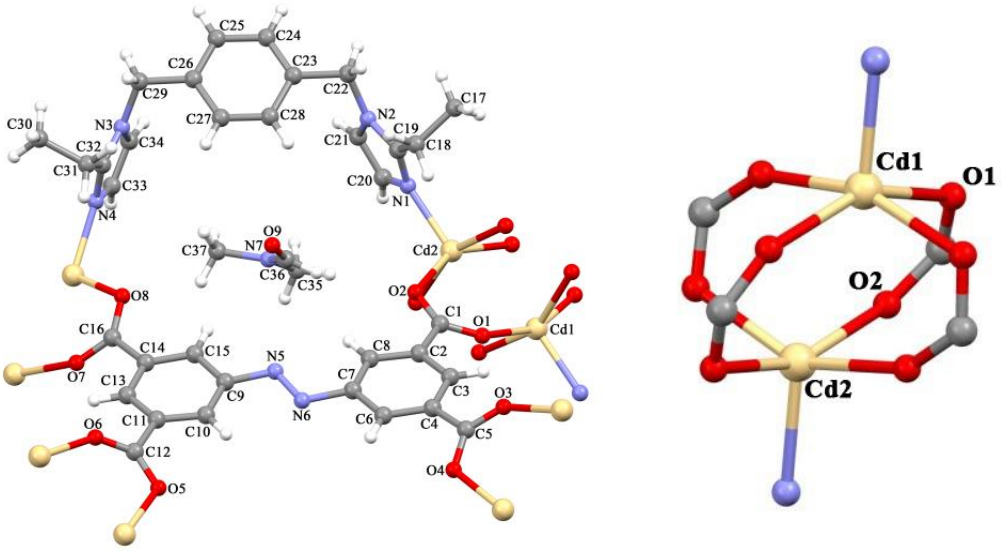
Çizelge 4.7. $\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-pbix})_2]\cdot 2DMF\cdot 8H_2O\}_n$ (**5**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O2	1,842 (7)	Zn1–N1	1,972 (7)
Bağ açıları (º)			
$O2^i$–Zn1–O2	98,6 (4)	O2–Zn1–N1	109,03 (7)
O2–Zn1–$N1^i$	109,03 (7)	N1–Zn1–$N1^i$	119,97 (6)

*Simetri kodu: (i) 2-x, y, 1-z.

$\{[Cd_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betix})]\cdot DMF\}_n$ (6)

6 kompleksinin sentezinde obix ligandı yerine 1,4-betix ligandı kullanıldığında 3D kompleks elde edilmiştir. Kompleks ortorombik sistemde, $P2_12_12_1$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki Cd(II) iyonu, bir abtc anyonu, bir 1,4-betix ligandı ve bir DMF molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.26 (a)). Cd(II) iyonları beş koordinasyonludur ve tau değerine göre (τ= 0,12) kompleks bozulmuş üçgen çift piramit geometrilidir. Komşu iki Cd(II) iyonunun dört farklı abtc ligandını koordine etmesiyle $[Cd_2(COO)_4]$ vapur çarkı olarak isimlendirilen (SBU) birimler meydana gelmiştir (Şekil 4.26 (b)). Bu birimde iki Cd(II) iyonları arasındaki uzaklık 3,21 Å olarak ölçülmüştür. Abtc ligandı karboksil grubundaki her bir oksijen atomu ile sekiz Cd(II) iyonuna koordine olmuş ve üç boyutlu (3D) gözenekli yapı oluşmuştur (Şekil 4.27 (a) ve (b)). 1,4-betix ligandının da Cd(II) iyonlarına koordine olmasıyla 3D yapı daha kararlı hale gelmiştir. En küçük kafes yapısı 8 adet $[Cd_2(CO_2)_4]$ SBU birimlerinden oluşmuştur ve bunların oluşturduğu gözenek çapı 14,432 Å'dur. Yapıda yaklaşık 10,159 Å'luk bir boyutlu (1D) kanallar bulunmaktadır (Şekil 4.27 (b)). Gözeneklerde bulunan DMF çözücü moleküllerinin uzaklaştırılması ile yapılan PLATON analizine göre kompleksin, 740,6 $Å^3$ boşluk içerdiği ve bu boşluğun birim hücrenin % 19,6'sına karşılık geldiği hesaplanmıştır. Topolojik analize göre, kompleks, $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^6.8^5\}$ nokta sembolüne ve 3,6-bağlı sqc5381 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. (Şekil 4.27 (c)).



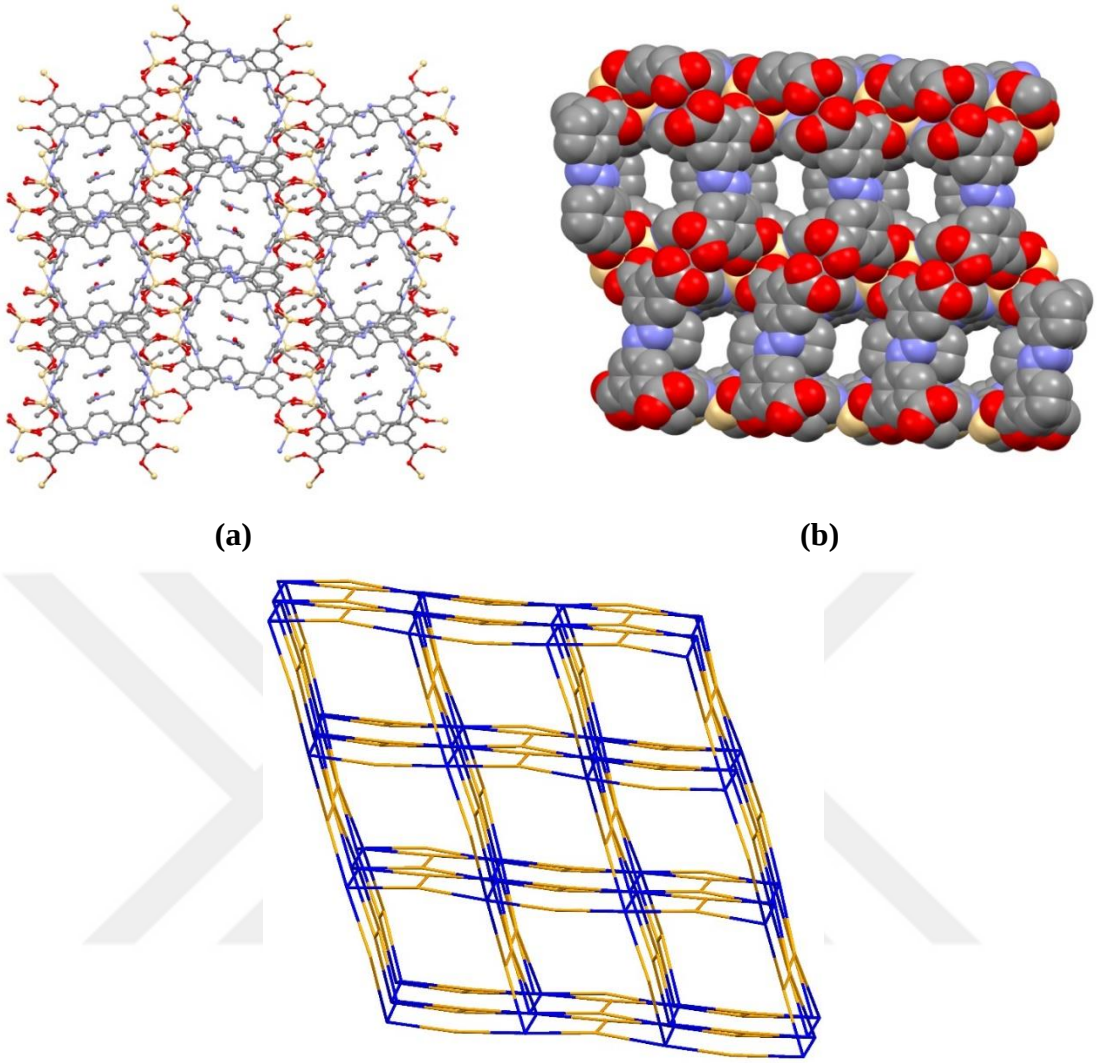
(a) **(b)**

Şekil 4.26. (a) 6 kompleksinin kristal yapısı **(b)** $[Cd_2(COO)_4]$ SBU birimi

Çizelge 4.8. $\{[Cd_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betix})]\cdot DMF\}_n$ (**6**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları(Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1–O4^{i}	2,224 (8)	Cd2–O3^{i}	2,242 (8)
Cd1–O1	2,240 (8)	Cd2–O2	2,250 (8)
Cd1–O6^{ii}	2,234 (8)	Cd2–N1	2,211 (7)
Cd1–O8^{iii}	2,225 (8)	Cd2–O5^{ii}	2,241 (8)
Cd1–N4^{iii}	2,194 (8)	Cd2–O5^{iii}	2,264 (8)
Bağ açıları (º)			
O6^{ii}–Cd1–O1	87,1 (3)	O8^{iii}–Cd1–O1	157,4 (3)
O4^{i}–Cd1–O1	87,5 (3)	O8^{iii}–Cd1–O6^{ii}	88,9 (3)
O4^{i}–Cd1–O6^{ii}	150,9 (3)	N4^{iii}–Cd1–O4^{i}	103,3 (3)
O4^{i}–Cd1–O8^{iii}	85,3 (3)	O2–Cd2–O7^{iii}	149,5 (3)
N4^{iii}–Cd1–O1	99,8 (3)	N1–Cd2–O3^{i}	103,3 (3)
N4^{iii}–Cd1–O6^{ii}	105,7 (3)	N1–Cd2–O2	107,3 (3)
N4^{iii}–Cd1–O8^{iii}	102,6 (3)	N1–Cd2–O5^{ii}	99,9 (3)
O3^{i}–Cd2–Cd1	71,3 (2)	N1–Cd2–O7^{iii}	103,2 (3)
O3^{i}–Cd2–O2	87,9 (3)	O5^{ii}–Cd2–O7^{iii}	87,8 (3)

*Simetri kodları: (i) x+½, -y-½, -z; (ii) -x−2, y+½, -z+½; (iii) -x-3/2, -y, z-½.

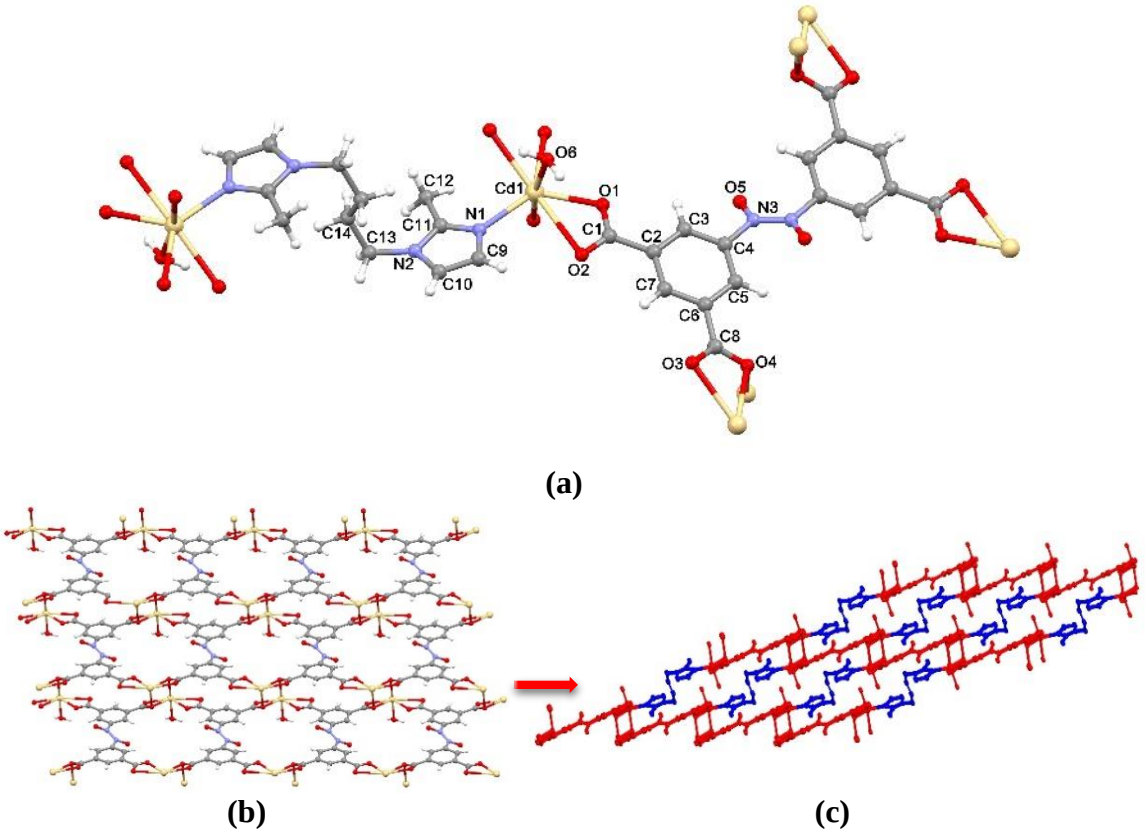


Şekil 4.27. 6 kompleksinin **(a)** 3D yapısı **(b)** 3D yapısının top model gösterimi (3D yapılarda çözücü molekülleri gösterilmemiştir.) **(c)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi

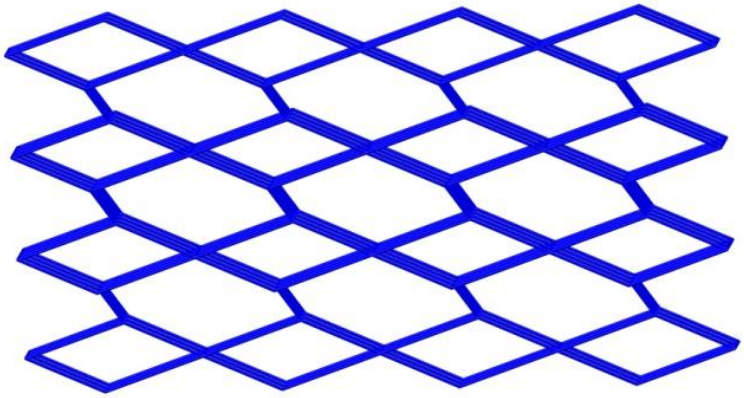
$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-bmeib})(H_2O)_2]_n$ (7)

$[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-obix})_2]_n$ kompleksindeki yarı esnek mbix ligandı yerine, esnek bmeib ligandı kullanıldığında benzer şartlar altında yapılan solvotermal sentez sonucu üç boyutlu $[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-bmeib})(H_2O)_2]_n$ (**7**) kompleksi elde edilmiştir. Kompleks triklinik, P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Şekil 4.28 (a)'da görüldüğü gibi kompleksin asimetrik biriminde bir Cd(II) iyonu, yarım 1,4-bmeib, bir akua ve yarım abtc ligantları bulunmaktadır. Abtc ligandının diğer komplekslerdeki bağlanma biçiminden farklı olarak on dişli köprü ligandı olarak altı Cd(II) iyonuna koordine olduğu ve 2D düzlemsel yapıyı

oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 4.28 (b)). Abtc ligandı yapısında bulundurduğu iki karboksil grubu ile çift dişli, diğer iki karboksil grubu ile üç dişli olarak Cd(II) iyonlarına koordine olmuştur. 1,4-bmeib ligandının komşu Cd(II) iyonlarına koordine olmasıyla Şekil 4.28 (c)'de görüldüğü gibi üç boyutlu ve gözenekli yapı meydana gelmiştir. Cd(II) iyonu yedi koordinasyonludur ve ekvatoral düzlemde iki abtc ligandına ait dört karboksilat oksijeni ve 1,4-bmeib ligandına ait bir azot atomu bulunmaktadır. Eksenlerde ise bir akua ligandı ve bir karboksilat oksijen atomu bulunmaktadır. Yedi koordinasyonlu yapılara literatürde daha az rastlanmaktadır. Yedi koordinasyonlu kompleksler, pentagonal bipiramit, şapkalı oktahedron ve şapkalı trigonal prizma olmak üzere üç farklı geometriye sahip olabilirler. Bu üç yapının kararlılıkları birbirine yakındır ve birbirine dönüşebilmektedir. Kompleks **7**'nin geometrisi bozulmuş şapkalı trigonal prizma olarak tanımlanabilir. Kompleksin yapısındaki gözenek hacminin Platon analizine göre 14,3 $Å^3$ ve birim hücredeki gözenek hacmin ise toplam 788,3 $Å^3$ olduğu hesaplanmıştır. Bu boşluk birim hücrenin % 1,8'ini oluşturmaktadır. **7** kompleksi $\{4.6^2\}_2\{4^2.6^{10}.8^3\}$ nokta sembolü ile 3D iki düğümlü (3,6)-bağlı nadir olarak görülen sqc27 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.28. 7 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** abtc ligandı tarafından oluşturulan 2D yapısı **(c)** 3D yapısı



Şekil 4.29. 3,6-bağlı sqc27 netin şematik gösterimi

Çizelge 4.9. $[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-bmeib})(H_2O)_2]_n$ (**7**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (º) ve hidrojen bağ geometrileri*

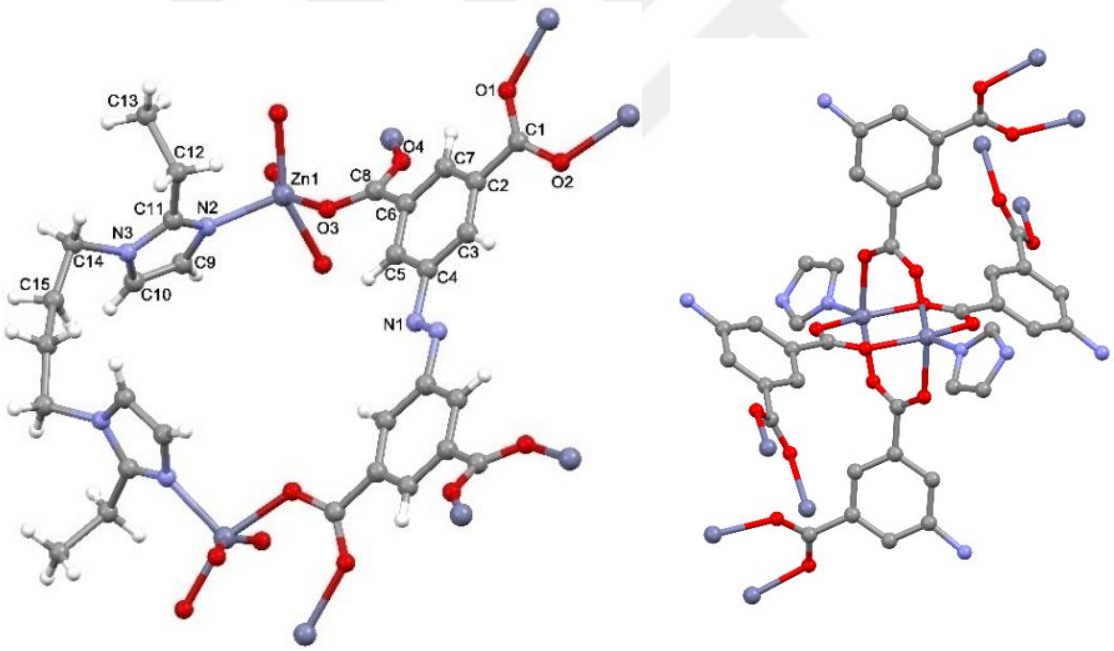
Bağ uzunlukları (Å)				
Cd1–O4^{i}	2,490 (5)	Cd1–N1		2,221 (7)
Cd1–O4^{ii}	2,390 (5)	Cd1–O3^{ii}		2,461 (6)
Cd1–O1	2,216 (5)	Cd1–O6		2,309 (6)
Bağ açıları (º)				
O4^{ii}–Cd1–O4^{i}	74,9 (2)	O1–Cd1–N1		133,8 (2)
O4^{ii}–Cd1–O3^{ii}	53,6 (2)	O3^{ii}–Cd1–O4^{i}		103,8 (2)
O1–Cd1–O4^{i}	84,7 (2)	O6–Cd1–O4^{ii}		97,1 (2)
O1–Cd1–O4^{ii}	89,4 (2)	O6–Cd1–O4^{i}		168,7 (2)
O1–Cd1–O3^{ii}	136,2 (2)	O6–Cd1–O3^{ii}		76,7 (2)
O1–Cd1–O6	87,3 (2)	N1–Cd1–O4^{i}		92,0 (2)
N1–Cd1–O4^{ii}	134,1 (2)	N1–Cd1–O6		99,3 (3)
N1–Cd1–O3^{ii}	89,4 (2)			
D–H···A	**D–H**	**H···A**	**D···A**	**D–H···A**
O6–H6B···O3^{vi}	0,85	1,97	2,770 (8)	158

*Simetri kodları: (i) – x+2, -y+2, -z+1; (ii) x, y, z-1

$[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betib})]_n$ (8)

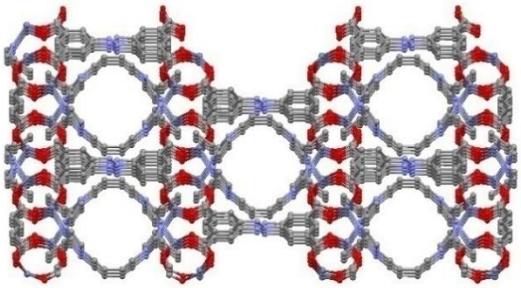
$[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betib})]_n$ kompleksi, monoklinik kristal sisteminde ve *C*2/*c* uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, yarım abtc ve yarım 1,4-

betib ligantları bulunmaktadır (Şekil 4.30 (a)). Zn(II) iyonları beş koordinasyonlu ve tau değerine göre (τ= (155,06-154,92)/60 = 0,0023) kompleks karepiramit geometrilidir. Şekil 4.30 (b)'de görüldüğü gibi komşu iki Zn(II) iyonunun dört abtc ligandı ile koordine edilmesiyle $[Zn_2(COO)_4]$ vapur çarkı olarak isimlendirilen birimler meydana gelmiştir. Bu birimde iki Zn(II) iyonları arasındaki uzaklık 3,0878(5) Å olarak ölçülmüştür. Abtc ligandı karboksil grubundaki her bir oksijen atomu ile sekiz Zn(II) iyonuna koordine olmuş ve üç boyutlu (3D) gözenekli yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.31 (a) ve (b)). 1,4-betib ligandının da Zn(II) iyonlarına koordine olmasıyla 3D yapı daha kararlı hale gelmiştir. Platon analizine göre kompleksin 758,2 $Å^3$ ve birim hücrenin ise 3684,5 $Å^3$ boşluk içerdiği belirlenmiştir. Bu boşluk oranı birim hücrenin %20,6'sına karşılık gelmektedir. Topolojik analize göre, kompleksin $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^6.8^5\}$ nokta sembolü ile 3,6-bağlı sqc5381 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.31 (c)).

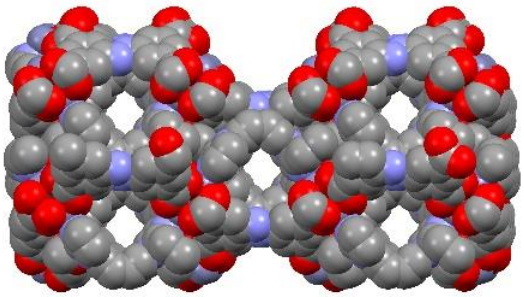


(a) **(b)**

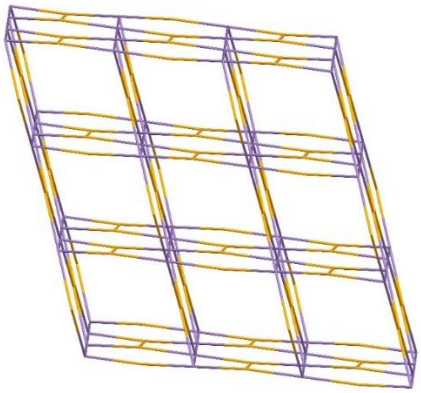
Şekil 4.30. 8 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** vapur çark yapısı



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.31. 8 kompleksinin **(a)** 3D yapısı **(b)** 3D yapısının top modeli ile gösterimi **(c)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi

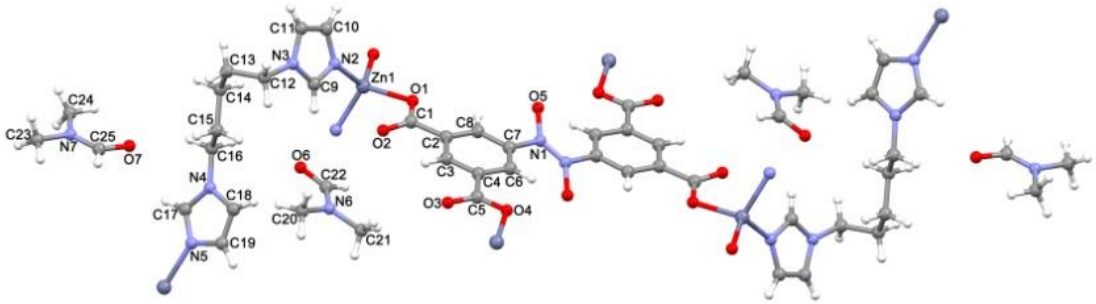
Çizelge 4.10. $[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,4-betib})]_n$ (**8**) kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–Zn1^{i}	3,0876 (7)	Zn1–O4^{i}	2,047 (3)
Zn1–O3	2,039 (3)	O2–Zn1^{iv}	2,049 (3)
Zn1–O2^{ii}	2,048 (3)	Zn1–O1^{iii}	2,040 (3)
Zn1–N2	2,015 (3)		
Bağ açıları (º)			
O3–Zn1–Zn1^{i}	84,09 (9)	N2–Zn1–O2^{ii}	100,2 (1)
O3–Zn1–O2^{ii}	85,4 (2)	N2–Zn1–O1^{iii}	104,8 (1)
O3–Zn1–O1^{iii}	87,3 (1)	N2–Zn1–O4^{i}	99,7 (1)
O3–Zn1–O4^{i}	154,9 (1)	O4^{i}–Zn1–O2^{ii}	86,0 (2)
N2–Zn1–O3	105,0 (1)	O1^{iii}–Zn1–O2^{ii}	155,1 (1)
O1^{iii}–Zn1–O4^{i}	90,7 (1)		

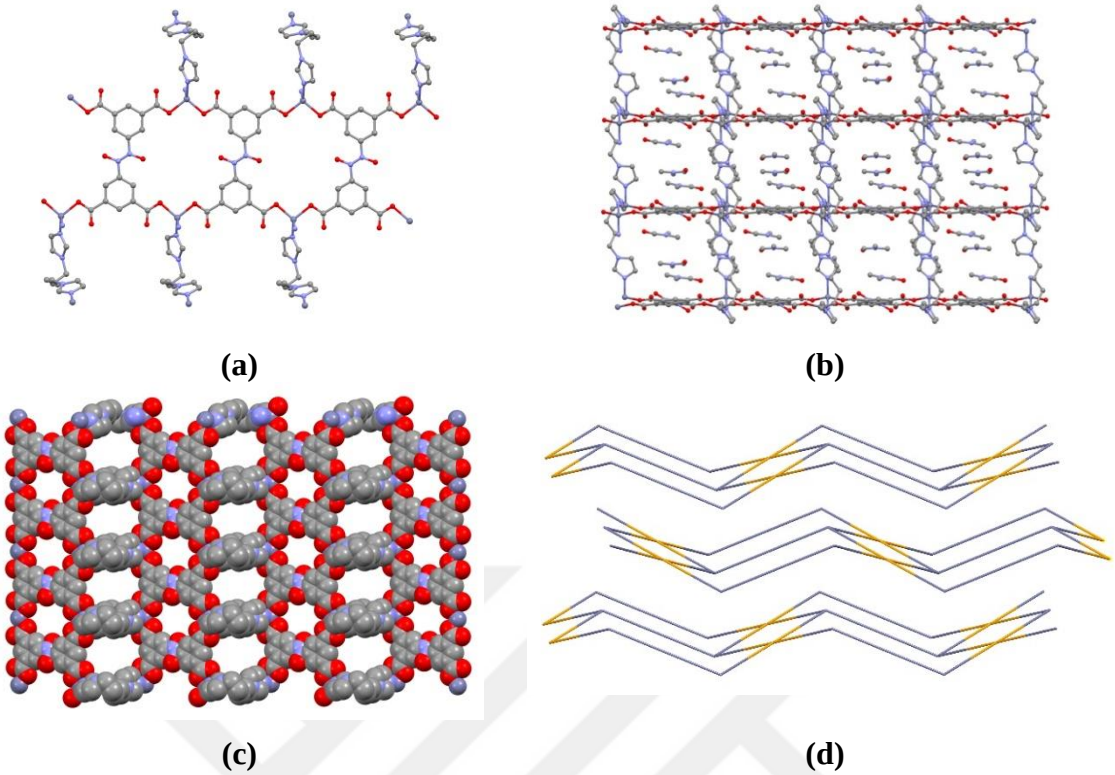
*Simetri kodları: (i) -*x*+3/2, -*y*+½, -*z*+2; (ii) *x*, -*y*+1, *z*+½; (iii) -*x*+3/2, *y*-½, -*z*+3/2; (iv) *x*, -*y*+1, *z*-½

{[Zn_2(μ_4-abtc)(μ-1,5-bipe)$_2$]·4DMF}$_n$ (9)

{[Zn_2(μ_4-abtc)(μ-1,5-bipe)$_2$]·4DMF}$_n$ kompleksi, $P2_1/c$ uzay grubunda monoklinik sistemde kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde, bir Zn(II) iyonu, yarım abtc anyonu, bir 1,5-bipe ligandı, ve iki DMF molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.32). Her Zn(II) iyonu iki farklı abtc anyonunun karboksilatlarından gelen oksijenler ve iki farklı 1,5-bipe ligandından gelen azot atomları ile kuşatılan bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir. Zn1-O1 ve Zn1-O4 bağ uzunlukları sırasıyla, 1,977 ve 1,986 Å, Zn1-N2 ve Zn1-N5 bağ uzunlukları ise 2,008 ve 2,017 Å'dur. İki Zn(II) iyonu abtc ligantlarının O1 ve O4 oksijenlerini koordine ederek 26 üyeli halka oluşturmuştur. 26 üyeli halkaların birbirine bağlanması ile kompleksin 1D yapısı meydana gelmiştir (Şekil 4.33 (a)). 1D yapılarda bulunan Zn(II) merkezlerine, 1,5-bipe ligandının azot (N1 ve N5) atomlarından koordine olması ile kompleksin 2D yapısı meydana gelmiştir (Şekil 4.33 (b) ve (c)). Kompleksin 2D boyutlu yapısının oluşumu ile 42 üyeli ve 25 üyeli iki halka meydana gelmiştir. 2D yapı ile oluşan gözenek boyutu 14,187 x 15,11Å^2'dir (Zn merkezleri arasındaki uzaklıklar dikkate alınmıştır). Kompleksteki 2D boyutlu yapıların -AAA- tabakaları şeklinde sıralanması ile kompleksin 3D yapısı oluşmuştur. Kompleksin boşluk oranı, gözeneklerinde bulunan DMF moleküllerinin çıkarılmasıyla PLATON analizine göre yapılmış ve kompleksin 1110,2 Å^3 boşluk içerdiği ve bu boşluğun birim hücrenin % 38,5'ine karşılık geldiği belirlenmiştir. Kompleks, $\{4.6^2\}_2\{4^2.6^2.8^2\}$ nokta sembolü ile 3,4-bağlı iki düğümlü nete sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.33 (d)).



Şekil 4.32. 9 kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.33. 9 kompleksinin **(a)** 1D yapısı **(b)** 2D yapısı **(c)** 2D yapısının top modeli ile gösterimi (DMF molekülleri gösterilmemiştir.) **(d)** 3,4-bağlı iki düğümlü netin şematik görüntüsü

Çizelge 4.11. $\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bipe})_2]\cdot 4DMF\}_n$ **(9)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

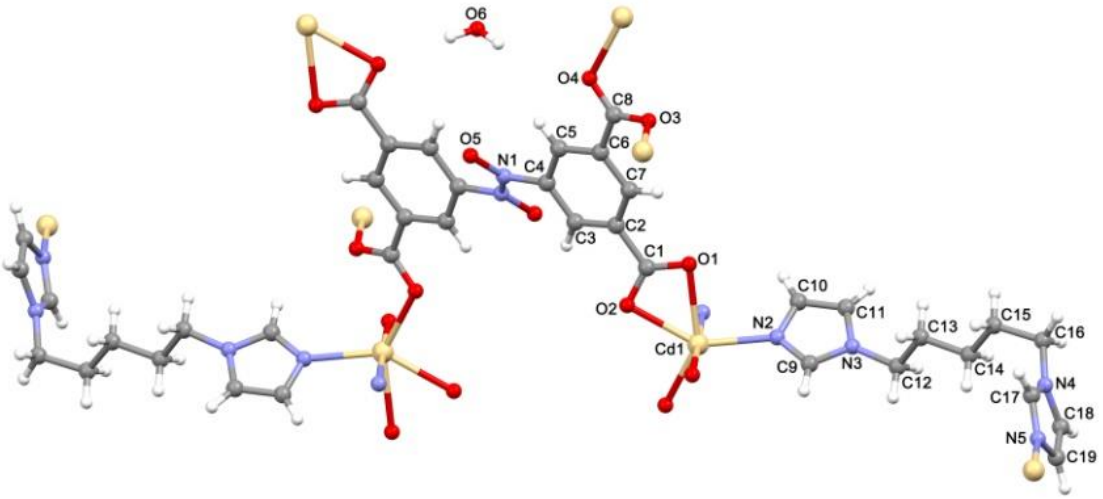
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O1	1,977 (2)	Zn1–N2	2,008 (2)
Zn1–O4^{i}	1,986 (2)	Zn1–N5^{ii}	2,017 (2)
Bağ açıları (º)			
O1–Zn1–O4^{i}	100,68 (7)	O4^{i}–Zn1–N5^{ii}	109,60 (8)
O1–Zn1–N5^{ii}	108,87 (8)	O4^{i}–Zn1–N2	115,96 (8)
O1–Zn1–N2	114,54 (8)	N2–Zn1–N5^{ii}	106,97 (8)

*Simetri kodları: (i) x+1, y, z; (ii) −x+1, −y+1, −z+2.

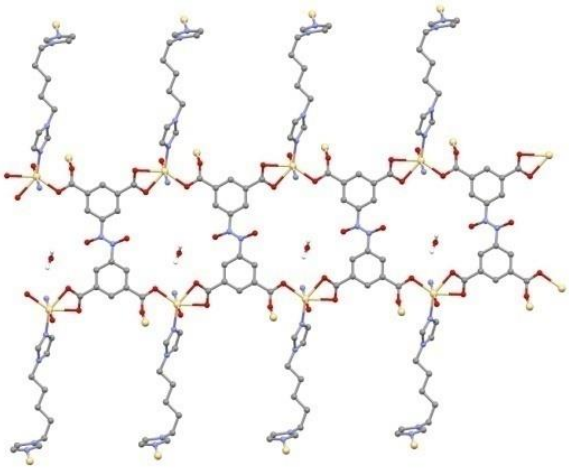
$\{[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bipe})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (10)

Tek kristal X-ışınları verilerine göre, kompleks triklinik sistemde ve P-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde, bir Zn(II) iyonu, yarım abtc ligandı, bir 1,5-bipe ligandı ve bir kristal su molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.34). Her Cd(II)

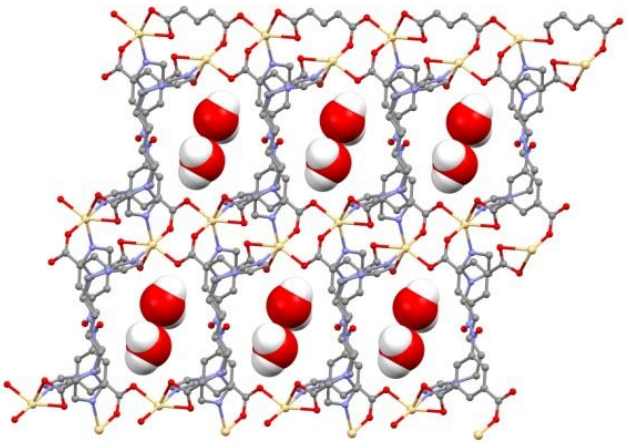
iyonu üç farklı abtc ligandının karboksilat oksijenleri ve iki farklı 1,5-bipe ligandının azot atomları ile koordine olmuş ve bozulmuş oktahedral geometrili yapıyı meydana getirmiştir. Cd1 ve oksijen atomları arasındaki bağ uzunluğu 2,28-2,436 Å arasında değişmektedir. Cd1-N2 ve Cd1-N5 bağ uzunlukları sırasıyla, 2,27 ve 2,36 Å'dur. Abtc ligandı altı Cd(II) iyonunu bağlayarak sekiz dişli ligant olarak davranmış ve 3,3′-karboksilat oksijenleri çift dişli şelat ve 5,5′-karboksilat oksijenleri ise çift dişli köprü olarak koordine olmuştur. Komşu Cd(II) iyonları çift dişli karboksilat grupları tarafından köprülenmiş ve sekiz üyeli halka oluşturmuştur. Ayrıca, iki Cd(II) iyonu izoftalat karboksilat oksijenleri tarafından bağlanmış ve 16 üyeli halka oluşturmuştur. Abtc ligandının iki karboksilat grubu anti pozisyonunda bağlanmış ve 26 üyeli halka meydana gelmiştir. 26 üyeli halkaların birbirine bağlanmasıyla kompleksin 1D yapısı oluşmuştur (Şekil 4.35 (a)). Kompleksin 2D tabakalı yapısı, 1D yapıda bulunan abtc ligandının O3 atomlarının komşu Cd1 iyonlarına koordine olmasıyla oluşmuştur (Şekil 4.35 (b)). PLATON analizine göre kompleksin 54,7 $Å^3$ boşluk içerdiği ve bu boşluk birim hücrenin % 4,9'una karşılık geldiği belirlenmiştir. Kompleksin $\{4^3\}_2\{4^6.6^6.8^3\}$ nokta sembolü ile 3,6-bağlı yeni topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.35 (c)).



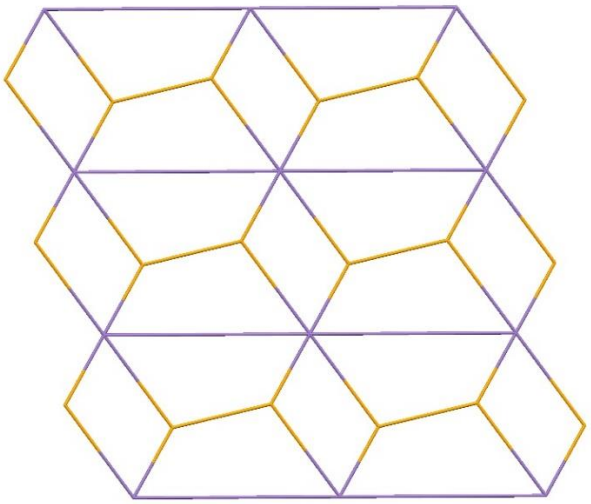
Şekil 4.34. 10 kompleksinin kristal yapısı



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.35. 10 kompleksinin **(a)** 1D yapısı **(b)** 2D yapısı **(c)** 3,6-bağlı iki düğümlü netin şematik görüntüsü

Çizelge 4.12. $\{[Cd_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bipe})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ **(10)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

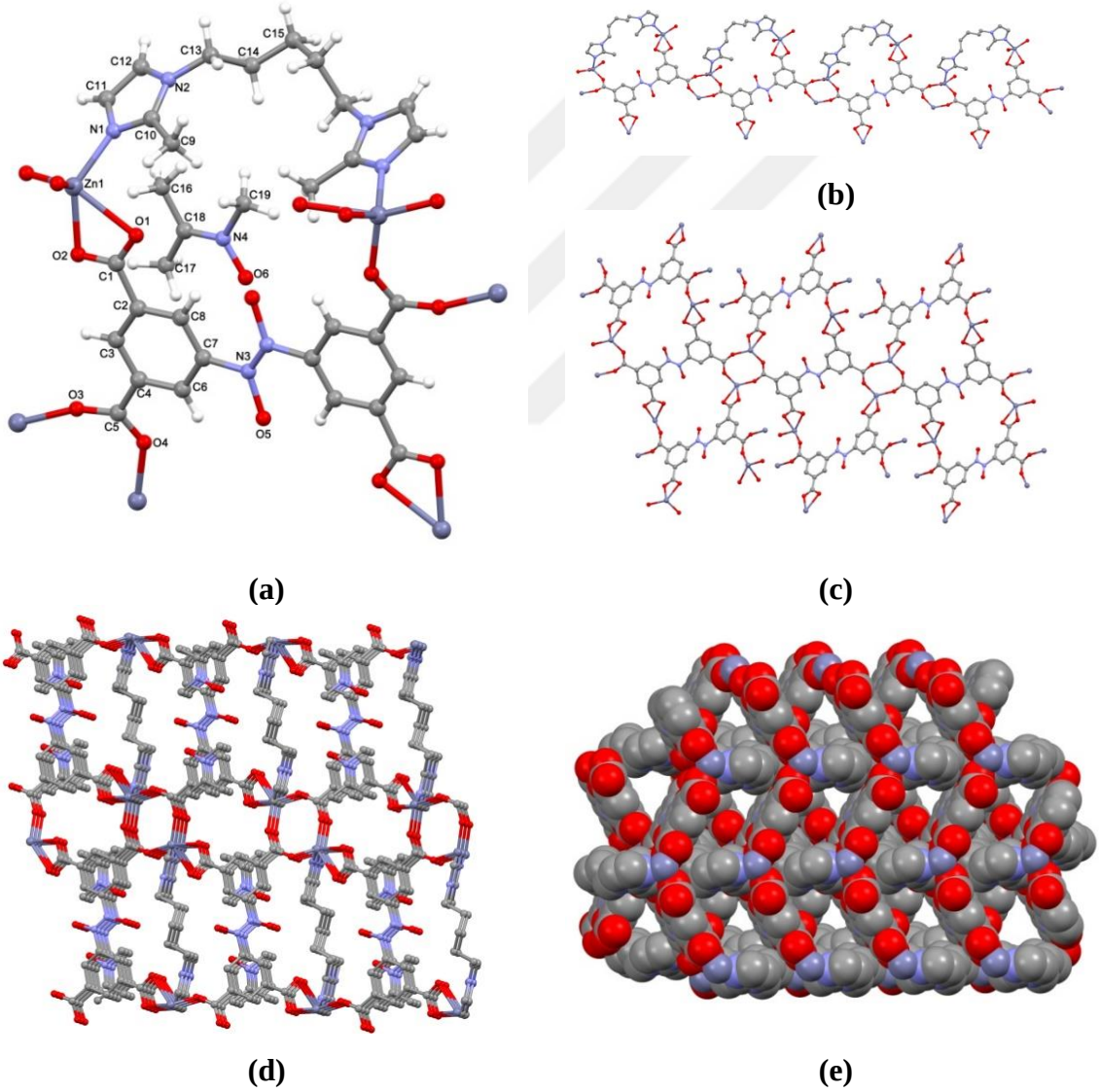
Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1–O2	2,436 (7)	Cd1–O4^{ii}	2,228 (3)
Cd1–O1	2,341 (3)	Cd1–N5^{iii}	2,360 (4)
Cd1–N2	2,270 (4)	Cd1–O3^{i}	2,329 (3)
Bağ açıları (º)			
O1–Cd1–O2	54,2 (2)	O3^{i}–Cd1–N5^{iii}	178,7 (1)
O1–Cd1–N5^{iii}	89,0 (2)	O4^{ii}–Cd1–O2	147,1 (2)
N2–Cd1–O2	91,1 (2)	O4^{ii}–Cd1–O1	94,0 (1)
N2–Cd1–O1	145,2 (1)	O4^{ii}–Cd1–N2	119,7 (1)
N2–Cd1–O3^{i}	95,1 (1)	O4^{ii}–Cd1–O3^{i}	95,1 (1)
N2–Cd1–N5^{iii}	86,1 (2)	O4^{ii}–Cd1–N5^{iii}	84,7 (2)
O3^{i}–Cd1–O2	93,2 (2)	N5^{iii}–Cd1–O2	86,3 (2)
O3^{i}–Cd1–O1	89,7 (1)		

*Simetri kodları: (i) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1; (ii) *x*, *y*-1, *z*; (iii) *x*, *y*, *z*-1.

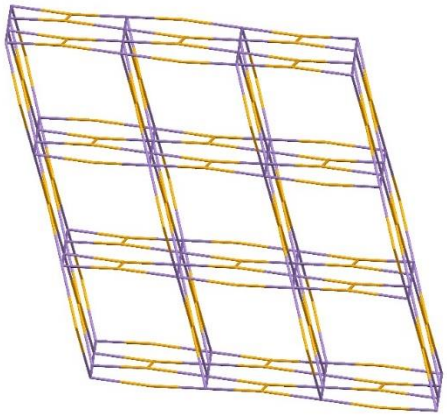
$\{[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bmeipe})]\cdot 2DMA\}_n$ (11)

9 kompleksinde kullanılan 1,5-bis(imidazol-1-il)pentan yerine imidazol halkası üzerinde $–CH_3$ grubu bulunan 1,5-bis(2-metil-imidazol-1-il)pentan ligandının kullanılması ile $\{[Zn_2(\mu_6\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bmeipe})]\cdot 2DMA\}_n$ (**11**) kompleksi sentezlenmiştir. **11** kompleksi, C2/c uzay grubunda, monoklinik sistemde kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, yarım abtc ligandı, yarım 1,5-bmeipe ligandı ve bir DMA molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.36 (a)). Her bir Zn(II) iyonu, üç farklı abtc ligandının karboksilat oksijenleri ve 1,5-bmeipe ligandına ait azot atomları ile koordine olmuş ve bozulmuş üçgen çift piramit geometri sergilemiştir (τ = 0,142). Abtc ligandı, Zn(II) iyonlarına 5,5′-karboksil grubundan çift dişli şelat ve 3,3′-karboksil grubundan tek dişli köprü olmak üzere sekiz dişli olarak koordine olmuştur. İki Zn(II) iyonu, üç abtc ligandının karboksilat oksijenleri tarafından köprülenmiş ve 28 üyeli halka oluşturmuştur. Komşu Zn(II) iyonları abtc ligandının karboksilat oksijen atomları ile bağlanmış ve 1D yapı meydana gelmiştir. 1D yapıdaki en yakın Zn⋯Zn mesafesi 4,158 Å olarak ölçülmüştür (Şekil 4.36 (b)). Kompleksin 2D boyutlu yapısı, 1D boyutlu zincirlerin 3 ve 5′-karboksilat oksijenlerinden Zn(II)

iyonlarına koordine olmasıyla meydana gelmiştir (Şekil 4.36 (c)). Kompleks üçüncü boyuta abtc anyonu ile genişlemiştir (Şekil 4.36 (d) ve (e)). Yardımcı ligantın yapısında bulunan sübstitüe $–CH_3$ grubu, sterik etkinin artmasına neden olmuş ve kompleksin boyutluluğu artmıştır. **9** kompleksi 2D iken, **11** kompleksi 3D yapıda elde edilmiştir. Kompleksin gözeneklerinde bulunan DMA moleküllerinin uzaklaştırılmasıyla yapılan PLATON analizine göre 1323,7 $Å^3$ boşluk içermiş ve bu boşluğun birim hücrenin % 33'üne karşılık gelmiştir. Topolojik analize göre kompleksin, $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^6.8^5\}$ nokta sembolü ile 3,6-bağlı sqc5381 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.37).



Şekil 4.36. 11 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 1D yapısı **(c)** abtc ligantlarıyla oluşmuş 2D yapısı **(d)** 3D yapısı **(e)** 3D yapısının top model gösterimi (3D yapılarda DMA molekülleri gösterilmemiştir)



Şekil 4.37. 11 kompleksinde 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi

Çizelge 4.13. {[Zn_2(μ_6-abtc)(μ-1,5-bmeipe)]·2DMA}$_n$ **(11)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

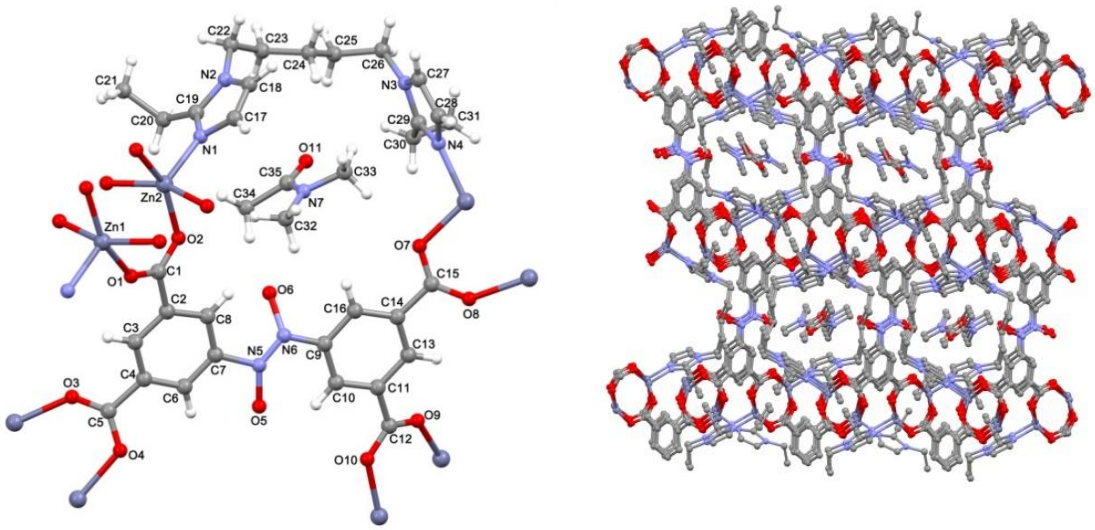
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O1	2,317 (12)	Zn1–O3^{ii}	1,973 (5)
Zn1–N1	2,007 (6)	Zn1–O4^{i}	1,947 (4)
Zn1–O2	2,096 (7)		
Bağ açıları (º)			
N1–Zn1–O1	93,5 (3)	O4^{i}–Zn1–O2	113,2 (3)
N1–Zn1–O2	131,0 (3)	O4^{i}–Zn1–O3^{ii}	119,1 (2)
O2–Zn1–O1	55,3 (3)	O3^{ii}–Zn1–O1	139,5 (3)
O4^{i}–Zn1–O1	94,9 (3)	O3^{ii}–Zn1–N1	97,5 (3)
O4^{i}–Zn1–N1	105,5 (2)	O3^{ii}–Zn1–O2	89,2 (3)

*Simetri kodları: (i) *x*, -*y*+1, *z*-½; (ii) -*x*+½, *y*-½, -*z*+½.

{[Zn_2(μ_8-abtc)(μ-1,5-beipe)]·DMA}$_n$ (12)

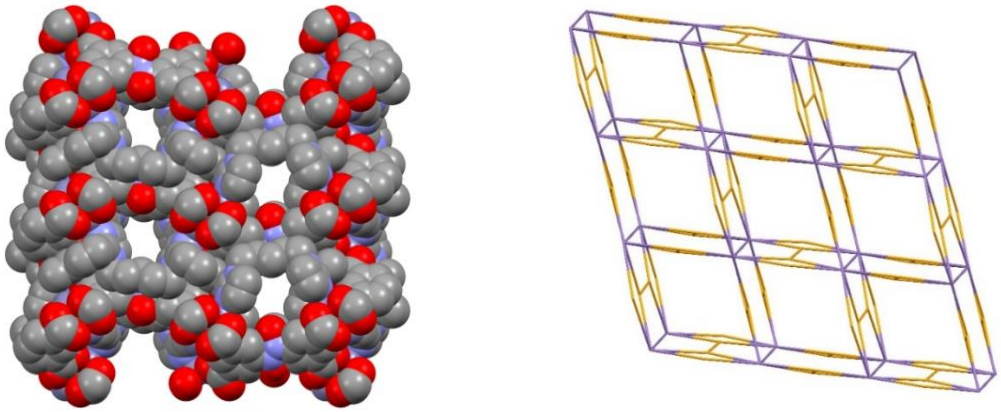
12 kompleksinin sentezinde, **9** ve **11** kompleksinden göre farklı olarak imidazol halkası üzerinde –CH_2CH_3 grubu bulunan 1,5-beipe ligantı kullanılmıştır. Tek kristal X-ışınları verilerine göre, **12** kompleksi $P2_12_12_1$ uzay grubunda ve ortorombik sistemde kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, iki Zn(II) iyonu, bir abtc anyonu, bir 1,5-beipe ligandı ve bir DMA molekülünden oluşmuştur (Şekil 4.38 (a)). Her Zn(II) iyonu dört farklı abtc ligandının karboksilat oksijenleri ve bir 1,5-beipe ligandından gelen azot atomu ile koordine olmuş ve kompleks karepiramit geometri sergilemiştir (τ = 0,0012). Dört farklı

abtc ligandının tüm karboksilat oksijenleri ile sekiz tane Zn(II) iyonuna koordine olarak $[Zn_2(CO_2)_4]$ vapur çarkı ikincil yapı birimlerini (SBU) meydana getirmiştir. $[Zn_2(CO_2)_4]$ vapur çarkı ikincil yapı birimlerinin abtc ligantları ile genişlemesiyle kompleksin üç boyutlu (3D) yapısı meydana gelmiştir (Şekil 4.38 (b)). Komşu Zn(II) iyonları abtc ligandının karboksilat oksijen atomları ile bağlanmış ve Zn···Zn mesafesi 3,101 Å olarak ölçülmüştür. 1,5-beipe ligandı ise beşinci koordinasyonu tamamlayarak gözenek oluşumuna katkı sağlamıştır. En küçük kafes yapısı 6 adet $[Zn_2(CO_2)_4]$ SBU birimlerinden oluşmuştur ve bunların oluşturduğu gözenek çapı 13 Å'dur. Nötral ligantla birlikte gözenek çapı yaklaşık 10 Å'a düşmüştür. Yapıda yaklaşık 10 Å'luk bir boyutlu (1D) hekzagonal kanallar bulunmaktadır (Şekil 4.39 (a)). Gözeneklerde DMA molekülleri bulunmaktadır. DMA molekülleri çıkarılarak yapılan PLATON analizine göre kompleksin, 740,6 $Å^3$ boşluk içerdiği ve bu boşluk birim hücrenin % 19,6'sına karşılık geldiği belirlenmiştir. **12** kompleksinin gözenek boşluğu, **9** ve **11** kompleksine göre ligant üzerindeki sübstitüe grubunun uzaması ile küçülmüştür. Topolojik sonuçlara göre kompleksin, $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^6.8^5\}$ nokta sembolü ile 3,6-bağlı sqc5381 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.39 (b)).



(a) **(b)**

Şekil 4.38. 12 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** 3D yapısı



(a) **(b)**

Şekil 4.39. 12 kompleksinin **(a)** 3D yapısının top model gösterimi **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi

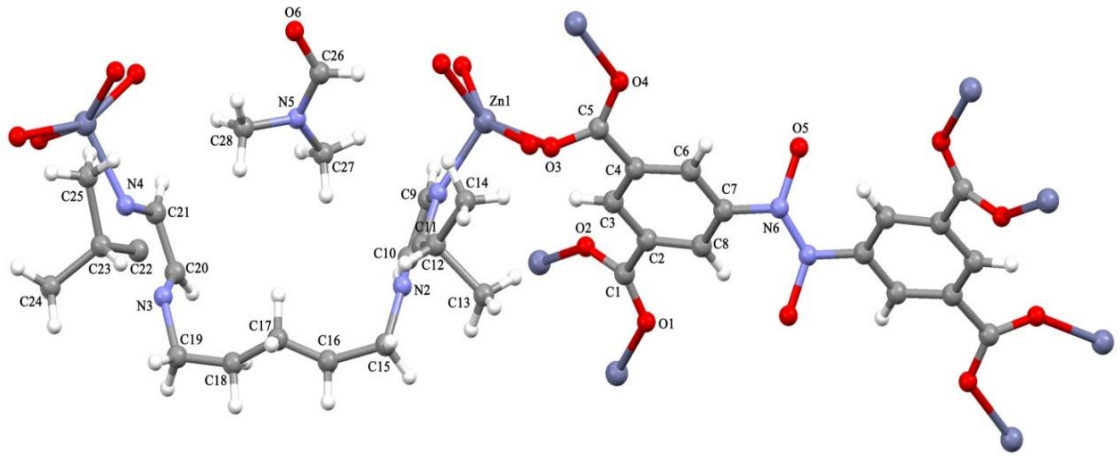
Çizelge 4.14. $\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-beipe})]\cdot DMA\}_n$ **(12)** kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–Zn2	3,101 (1)	Zn2–O3^{i}	2,043 (6)
Zn1–O4^{i}	2,040 (6)	Zn2–O2	2,047 (6)
Zn1–O1	2,061 (6)	Zn2–N1	2,013 (6)
Zn1–O7^{ii}	2,023 (6)	Zn2–O8^{ii}	2,061 (6)
Zn1–N4^{ii}	2,001 (5)	Zn2–O10^{iii}	2,036 (6)
Bağ açıları (º)			
O4^{i}–Zn1–O1	86,4 (2)	N4^{ii}–Zn1–O1	95,9 (2)
O7^{ii}–Zn1–O4^{i}	85,7 (2)	N4^{ii}–Zn1–O7^{ii}	108,3 (2)
O7^{ii}–Zn1–O1	155,3 (2)	N4^{ii}–Zn1–O9^{iii}	106,9 (2)
O7^{ii}–Zn1–O9^{iii}	87,8 (3)	O9^{iii}–Zn1–O4^{i}	155,4 (2)
N4^{ii}–Zn1–O4^{i}	97,7 (2)	O9^{iii}–Zn1–O1	89,8 (2)
O2–Zn2–O8^{ii}	155,4 (2)	O3^{i}–Zn2–O2	86,8 (3)
N1–Zn2–O3^{i}	107,2 (2)	O3^{i}–Zn2–O8^{ii}	88,5 (2)
N1–Zn2–O2	106,2 (2)	O10^{iii}–Zn2–O3^{i}	154,3 (2)
N1–Zn2–O8^{ii}	98,2 (2)	O10^{iii}–Zn2–O2	87,2 (2)
N1–Zn2–O10^{iii}	98,5 (2)	O10^{iii}–Zn2–O8^{ii}	86,7 (3)

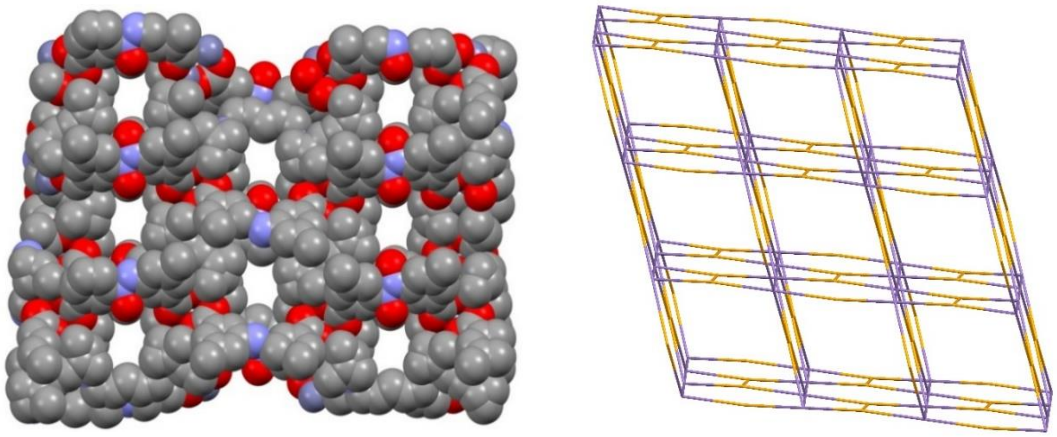
*Simetri kodları: (i) x+½, -y+½, -z; (ii) -x−½, -y+1, z-½; (iii) –x-1, y+½, -z+½.

{[Zn_4(μ_8-abtc)(μ-1,5-bisoipe)$_2$]·2DMF}$_n$ (13)

9, **11** ve **12** komplekslerin sentezinde kullanılan ve yapısında sırasıyla –H, –CH_3 ve –CH_2CH_3 grupları bulunan 1,5-bipe, 1,5-bmeipe ve 1,5-beipe ligantları yerine, -$CH(CH_3)_2$ grubu bulunan 1,5-bisoipe ligandının kullanılmasıyla **13** kompleksi elde edilmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, iki Zn(II) iyonu, yarım abtc anyonu, bir 1,5-bisoipe ligandı ve bir DMF molekülünden oluşmuştur (Şekil 4.40). Her Zn(II) iyonu dört farklı abtc ligandının karboksilat oksijenleri ve bir 1,5-bisoipe ligandına ait azot atomu ile koordine edilmiş ve kare piramit geometri meydana gelmiştir. Dört farklı abtc ligandının tüm karboksilat oksijenleri, sekiz Zn(II) iyonuna koordine olmuş ve vapur çarkı biçiminde ikincil yapı birimlerini (SBU), [$Zn_2(CO_2)_4$], meydana getirmiştir. [$Zn_2(CO_2)_4$] birimleri isoftalil grupları ile 3D yapıya genişlemiştir. Komşu Zn(II) iyonları arasındaki uzaklık 3,110 Å'dur. Bu mesafe **10**, **12** ve **13** kompleksleri ile benzerdir. 1,5-bisoipe ligandı ise beşinci koordinasyonu tamamlayarak yapının kararlılığına katkı sağlamıştır. Yapıda 7,93 x 9,46 $Å^2$'lik bir boyutlu (1D) hekzagonal kanallar bulunmaktadır (Şekil 4.41 (a)). Gözeneklerde bulunan DMF moleküllerinin uzaklaştırılması ile yapılan PLATON analizine göre kompleksin, 576,2 $Å^3$ boşluk içerdiği ve bu boşluk birim hücrenin % 15'ine karşılık geldiği belirlenmiştir. Topolojik sonuçlara göre kompleksin, $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^6.8^5\}$ nokta sembolü ile 3,6-bağlı sqc5381 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.41 (b)).



Şekil 4.40. 13 kompleksinin kristal yapısı



(a) **(b)**

Şekil 4.41. 13 kompleksinin **(a)** 3D yapısının top model gösterimi **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi

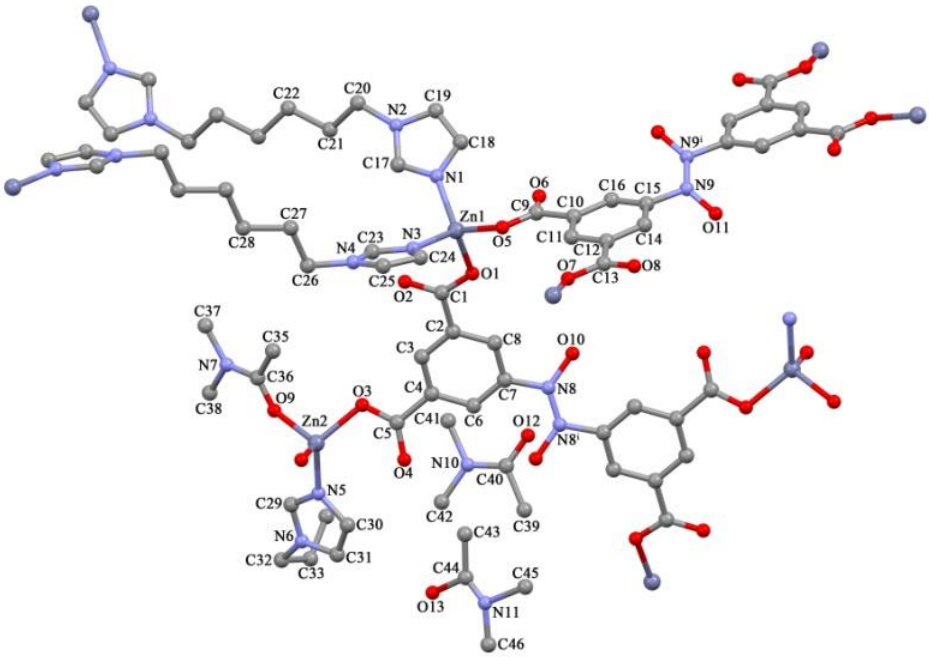
Çizelge 4.15. $\{[Zn_4(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,5-bisoipe})_2]\cdot 2DMF\}_n$ (**13**) seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn2–O2^{ii}	2,048 (4)	Zn1–O3	2,075 (4)
Zn1–N1	2,008 (13)	Zn2–N4	2,056 (9)
Zn2–O4^{i}	2,043 (4)	Zn1–O1^{vi}	2,042 (4)
Bağ açıları (º)			
O2^{iii}–Zn2–O2^{ii}	89,5 (3)	O4^{iv}–Zn2–O4^{i}	85,7 (3)
O2^{iii}–Zn2–N4	93,0 (3)	O4^{iv}–Zn2–N4	97,2 (3)
O2^{ii}–Zn2–N4	108,0 (3)	O4^{i}–Zn2–N4	111,9 (3)
O4^{iv}–Zn2–O2^{iii}	87,0 (2)	O1^{vi}–Zn1–O1^{vii}	86,9 (3)
O4^{i}–Zn2–O2^{ii}	87,0 (2)	O1^{vii}–Zn1–O3	87,1 (2)
O4^{i}–Zn2–O2^{iii}	154,8 (2)	O1^{vi}–Zn1–O3	155,1 (2)
O3–Zn1–O3^{viii}	88,1 (3)	O1^{vi}–Zn1–O3^{viii}	87,1 (2)
N1–Zn1–O1^{vii}	108,8 (5)	N1–Zn1–O1^{vi}	98,1 (5)
N1–Zn1–O3	106,8 (5)	N1–Zn1–O3^{viii}	96,0 (5)

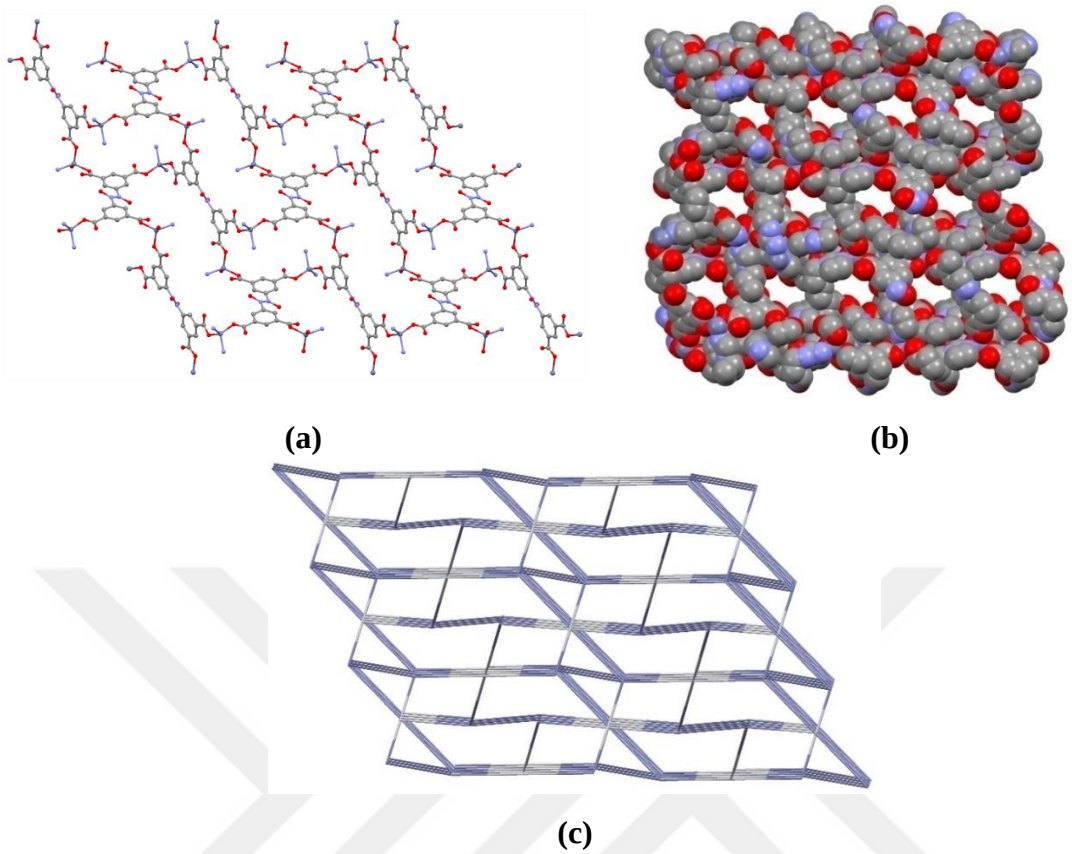
*Simetri kodları: (i) x+½, y, -z+½; (ii) -x+1, -y+1, -z; (iii) -x+1, y+½, -z; (iv) x+½, -y+3/2, -z+½; (v) x-½, y, -z+½; (vi) -x+½, y+½, z+½; (vii) -x+½, -y+1, z+½; (viii) x, -y+3/2, z; (ix) -x+½, -y+1, z-½.

{[Zn_2(μ_4-abtc)(μ-1,6-bih)$_{1,5}$(DMA)]·2DMA}$_n$ (14)

Kompleksin sentezinde altı karbonlu alifatik zincire sahip 1,6-bih ligandı kullanılmış ve 3D yapılı kompleks elde edilmiştir. Kompleks triklinik sistemde, *P*-1 uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde, iki Zn(II) iyonu, bir abtc, bir buçuk bih ligandları, koordine ve koordine olmayan üç DMA molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.42). Yapıda en dikkat çekici nokta Zn1 ve Zn2 atomlarının dört koordinasyonlu olmasına rağmen farklı koordinasyon çevrelerine sahip olmalarıdır. Zn1 iyonuna, iki farklı bih ve iki farklı abtc ligandının karboksil oksijenleri koordine olmasıyla bozulmuş tetrahedral yapı meydana gelmiştir. Zn2 atomunun çevresi ise iki abtc, bir bih ligandı ve bir koordine DMA molekülünden oluşmuştur. Abtc ligandı dört tek dişli olarak davranmış, dört Zn(II) iyonuna koordine olmuş ve kompleksin 2D yapısı meydana gelmiştir (Şekil 4.43 (a)). Aynı zamanda, Zn2 atomuna koordine 1,6-bih ligandı 1D yapıyı oluştururken, Zn1 atomuna bağlı 1,6-bih ise 3D yapının oluşumunu sağlamıştır (Şekil 4.43 (b)). Yapıda diğer dikkat edici nokta, Zn1 ve Zn2 atomuna koordine olan 1,6-bih'lerin konformasyonundaki farklılıktır. Zn1 atomunda 1,6-bih'lerin karbon zincirleri zigzag bir konformasyonu tercih etmiş ve goçhe formu sergilemiştir. Kompleks, $\{7^2.8^3.10\}\{7^2.8\}\{7^3.8^3\}$ nokta sembolü ile 3,4,4,4-bağlı 4-düğümlü net sergilemiştir (Şekil 4.43 (c)).



Şekil 4.42. 14 kompleksinin kristal yapısı



Şekil 4.43. 14 kompleksinin **(a)** 2D yapısı (**b**) 3D yapısının top model gösterimi (**c**) 3,4,4,4-bağlı 4-düğümlü netin topolojik gösterimi

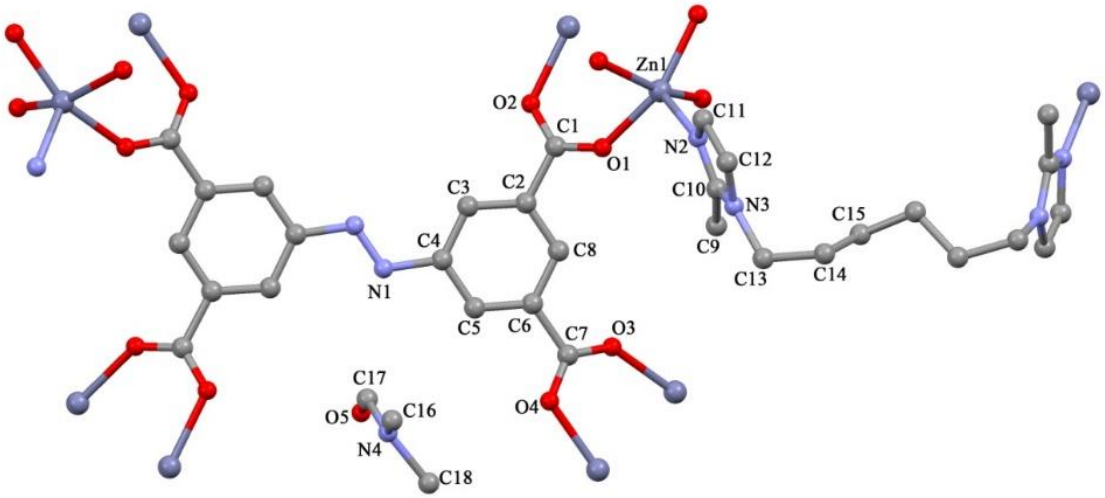
Çizelge 4.16. $\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-1,6-bih})_{1,5}(DMA)]\cdot 2DMA\}_n$ (**14**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O1	1,948 (3)	Zn2–N5	1,985 (3)
Zn1–O5	1,956 (3)	Zn2–O3	1,948 (3)
Zn1–N3	2,019 (3)	Zn2–O9	2,020 (4)
Zn1–N1	2,001 (3)	Zn2–O7^{i}	1,936 (3)
Bağ açıları (º)			
O1–Zn1–O5	104,76 (12)	N5–Zn2–O9	97,93 (18)
O1–Zn1–N3	114,61 (12)	O3–Zn2–N5	125,25 (15)
O1–Zn1–N1	117,02 (13)	O3–Zn2–O9	105,36 (18)
O5–Zn1–N3	95,64 (12)	O7^{i}–Zn2–N5	108,67 (15)
O5–Zn1–N1	115,88 (13)	O7^{i}–Zn2–O3	102,21 (14)
N1–Zn1–N3	107,14 (13)	O7^{i}–Zn2–O9	118,70 (16)

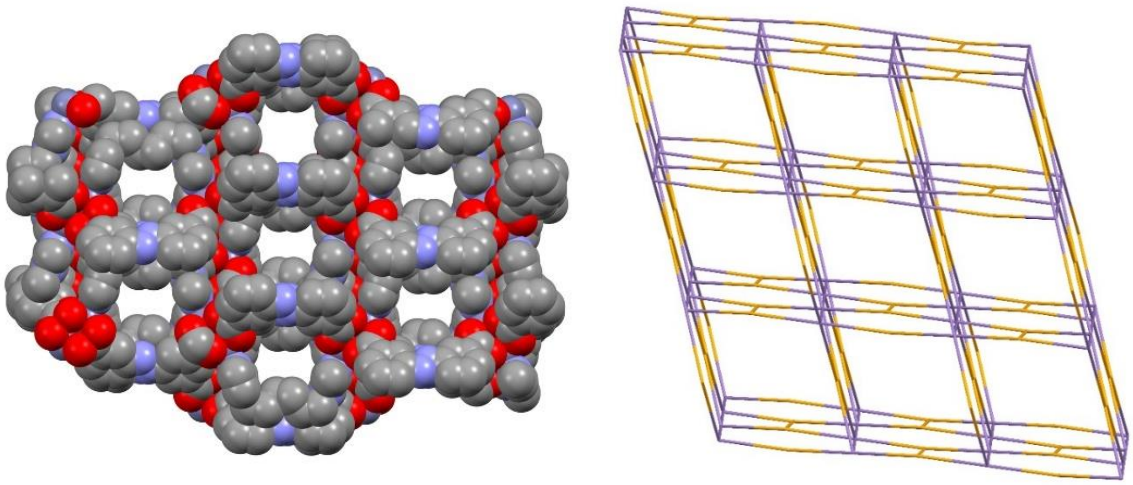
*Simetri kodu: (i) −x, −y+2, −z.

{[Zn_2(μ_8-abtc)(μ-1,6-bmeih)]·DMF}$_n$ (15)

Kompleksin kristal yapısı Şekil 4.44'de, bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.17'de verilmiştir. Kompleks monoklinik birim hücrede ve *C*2/c uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde, bir Zn(II) iyonu, yarım abtc ve yarım bmeih ligandının yanı sıra bir kristal DMF molekülü bulunmaktadır. Zn(II) iyonu, ekvatoryal düzlemde dört farklı abtc ligandının dört oksijen atomu ve aksiyel konumda bir bmeih ligandının azot atomu ile koordine olmuş ve bozulmuş karepiramit geometri sergilemiştir (τ = 0,0133). Komplekste abtc ligandı karboksil grubu oksijenlerinden sekiz farklı Zn(II) iyonuna koordine olmuş, sekiz dişli köprü ligandı olarak davranmıştır. İki Zn(II) iyonunun dört farklı abtc karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla üç boyutlu yapının bağlantı noktalarını oluşturan iki çekirdekli [$Zn_2(COO)_4$] tipinde kanatlı çark (paddle wheel) SBU'lar oluşmuştur. Çok boyutlu yapının oluşumunda bmeih ligandının boyutlandırma açısından etkisi yoktur. Dinükleer metal kümeleri abtc ligantları ile birbirine bağlanarak iki ve üç boyutlu yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.45 (a)). Topolojik sonuçlara göre, kompleksin $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^6.8^5\}$ nokta sembolü ile 3,6-bağlı sqc5381 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.45 (b)).



Şekil 4.44. 15 kompleksinin kristal yapısı



(a) **(b)**

Şekil 4.45. 15 kompleksinin **(a)** 3D gözenekli yapısı **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi

Çizelge 4.17. {[Zn_2(μ_8-abtc)(μ-1,6-bmeih)]·DMF}$_n$ (**15**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

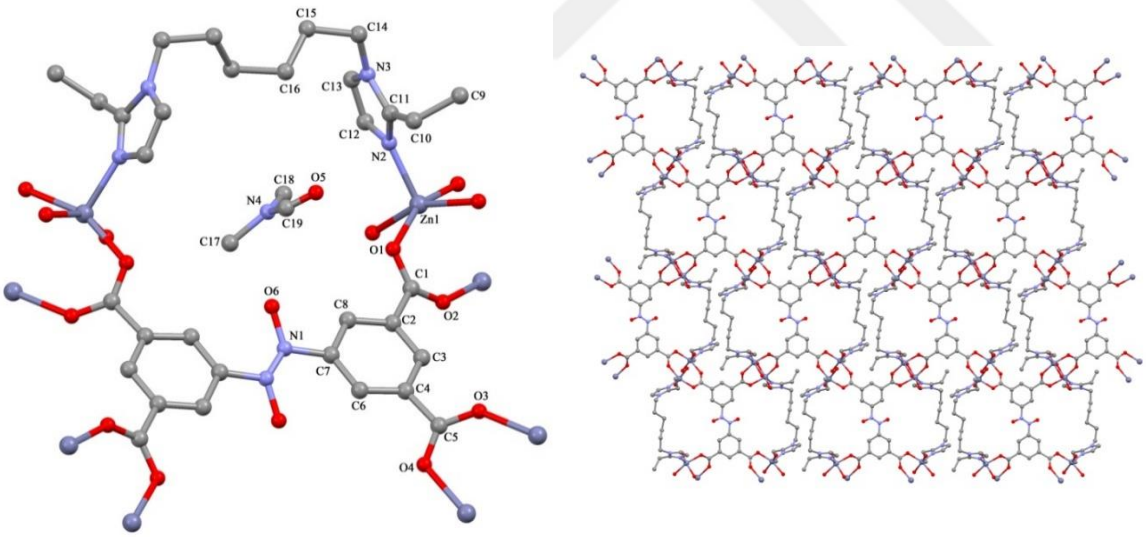
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O2^{i}	2,035 (3)	Zn1–N2	1,989 (8)
Zn1–O1	2,056 (3)	Zn1–Zn1^{i}	3,0576 (8)
Zn1–O4^{ii}	2,045 (3)	Zn1–O3^{iii}	2,077 (3)
Bağ açıları (º)			
N2–Zn1–O1	99,8 (3)	N2–Zn1–O4^{ii}	109,2 (3)
O2^{i}–Zn1–O1	155,7 (2)	N2–Zn1–O3^{iii}	94,3 (3)
O2^{i}–Zn1–O4^{ii}	86,6 (2)	O4^{ii}–Zn1–O1	87,9 (2)
O2^{i}–Zn1–O3^{iii}	87,3 (2)	O4^{ii}–Zn1–O3^{iii}	156,5 (1)
O1–Zn1–O3^{iii}	88,3 (2)	N2–Zn1–O2^{i}	104,4 (3)

*Simetri kodları: (i) -x+½, -y+½, -z; (ii) -x+½, y-½, -z+½; (iii) x, -y+1, z-½.

{[Zn_2(μ_8-abtc)(μ-1,6-beih)]·DMF}$_n$ (16)

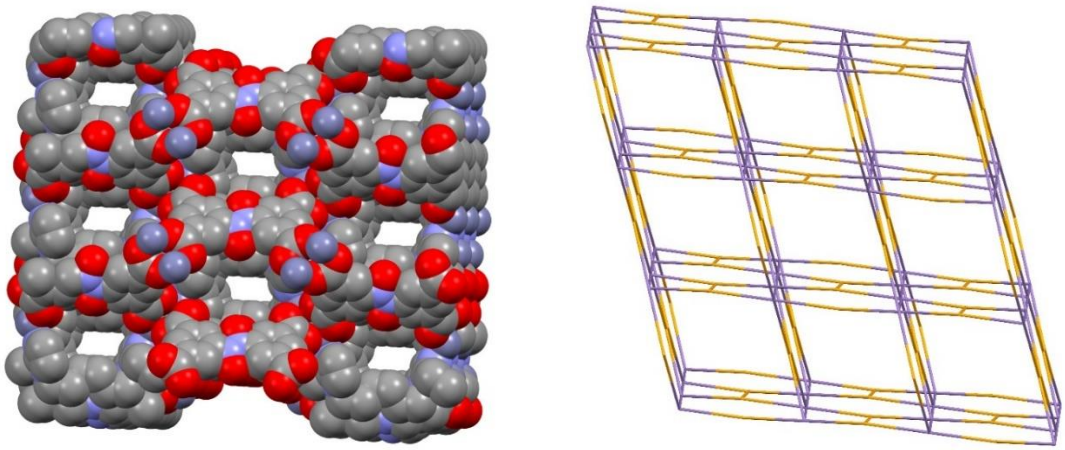
16 kompleksi, **15** kompleksinin sentezinde kullanılan 1,6-bmeih ligandı yerine imidazol halkalarında etil grubu içeren beih ligandı kullanılarak sentezlenmiştir. Komplekslerin yapıları birbirine benzerdir. **16** kompleksinin kristal yapısı Şekil 4.46 (a)'da, bağ açıları ve bağ uzunlukları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Kompleks monoklinik birim

hücrede ve *C*2/c uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, yarım abtc, yarım beih ligandı ve bir DMF molekülü bulunmaktadır. Zn(II) iyonu, ekvatoryal düzlemde dört farklı abtc ligandının dört oksijen atomu ve aksiyel konumda bir beih ligandının azot atomu ile koordine olmuştur. Kompleksin tau değeri (τ) 0,0125 olarak hesaplanmış ve karepiramit geometriye sahip olduğu belirlenmiştir. Abtc ligandı, karboksil grubu oksijenlerinden sekiz farklı Zn(II) iyonuna koordine olmuş, sekiz dişli köprü ligandı olarak davranmıştır. İki Zn(II) iyonunun dört farklı abtc karboksilat oksijenleri ile koordine olmasıyla üç boyutlu yapının bağlantı noktalarını oluşturan iki çekirdekli $[Zn_2(COO)_4]$ tipinde kanatlı çark (paddle wheel) şeklinde SBU'lar oluşmuştur. Çok boyutlu yapının oluşumunda 1,6-beih ligandının katkısı olmasa da iki farklı SBU arasında köprü oluşturarak yapısal çeşitliliği ve yapının daha kararlı olmasını sağlamıştır. Bu çift çekirdekli metal kümeleri abtc ligantları ile birbirine bağlanarak iki ve üç boyutlu yapıyı oluşturmuştur (Şekil 4.46 (b) ve 4.47 (a)). Topolojik sonuçlara göre, kompleksin $\{4^2.6\}_2\{4^4.6^6.8^5\}$ nokta sembolü ile 3,6-bağlı sqc5381 net topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.47 (b)).



(a) **(b)**

Şekil 4.46. 16 kompleksinin **(a)** kristal yapısı, **(b)** ac düzleminde 2D tabakalı yapısı



(a) **(b)**

Şekil 4.47. 16 kompleksinin **(a)** 3D gözenekli yapısı **(b)** 3,6-bağlı sqc5381 netin şematik gösterimi

Çizelge 4.18. $\{[Zn_2(\mu_8\text{-abtc})(\mu\text{-1,6-beih})]\cdot DMF\}_n$ (**16**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

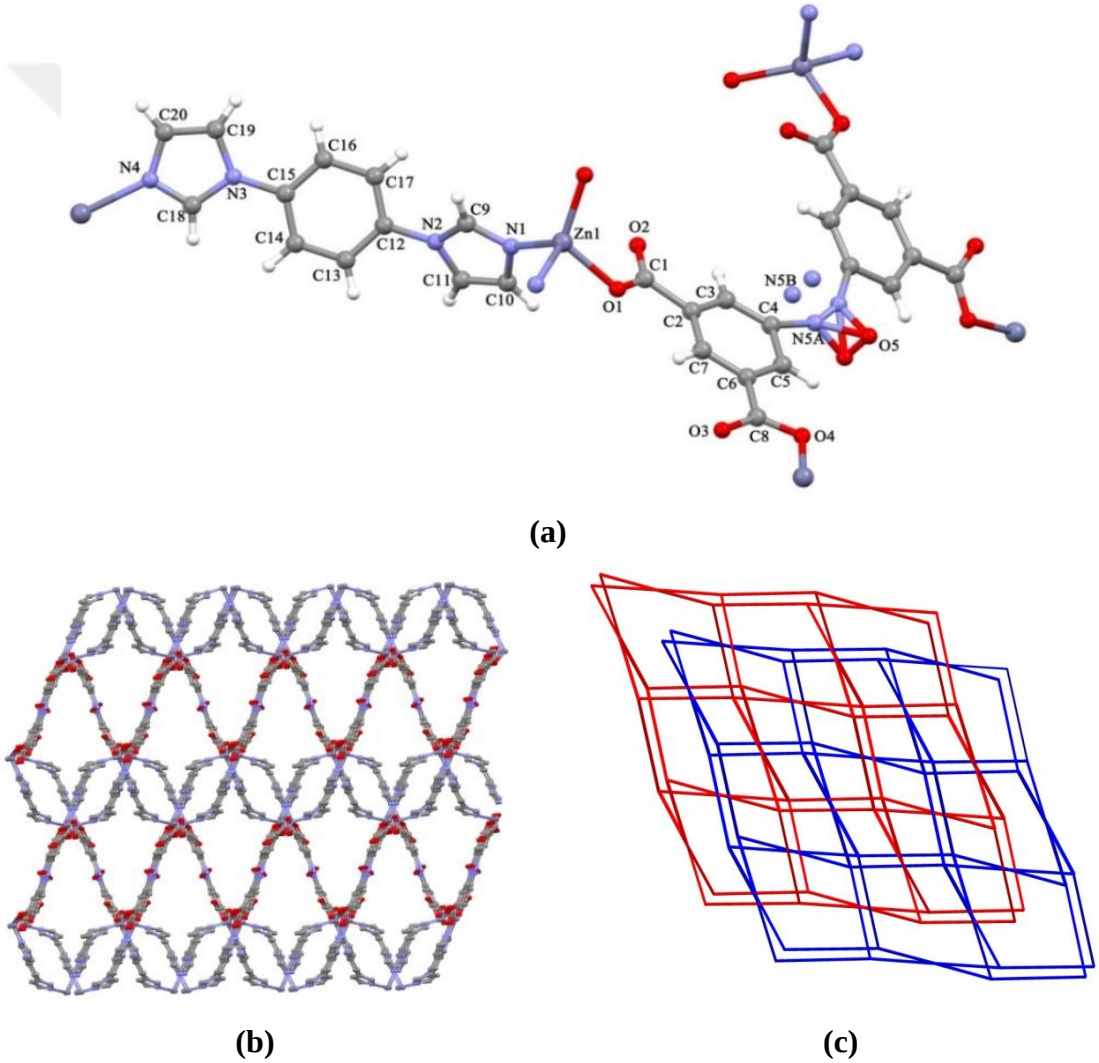
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–N2	2,006 (6)	Zn1–O3^{ii}	2,064 (5)
Zn1–O1	2,041 (5)	Zn1–O2^{iii}	2,073 (8)
Zn1–O4^{i}	2,056 (5)		
Bağ açıları (º)			
N2–Zn1–O1	108,9 (2)	O4^{i}–Zn1–O2^{iii}	88,0 (3)
N2–Zn1–O4^{i}	99,6 (2)	O3^{ii}–Zn1–O2^{iii}	87,2 (3)
O1–Zn1–O4^{i}	86,5 (3)	O4^{i}–Zn1–O3^{ii}	155,7 (2)
N2–Zn1–O3^{ii}	104,5 (2)	N2–Zn1–O2^{iii}	94,6 (3)
O1–Zn1–O3^{ii}	88,4 (2)	O1–Zn1–O2^{iii}	156,4 (3)

*Simetri kodları: (i) x, -y+2, z-½; (ii) –x-½, y-½, -z+3/2; (iii) –x-½, -y+3/2, -z+1.

$[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dib})_2]_n$ (17)

17 kompleksi ortorombik sistemde ve *Pbcn* uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, yarım abtc ve bir dib ligandı bulunmaktadır. **17** kompleksinde abtc ligandının mono oksijenli formu oluşmuştur (Şekil 4.48 (a)). Zn(II) merkezi bozulmuş tetrahedral geometriye sahiptir ve iki farklı abtc ligandından gelen iki karboksilat oksijen atomları ve iki dib ligandından gelen azot atomları ile kuşatılmıştır. Abtc

ligandı yeni koordinasyon modu sergilemiş ve abtc ligandı dört dişli ligant olarak dört Zn(II) iyonuna koordine olmuştur. Zn(II) iyonu, abtc ligandının 5,5′-karboksil grubu ve dib ligandının azot atomları tarafından köprülenmiş ve 1D zincir yapı oluşmuştur. Abtc ligandının Zn iyonlarına 3,3′-karboksil oksijenlerinden koordine olmasıyla gözenekli 3D yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.48 (b)). Komşu 3D birimlerinin iç içe geçmesiyle 3D→3D yapı oluşmuş ve daha küçük gözenekli koordinasyon polimeri elde edilmiştir. 3D yapıda, üç abtc, beş Zn(II) iyonu ve iki dib ligandı ile 59-üyeli halka oluşmuştur. **17** kompleksinin, $6^2 \cdot 8^4$ nokta sembolü ile 2-kat iç içe geçmiş 4,4-bağlı 3D yapılı ve bu kompleksin yeni topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.48 (c)).



Şekil 4.48. 17 kompleksinin (**a**) kristal yapısı (**b**) 3D yapısı **(c)** 2-kat iç içe geçmiş 3D yapının topolojik gösterimi

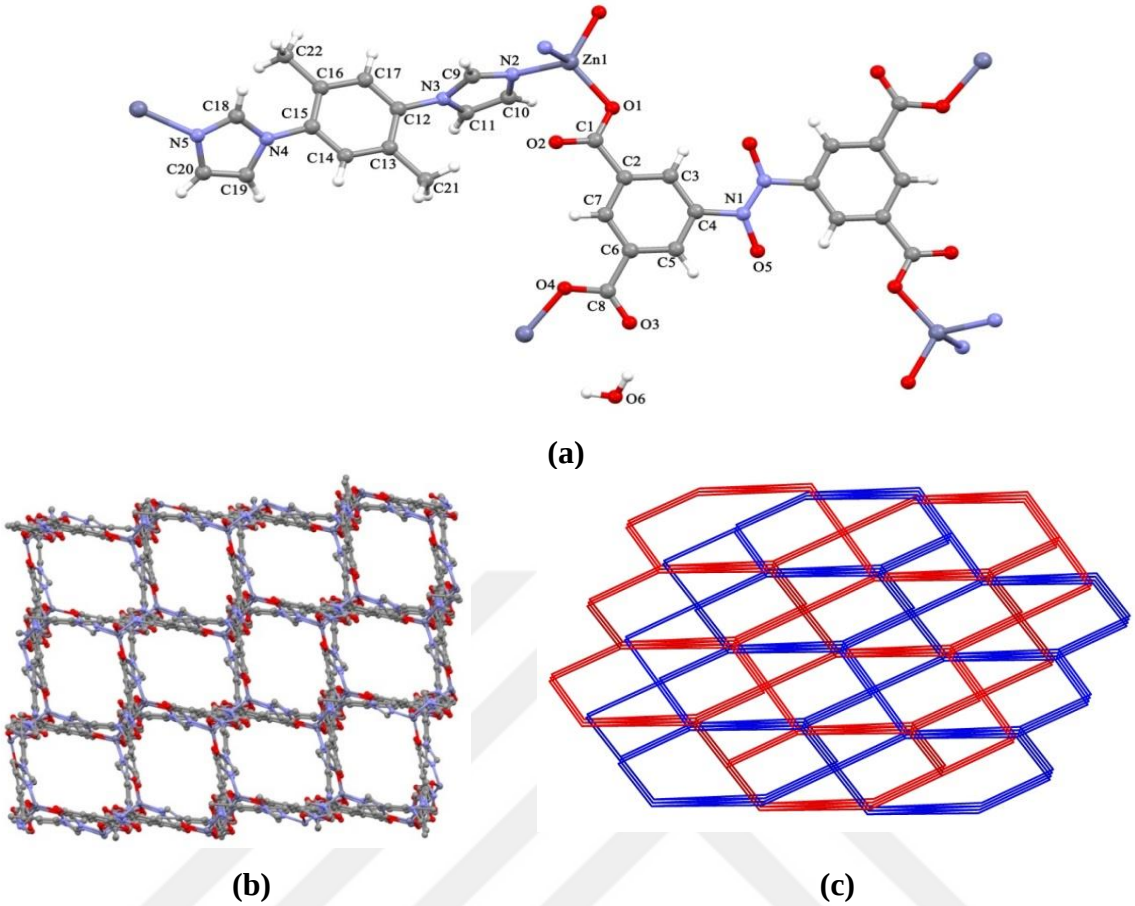
Çizelge 4.19. $[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dib})_2]_n$ (**17**) kompleksinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (º)*

Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–O1	1,962 (5)	Zn1–O4^{ii}	1,975 (5)
Zn1–N1	2,003 (4)	Zn1–N4^{i}	2,036 (4)
Bağ açıları (º)			
O1–Zn1–N1	108,2 (2)	N1–Zn1–N4^{i}	106,84 (19)
O1–Zn1–N4^{i}	91,7 (2)	O4^{ii}–Zn1–N1	115,15 (17)
O1–Zn1–O4^{ii}	115,6 (2)	O4^{ii}–Zn1–N4^{i}	116,67 (18)

*Simetri kodları: (i) x-½, y-½, -z+½; (ii) -x+½, y+½, z.

$\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dmib})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (18)

18 kompleksinin sentezinde dib ligandı yerine benzen halkalarının iki ve beş konumlarında $-CH_3$ grubu bulunan dmib ligandı kullanıldığında, 2-kat iç-içe geçmiş 3D yapı elde edilmiştir. Sentez sırasında abtc ligandı oksitlenmiş ve di-oksijenli formu oluşmuştur. Kompleks monoklinik sistemde, $P2_1/n$ uzay grubunda kristallenmiştir. Asimetrik biriminde bir Zn(II) iyonu, bir abtc, bir dmib ligandı ve bir kristal su molekülü bulunmaktadır (Şekil 4.49 (a)). Her Zn(II) iyonu bozulmuş $[ZnO_2N_2]$ tetrahedral geometriye sahiptir ve iki farklı abtc ligandından gelen iki karboksilat oksijen atomları ve iki dmib ligandından gelen azot atomları ile kuşatılmıştır. Abtc ligandı, **17** kompleksinde olduğu gibi dört Zn(II) iyonunu bağlayarak dört dişli ligant olarak davranmıştır. Kompleksin 1D yapısı, Zn(II) iyonlarının abtc ligandının 3,3′- ve 5,5′-karboksil grupları ve dmib ligandının azot atomlarından koordine olmasıyla oluşmuştur. Kompleks 3D yapıya abtc ligandı ve dmib ligandı ile genişlemiştir (Şekil 4.49 (b)). İki abtc, dört Zn(II) iyonu ve iki dmib ligandı ile 42-üyeli ve iki abtc, altı Zn(II) iyonu ve dört dmib ligantları ile 72-üyeli halkalar meydana gelmiştir. Kompleksin Şekil 4.49 (b)'de verilen kafes yapı incelendiğinde, 19,372x11,559 Å'luk geniş boşluklara sahip olduğu belirlenmiştir. Geniş boşluklar, diğer eşdeğer kafes yapının içine girmesiyle küçülmüştür. Kompleksin, $\{6^4.8^2\}\{6^6\}_2$ nokta sembolü ile 2-kat iç içe geçmiş bbf topolojiye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.49 (c)).



Şekil 4.49. 18 kompleksinin **(a)** kristal yapısı **(b)** 3D yapısı **(c)** 2-kat iç içe geçmiş 3D yapısı

Çizelge 4.20. $\{[Zn_2(\mu_4\text{-abtc})(\mu\text{-dmib})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ **(18)** seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (º) ve hidrojen bağ geometrileri*

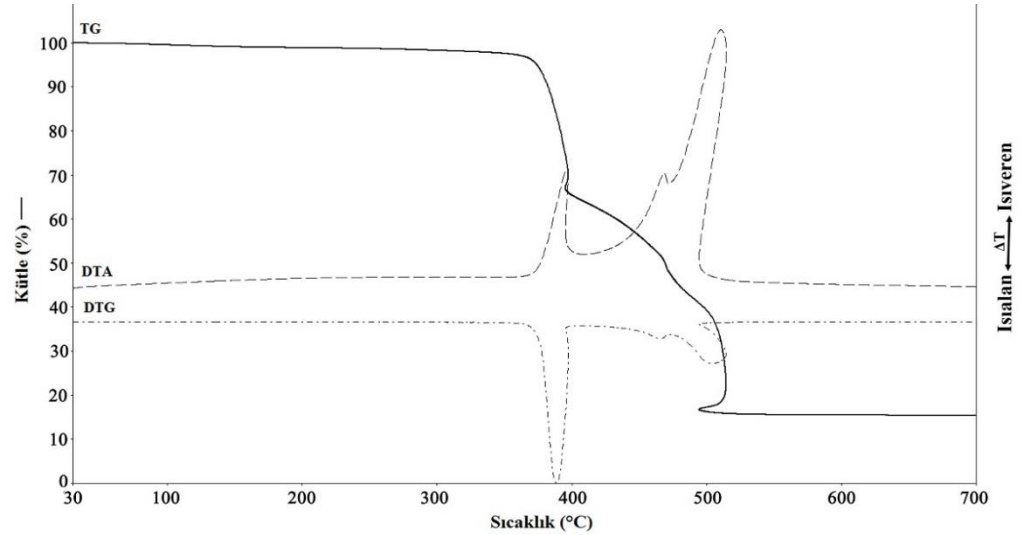
Bağ uzunlukları (Å)				
Zn1–O4^{i}	1,922 (2)	Zn1–N5^{ii}		2,032 (2)
Zn1–O1	1,970 (2)	Zn1–N2		2,005 (2)
Bağ açıları (º)				
O4^{i}–Zn1–O1	110,27 (8)	O4^{i}–Zn1–N5^{ii}		102,79 (8)
O4^{i}–Zn1–N2	114,60 (8)	O1–Zn1–N5^{ii}		116,69 (8)
O1–Zn1–N2	111,25 (8)	N2–Zn1–N5^{ii}		100,88 (8)
D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O6–H6A···O1^{iii}	0,85	2,11	2,919 (3)	160
O6–H6B···O3	0,85	2,11	2,911 (3)	156

*Simetri kodları: (i) x−½, −y+½, z−½; (ii) −x+3/2, y−½, −z+½; (iii) x+½, −y+½, z+½

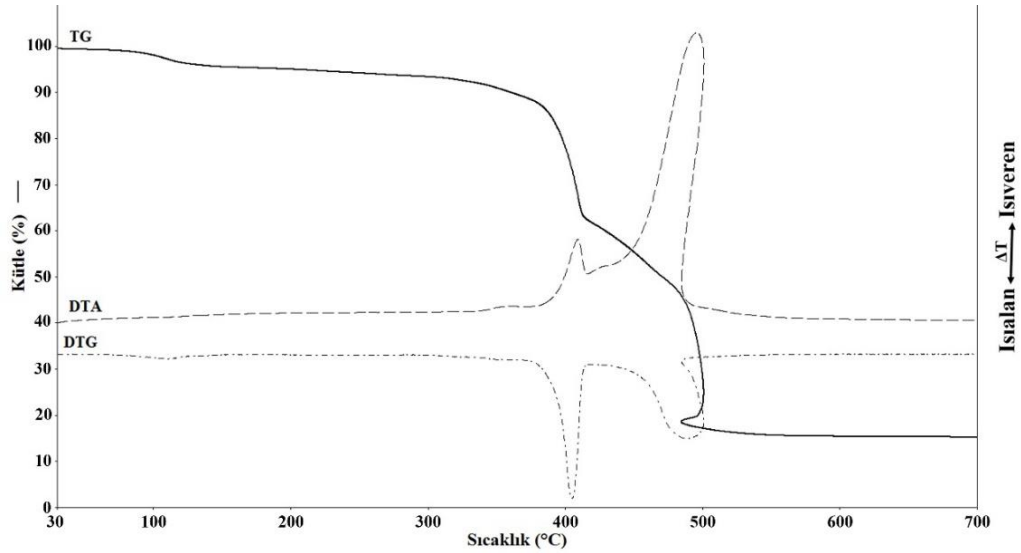
4.4. Termal Analiz Çalışmaları

Komplekslerin termal özellikleri ve termal kararlılıkları, 30-700 ^{o}C aralığında kuru hava atmosferinde termal analiz yöntemleri (TG, DTG ve DTA) ile belirlenmiştir.

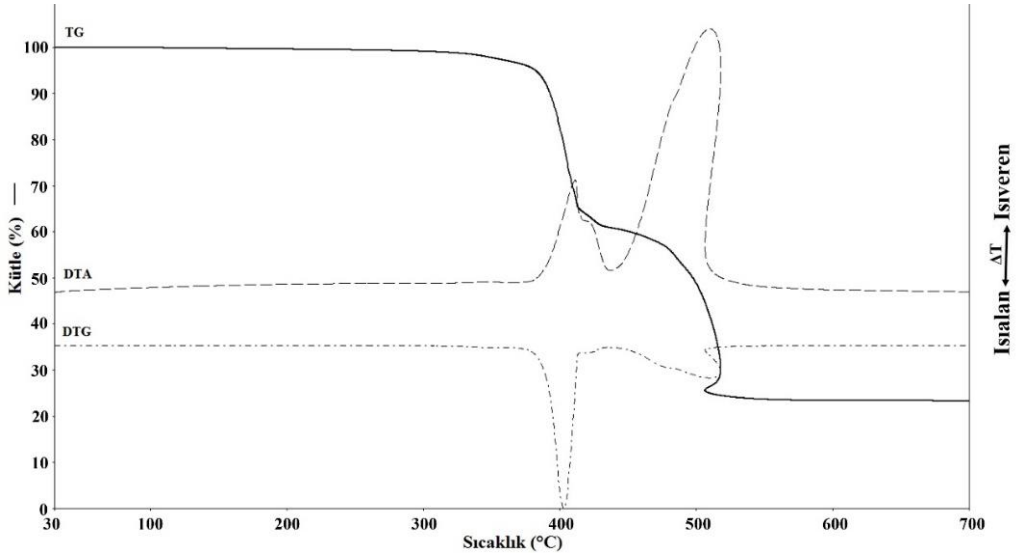
1-3 kompleksinin termal analiz eğrileri bir arada değerlendirilmiştir. **1-3** kompleksleri sırasıyla 295, 77 ve 279 ^{o}C'ye kadar termal olarak kararlıdır (Şekil 4.50-4.52). Kompleksler ısıtılmaya devam edildiğinde ligantlar bozunarak uzaklaşmaktadır. Son kalan bozunma ürünlerinin, **1** kompleksi için ZnO (den.: % 15,69, teo.: % 16,30), **2** kompleksi için ZnO (den.: 15,87 %, teo.: % 16,30) ve **3** kompleksi için CdO (den.: % 23,64, teo.: % 23,61) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.50. 1 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

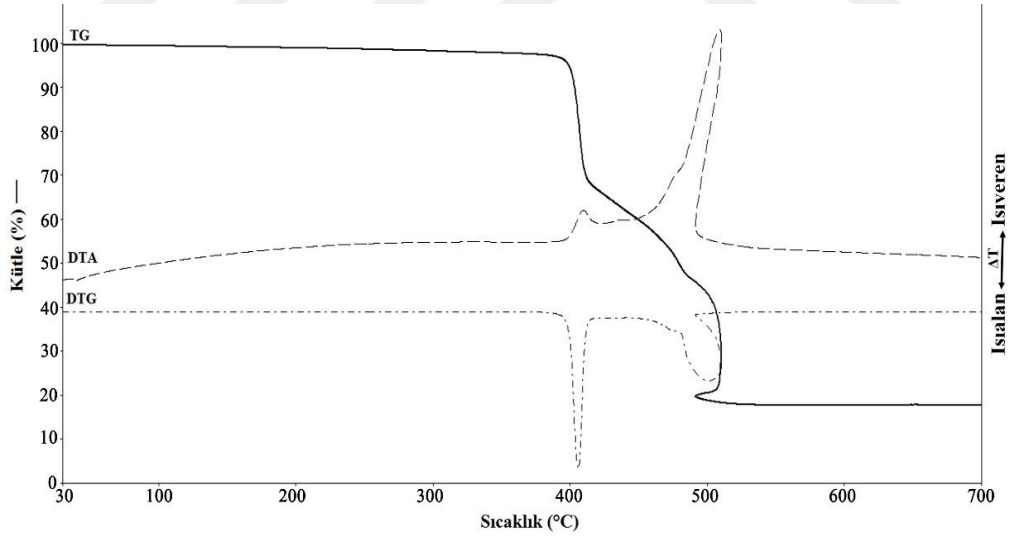


Şekil 4.51. 2 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



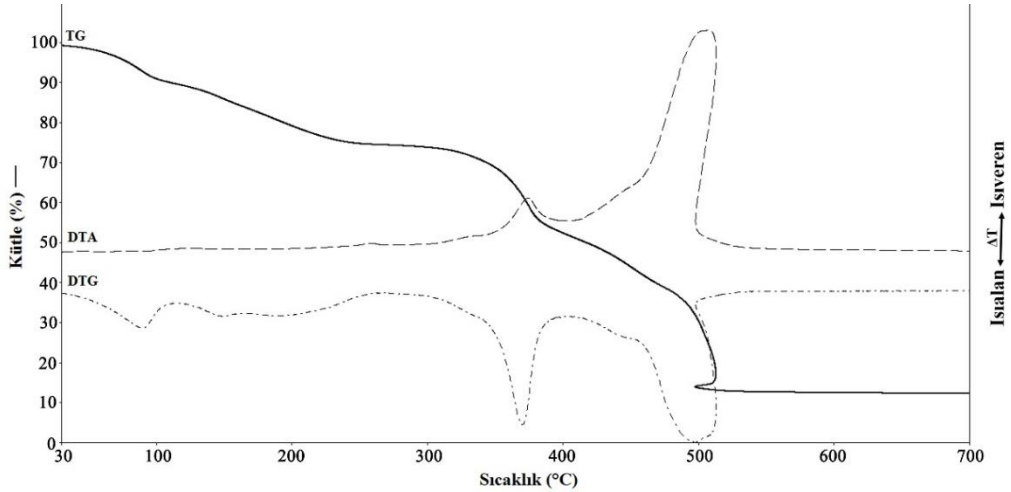
Şekil 4.52. 3 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

4 kompleksi 347 ºC'ye kadar termal olarak kararlıdır. Isıtılmaya devam edildiğinde ekzotermik olarak parçalanır. Son kalan ürün ZnO'tir (den.: % 17,70; teo.: % 16,30) (Şekil 4.53).



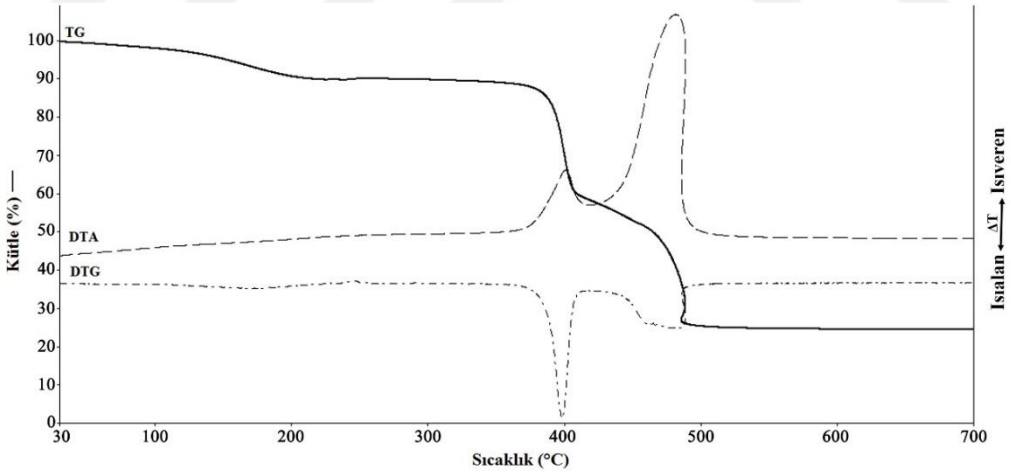
Şekil 4.53. 4 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

5 kompleksinin termal analiz eğrisi incelendiğinde, 30-250 ºC aralığında meydana gelen % 24,2'lik kütle kaybı, yapıdan dört H_2O ve bir DMF molekülünün uzaklaşmasına karşılık geldiği görülmektedir (teo.: % 22,60). Kompleks ısıtılmaya devam edildiğinde yapı ekzotermik olarak parçalanmaktadır. Son kalan ürün ZnO'tir (den.: % 13,10 %, teo.: 12,56 %) (Şekil 4.54).



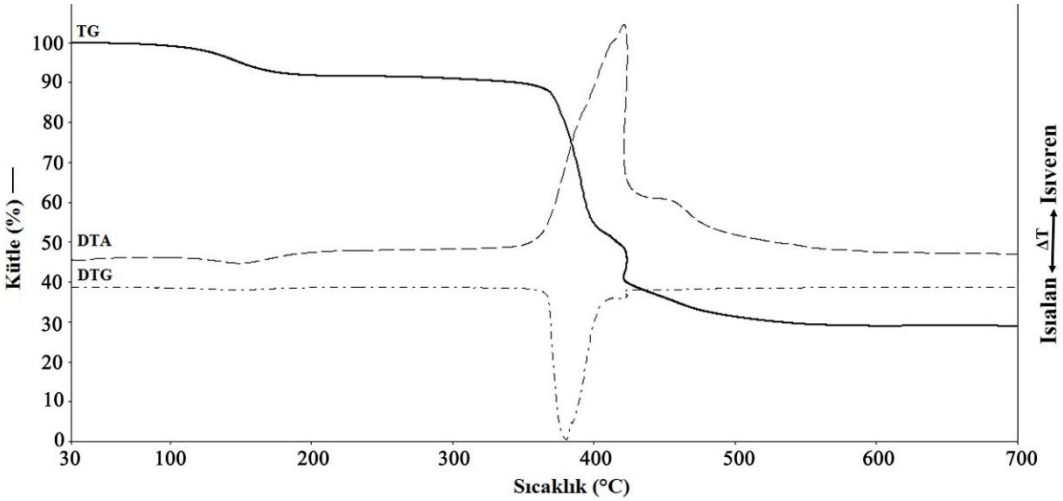
Şekil 4.54. 5 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

6 kompleksinin ilk basamağında, 35-230 ºC sıcaklık aralığında % 7,72'lik kütle kaybı ile DMF molekülü uzaklaşmıştır (teo.: % 9,60). DMF molekülü uzaklaştırıldıktan sonra kompleks 326 ºC'ye kadar kararlılık göstermiştir. Isıtılmaya devam edildiğinde, 326-417 ºC sıcaklık aralığında % 31,53'lük kütle kaybı ile 1,4-betix nötral ligandı uzaklaşmış (teo.: % 31,08) ve daha sonra anyonik ligant bozunmuştur. Son bozunma ürünü CdO'tir (den.: % 25,01; teo.: % 27,05) (Şekil 4.55).



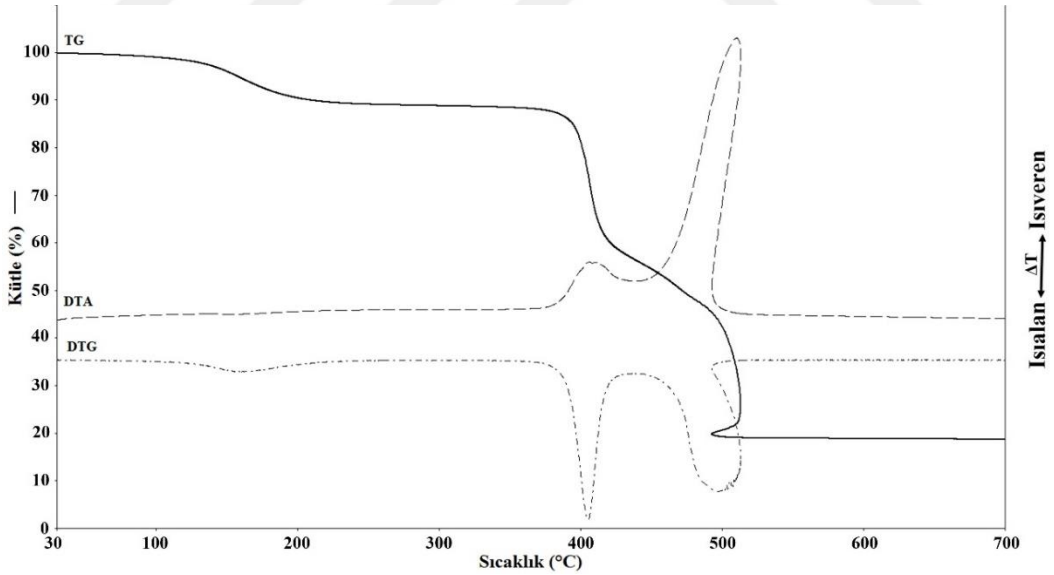
Şekil 4.55. 6 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

7 kompleksinin termal analiz eğrisinde, ilk basamakta 75-180 ºC aralığında yapıdan bir akua ligandı endotermik olarak uzaklaşmaktadır (den.: % 7,30; teo.: % 4,16). Susuz kompleks 308 ºC'ye kadar kararlı kalmış ve ısıtılmaya devam edildiğinde ekzotermik olarak bozunmuştur. Son bozunma ürünü CdO'tir (den: % 29,25; teo.: % 29,67) (Şekil 4.56).



Şekil 4.56. 7 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

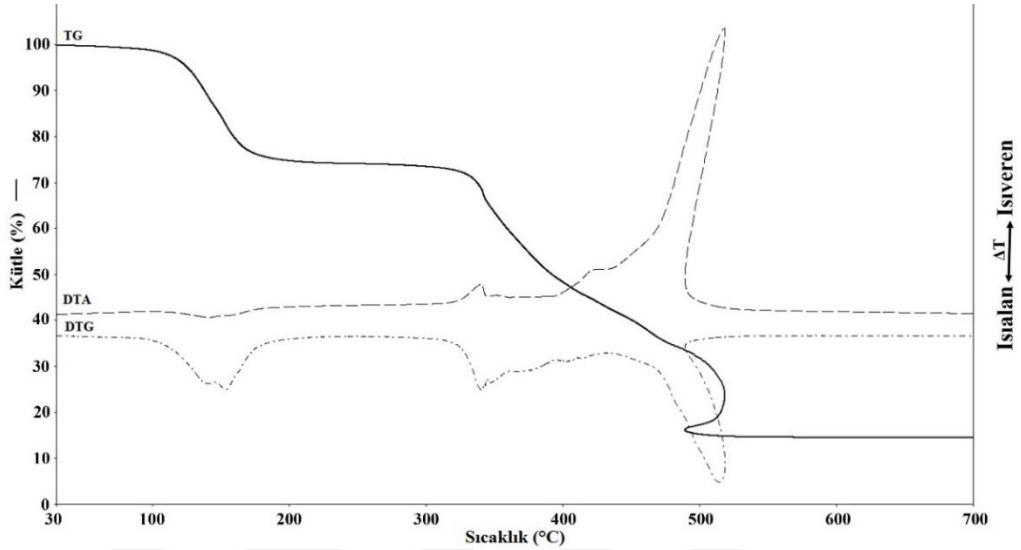
8 kompleksinin termal analiz eğrisinde, 61-240 ºC sıcaklık aralığında yapıdan DMF molekülü uzaklaşmaktadır. Kompleks 350 ºC'ye kadar kararlıdır. Isıtılmaya devam edildiğinde yapı parçalanarak bozunmuş ve ZnO bozunma ürünü olarak kalmıştır (den.: % 18,92; teo.: % 18,46) (Şekil 4.57).



Şekil 4.57. 8 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

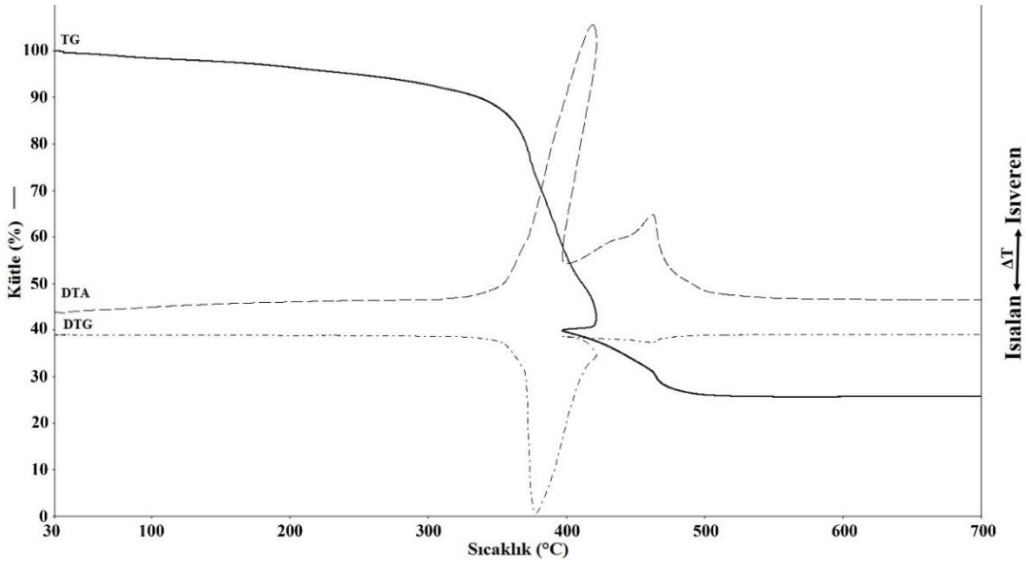
9 kompleksinin termal analiz eğrisinde, ilk basamakta 55-200 ºC aralığında DMF molekülü uzaklaşmıştır (den.: % 24,93; teo.: % 24,00). DMF uzaklaştıktan sonra kompleks 299 ºC'ye kadar kararlı kalmıştır. 300-397 ºC aralığında yapıdan 1,5-bipe ligandı (den.: %

24,46; teo.: % 24,93) ve abtc ligandları ekzotermik olarak parçalanarak uzaklaşmaktadır. Son kalan bozunma ürünü ZnO'tir (den.: % 14,69; teo.: % 13,30) (Şekil 4.58).



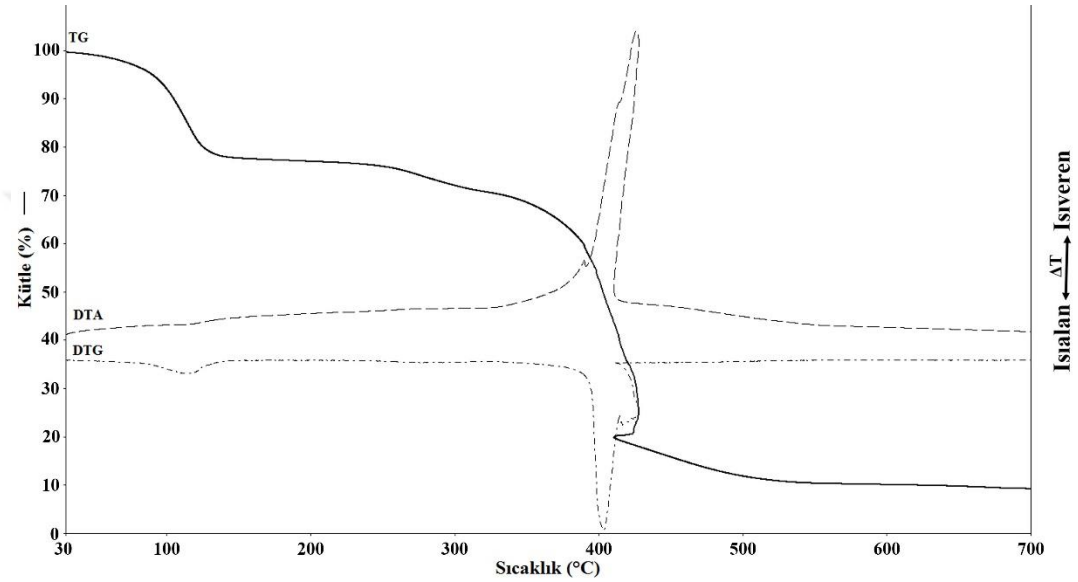
Şekil 4.58. 9 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

10 kompleksinin termal analiz eğrisinde, 35-196 ºC sıcaklık aralığında yapıdan bir H_2O molekülü uzaklaşmıştır (den.: % 3,30; teo.: % 3,41) (Şekil 4.59). Kompleks ısıtılmaya devam edildiğinde, 196-400 ºC aralığında 1,5-bipe ligandı parçalanmış ve aynı zamanda anyonik ligant da ekzotermik olarak bozunmaya başlamıştır. Son bozunma ürünü olarak CdO kalmıştır (den.: % 25,74; teo.: % 24,33).

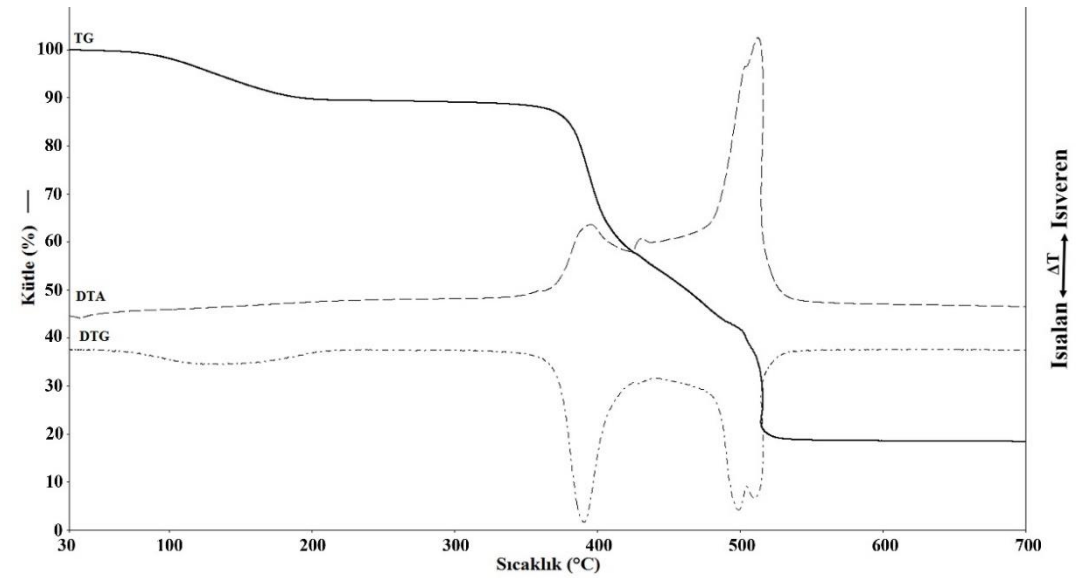


Şekil 4.59. 10 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

11 ve **12** kompleksinin termal analiz eğrilerinde, 38-148 ve 66-206 ºC sıcaklık aralıklarında yapıdan DMA molekülü uzaklaşmıştır (**11** için, den.: % 21,74, teo.: % 18,86; **12** için, den.: % 10,00, teo.: %10,07). DMA uzaklaştıktan sonra kompleksler 243 ve 334 ºC'ye kadar kararlılık göstermişlerdir. Kompleksler ısıtılmaya devam edildiğinde ligantlar ekzotermik olarak parçalanmış ve ZnO bozunma ürünü olarak kalmıştır (**11** için den.: % 9,97, teo.: % 8,77; **12** için, den.: % 18,76; teo.: % 18,74) (Şekil 4.60 ve Şekil 4.61).

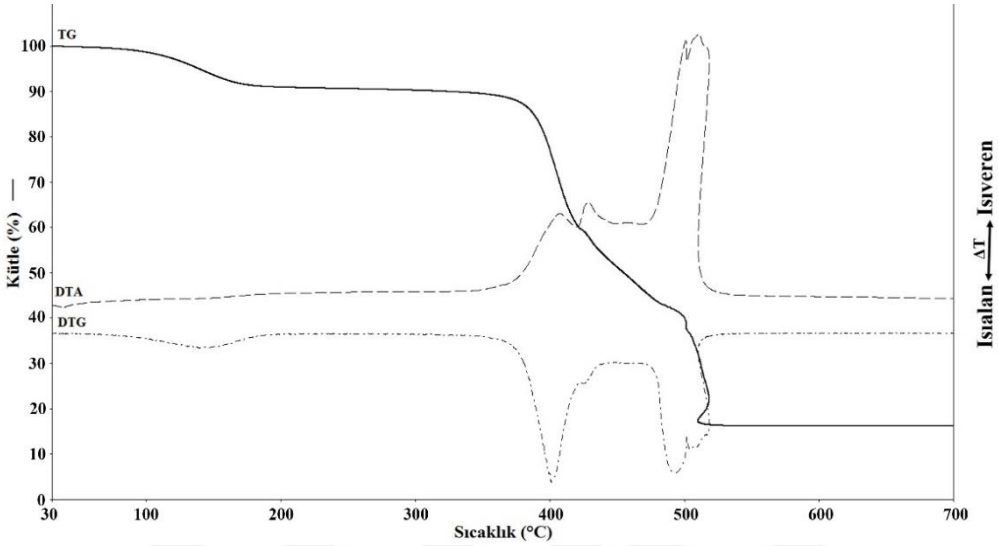


Şekil 4.60. 11 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



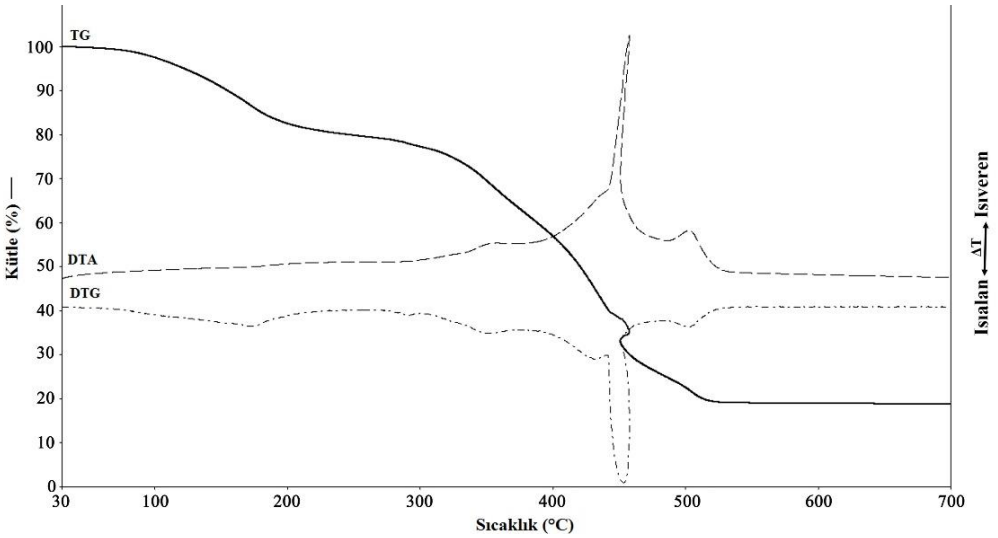
Şekil 4.61. 12 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

13 kompleksinde, 66-192 ºC sıcaklık aralığında yapıdan % 8,6'lık kütle kaybı ile DMF molekülü uzaklaşmıştır (teo.: % 7,08) ve kompleks 330 ºC'ye kadar kararlı kalmıştır. Isıtılmaya devam edildiğinde, ligandlar ekzotermik olarak bozunmuştur. Son kalan bozunma ürünü ZnO'tir (den.: % 16,29; teo.: % 15,69) (Şekil 4.62).



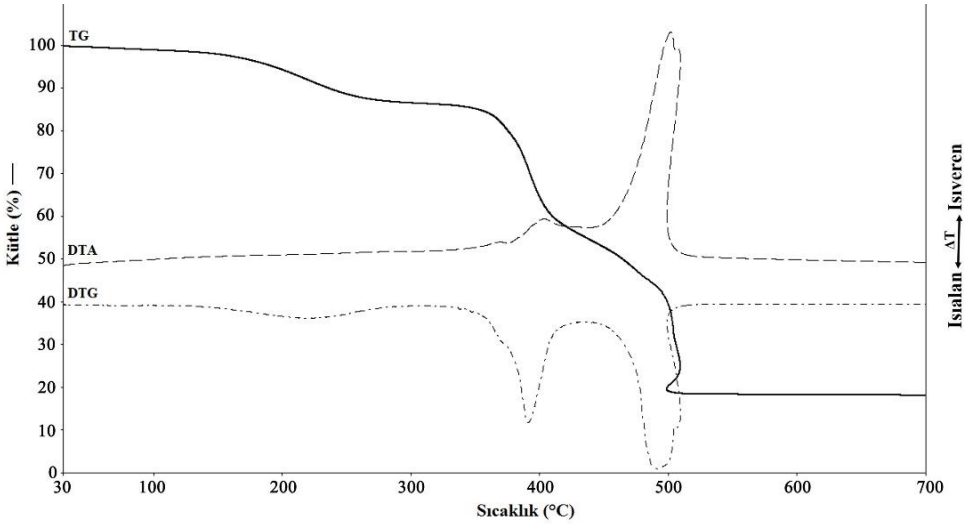
Şekil 4.62. 13 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

14 kompleksinin termal analiz eğrisinde, 54-275 ºC sıcaklık aralığında yapıda tüm DMA molekülleri uzaklaşmıştır (den.: % 21,10; teo.: % 23,64). Isıtılmaya devam edildiğinde, diğer komplekslerde olduğu gibi ligandlar ekzotermik olarak yapıdan uzaklaşmıştır. Son bozunma ürünü ise ZnO'tir (den.: %19,05; teo.: %14,66) (Şekil 4.63).



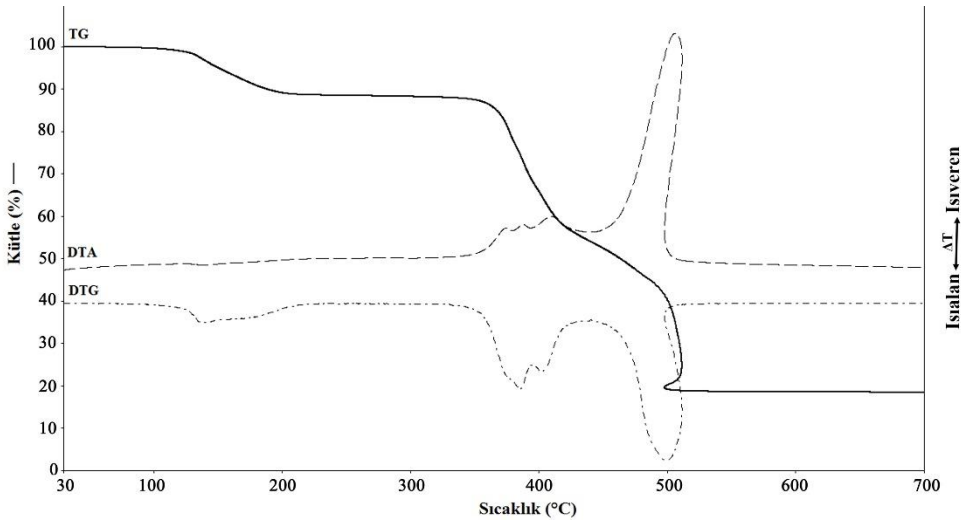
Şekil 4.63. 14 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

15 kompleksinin termal analiz eğrisinde, ilk basamakta 47-292 ºC aralığında yapıdan bir DMF molekülü endotermik olarak uzaklaşmıştır (den.: % 13,40; teo.: % 13,36). Isıtılmaya devam edildiğinde kompleks ekzotermik olarak parçalanmıştır. Son kalan ürün ZnO olduğu belirlenmiştir (den.: % 18,39; teo.: % 19,74) (Şekil 4.64).



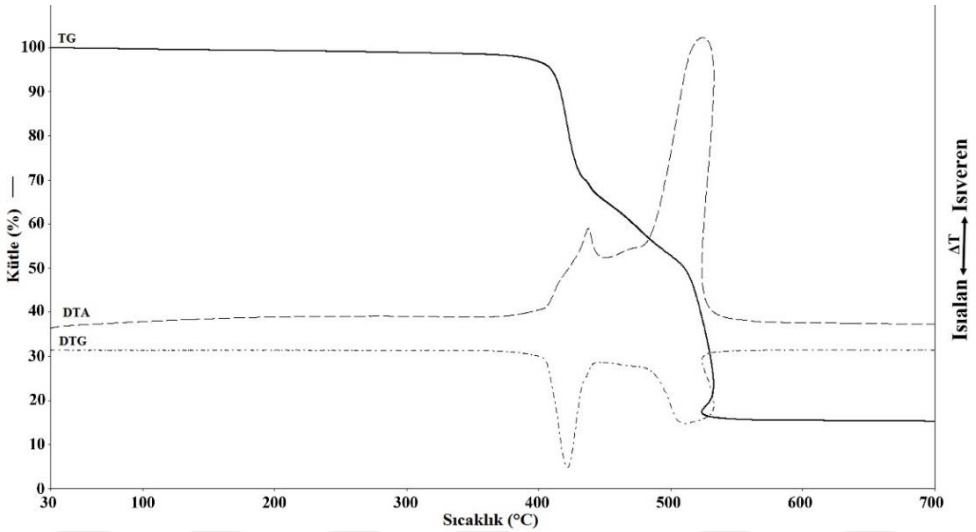
Şekil 4.64. 15 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

16 kompleksinin termal analiz eğrisinde, 91-214 ºC sıcaklık aralığında yapıdan DMF molekülü uzaklaşmıştır (den.: % 11,33; teo.:% 11,71). Kompleksteki DMF molekülü uzaklaştıktan sonra 323 ºC'ye kadar kararlıdır. Isıtılmaya devam edildiğinde yapı parçalanarak bozunmuş ve ZnO kalmıştır (den.: %18,69; teo.: %18,74) (Şekil 4.65).

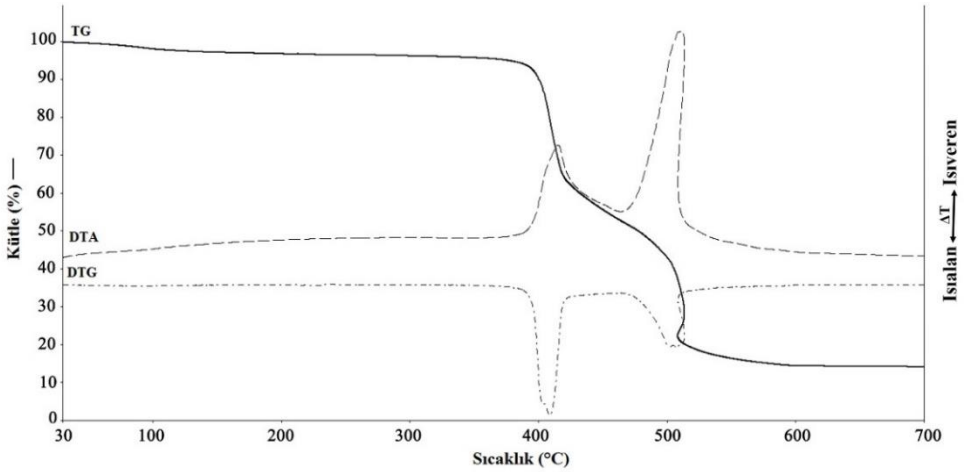


Şekil 4.65. 16 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

18 kompleksinde ilk basamakta 41-143 ºC sıcaklık aralığında yapıdan % 2,82'lik kütle kaybı ile bir kristal su molekülü uzaklaşmıştır (teo.: % 3,49). **17** kompleksi ve susuz **18** kompleksleri sırayla 355 ve 348 ºC'ye kadar kararlılık göstermiştir. Isıtılmaya devam edildiğinde sırasıyla 555 ve 600 ºC'ye kadar gözlenen kütle kayıpları yapıların parçalandığını göstermektedir. Son kalan ürün her iki bileşik için ZnO'tir (**17** için, den.: % 15,58; teo.: %17,28; **18** için, den.: % 14,43; teo.: % 15,73) (Şekil 4.66 ve 4.67).



Şekil 4.66. 17 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri



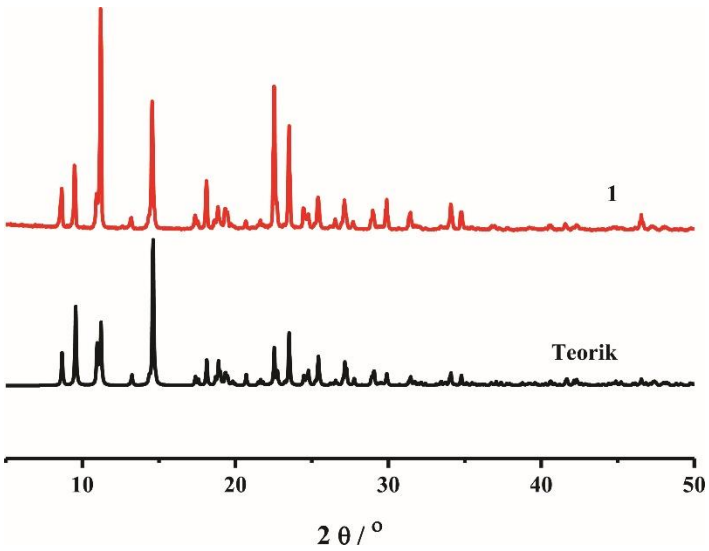
Şekil 4.67. 18 kompleksinin TG, DTG ve DTA eğrileri

4.5. Toz X-Işınları Çalışmaları

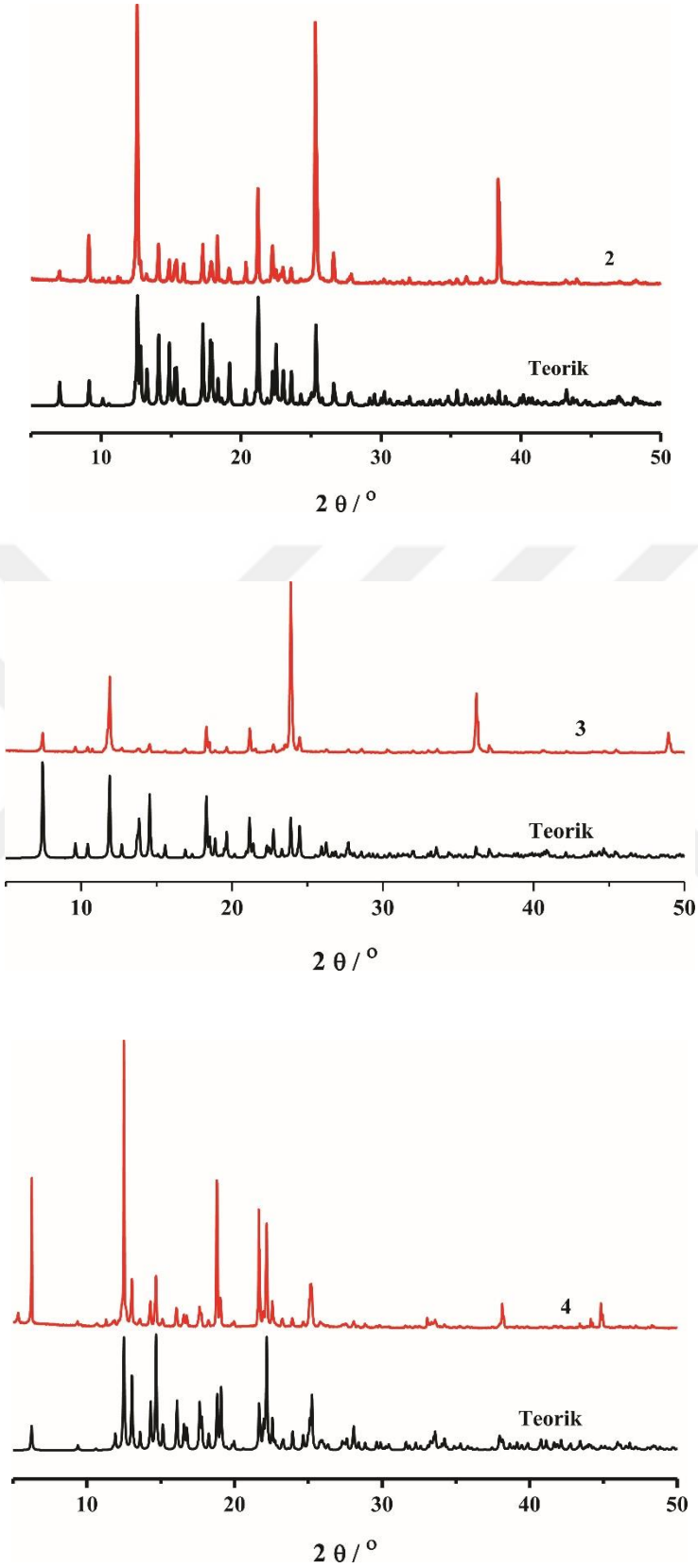
Elde edilen komplekslerin saflığını belirlemek için komplekslerin toz X-ışınları (XRD) analizleri yapılmıştır. Faz saflığı için tek kristal analiz sonuçlarının mercury 3.0

programıyla simüle edilen teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 4.68-4.74 aralığında verilen teorik ve deneysel toz X ışınları desenlerinin birbiriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen tüm yapıların aynı saflıkta olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

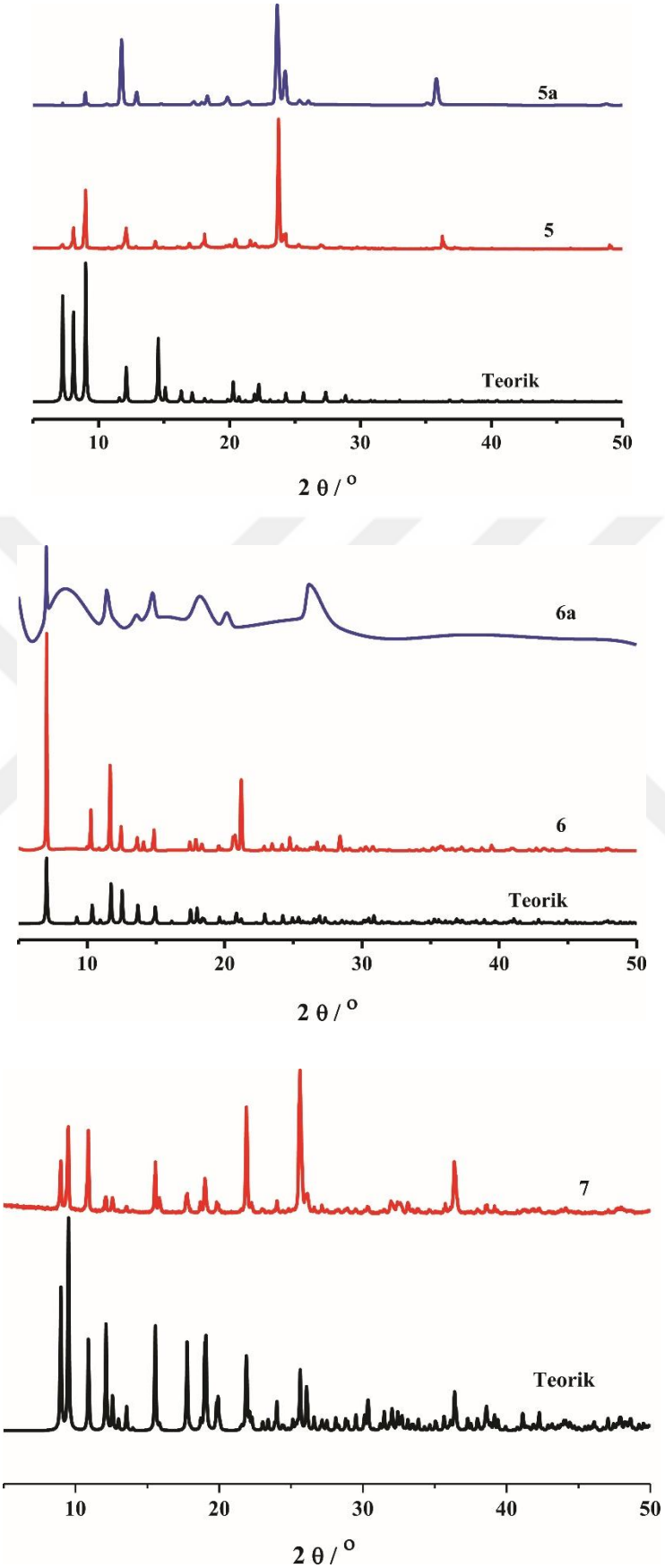
Ayrıca, tek kristal sonuçlarına göre gözeneklerinde DMF ve DMA gibi çeşitli çözücü molekülleri bulunduran bazı kompleksler gaz adsorpsiyon çalışmalarından önce aktifleştirilmiştir. Komplekslerin aktifleştirme işlemi, komplekslerin metanol çözücüsünde bir hafta bekletilmesiyle yapılmıştır (Metanol çözücüsü her gün yenisi ile değiştirilmiştir). Daha sonra termal analizleri kontrol edilerek uygun sıcaklıkta bekletilerek gözenekler tamamen boşaltılmıştır. Aktifleştirme işleminden sonra kompleksin yapısının bozulup bozulmadığını tespit etmek için toz-XRD desenleri kaydedilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi komplekslerin (**5a-16a**) kafes yapılarını koruduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda **5** kompleksi için gözenekte bulunan su moleküllerini uzaklaştırmak için sadece 105 ºC'de aktifleştirme işlemi yapılmıştır (**5b**). Komplekslerde aktifleştirme işleminden sonra piklerdeki (2θ açılarındaki) küçük kaymalar, çözücü molekülü ile yapı arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Çözücü molekülü uzaklaşması ile pikler azda olsa kaymaktadır. **6a**, **9a** ve **14a** komplekslerinde toz XRD desenlerindeki çoğu piklerin kaybolması, komplekslerin kristalitelerinin iyice zayıfladığının göstergesidir. Gözenekli malzemelerin aktifleştirme işleminden sonra da kafes yapılarını koruduğu toz-XRD desenleri ile belirlenmiştir. Bu komplekslerle gaz adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.



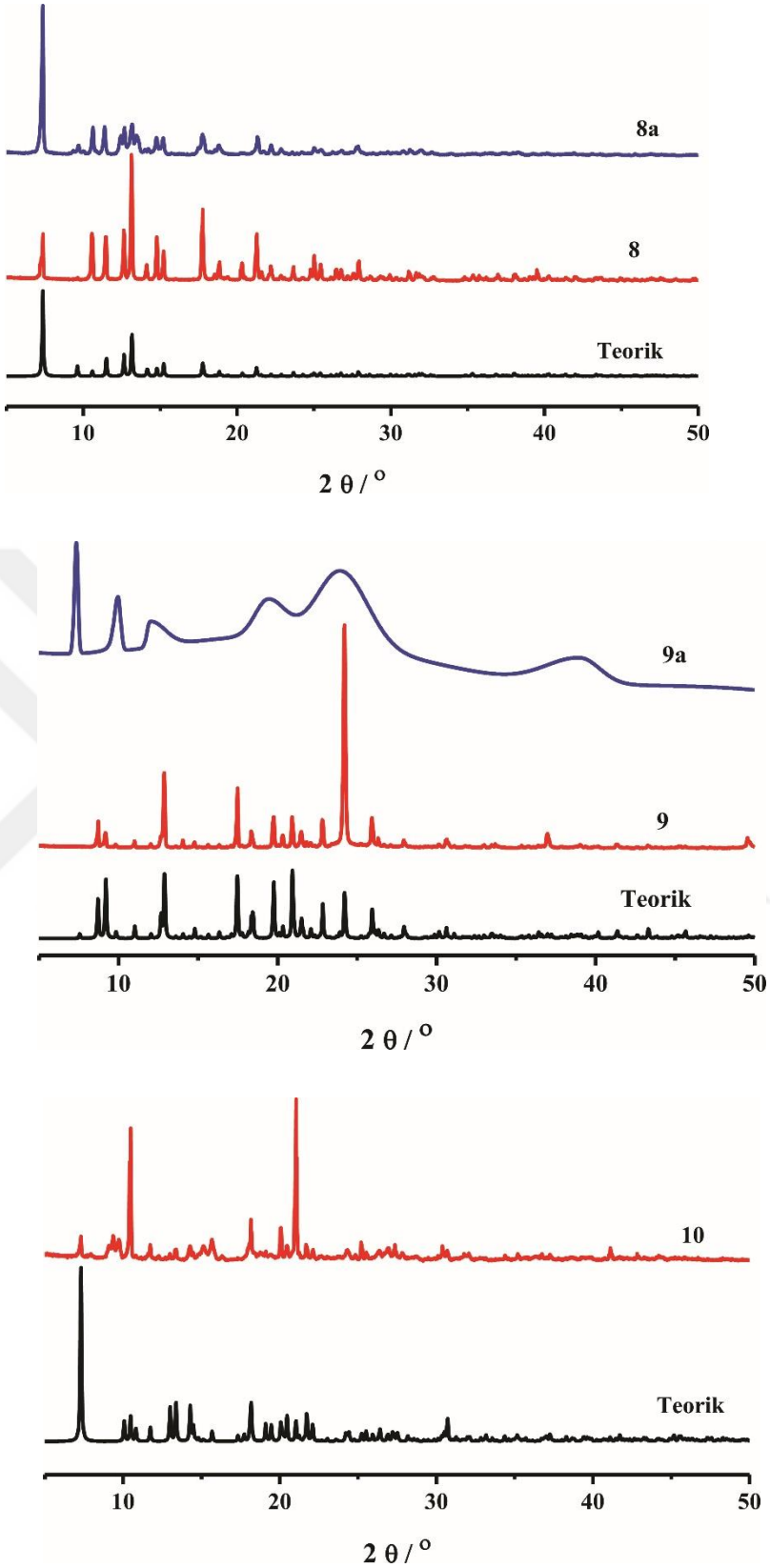
Şekil 4.68. **1** kompleksinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri



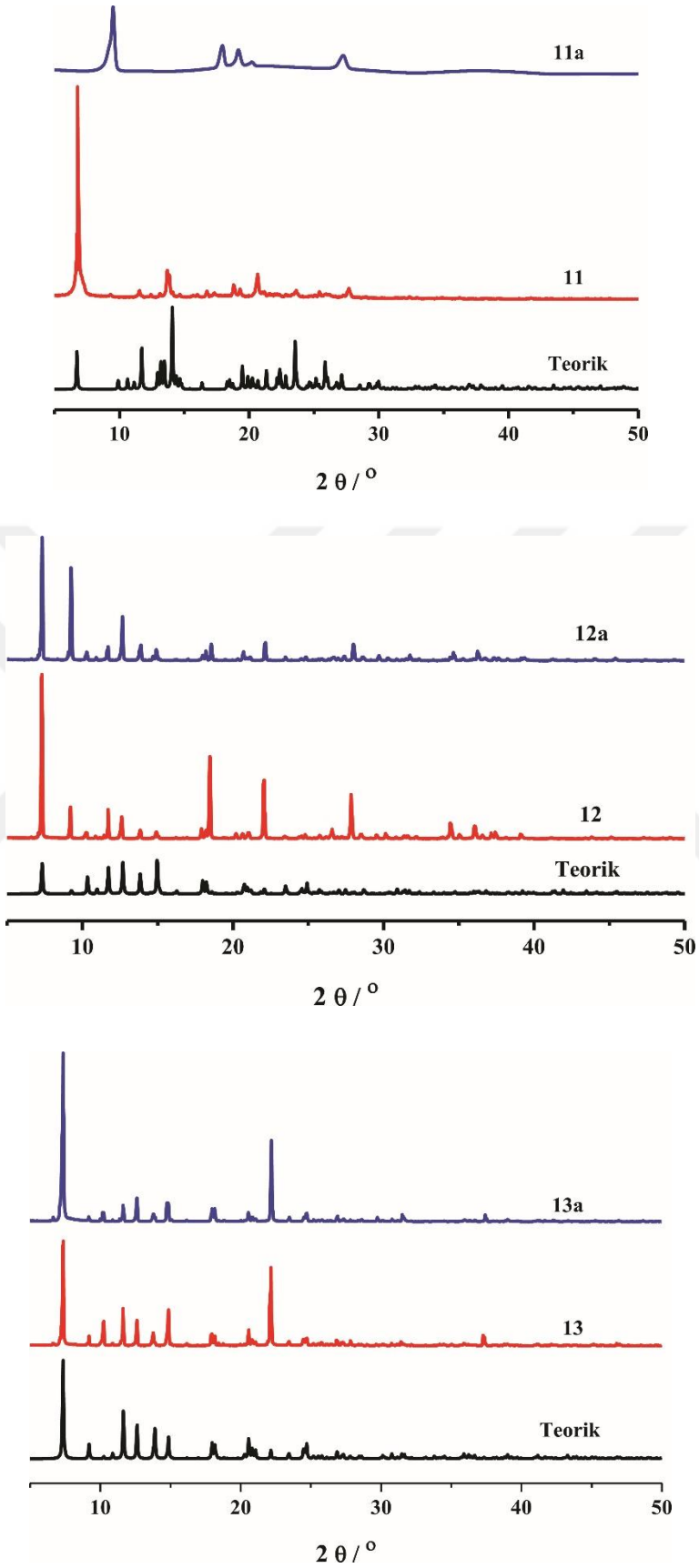
Şekil 4.69. **2-4** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri



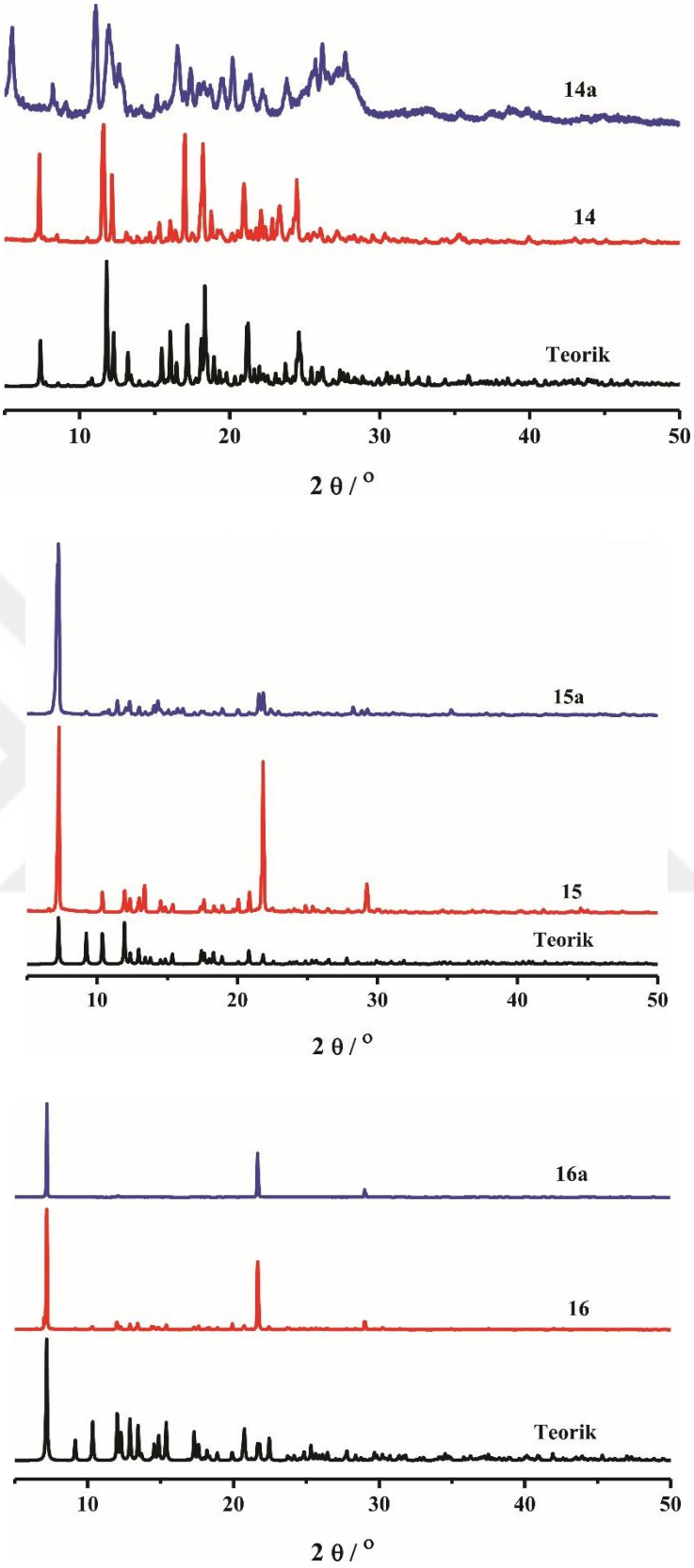
Şekil 4.70. **5-7** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri



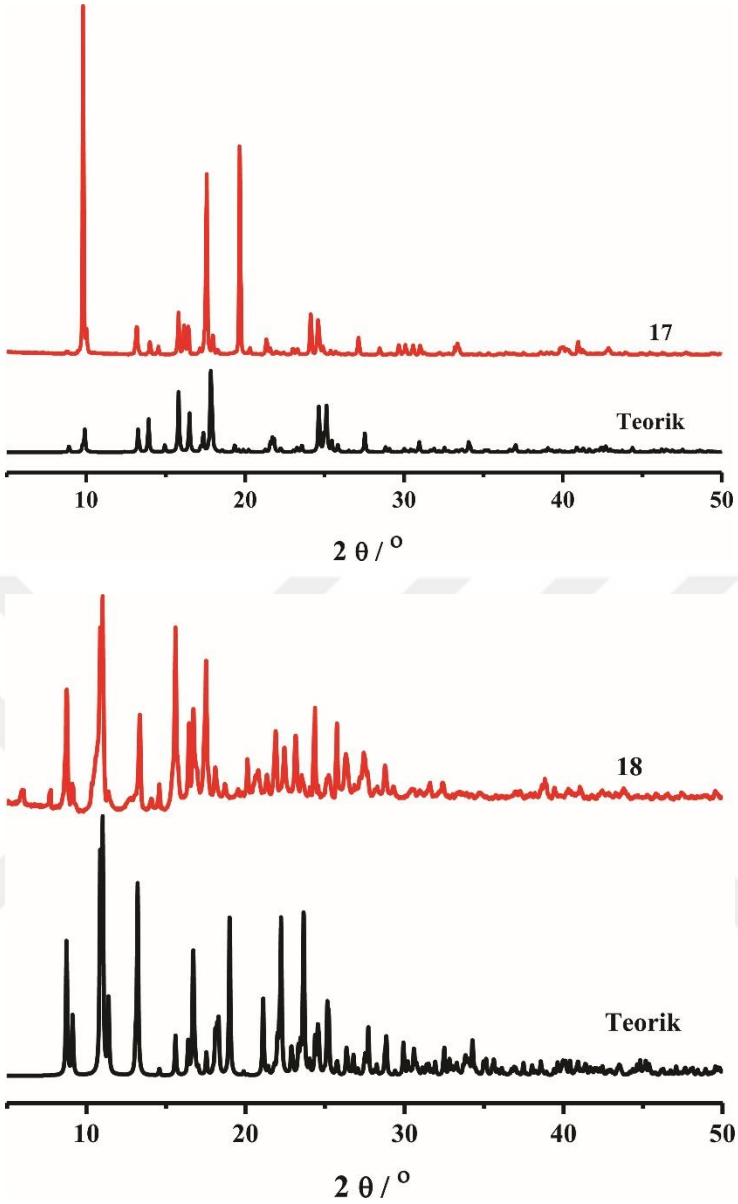
Şekil 4.71. **8-10** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri



Şekil 4.72. **11-13** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri



Şekil 4.73. **14-16** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri

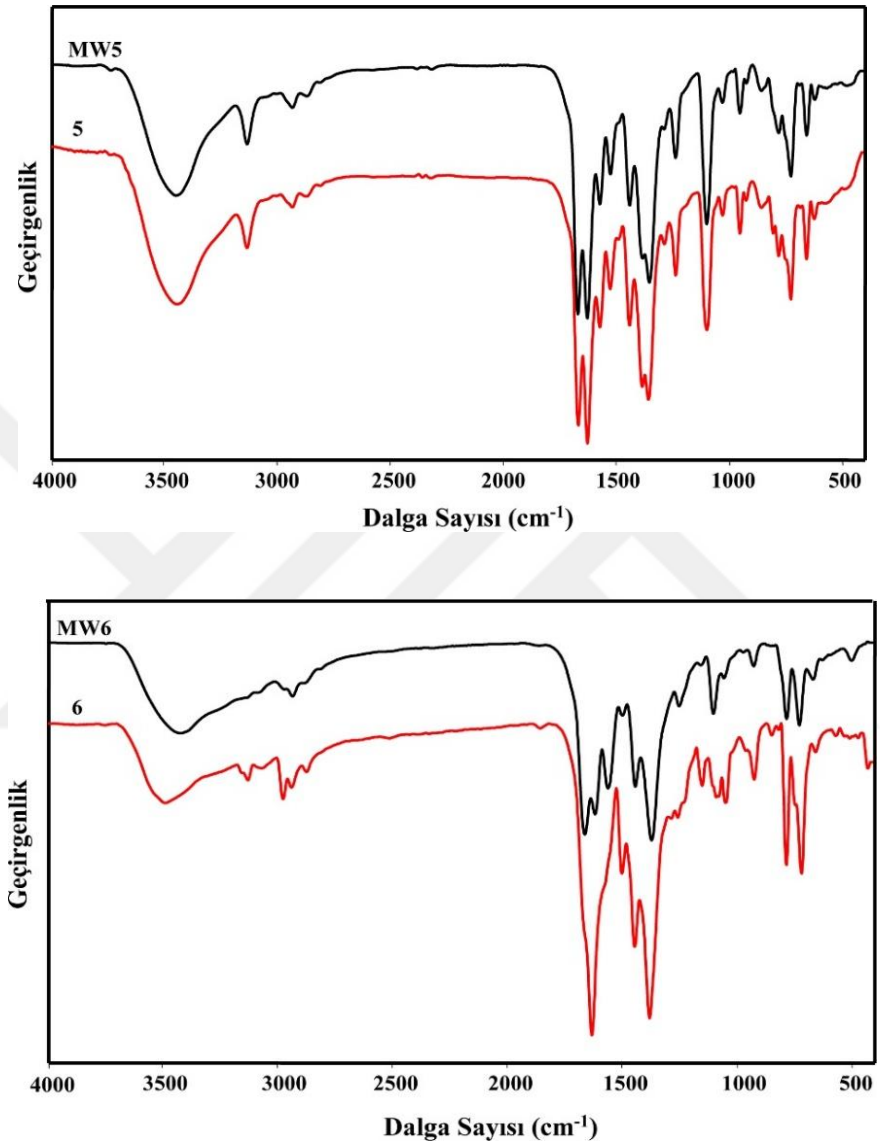


Şekil 4.74. **17** ve **18** komplekslerinin teorik ve deneysel toz XRD desenleri

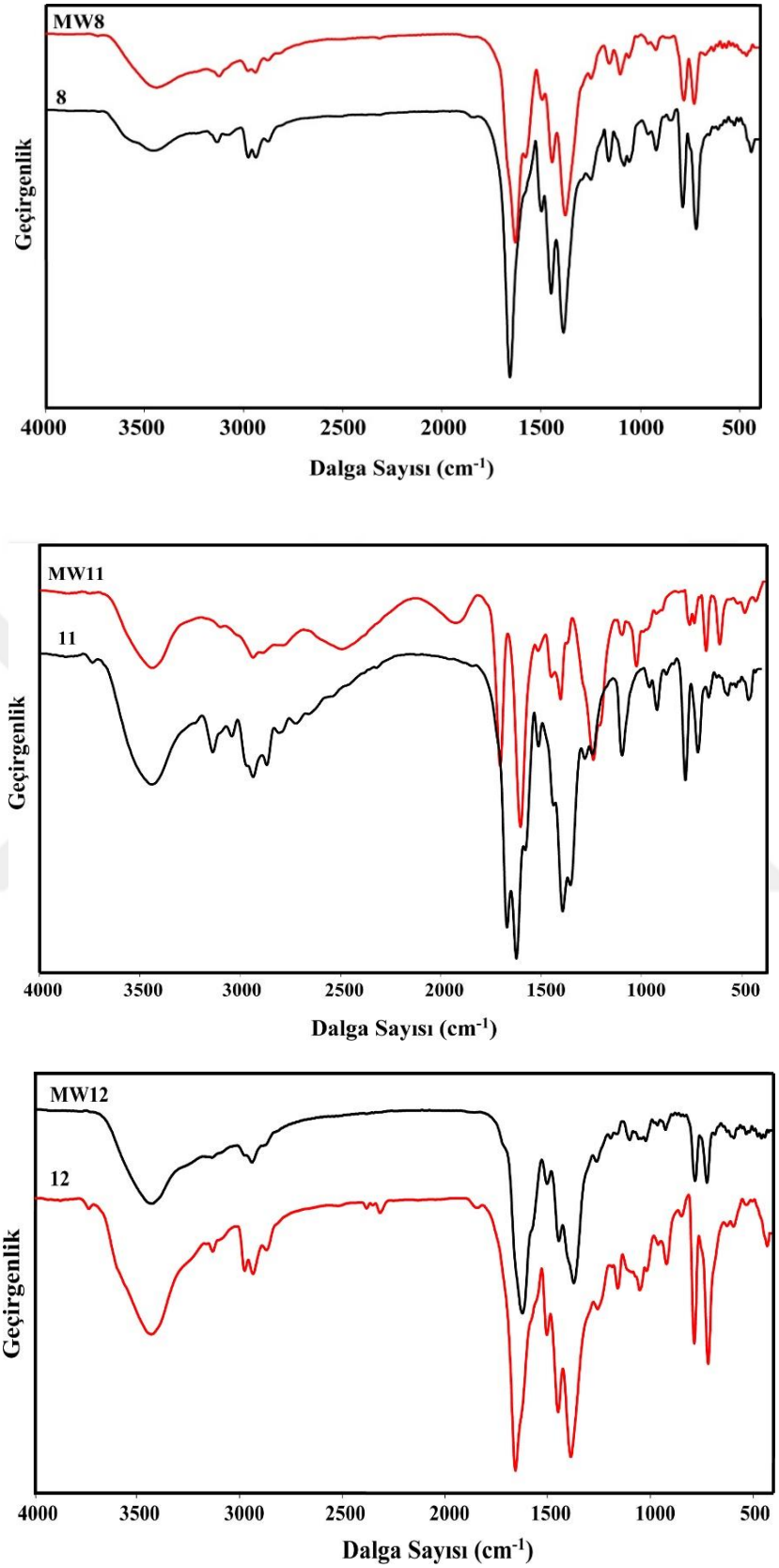
4.6. Mikrodalga ile Sentez Çalışmaları

Tez kapsamında solvotermal yöntemle sentezlenen ve gözenekli 3D kompleksler mikrodalga (MW) yöntemiyle de sentezlenmiştir. Komplekslerin mikrodalga ile yeniden sentezlenmesinin amacı kompleksleri kısa sürede elde etmektir. Ayrıca, mikrodalga sentez yöntemi ile daha küçük boyutlu malzemeler elde etmek mümkündür. Mikrodalga ile sentezler solvotermal ile benzer yöntemle hazırlanmış ve 40 dakika süreyle 100 ºC'de 600 W'lık bir mikrodalga enerjisine maruz bırakılmıştır. 40 dakika sonra mikrodalga kesilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen çökelek süzülerek ayrılmış ve kurutulmuştur.

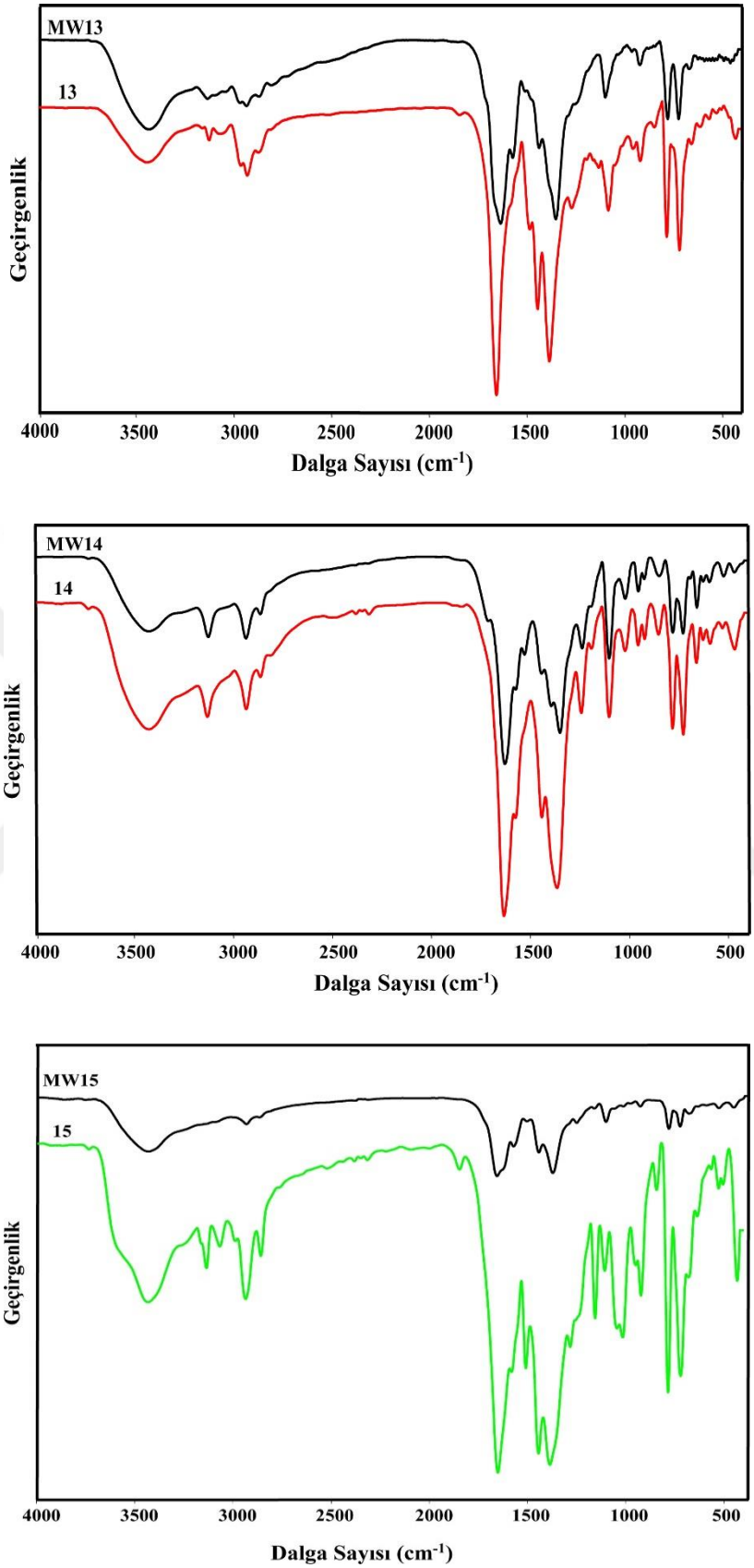
Solvotermal yöntem ve mikrodalga ile sentezlenen komplekslerin IR spektrumları karşılaştırıldığında, IR spektrumlarının aynı olduğu görülmüştür (Şekil 4.75-4.78). **9** kompleksi ise mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilememiştir.



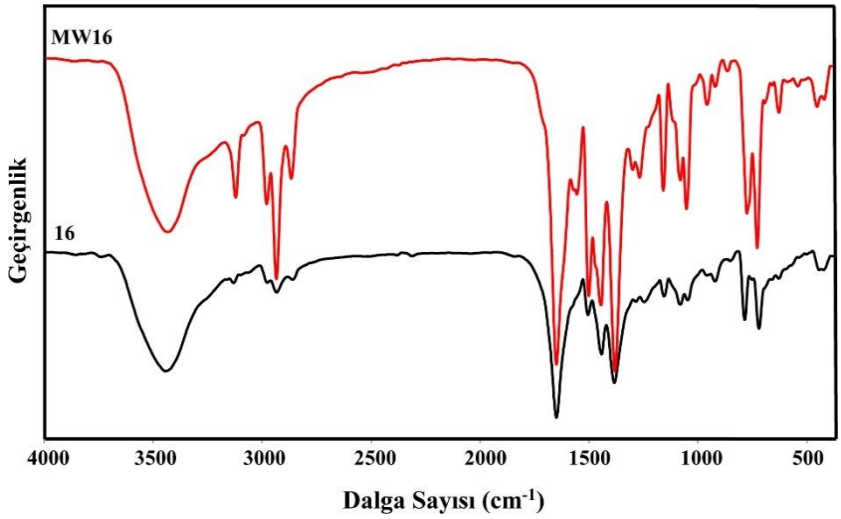
Şekil 4.75. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **5** ve **6** kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.76. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **8**, **11** ve **12** komplekslerinin IR spektrumları

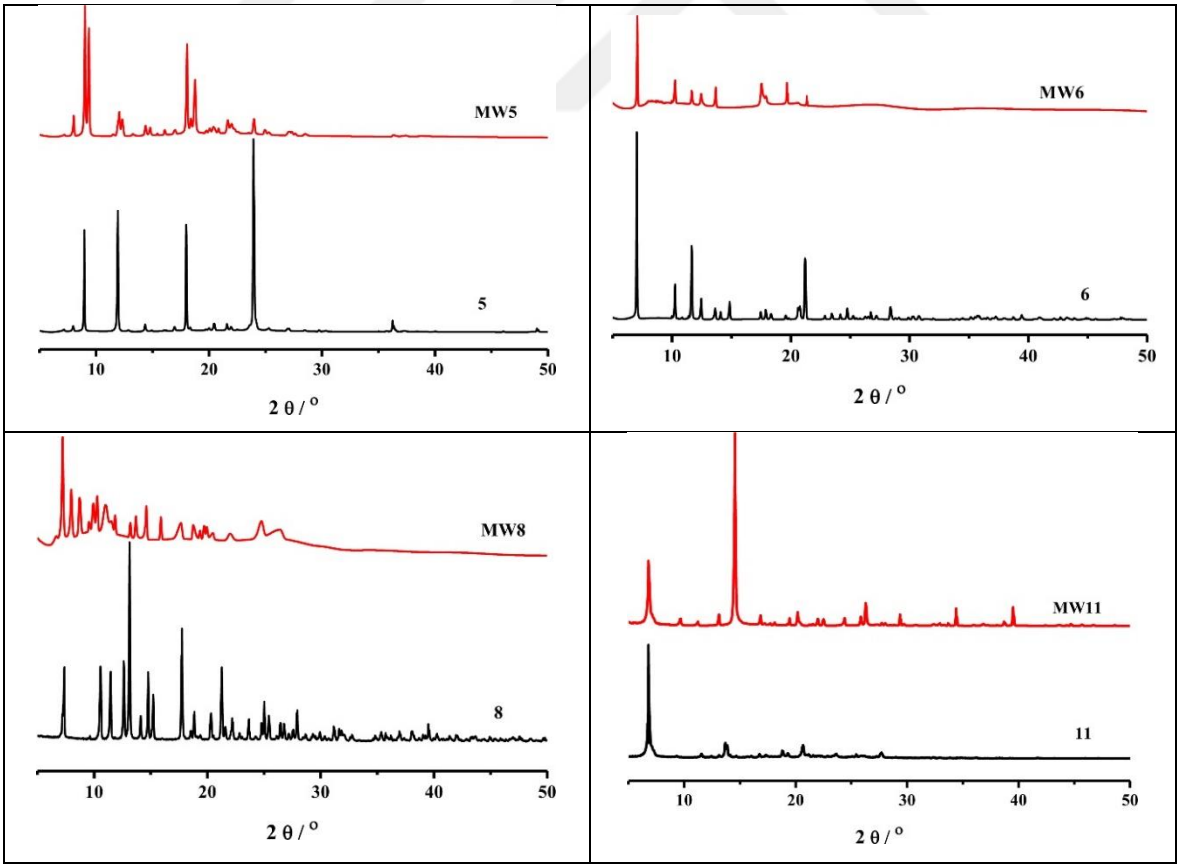


Şekil 4.77. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **13-15** komplekslerinin IR spektrumları

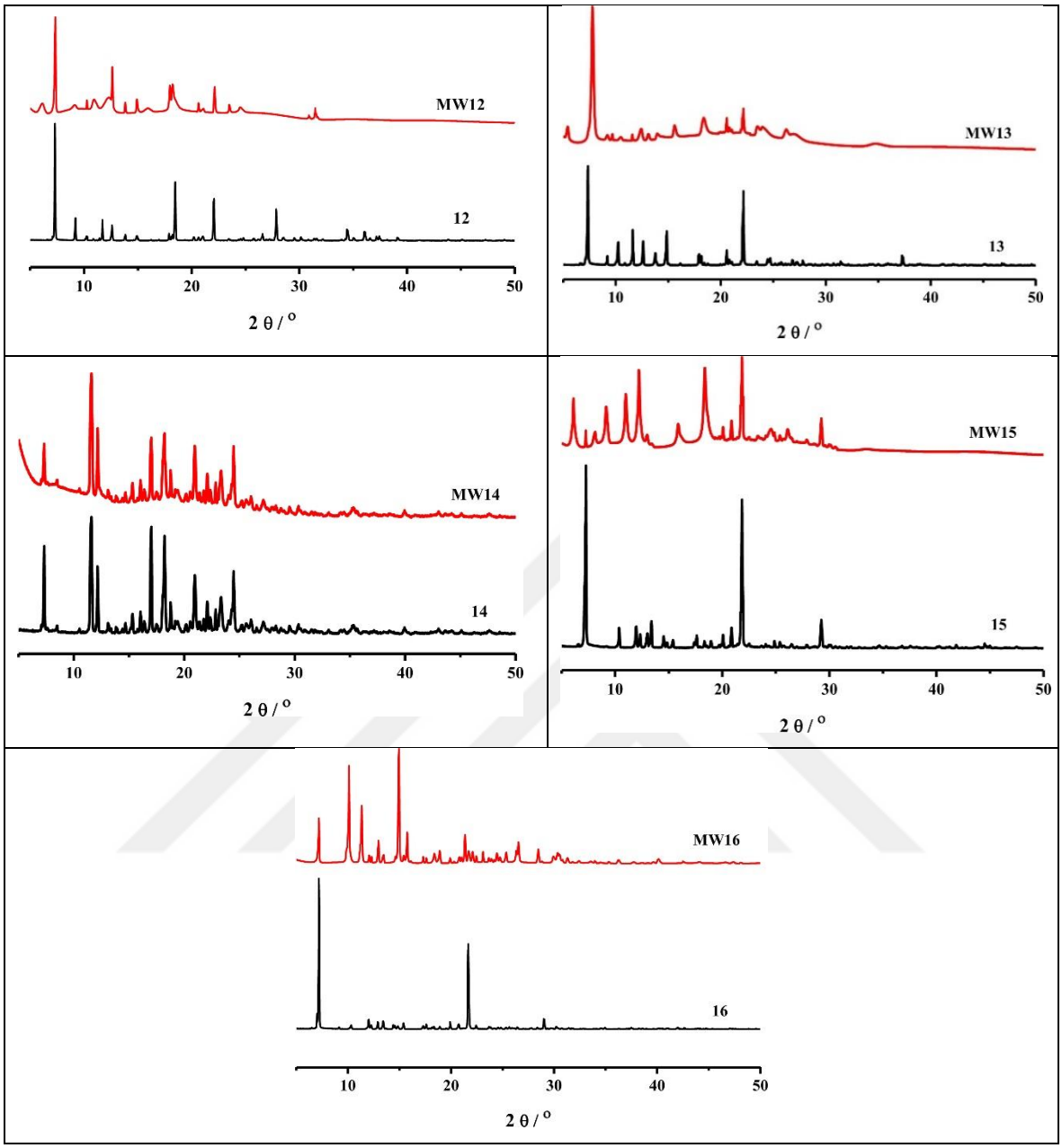


Şekil 4.78. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **16** kompleksinin IR spektrumları

Yine mikrodalgada sentezlenen komplekslerin toz XRD desenleri kaydedilerek solvotermal yöntemle elde edilen komplekslerin toz XRD desenleri ile karşılaştırılmış ve (Şekil 4.79 ve 4.80) komplekslerin toz XRD desenlerinin aynı olduğunu belirlenmiştir.

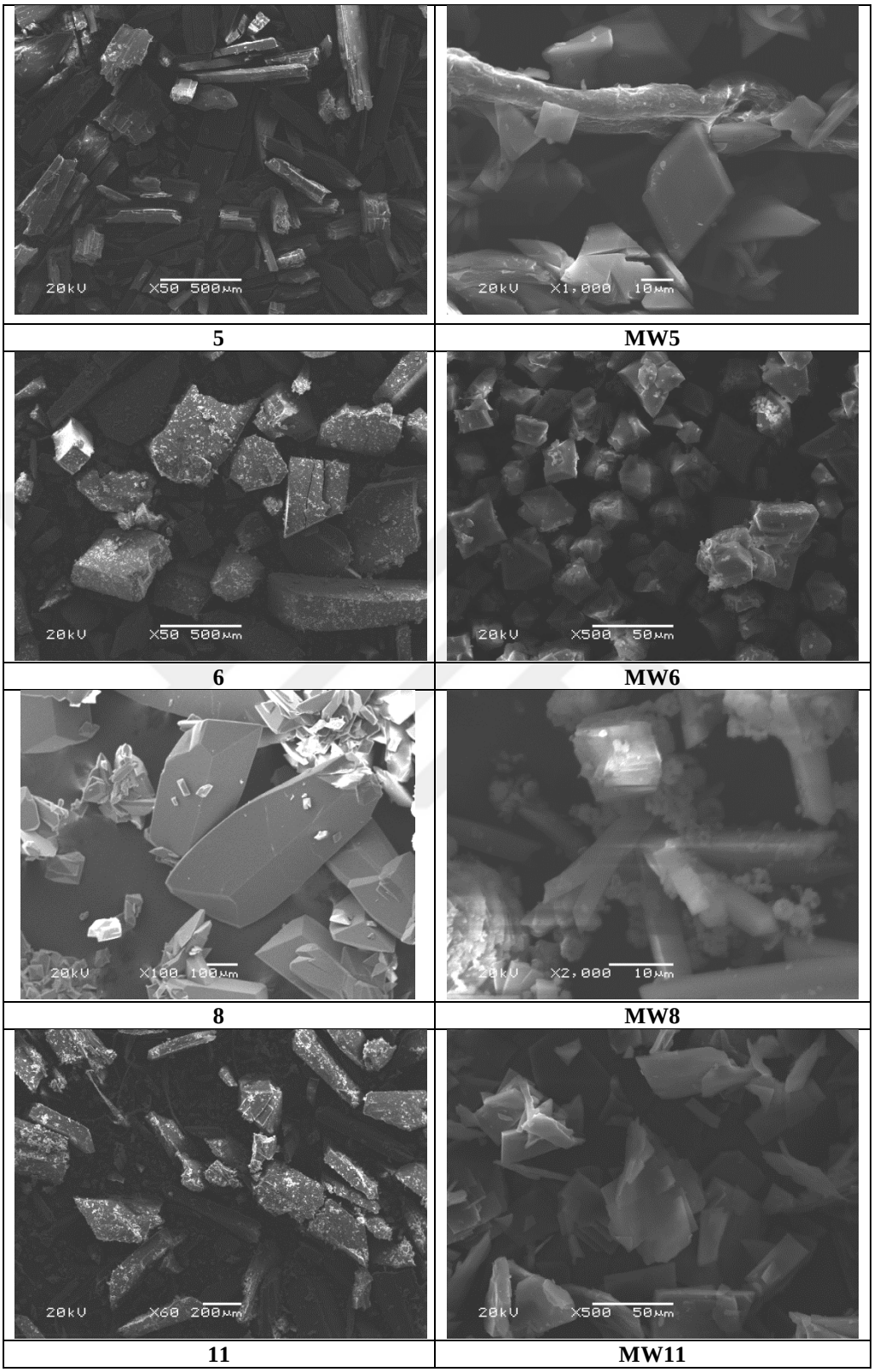


Şekil 4.79. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **MW5**, **MW6**, **MW8** ve **MW11** gözenekli malzemelerin toz-XRD desenleri

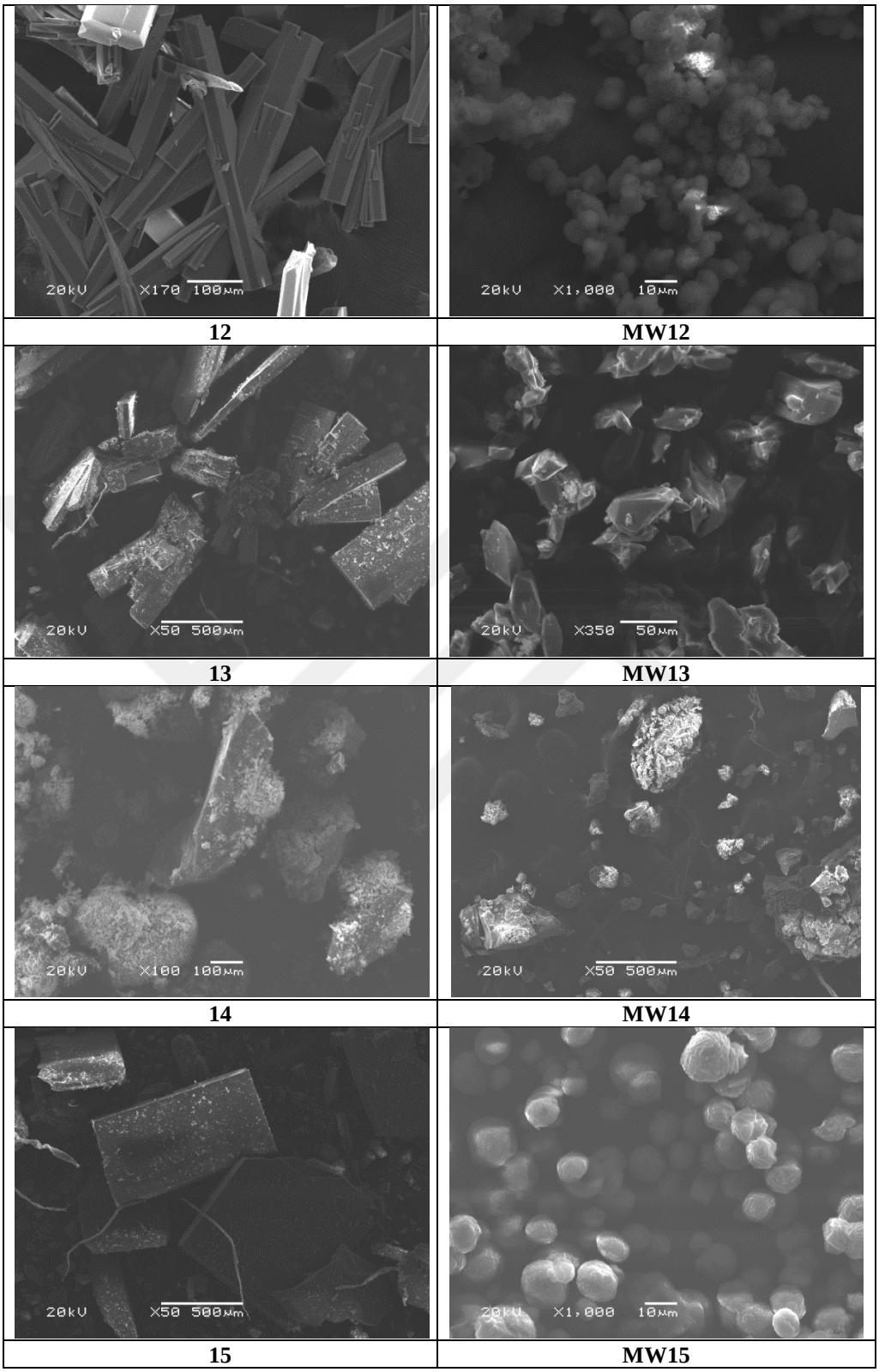


Şekil 4.80. Mikrodalga ve solvotermal yöntemle sentezlenen **MW12-MW16** gözenekli malzemenin toz-XRD desenleri

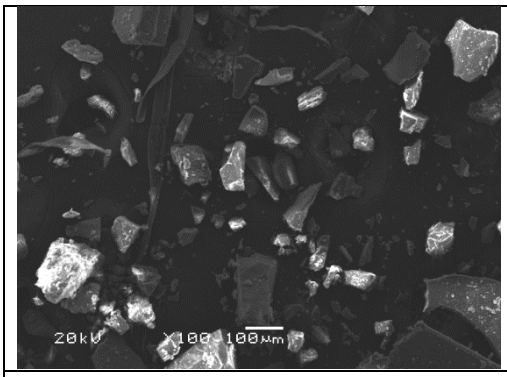
Her iki yöntemle sentezlenen komplekslerin yüzey özelliklerini ve boyutlarını karşılaştırmak amacıyla SEM görüntüleri kaydedilmiştir. Solvotermal ve mikrodalga yöntemiyle elde edilen komplekslerin görüntüleri Şekil 4.81-4.83'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi mikrodalga yöntemiyle sentezlenen komplekslerin partikül boyutlarının daha küçük olduğu belirlenmiştir.

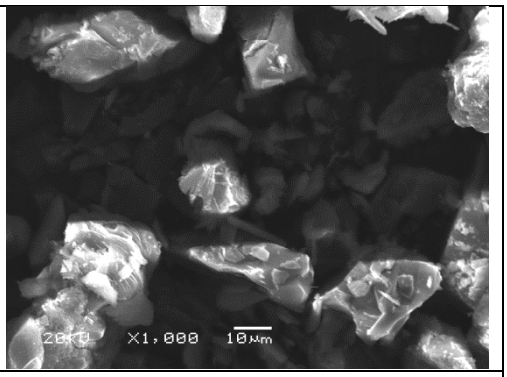


Şekil 4.81. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle elde edilen **5**, **6**, **8** ve **11** kompleksinin SEM görüntüleri



Şekil 4.82. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle elde edilen **12-15** kompleksinin SEM görüntüleri





16	MW16

Şekil 4.83. Solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle elde edilen **16** komplekslerin SEM görüntüleri

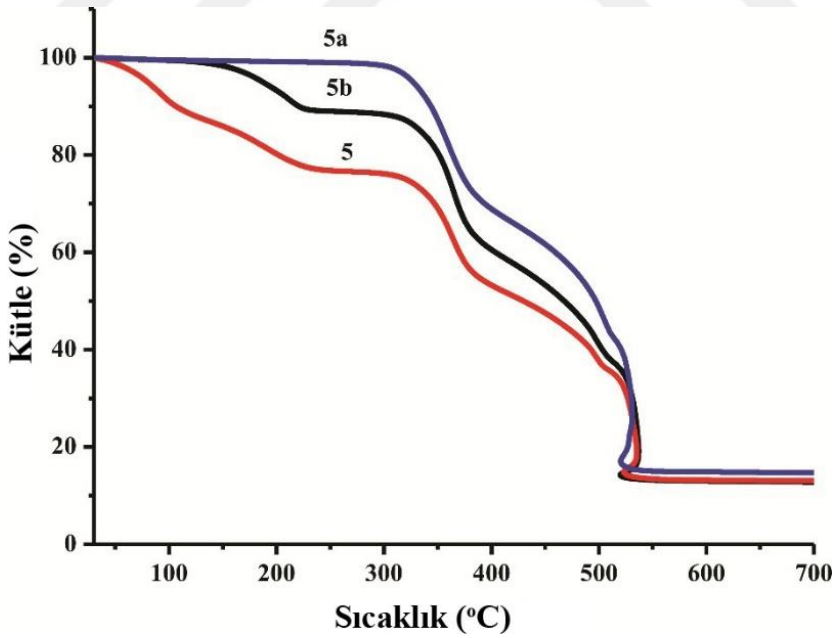
4.7. Gaz Adsorpsiyon Çalışmaları

Gözenekli koordinasyon polimerlerinin yüzey alanları, BET yöntemi ile belirlenmiştir. Analizler N_2 gazı ile $10^{-7} < P/P^o < 1$ basınç aralığında ve 77 K'de gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen BET yüzey alan sonuçları $0,05 < P/P^o < 0,35$ basınç aralığı değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Komplekslerin bu yüzey alanları Çizelge 4.21'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi bazı komplekslerin yüzey alanları daha küçük çıkmıştır. Bilindiği üzere yüzey alanı, gözenek boyut ve hacmi ile yakından ilişkilidir. Gözeneklerin şekli (silindirik, mürekkep şişe modeli vb.) ve boyutları dikkate alındığında, genelde gözenek boyutu küçüldüğünde yüzey alanının artması beklenmekle birlikte, gözenek şekli ve hacminin de bu etkide rolü dikkate alınmalıdır. Toplam gözenek hacimleri, özellikle yüzey alanları büyük olan maddeler için hesaplanmıştır. **5**, **12** ve **15** komplekslerinin toplam gözenek hacimleri sırasıyla 0,07, 0,0782 ve 0,171 cm^3/g olarak bulunmuştur. Bu gözenek hacimlerine eşlik eden yüzey alanı artışı, madde içindeki heterojen gözenek dağılımına ve şekline bağlı olarak sapmalar gösterebilir. Daha yüksek yüzey alanlı **15** kompleksinin **5** ve **12** numaralı maddeye göre daha yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle daha büyük gözenek hacmine sahip olması beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.21. Komplekslerin deneysel yüzey alanları (m^2/g)

Kompleksler	S^{BET} (m^2g^{-1})	Kompleksler	S^{BET} (m^2g^{-1})
4	16,44	**9**	47,47
5a	25,63	**12**	140,248
5b	78,25	**13**	227,7
6	7,156	**14**	7,34
8	17,35	**15**	314,432

Kristal kısmında bahsedildiği gibi **5** kompleksinin gözenekleri içinde su ve DMF molekülleri vardır. Gaz ölçümlerinden önce **5** kompleksi iki farklı yolla aktive edilmiştir. Birinci aktivasyon işleminde, kompleks bir hafta boyunca metanol çözücüsü içinde bekletilmiş, daha sonra ise 105 ºC'de ısıtılarak gözenekteki tüm çözücüler uzaklaştırılmıştır (**5a**). İkinci aktivasyon işleminde ise kompleks 105 ºC'de ısıtılarak sadece su moleküllerinin uzaklaşması sağlanmıştır (**5b**). Aktivasyon işlemlerinden sonra komplekslerin (**5**, **5a** ve **5b**) termogravimetrik analiz (TG) eğrileri Şekil 4.84'de ve elementel analiz sonuçları ise Çizelge 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.84. **5**, **5a** ve **5b** komplekslerinin TG eğrileri

Çizelge 4.22. Aktive edilmiş komplekslerin elementel analiz sonuçları*

Kompleks	C %	H %	N %
5a	52,74 (53,19)	3,29 (3,45)	14,41 (14,10)
5b	51,94 (52,69)	4,26 (4,24)	14,38 (14,75)

*Teorik sonuçlar parantez içinde verilmiştir.

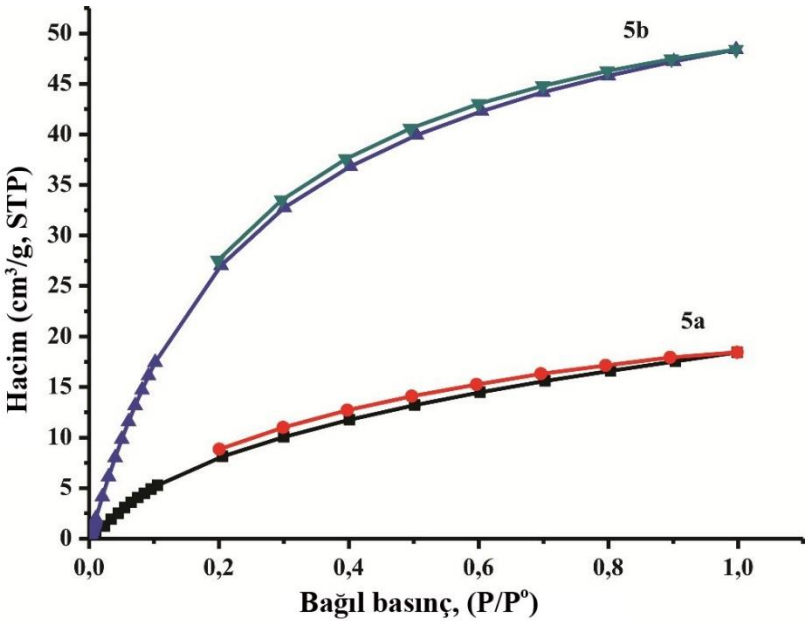
TG ve elementel analiz sonuçlarına göre **5a** kompleksinin yapısından tüm çözücü moleküllerinin uzaklaştığı, **5b** kompleksinde ise sadece bir DMF molekülünün yapıda kaldığı belirlenmiştir. Şekil 4.70'de verilen toz XRD desenlerinden **5a** kompleksinin çok zayıf kristaliteye sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, aktivasyondan sonra gözeneklerin kapanmasına veya kafes yapının çökmesi anlamına gelmektedir. **5b** kompleksinin toz XRD deseni ise yapının hala aktive edilmeden önceki yapı ile aynı olduğunu ve kafes yapının ilk halini koruduğunu göstermektedir.

5a ve **5b** komplekslerinin BET yüzey alanları sırasıyla, 25,63 ve 78,25 m^2/g'dır. N_2 adsorpsiyon sonuçlarına göre, gözeneğinde çözücü içeren **5b** kompleksinin yüzey alanın şaşırtıcı bir şekilde **5a** kompleksinin yüzey alanından büyük olduğu görülmüştür. Bu durum **5a** kompleksinde tamamen aktifleştirmeden sonra gözeneklerin daraldığını veya kapandığını göstermektedir. Düşük yüzey alanı, kompleksin esnek yapısının sonucudur. Sadece gözeneğinde DMF içeren **5b** kompleksinde, DMF molekülü gözenekte bir kolon gibi hareket ederek gözeneklerin tamamen kapanmasını engellemiş ve böylece yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir.

4.7.1. CO_2 adsorpsiyon çalışmaları

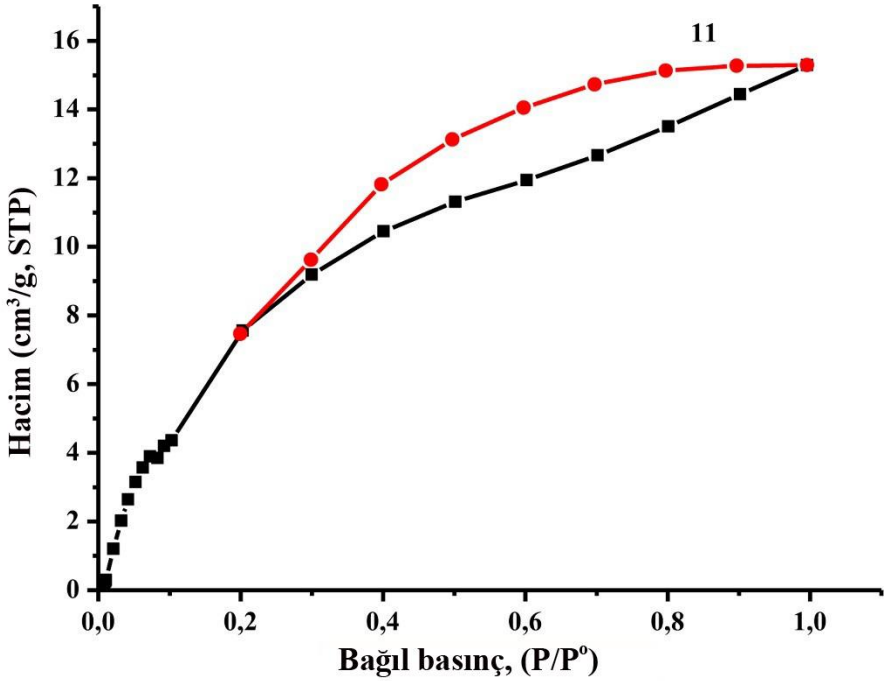
Yapının esnekliğini ve adsorpsiyon üzerine gözenekteki çözücünün önemini anlamak için **5a** ve **5b** kompleksinin CO_2 adsorpsiyon izotermleri 1,0 bar ve 273 K'de kaydedilmiştir (Şekil 4.85). Komplekslerin adsorpsiyon ölçümleri mikro-gözenekli yapıların karakteristiği ile tip-I izoterm sergilemiştir. **5a** ve **5b** kompleksinin CO_2 tutma kapasiteleri sırasıyla 18,43 cm^3/g (% 3,62) ve 48,40 cm^3/g (% 9,50)'dur (Şekil 4.85). CO_2'den hesaplanan Lagmuir yüzey alanları ise 167,4 ve 350,7 m^2/g'dir. Yine aynı şekilde gözeneğinde çözücü molekülü bulunan **5b** kompleksinin **5a** kompleksinden daha yüksek

CO_2 adsorpladığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre esnek yapıların gözeneklerinde bulunan çözücü molekülünün, bileşiğin adsorpsiyon ve kararlılığında önemli olduğu doğrulanmaktadır. Ayrıca, **5b** kompleksinin CO_2 adsorpsiyon değerinin literatürde bilinen bazı MOF'lardan (MOF-5 (% 6,2), MOF-602 (% 5,0) ve SNU-15 (% 7,0)) daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Parshamoni vd., 2015; Sumida vd., 2011; Furukawa vd., 2008).

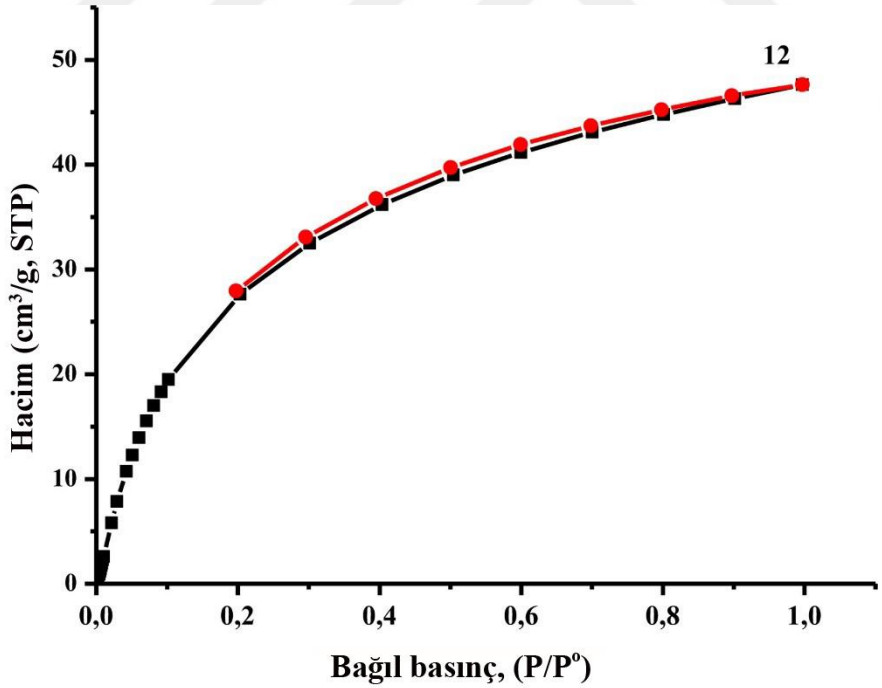


Şekil 4.85. 5a ve **5b** komplekslerinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

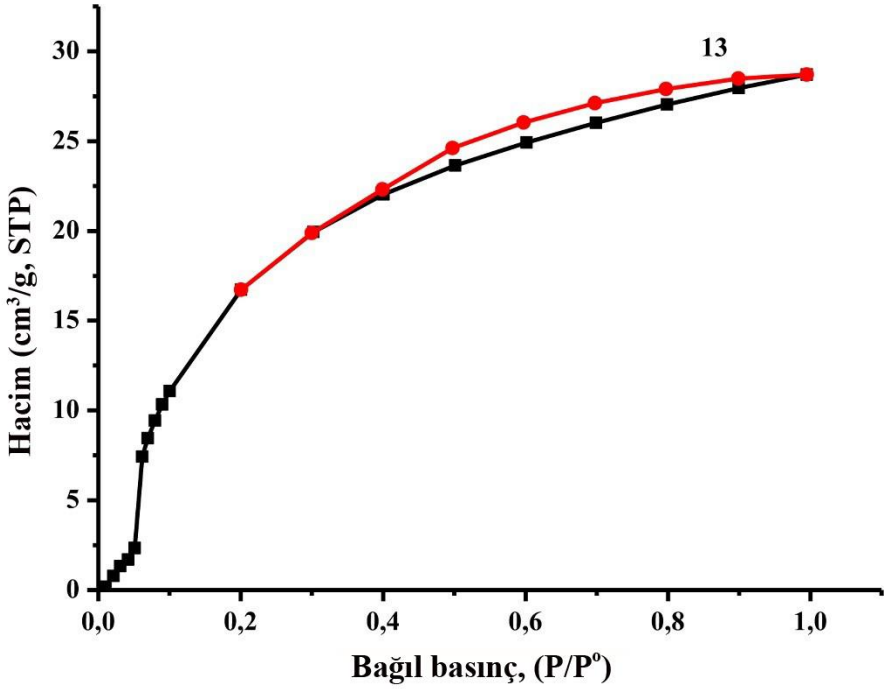
Diğer komplekslerin de CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 1,0 bar ve 273 K'de kaydedilmiş ve Şekil 4.86-4.91 aralığında verilmiştir. **11** ve **16** komplekslerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri farklı yol izlemiştir (histerezis) ve komplekslerin sırasıyla, 15,29 cm^3/g (% 3,0) ve 32,52 cm^3/g (% 6,39) CO_2 tutma kapasitelerine sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.86 ve 4.91). **12-15** komplekslerin CO_2 tutma kapasiteleri sırasıyla, 47,64 (% 9,36), 28,71 (% 5,64), 21,24 (% 4,17) ve 42,85 (% 8,42) cm^3/g'dır (Şekil 4.87-4.90). Diğer gözenekli koordinasyon polimerlerinde ise CO_2 adsorpsiyonu görülmemiştir. Bunun nedenin ise yeterince aktifleştirme yapılamaması veya aktifleştirme işleminden sonra esnek yapıya sahip olan gözeneklerin kapanması olarak yorumlanmıştır.



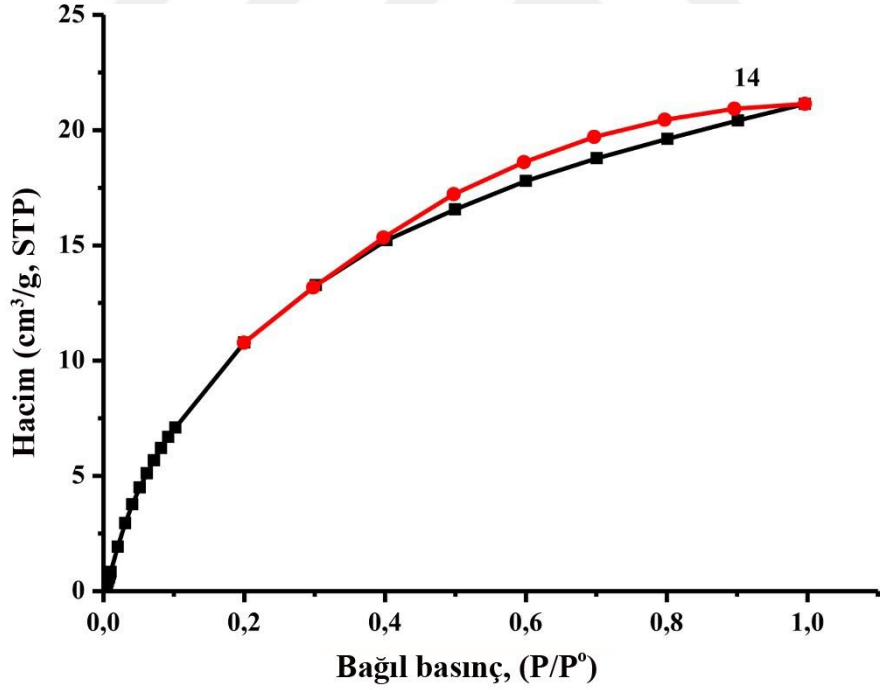
Şekil 4.86. 11 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



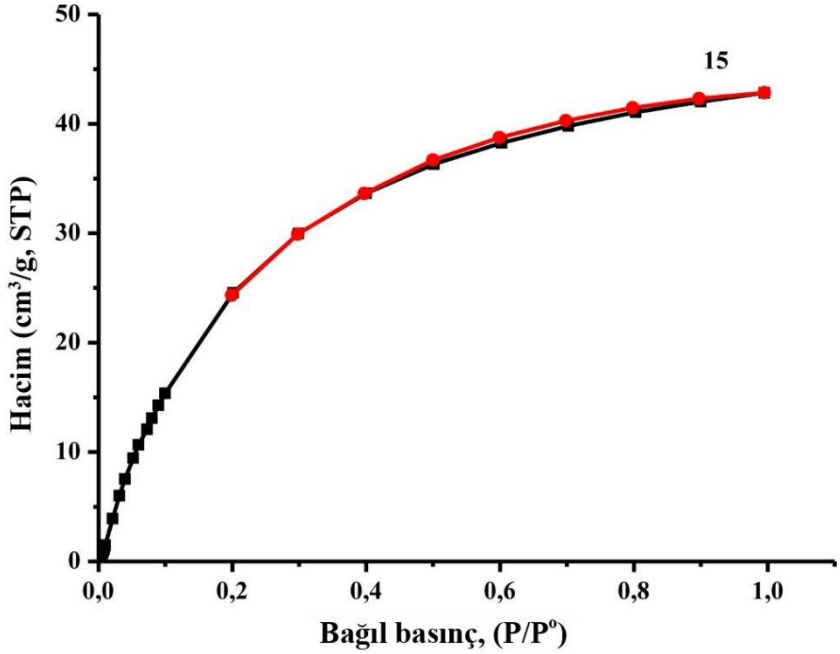
Şekil 4.87. 12 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



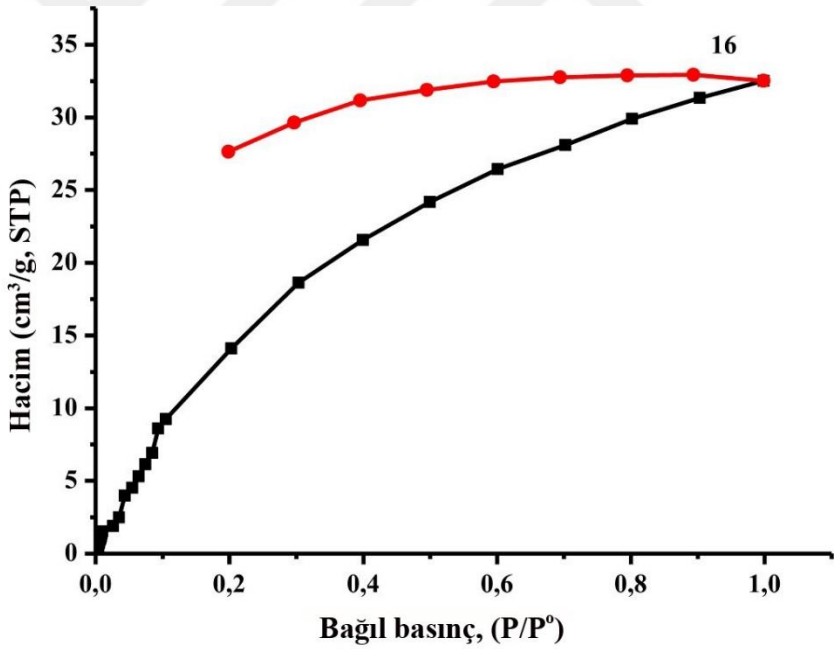
Şekil 4.88. 13 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.89. 14 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.90. 15 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

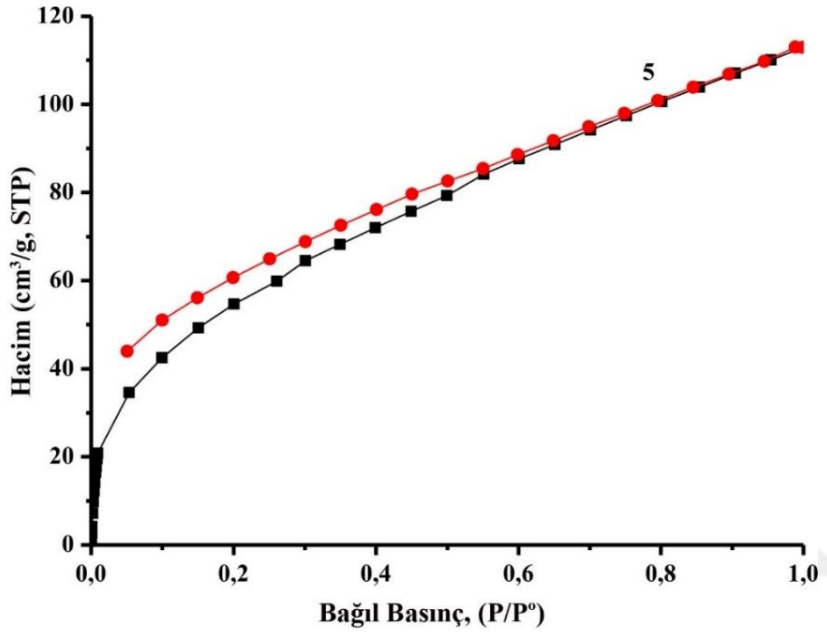


Şekil 4.91. 16 kompleksinin 273 K ve 1,0 barda CO_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

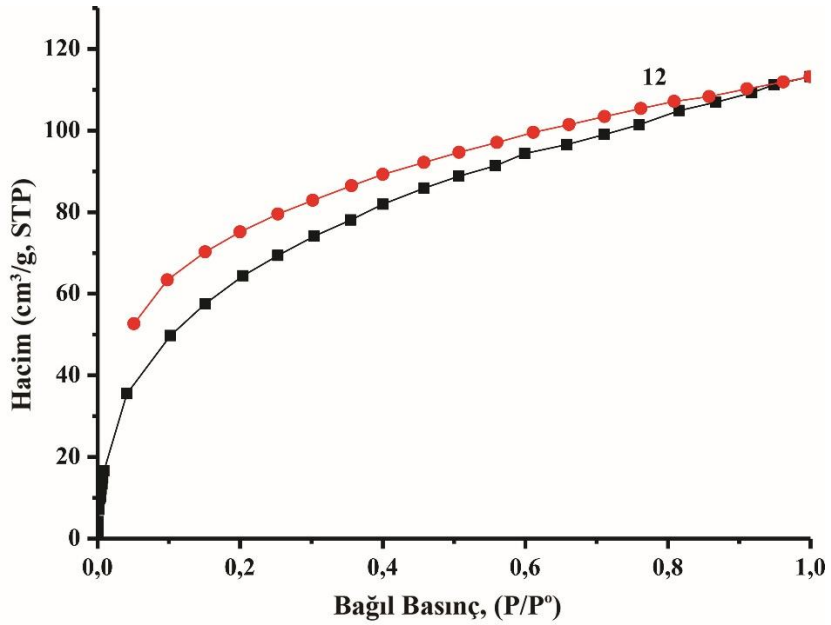
4.7.2. H_2 adsorpsiyon çalışmaları

5, **12** ve **15** komplekslerinin deneysel H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 1 bar ve 77 K'de kaydedilmiştir (Şekil 4.92-4.94). **5**, **12** ve **15** komplekslerinin H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri incelendiğinde, izoterm eğrilerinin genelde tip-II formuna

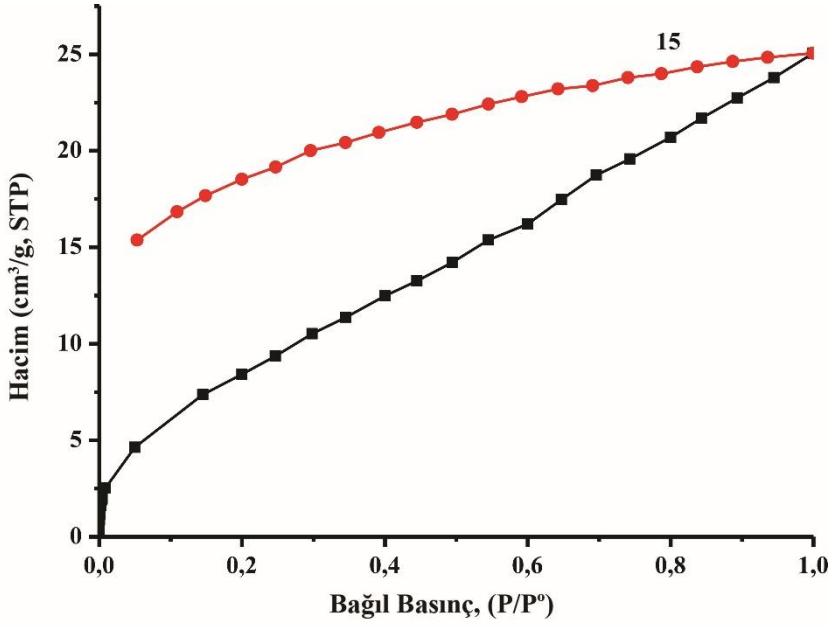
uyduğu ve histerezislerin olduğu görülmektedir. Histerezislerin şekilleri de komplekslerin heterojenik gözenek yapısını destekler mahiyettedir. İzoterm verilerinden **5**, **12** ve **15** kompkslerinin 77 K ve 1 bar'da toplam adsorpladığı H_2 gazı miktarları sırasıyla 112, 113 ve 25,36 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Bu değerler sırasıyla % 1,0, % 1,01 ve % 0,226'ya karşılık gelmektedir. Bu değerler literatürde IRMOF-1 (% 1,32), IRMOF-18 (% 0,89) ve MOF-177 (% 1,25) ile karşılaştırabilir büyüklüktedir.



Şekil 4.92. 5 kompleksinin 77 K ve 1,0 barda H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.93. 12 kompleksinin 77 K ve 1,0 barda H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

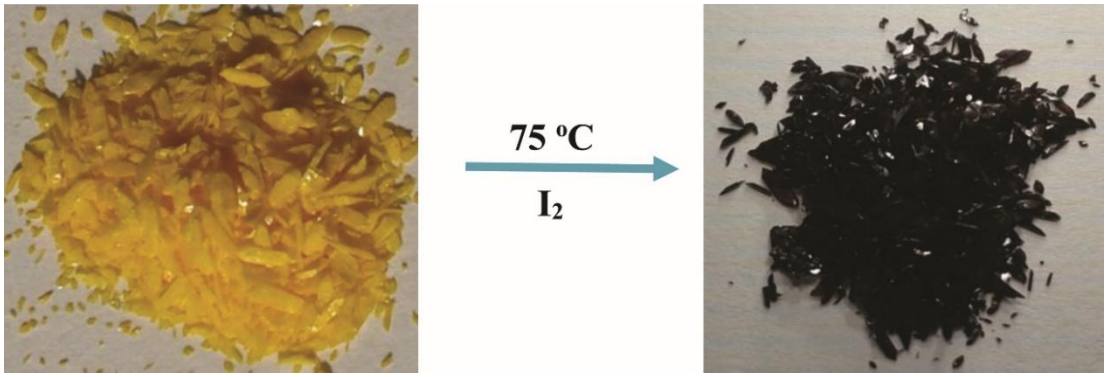


Şekil 4.94. 15 kompleksinin 77 K ve 1,0 barda H_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

4.8. İyot Adsorpsiyon ve Salınım Çalışmaları

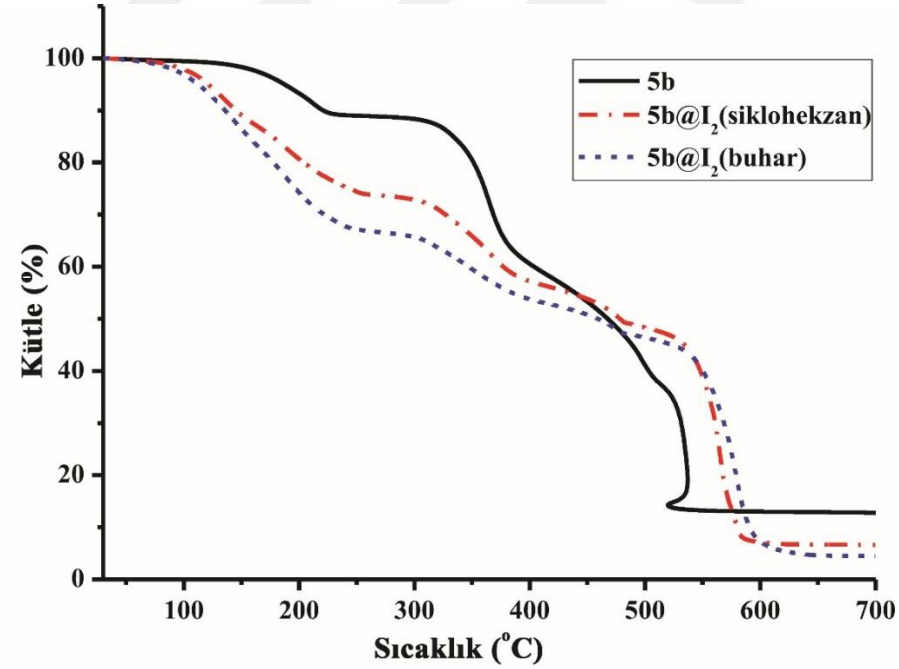
Gözenekli tüm komplekslerin iyot adsorplama çalışmaları yapılmıştır. Fakat, rağmen **5** kompleksinin iyotu adsorpladığı tespit edilmiştir. **5** kompleksi daha önce de belirtildiği gibi iki farklı şekilde (**5a** ve **5b**) aktive edilmiştir. Bu komplekslerin hem buhar fazında hem de çözücü fazında ayrı ayrı iyot tutma kapasiteleri araştırılmış ve sadece **5b** kompleksinin iyot tuttuğu görülmüştür.

5b kompleksinin 100 mg'ı kapalı bir kap içinde 75 ºC'de 3 gün boyunca iyot buharlarına maruz bırakılmıştır. 3 gün sonra, kristal yüzeyinde tutunan iyotlar siklohekzan ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. **5b** kompleksinin sarı rengi iyot adsorpsiyonu sonucu kahvereniye dönmüştür (Şekil 4.95).



Şekil 4.95. 75 ºC'de iyot buharına maruz bırakılan **5b** kompleksindeki renk değişimi

Buhar fazında iyot adsorpsiyonundan sonra, kompleksin iyot tutma kapasitesi termogravimetrik ve elementel analiz ile hesaplanmıştır. Termogravimetrik ve elementel analiz sonuçlarına göre, **5b** kompleksinin kütlece sırasıyla % 19,65 ve % 19,82 iyot tuttuğu ve bu miktarın **5b** kompleksinin bir molekülü başına 1,47 I_2 molekülüne karşılık geldiği hesaplanmıştır (Şekil 4.96, Çizelge 4.23).



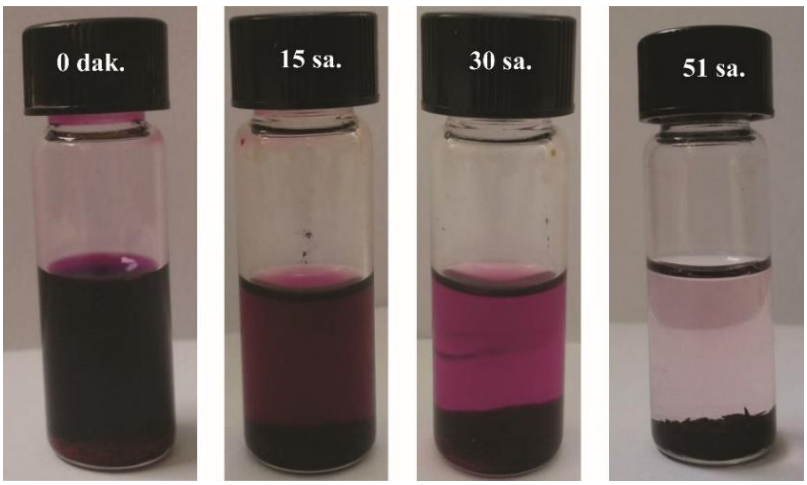
Şekil 4.96. 5b, **5b@I2** (buhar) ve **5b@I2** (siklohekzan) komplekslerinin TG eğrileri

Çizelge 4.23. Buhar ve çözücü fazında iyot adsorpsiyonu yapan **5b** kompleksinin elementel analiz sonuçları*

Kompleks		**C %**	**H %**	**N %**
5b@I_2 (buhar)	1,475 I_2	31,63 (31,80)	2,61 (2,56)	8,86 (8,90)
5b@I_2 (siklohekzan)	0,97 I_2	36,16 (36,79)	3,07 (2,96)	10,13 (10,30)

*Teorik sonuçlar parantez içinde verilmiştir.

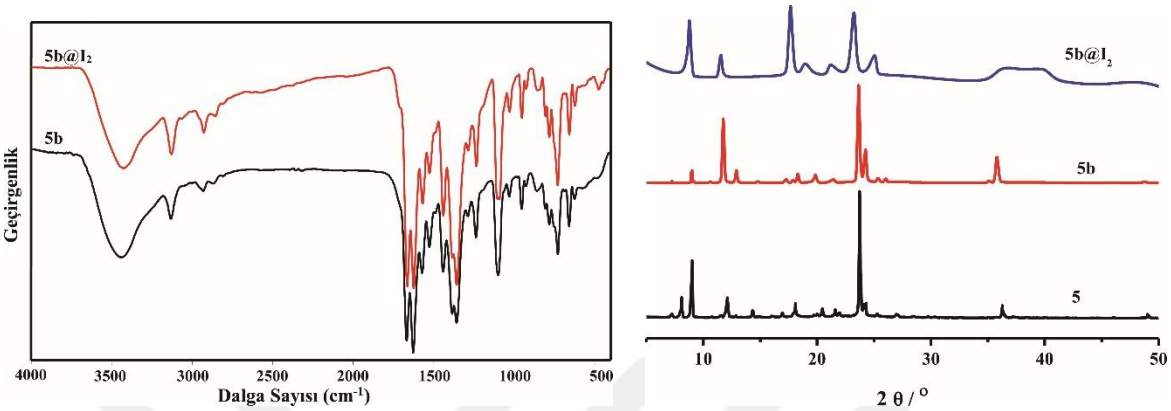
5b kompleksinin çözücü içinde I_2 adsorpsiyon davranışını incelemek için 100 mg kompleks, I_2-siklohekzan çözeltisine (2 mL, 0,1 M) daldırılmıştır. Çözeltinin mor rengi açık kırmızıya, kompleksin sarı rengi de koyu kahverengiye dönüşmüştür (Şekil 4.97). **5b@I_2** kompleksinin yüzeyinde tutunan iyotları uzaklaştırmak için siklohekzan ile yıkama işlemi yapılmıştır. Çözücü içinde komplekse adsorplanan iyot miktarı termogravimetrik ve elementel analiz ile hesaplanmıştır. Termogravimetrik ve elementel analiz sonuçlarına göre, **5b** kompleksinin kütlece sırasıyla % 15,27 ve % 15,08 iyot tuttuğu ve bu değerin **5b** kompleksinin bir molekülü başına 0,97 I_2 molekülüne denk geldiği hesaplanmıştır (Şekil 4.96, Çizelge 4.23). Bu sonuçlara göre buhar fazında **5b** kompleksinin adsorpladığı iyot miktarının çözücü fazına göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.97. 5b kompleksinin siklohekzan içinde zaman ile iyot adsorpsiyon fotoğrafı

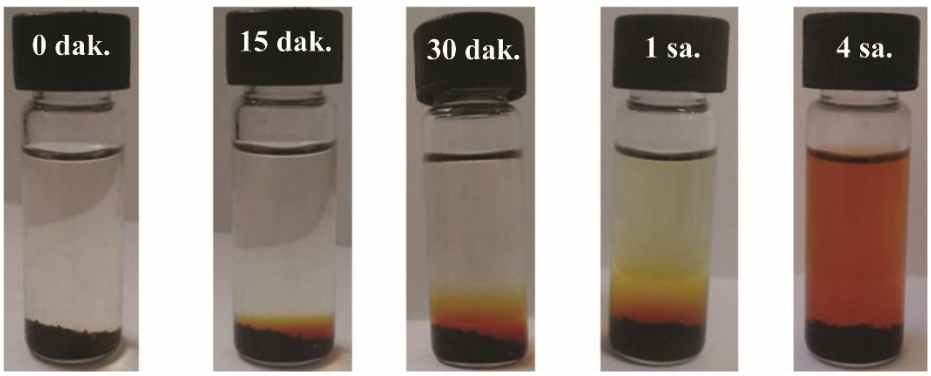
5b ve I_2 arasındaki etkileşimi belirlemek için **5b** ve **5b@I_2** komplekslerinin IR spektrumları ve toz X-ışınları analizleri yapılmıştır (Şekil 4.98). **5b** ve **5b@I_2** komplekslerinin IR spektrumlarının benzer olduğu ve bu durumun kompleks ile I_2 arasında

misafir-konuk (fiziksel) etkileşiminin olduğunu göstermiştir. **5b@I2** kompleksinin toz-XRD deseninde bazı pikler genişlemiş ve pik şiddetleri değişmiştir. Bu durum iyot adsorpsiyonundan sonra **5b** kompleksinin kristalitesini kaybettiğinin bir göstergesidir.

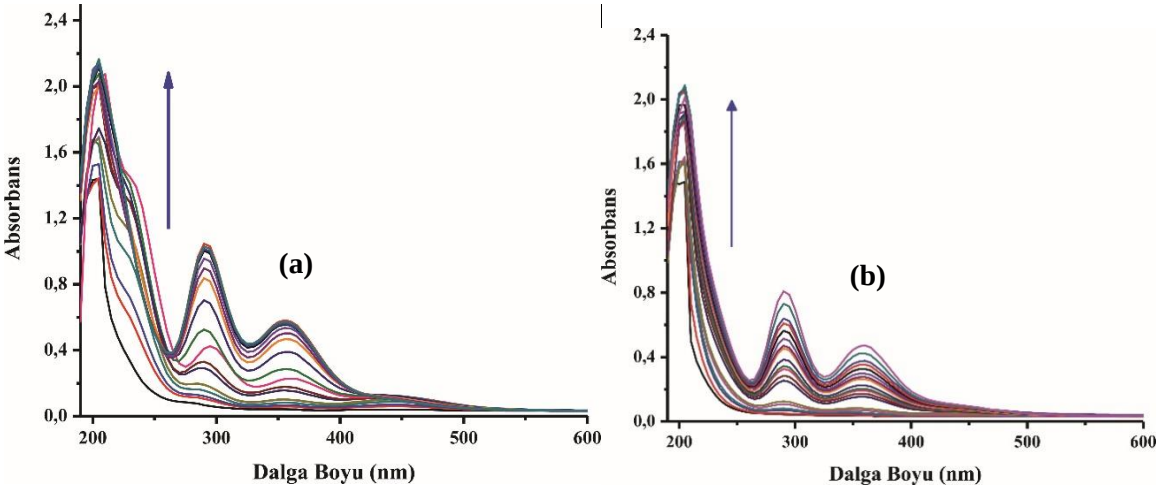


Şekil 4.98. 5b ve **5b@I2** komplekslerinin IR spektrumları ve toz-XRD desenleri

Buhar ve çözücü fazında adsorplanan iyotun salınım çalışmaları oda sıcaklığında etanol içinde yapılmıştır. Salınım çıplak göz ve UV-vis. spektroskopisi ile takip edilmiştir (Şekil 4.99 ve Şekil 4.100). Etanol içine daldırılan **5b@I2** kompleksinin UV spektrumunda 205, 290, 355 nm dalga boylarında gözlenen pik şiddetleri I_2 miktarına bağlı olarak artmaktadır (Şekil 4.100). UV-vis. spektroskopisi I_2 adsorpsiyonun tersinir olduğunu ve iyot ile kompleks arasındaki etkileşimin konuk-misafir (fiziksel) etkileşimine dayandığını göstermektedir.



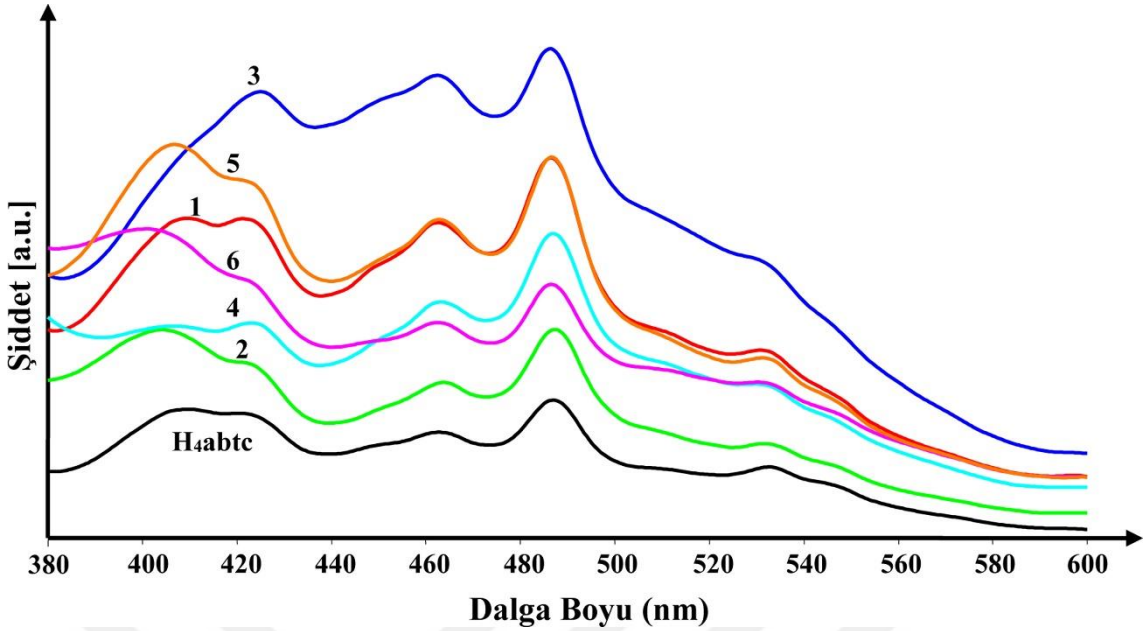
Şekil 4.99. 5b@I2 kompleksinden etanol içinde iyotun zamanla salınımı



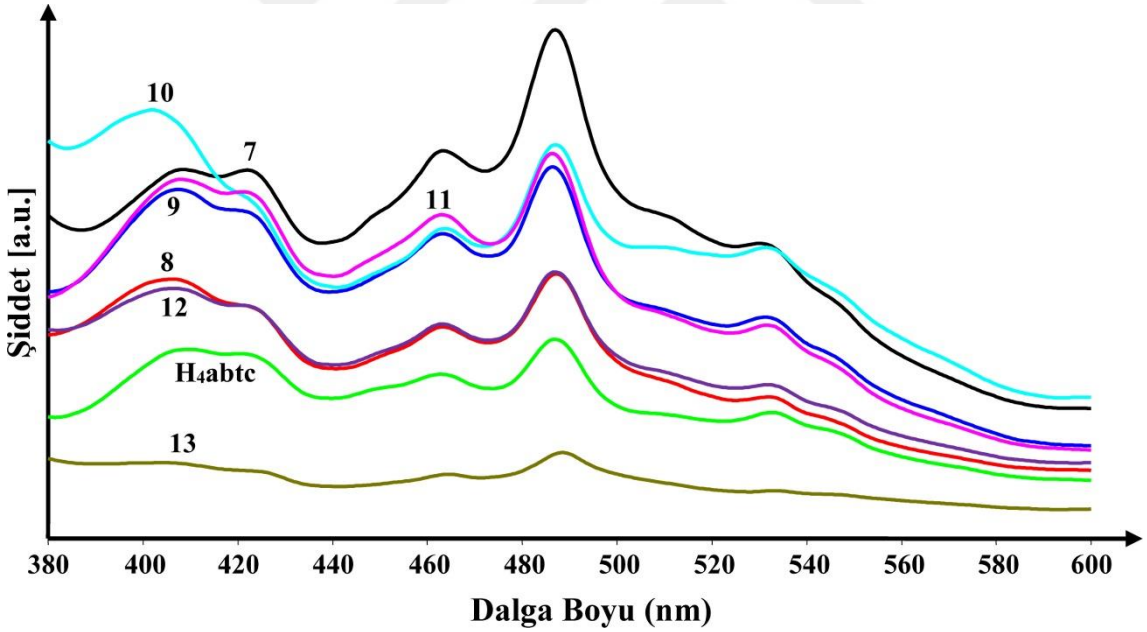
Şekil 4.100. (**a) 5b@I2** (buhar) ve **(b) 5b@I2** (siklohekzan) komplekslerinden iyot salınımda UV-vis. spektrumlarının zamanla değişimi

4.9. Fotolüminesans Çalışmaları

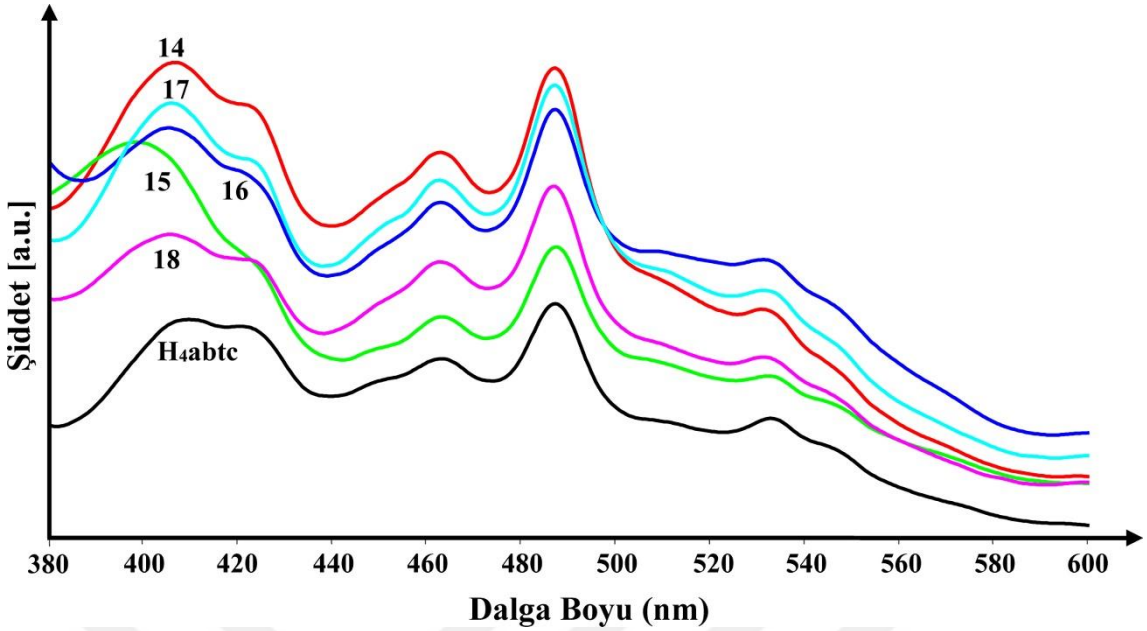
Komplekslerin ve H_4abtc ligandının fotolüminesans spektrumları benzer şartlar altında oda sıcaklığında katı halde çekilmiştir (Şekil 4.101-4.103). H_4abtc ligandı 344 nm'de uyarıldığında, 409, 420, 463, 487 nm'lerde emisyon sergilemektedir. Bu emisyonlar H_4abtc ligandının $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Benzer şartlar altında komplekslerinde spektrumları alınmış ve spektrumların H_4abtc ligandının spektrumuna benzer olduğu görülmüştür (Çizelge 4.24). Komplekslerin emisyonlarının liganttan metale veya metalden liganda yük atarım geçişlerinden kaynaklanmadığı düşünülmektedir. Çünkü Cd(II) ve Zn(II) iyonlarını d^{10} elektron dağılımına sahip olmaları sebebiyle indirgenmesi veya yükseltgenmesi çok zordur. Komplekslerin emisyonları, H_4abtc ligandının ligant içi geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Emisyonlardaki küçük kaymalar ligantların metal merkezlerine koordine olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, şiddetlerindeki artış ligandın koordine olduktan sonra yapının esnekliğinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.101. H_4abtc ligandının ve yarı-esnek bis(imidazol) ligantları ile sentezlenen **1-6** komplekslerin fotolüminesans spektrumları



Şekil 4.102. H_4abtc ligandının ve esnek bis(imidazol) ligantları ile sentezlenen **7-13** komplekslerin fotolüminesans spektrumları



Şekil 4.103. H_4abtc ligandının ve esnek ve esnek olmayan bis(imidazol) ligantları ile sentezlenen **14-18** komplekslerin fotolüminesans spektrumları

Çizelge 4.24. 344 nm'de uyarılan komplekslerin sergiledikleri emisyon değerleri

Kompleksler	Emisyonlar ($\lambda_{maks.}$, nm)	Kompleksler	Emisyonlar ($\lambda_{maks.}$, nm)
H_4abtc	409, 420, 463, 487	**10**	402, 463, 487
1	409, 422, 463, 486	**11**	408, 421, 463, 486
2	407, 421, 463, 487	**12**	406, 421, 463, 487
3	425, 462, 486	**13**	464, 488
4	406, 423, 463, 487	**14**	406, 421, 463, 487
5	407, 421, 463, 486	**15**	399, 463, 487
6	408, 421, 463, 486	**16**	405, 420, 462, 487
7	408, 422, 463, 487	**17**	405, 421, 462, 487
8	406, 421, 463, 487	**18**	405, 422, 463, 486
9	407, 419, 463, 486		

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez kapsamında, 18 adet iki ve üç boyutlu koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve yapıları çeşitli yöntemlerle aydınlatılmıştır. Gözenekli olan komplekslerin gözeneklerinde bulundurdukları moleküller uzaklaştırılarak aktifleştirilmiş ve kafes yapının hala kararlı olup olmadığı toz X-ışınları analizleri ile tespit edilmiştir. Aktifleştirilmiş komplekslerin yüzey alanları belirlenmiş ve yüzey alanları büyük olan komplekslerin gaz (H_2 ve CO_2) ve iyot adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Literatür incelendiğinde, gözenekli koordinasyon polimelerinin sentezinde, esnek ligantlar kullanıldığında iç içe geçmenin meydana geldiği, esnek olmayan ligantlar kullanıldığında ise bu durumun gözlenmediği görülmüştür. Tez kapsamında seri olarak sentezlenen esnek, yarı esnek ve esnek olmayan ligantlar ile farklı şartlar altında (pH ve sıcaklık) sentezlenen komplekslerin iç içe geçme durumuna etkisi de incelenmiştir. Literatürün aksine, tez kapsamında sentezlenen komplekslerde, esnek ve yarı esnek ligantlar kullanıldığında iç içe geçme gözlenmezken, esnek olmayan ligantlarda iç içe geçmenin oluştuğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, literatürde öne sürülen görüşün aksine ortamın pH ve sıcaklığının kontrol edilmesiyle iç içe geçmenin önlenebileceği kanıtlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan gaz adsorpsiyon çalışmalarında H_2 adsorpsiyonu **5** ve **12** komplekslerinde 77 K ve 1 barda yaklaşık % 1,0 oranında gerçekleşmiştir. Bu değer, literatürde bilinen IRMOF-1 (% 1,32), IRMOF-18 (% 0,89) ve MOF-177 (% 1,25) bileşiklerinin hidrojen adsorpsiyon değerlerine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında elde edilen MOF'ların CO_2 adsorpsiyon izotermleri 1 bar ve 273 K'de kaydedilmiştir. CO_2 tutma kapasitesi en yüksek **5** kompleksinde görülmüştür (48,40 cm^3/g, % 9,50). Ayrıca, **11-16** komplekslerin CO_2 adsorplama miktarları ise sırasıyla, 15,29 (% 3,0), 47,64 (% 9,36), 28,71 (% 5,64), 21,24 (% 4,17), 42,85 (% 8,42) ve 32,52 cm^3/g (% 6,39) olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre **5** ve **15** komplekslerinin CO_2

adsorpsiyon değerleri, en sık kullanılan MOF-5 (% 6,2), MOF-602 (% 5,0) ve SNU-15 (% 7,0)'den daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca **5** kompleksi iki farklı şekilde aktive edilerek gaz ve iyot adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve esnek yapılı komplekslerin gözeneklerinde bulunan moleküllerin gaz depolamadaki etkisi ve önemi ortaya konulmuştur.

Aktive edilmiş **5b** kompleksinin bir molekül başına buhar ve çözücü fazında sırasıyla 1,47 I_2 ve 0,97 I_2 molekülü tutma kapasitesine sahip oluğu belirlenmiştir. Aynı zamanda adsorplanan iyotun etanol içinde tersinir olarak geri salındığı tespit edilmiştir.

Gözenekli tüm kompleksler aynı zamanda mikrodalga yöntemiyle de sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Her iki yöntemle elde edilen MOF'ların yapılarının aynı olduğu IR spektroskopisi ve toz XRD desenleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, SEM görüntüleri alınmış ve kristallerin boyutları karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre, mikrodalga ile elde edilen yapıların, solvotermal yöntemle elde edilen yapılara oranla daha küçük boyutta oluştuğu gözlenmiştir.

Tüm komplekslerin lüminesans özellikleri incelenmiş ve mavi lüminesans sergiledikleri belirlenmiştir. Komplekslerde emisyonların ligant içi geçişlerden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Tez kapsamında SCI kapsamında taranan dergilerde iki adet makale yayımlamıştır:

(i) Mürsel Arıcı, Okan Zafer Yeşilel, Murat Taş, Cryst. Growth Des. 2015, 15, 3024–3031.

(ii) Mürsel Arıcı, Okan Zafer Yeşilel, Murat Taş, Hakan Demiral, Inorg. Chem. 2015, 54, 11283–11291.

5.2. Öneriler

1. 3,3′,5,5′-Azobenzentetrakarboksilik asit ile bis(imidazol) türevlerinin yerine bis(piridin) türevi ligantlar kullanarak gözenekli koordinasyon polimerleri sentezlenebilir.

2. Lantanit ve diğer geçiş metalleri ile de kompleksler sentezlenebilir.

3. Tez kapsamında asidik ortamda ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezler, ortamın pH'sı ve sıcaklığı değiştirilerek yeniden sentezlenebilir.

4. Mikrodalga ve hidro(solvo)termal sentez yönteminin yanında komplekslerin sentezi ultrasonik yöntem kullanılarak da yapılabilir.

5. Komplekslerin aktifleştirme işlemleri süper kritik CO_2 ile yapılarak gaz depolama çalışmalarındaki farklar tartışılabilir.

6. Sentezlenen komplekslerin metan, asetilen, etilen gibi gazların adsorpsiyon çalışmaları yapılabilir.

7. Komplekslerin N_2/CO_2 gibi gazların ayrım çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Addison, W. A., Rao, T. N., Reedijk J., Vanrijn J., Verschoor, G. C., 1984, Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(***N***-methylbenzimidazol-2′-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate, Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 1349-1356.

Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T., 2009, Luminescent metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38, 1330-1352.

Alsmail, N. H., Suyetin, M., Yan, Y., Cabot, R., Krap, C. P., Lü, J., Easun, T.L., Bichoutskaia, E., Lewis, W., Blake, A. J., 2014, Analysis of high and selective uptake of CO_2 in an oxamide-containing $\{Cu_2(OOCR)_4\}$-based metal–organic framework, Chemistry–A European Journal, 20, 7317-7324.

Altman, R. A., Buchwald, S. L., 2006, 4, 7-Dimethoxy-1, 10-phenanthroline: An excellent ligand for the Cu-catalyzed N-arylation of imidazoles, Organic letters, 8, 2779-2782.

Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Paik Suh, M., Reedijk, J., 2013, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), Pure and Applied Chemistry, 85, 1715-1724.

Batten, S. R., Robson, R., 1998, Interpenetrating nets: Ordered, periodic entanglement, Angewandte Chemie International Edition, 37, 1460-1494.

Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., Proserpio, D. M., 2014, Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro, Crystal Growth and Design, 14, 3576-3586.

Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M., 2003, Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry, Coordination Chemistry Reviews, 246, 247-289.

Chaemchuen, S., Kabir, N. A., Zhou, K., Verpoort, F., 2013, Metal–organic frameworks for upgrading biogas via CO_2 adsorption to biogas green energy, Chemical Society Reviews, 42, 9304-9332.

Chen, B. L., Wang, L. B., Zapata, F., Qian, G. D., Lobkovsky, E. B., 2008, A luminescent microporous metal-organic framework for the recognition and sensing of anions, Journal of the American Chemical Society, 130, 6718-6719.

Chen, B. L., Xiang, S. C., Qian, G. D., 2010, Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules, Accounts of Chemical Research, 43, 1115-1124.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cheon, Y. E., Park, J., Suh, M. P., 2009, Selective gas adsorption in a magnesium-based metal-organic framework, Chemical Communications, 5436-5438.

Cheon, Y. E., Suh, M. P., 2009, Selective gas adsorption in a microporous metal-organic framework constructed of Co^{II}_4 clusters, Chemical Communications, 2296-2298.

Cui, P., Ma, Y. G., Li, H. H., Zhao, B., Li, J. R., Cheng, P., Balbuena, P. B., Zhou, H. C., 2012, Multipoint interactions enhanced CO_2 uptake: A zeolite-like zinc-tetrazole framework with 24-nuclear zinc cages, Journal of the American Chemical Society, 134, 18892-18895.

D'Alessandro, D. M., Smit, B., Long, J. R., 2010, Carbon dioxide capture: Prospects for new materials, Angewandte Chemie-International Edition, 49, 6058-6082.

Du, P. Y., Li, H., Fu, X., Gu, W., Liu, X., 2015, A 1D anionic lanthanide coordination polymer as an adsorbent material for the selective uptake of cationic dyes from aqueous solutions, Dalton Transactions, 44, 13752-13759.

Duan, J., Yang, Z., Bai, J., Zheng, B., Li, Y., Li, S., 2012, Highly selective CO_2 capture of an agw-type metal–organic framework with inserted amides: experimental and theoretical studies, Chemical Communications, 48, 3058-3060.

Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2002, Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage, Science, 295, 469-472.

Fan, L., Fan, W., Li, B., Liu, X., Zhao, X., Zhang, X., 2015, Structural diversities and related properties of four coordination polymers synthesized from original ligand of 3,3′,5,5′-azobenzenetetracarboxylic acid, Dalton Transactions, 44, 2380-2389.

Fletcher, A. J., Thomas, K. M., Rosseinsky, M. J., 2005, Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties, Journal of Solid State Chemistry, 178, 2491-2510.

Furukawa, H., Kim, J., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2008, Control of vertex geometry, structure dimensionality, functionality, and pore metrics in the reticular Synthesis of crystalline metal−organic frameworks and polyhedra, Journal of American Chemical Society, 130, 11650-11661.

Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A.Ö., Snurr, R. Q., O'Keeffe, M., Kim, J., 2010, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, Science, 329, 424-428.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Guo, F., 2013, Synthesis, characterization, and photoluminescent property of a new Zn (II) coordination polymer with two-fold interpenetrating pcu topology, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 43, 621-624.

Guo, Q., Xu, C., Zhao, B., Jia, Y., Hou, H., Fan, Y., 2012, Syntheses, characterizations, and properties of five interpenetrating complexes based on 1, 4-benzenedicarboxylic acid and a series of benzimidazole-based linkers, Crystal Growth and Design, 12, 5439-5446.

Henke, S., Schneemann, A., Wutscher, A., Fischer, R. A., 2012, Directing the breathing behavior of pillared-layered metal organic frameworks via a systematic library of functionalized linkers bearing flexible substituents, Journal of the American Chemical Society, 134, 9464-9474.

Hofmann, K., Küspert, F., 1897, Verbindungen von kohlenwasserstoffen mit metallsalzen, Zeitschrift für anorganische Chemie, 15, 204-207.

Horike, S., Dinca, M., Tamaki, K. , Long, J.R., 2008, Size-selective lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn^{2+} coordination sites, Journal of the American Chemical Society, 130 (18), 5854-5855.

Hoskins, B. F., Robson, R. , Slizys, D. A., 1997, An infinite 2D polyrotaxane network in $Ag_2(bix)_3(NO_3)_2$ (bix= 1, 4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene), Journal of the American Chemical Society, 119, 2952-2953.

Huang, X. Y., Yue, K. F., Jin, J. C., Liu, J. Q., Wang, C. J., Wang, Y. Y., Shi, Q. Z., 2010, Three-dimensional fivefold interpenetrating microporous metal–organic framework based on mixed flexible ligands, Inorganic Chemistry Communications, 13, 338-341.

Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., 1993, Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 680-682.

Kondo, M., Shimamura, M., Noro, S.i., Minakoshi, S., Asami, A., Seki, K., Kitagawa, S., 2000, Microporous materials constructed from the interpenetrated coordination networks. Structures and methane adsorption properties, Chemistry of Materials, 12, 1288-1299.

Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., Hupp, J. T., 2011, Metal–organic framework materials as chemical sensors, Chemical reviews, 112, 1105-1125.

Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D. Q., Zhao, D., Zhuang, W. J., Zhou, H. C., 2009, Potential applications of metal-organic frameworks, Coordination Chemistry Reviews, 253 (23-24), 3042-3066.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lan, A. J., Padmanabhan, M., Li, K. H., Wu, H. H., Emge, T. J., Hong, M. C., Li, J., 2011, Two-dimensional coordination polymers of Zn(II) and Cd(II) derived from 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylic acid exhibiting solvent facilitated structure reversibility, Inorganica Chimica Acta, 366, 68-75.

Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T., 2009, Metal–organic framework materials as catalysts, Chemical Society Reviews, 38, 1450-1459.

Lee, Y. G., Moon, H. R., Cheon, Y. E., Suh, M. P., 2008, A comparison of the H_2 sorption capacities of isostructural metal–organic frameworks with and without accessible metal sites:$[\{Zn_2(abtc)(DMF)_2\}_3]_n$ and $[\{Cu_2(abtc)(DMF)_2\}_3]_n$ versus $[\{Cu_2(abtc)\}_3]_n$, Angewandte Chemie International Edition, 47, 7741-7745.

Lei, X , Lu, J. Y., 2012, Synthesis, Structure and spectroscopic characterization of a novel (4,4)-connected self-penetrating 8^6 binodal coordination network, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 22, 1041-1045.

Li, B., Zhang, Z., Li, Y., Yao, K., Zhu, Y., Deng, Z., Yang, F., Zhou, X., Li, G., Wu, H., 2012, Enhanced binding affinity, remarkable selectivity, and high capacity of CO_2 by Dual Functionalization of a rht-Type Metal–Organic Framework, Angewandte Chemie International Edition, 51, 1412-1415.

Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 1999, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, Nature, 402, 276-279.

Li, J. R., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H.K., Balbuena, P. B., Zhou, H.-C., 2011, Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, Coordination Chemistry Reviews, 255, 1791-1823.

Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C., 2009, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38, 1477-1504.

Li, S. L., Lan, Y.Q., Ma, J. F., Yang, J., Wei, G. H., Zhang, L. P., Su, Z. M., 2008, Structures and luminescent properties of seven coordination polymers of zinc(II) and cadmium(II) with 3,3′,4,4′-benzophenone tetracarboxylate anion and bis (imidazole), Crystal Growth and Design, 8, 675-684.

Liu, W. L., Ye, L. H., Liu, X. F., Yuan, L. M., Jiang, J. X., Yan, C. G., 2008, Hydrothermal syntheses, structures and luminescent properties of d^{10} metal-organic frameworks based on rigid 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylic acid, Crystengcomm, 10, 1395-1403.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lu, W. G., Yuan, D. Q., Zhao, D., Schilling, C. I., Plietzsch, O., Muller, T., Brase, S., Guenther, J., Blumel, J., Krishna, R., Li, Z., Zhou, H. C., 2010, Porous polymer networks: Synthesis, porosity, and applications in gas storage/separation, Chemistry of Materials, 22, 5964-5972.

Luz, I., Llabrés Xamena, F. X., Corma, A., 2012, Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: Cu-MOFs as solid catalysts for three-component coupling and cyclization reactions for the synthesis of propargylamines, indoles and imidazopyridines, Journal of Catalysis Contents, 285, 285–291.

Ma, L. Q., Abney, C., Lin, W. B., 2009, Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38, 1248-1256.

Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., Streek, J.V., Wood, P. A., 2008, Mercury CSD 2.0-new features for the visualization and investigation of crystal structures, Journal of Applied Crystallography, 41, 466-470.

Mason, J. A., Sumida, K., Herm, Z. R., Krishna, R. , Long, J. R., 2011, Evaluating metal–organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption, Energy & Environmental Science, 4, 3030-3040.

Massasso, G., Long, J.R.M., Haines, J., Devautour-Vinot, S., Maurin, G., Grandjean, A.S., Onida, B., Donnadieu, B., Larionova, J., Guérin, C., 2014, Iodine capture by Hofmann-type clathrate $Ni^{II}(pz)[Ni^{II}(CN)_4]$, Inorganic chemistry, 53, 4269-4271.

Otowa, T., Nojima, Y., Miyazaki, T., 1997, Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, Carbon, 35, 1315-1319.

Pandey, J., Tiwari, V. K., Verma, S. S., Chaturvedi, V., Bhatnagar, S., Sinha, S., Gaikwad, A., Tripathi, R.P., 2009, Synthesis and antitubercular screening of imidazole derivatives, European Journal of Medicinal Chemistry, 44, 3350-3355.

Park, J., Li, J. R., Chen, Y. P., Yu, J., Yakovenko, A. A., Wang, Z. U., Sun, L. B., Balbuena, P. B., Zhou, H. C., 2012, A versatile metal–organic framework for carbon dioxide capture and cooperative catalysis, Chemical Communications, 48, 9995-9997.

Parshamoni, S., Sanda, S., Jena, H. S., Konar, S., 2015, Tuning CO_2 uptake and reversible iodine adsorption in two isoreticular MOFs through ligand functionalization, Chemistry-An Asian Journal, 10, 653-660.

Perry IV, J. J., Perman, J. A., Zaworotko, M. J., 2009, Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks, Chemical Society Reviews, 38, 1400-1417.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pham, M. H., Vuong, G. T., Fontaine, F. G., Do, T. O., 2012, Rational synthesis of metal-organic framework nanocubes and nanosheets using selective modulators and their morphology-dependent gas-sorption properties, Crystal Growth and Design, 12, 3091-3095.

Rachuri, Y., Bisht, K. K., Suresh, E., 2014, Two-dimensional coordination polymers comprising mixed tripodal ligands for selective colorimetric detection of water and iodine capture, Crystal Growth and Design, 14, 3300-3308.

Rayner, J., Powell, H. M., 1952, 67. Structure of molecular compounds. Part X. Crystal structure of the compound of benzene with an ammonia–nickel cyanide complex, Journal of the Chemical Society, 319-328.

Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2003, Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, Science, 300, 1127-1129.

Rowsell, J. L., Millward, A. R., Park, K. S., Yaghi, O. M., 2004, Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks, Journal of the American Chemical Society, 126, 5666-5667.

Sava, D. F., Chapman, K. W., Rodriguez, M. A., Greathouse, J. A., Crozier, P. S., Zhao, H., Chupas, P. J. , Nenoff, T. M., 2013, Competitive I_2 sorption by Cu-BTC from humid gas streams, Chemistry of Materials, 25, 2591-2596.

Sheldrick, G. M., 1990, Phase annealing in SHELX-90: Direct methods for larger structures, Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 46, 467-473.

Shimomura, S., Higuchi, M., Matsuda, R., Yoneda, K., Hijikata, Y., Kubota, Y., Mita, Y., Kim, J., Takata, M., Kitagawa, S., 2010, Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer, Nature Chemistry, 2, 633-637.

So, Y. H., 1992, Novel thermoset polyimidazole amides, Macromolecules, 25, 516-520.

Spek, A., 2003, Single-crystal structure validation with the program PLATON, Journal of Applied Crystallography, 36, 7-13.

Sumida, K., Rogow, D. L., Mason, J. A., McDonald, T. M., Bloch, E. D., Herm, Z. R., Bae, T. H., Long, J. R., 2011, Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks, Chemical Reviews, 112, 724-781.

Tian, Z. F., Lin, J. G., Su, Y., Wen, L. I., Liu, Y. M., Zhu, H. Z. , Meng, Q. J., 2007, Flexible ligand, structural, and topological diversity: Isomerism in $Zn(NO_3)_2$ coordination polymers, Crystal Growth and Design, 7, 1863-1867.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Venuto, P. B., 1994, Organic catalysis over zeolites: A perspective on reaction paths within micropores, Microporous Materials, 2, 297-411.

Wang, S. X., Wang, X. M., Li, L. J., Advincula, R. C., 2004, Design, synthesis, and photochemical behavior of poly(benzyl ester) dendrimers with azobenzene groups throughout their architecture, Journal of Organic Chemistry, 69, 9073-9084.

Wu, H., Simmons, J. M., Liu, Y., Brown, C. M., Wang, X. S., Ma, S., Peterson, V. K., Southon, P. D., Kepert, C. J., Zhou, H. C., Yildirim, T., Zhou, W., 2010, Metal-organic frameworks with exceptionally high methane uptake: Where and how is methane stored?, Chemistry-A European Journal, 16, 5205-5214.

Wu, Y. P., Li, D.S., Zhao, J., Fang, Z.F., Dong, W. W., Yang, G. P., Wang, Y. Y., 2012, Isomeric phenylenediacetates as modular tectons for a series of Zn^{II}/Cd^{II} coordination polymers incorporating flexible bis(imidazole) co-ligands, CrystEngComm, 14, 4745-4755.

Xiao, Y. Q., Cui, Y. J., Zheng, Q. A., Xiang, S. C., Qian, G. D., Chen, B. L., 2010, A microporous luminescent metal-organic framework for highly selective and sensitive sensing of Cu^{2+} in aqueous solution, Chemical Communications, 46, 5503-5505.

Xue, M., Zhu, G. S., Li, Y. X., Zhao, X. J., Jin, Z., Kang, E. , Qiu, S. L., 2008, Structure, hydrogen storage, and luminescence properties of three 3D metal-organic frameworks with NbO and PtS topologies, Crystal Growth and Design, 8, 2478-2483.

Yaghi, O. M., Li, G., Li, H., 1995, Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework, Nature, 378, 703-706.

Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J., 2003, Reticular synthesis and the design of new materials, Nature, 423, 705-714.

Yan, Y., Suyetin, M., Bichoutskaia, E., Blake, A. J., Allan, D. R., Barnett, S. A., Schröder, M., 2013, Modulating the packing of $[Cu_{24}(isophthalate)_{24}]$ cuboctahedra in a triazole-containing metal–organic polyhedral framework, Chemical Science, 4, 1731-1736.

Yang, J. X., Qin, Y. Y., Cheng, J. K. , Yao, Y. G., 2014, Tuning different kinds of entangled networks by varying N-donor ligands: From self-Penetrating to multi-interpenetrating, Crystal Growth and Design, 14 (3), 1047-1056.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yang, J., Ma, J. F., Liu, Y. Y., Li, S. L., Zheng, G. L., 2005, Four novel 3D copper (II) coordination polymers with different topologies, European Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 2174-2180.

Yang, M., Jiang, F. L., Chen, Q. H., Zhou, Y. F., Feng, R., Xiong, K. C., Hong, M. C., 2011, Solvent and temperature influence structural variation from nonporous 2D -> 3D parallel polycatenation to 3D microporous metal-organic framework, Crystengcomm, 13, 3971-3974.

Yazaydın, A. O., Snurr, R. Q., Park, T. H., Koh, K., Liu, J., LeVan, M. D., Benin, A. I., Jakubczak, P., Lanuza, M., Galloway, D. B., 2009, Screening of metal−organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach, Journal of the American Chemical Society, 131, 18198-18199.

Yuan, D., Zhao, D., Sun, D., Zhou, H. C., 2010, An isoreticular series of metal–organic frameworks with dendritic hexacarboxylate ligands and exceptionally high gas-uptake capacity, Angewandte Chemie International Edition, 49, 5357-5361.

Yuan, D. Q., Lu, W. G., Zhao, D., Zhou, H. C., 2011, Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities, Advanced Materials, 23, 3723-3725.

Zeng, M. H., Wang, Q. X., Tan, Y. X., Hu, S., Zhao, H. X., Long, L. S., Kurmoo, M., 2010, Rigid pillars and double walls in a porous metal-organic framework: Single-crystal to single-crystal, controlled uptake and release of iodine and electrical conductivity, Journal of the American Chemical Society, 132, 2561-2563.

Zhang, S. R., Li, J., Du, D. Y., Qin, J. S., Li, S. L., He, W.-W., Su, Z.M., Lan, Y. Q., 2015, A multifunctional microporous anionic metal–organic framework for column-chromatographic dye separation and selective detection and adsorption of Cr^{3+}, Journal of Materials Chemistry A, 3, 23426-23434.

Zhang, S., Ma, J., Zhang, X., Duan, E., Cheng, P., 2014, Assembly of metal–organic frameworks based on 3,3′,5,5′-azobenzene-tetracarboxylic acid: photoluminescences, magnetic properties, and gas separations, Inorganic Chemistry, 54, 586-595.

Zhao, J., Li, D. S., Ke, X. J., Liu, B., Zou, K., Hu, H. M., 2012, Auxiliary ligand-directed structural variation from 2D → 3D polythreaded net to 3-fold interpenetrating 3D pillar-layered framework: Syntheses, crystal structures and magnetic properties, Dalton Transactions, 41, 2560-2563.

Zhao, L., Guo, F., 2013, Tuning the topological net of two new copper(II) coordination polymers based on a paddle-wheel secondary building unit via altering the auxiliary ligands, Journal of Coordination Chemistry, 66, 2940-2947.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zheng, B., Bai, J., Duan, J., Wojtas, L., Zaworotko, M. J., 2010, Enhanced CO_2 binding affinity of a high-uptake rht-type metal−organic framework decorated with acylamide groups, Journal of the American Chemical Society, 133, 748-751.

Zheng, B., Liu, H., Wang, Z., Yu, X., Yi, P., Bai, J., 2013, Porous NbO-type metal–organic framework with inserted acylamide groups exhibiting highly selective CO_2 capture, CrystEngComm, 15, 3517-3520.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Çorum'da doğan Mürsel ARICI, 2008 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde birleştirilmiş yüksek lisans-doktora eğitimine başladı. 2011 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi, yine aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde öğretim üyesi yetiştirme programı (ÖYP) kapsamında araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2011 yılında TÜBİTAK-BİDEB bursiyerliğini kazandı. 2013 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl doktora eğitimine başladı.

TÜBİTAK destekli 2 ve Üniversite destekli 7 adet bilimsel araştırma projesinde görev aldı. 2016 yılı itibari ile SCI kapsamında taranan dergilerde 19 adet, ulusal hakemli dergilerde 2 adet makalesi, ulusal ve uluslararası kongrelerde sunulmuş 51 adet bildirisi bulunmaktadır.

Mart-2016

Araş. Gör. Mürsel ARICI