



**VANADYUM BİLEŞİKLERİNİN
DİFENİL-4,4'-DİKARBOKSİLİK
ASİTLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gayenur EFESOY

Danışman

Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2025

Bu tez çalışması 23.FEN BİL. 25 numaralı proje ile AKÜ BAP komisyonu tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VANADYUM BİLEŞİKLERİNİN DİFENİL-4,4'-DİKARBOKSİLİK
ASİTLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Gayenur EFESoy

Danışman

Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2025

TEZ ONAY SAYFASI

Gayenur EFESoy tarafından hazırlanan “Vanadyum Bileşiklerinin Difenil-4,4'-dikarboksilik Asitle Reaksiyonlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 10/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

Başkan : Prof. Dr. Sabri ÇEVİK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Doç. Dr. İbrahim DEMİR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Bülent KIRKAN
Afyon Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

10 /06/2025

Gayenur EFESOY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VANADYUM BİLEŞİKLERİNİN DİFENİL-4,4'-DİKARBOKSİLİK ASİTLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Gayenur EFESoy

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu tez çalışmasında, vanadyum bileşiklerinin difenil-4,4'-dikarboksilik asit (bpdcH₂) bileşiği ile olan reaksiyonları incelenmiş; bu tepkimeler sonucunda oluşan iki yeni bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez koşullarında elde edilen bileşiklerden biri olan [V^{IV}O(bpdc)]_∞ yapısındaki metal-organik çerçeve (MOF) tipi koordinasyon polimerinin, literatürde yer alan COMOC-2, MIL-47(V) ve MIL-53 (Cr, Al, Fe) sınıfındaki bileşiklerle yapısal benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Gözenekleri boş olan [V^{IV}O(bpdc)]_∞ bileşiği, COMOC-2 ile aynı ligandı içermekte olup, bu iki yapı arasındaki temel farkın COMOC-2'nin gözeneklerinde dimetilformamid (DMF) molekülünün bulunması olduğu tespit edilmiştir.

İkinci bileşik olan [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ ise yeterli büyüklükte kristal elde edilememesi nedeniyle kısmen karakterize edilmiştir. Literatür taramalarında, vanadyum ve bpdc ligandı içeren COMOC-2 dışında başka bir bileşiğe rastlanmamıştır. Bu nedenle, [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ bileşiğinin yeni bir bileşik olduğu değerlendirilmiştir.

2025, viii + 69 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vanadyum, Difenil-4,4'-dikarboksilik asit, Koordinasyon bileşikler, Sentez ve karakterizasyon, Hidrotermal sentez yöntemi, Metal organik çerçeve (MOF) yapılar.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION of REACTIONS of VANADIUM COMPOUNDS with BIPHENYL-4,4'-DICARBOXYLIC ACID

Gayenur EFESOY

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Sabri ÇEVİK

In this thesis, the reactions of vanadium compounds with the ligand biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (bpdcH₂) were investigated, and the synthesis and characterization of two resulting compounds were carried out. One of the compounds obtained under hydrothermal synthesis conditions, [V^{IV}O(bpdc)]_∞, is a metal-organic framework (MOF)-type coordination polymer and was found to be structurally similar to compounds in the COMOC-2, MIL-47(V), and MIL-53 (Cr, Al, Fe) families. It was determined that [V^{IV}O(bpdc)]_∞, which has empty pores, contains the same ligand as COMOC-2, and the primary structural difference between the two lies in the presence of DMF molecules within the pores of COMOC-2.

The hydrothermally synthesized second compound, [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞, has been partially characterized due to the inability to obtain a sufficiently large crystal. No compound containing both vanadium and the bpdc ligand except COMOC-2 has been reported in the literature. Therefore, the compound with the Formula [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ is considered to be a novel compound.

2025, viii + 69 pages

Keywords: Vanadium, Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, Coordination compounds, Synthesis and characterization, Hydrothermal synthesis, Metal organic framework (MOF) structures.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Sabri ÇEVİK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Lisansüstü eğitimim süresince bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin her aşamasında değerli bilgilerini esirgemeyerek bizleri hep bir adım öne taşıyan, çalışma azim ve kararlılığı veren, manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabri ÇEVİK'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ders aldığım, desteğini gördüğüm, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinin hepsine teşekkürlerimi sunarım.

AKÜ BAP komisyonu tarafından 23. FEN.BİL.25 numaralı proje ile bu tez çalıŐmasına desteklerinden dolayı teşekkürümü sunarım.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Gayenur EFESoy
Afyonkarahisar 2025

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Koordinasyon Bileşikleri.....	3
2.1.1 Moleküler Koordinasyon Bileşikleri.....	5
2.1.2 Polimerik Koordinasyon Bileşikleri.....	6
2.1.2.1 1D Koordinasyon Bileşikleri.....	8
2.1.2.2 2D Koordinasyon Bileşikleri.....	9
2.1.2.3 3D Koordinasyon Bileşikleri.....	12
2.1.2.3.1 Gözenekli Olmayan 3D Koordinasyon Polimerleri	13
2.1.2.3.2 Gözenekli 3D Koordinasyon Polimerleri(MOF Yapılı Bileşikler) 14	14
2.2 Tasarım	17
2.2.1 Metal ve Ligand Seçimi	19
2.2.2 bpdcl Ligantının Olası Koordinasyon Geometrisi	20
2.3 Sentez Yöntemleri	20
2.3.1 Geleneksel Sentez Yöntemleri	22
2.3.2 Hidrotermal\Solvotermal Sentez Yöntemleri.....	23
2.3.3 Mikrodalga Sentez Yöntemi	26
2.4 Bu Çalışmanın Amacı.....	29
3. MATERYAL ve METOT	31
3.1 Materyal.....	31
3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.1.2 Analizlerde ve Sentezlerde Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler	31
3.2 Analitik Çalışmalar.....	32

3.3 Sentez Çalışmaları	33
3.3.1 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ Bileşiğinin Sentezi.....	33
3.3.2 $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiğinin Sentezi.....	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	36
4.1 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri.....	36
4.2 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin FTIR Spektrumları	36
4.3 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin TGA ve DTA Analiz Sonuçları .	40
4.4 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin Permanganometrik Titrasyonu...	46
4.5 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiğinin Kristal Yapısı.....	47
4.6 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin Elemental Analiz Sonuçları	49
4.7 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin XRD Toz Kırınım Desenleri	50
4.8 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin Yüzey Alanlarının ve Gözenek Boyutlarının Belirlenmesi	50
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	54
6. KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$	Diamindikloroplatin(II)
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3\text{RhCl}]$	Monoklorotris (trifenilfosfin) rodyum(I)
H_2SO_4	Sülfürik asit
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Sodyum oksalat
KMnO_4	Potasyum permanganat
MnO_4^-	Permanganat iyonu
Mn^{+2}	Mangan +2 iyonu
CO_2	Karbondioksit
CH_4	Metan

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
CHNS	Elementel Analiz
COMOC	Centre for Ordered Materials, Organometallics and Catalysis
CP	Koordinasyon Polimerleri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP	İndüksiyonla Birleşmiş Plazma
KBr	Potasyum Bromür
MBB	Molecular Building Blocks
MIL	Material from Institut Lavoisier
MOF	Metal Organik Çerçevesel (Metal-Organic Frameworks)
NP	Gözenekli Olmayan
SBU	İkincil Yapı Birimi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Yaşam için önemli olan bazı koordinasyon bileşiklerinin yapısı	4
Şekil 2.2 Cis-Platinin (cis-diamindikloroplatin(II)) ve Wilkinson katalizörünün (monoklorotris (trifenilfosfin) rodyum(I)) molekül yapısı.....	4
Şekil 2.3 Prusya mavisi $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ bileşiğinde koordinasyon geometrisinin ve kompleks iyonun polimerizasyonun gösterimi.....	7
Şekil 2.4 1D-CP'lerinin rasyonel tasarımı	8
Şekil 2.5 2D-CP'lerinin rasyonel tasarımı	10
Şekil 2.6 MOF yapısının genel şematik gösterimi	15
Şekil 2.7 MOF yapıları bileşiklere örnek olarak MOF-5'in yapısı	16
Şekil 2.8 Sentez tasarım stratejisi.....	18
Şekil 2.9 Bifenil-4,4'-dikarboksilik asidin (bpdcH ₂) solvotermal veya hidrotermal koşullarda iyonlaşması ve bpdc ligantının yapısı	19
Şekil 2.10 Bpdc ligandının olası yedi farklı koordinasyon geometrisi	21
Şekil 2.11 Rifleks sentez yönteminin şematik gösterimi	22
Şekil 2.12 Çelik hidrotermal sentez kabı (dış ünite) ve PTFE malzemeden üretilmiş reaksiyon kabı (iç ünite)	25
Şekil 2.13 Mikrodalga destekli sentez için kullanılan reaksiyon kapları (üst sol), tekli mod (üst sağ) ve çoklu mod CEM marka mikrodalga reaktörleri (altta)	27
Şekil 4.1 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr paleti; 4000-400 cm ⁻¹).....	37
Şekil 4.2 $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr paleti; 4000-400 cm ⁻¹).....	39
Şekil 4.3 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin karşılaştırmalı IR spektrumları (kırmızı: $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve siyah: $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$; KBr paleti ; 4000-400 cm ⁻¹).....	41
Şekil 4.4 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin TGA ve DTA eğrileri	42
Şekil 4.5 $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiğinin TGA ve DTA eğrileri	43
Şekil 4.6 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ (siyah) ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ (kırmızı) bileşiklerini TGA eğrileri.....	44
Şekil 4.7 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin koordinasyon geometrisi	48
Şekil 4.8 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin kristal yapısındaki 1D gözeneklerin karşıdan görünüşü (H atomları gösterilmemiştir.)	49
Şekil 4.9 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin XRD toz kırınım deseni	51
Şekil 4.10 $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiğinin XRD toz kırınım deseni	52
Şekil 4.11 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin XRD toz kırınım desenleri (siyah: $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve kırmızı: $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$).....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Hidrotermal ve solvotermal yöntemler arasındaki karşılaştırma.....	25
Çizelge 4.1 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin FTIR spektrumlarında seçilen IR pikler ve tahmin edilen etkileşimleri.....	40
Çizelge 4.2 $Na_2C_2O_4, [V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin permanganometrik titrasyon sonuçları.....	46
Çizelge 4.3 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin elemental (CHNS) analiz sonuçları.....	49



1. GİRİŞ

Bulduğumuz bu günlerde teknolojik ve bilimsel alanda çok hızlı gelişmeler ve ilerlemelerin olduğunu görmekteyiz. Bu gelişmelerin günlük hayatımızı kolaylaştıran olumlu gelişmeler olduğu herkes tarafından bilinmektedir. Fakat bu olumlu yönlerin yanı sıra yaşamımızı etkileyen birçok olumsuz yönlerde mevcuttur. Gelişmeler arttıkça kimyasal atıkların oluşması ve bunun sonucu olarak ise çevre ve sağlık sorunlarının ortaya çıkması söz konusudur. Bu sorunlar karşısında bilim insanları, insan hayatını kolaylaştırırken çevreye de zarar vermeyecek yeni alternatif bileşikler/malzemeler sentezleme peşine düşmüştür (Biçer ve Yalçın 2007). Temiz bir dünyada yaşamımızı sürdürebilmemiz için çevre dostu yeni bileşiklerin sentezlenmesine ve karakterize edilmesine gerek vardır. Yeni bileşiklerin kimyasal yapısını tasarlamada, sentezlemede ve karakterize etmede kimyagerler başrolde. Bu süreçler zordur. Yani teoride olacağını düşündüğümüz tasarladığımız bileşiklerin elde edilmesi için çok farklı sorunların üstesinden gelinmesi gerekir.

Koordinasyon kimyası moleküler veya iyonik yapı taşlarından inşa edilen yeni kompleks yapıların oluşmasını sağlayan ve inceleyen kimyanın önemli bir alanıdır. Metal iyonlarının simetrik ligantlarla çevrelenerek genişleyen çerçeve/kafes yapıya sahip inorganik-organik hibrit bileşikler ya da organometalik polimerler özel bir sınıf olan polimerik koordinasyon bileşikleri olarak adlandırılır. Koordinasyon polimerleri hem endüstri için hem de bilimsel çalışmalar için günümüzün ilgi odağı olan bir bileşik sınıfıdır. Bu koordinasyon polimerlerinin gözenekli ve açık yapıları metal organik çerçeve/kafes (MOF: Metal-Organic Frameworks) yapıları olan bileşikler üzerinde yapılan çalışmaların sayısı çok hızlı bir biçimde (geometrik olarak) artmaktadır.

MOF yapıları bileşikler açık yapıları (gözenekli), yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenek yapılarına sahip olmaları gibi işlevsellikleri sebebiyle son yıllarda oldukça önemli hale gelmişlerdir. Bu sebeple MOF yapıları bileşikler büyük bir ilgi görmektedir. MOF yapıları içeren çok sayıda bilimsel çalışma özellikle kataliz, seçici ayırma, gaz depolama, moleküler tanıma, temiz enerji, enerji depolama ve karbon yakalamadan sofistike stereoselektif kataliz ve biyomedikal ilaç dağıtım vektörleri vb. uygulama

alanlarında karşımıza çıkmaktadır (Eddaoudi vd. 2002, Kitagawa vd. 2004, Férey vd. 2005, Furukawa ve Yaghi 2009, Li ve Xu 2013, Denny vd. 2016, Shi ve Zhang 2016, Vellingiri vd. 2017, Wang vd. 2017, Khaligh ve Johan 2018, Kim vd. 2018, Liang vd. 2018).

Bu tez çalışmasında vanadyum bileşiklerinin difenil-4,4'-dikarboksilik asitle (bpdcH₂) reaksiyonları incelenmiştir. Hidro/Solvotermal sentez yöntemiyle yeni MOF yapıları bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.



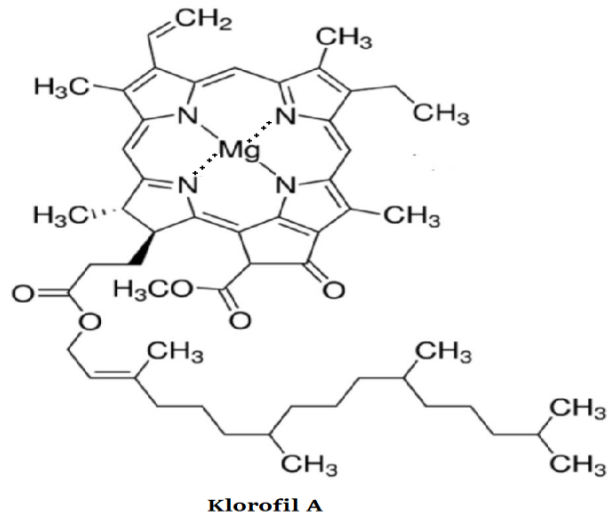
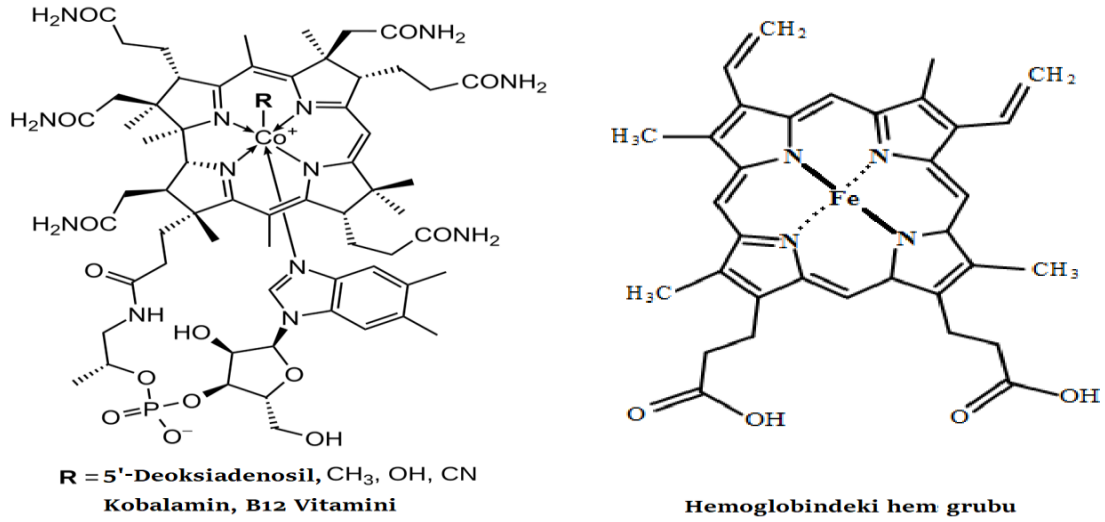
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Koordinasyon Bileşikleri

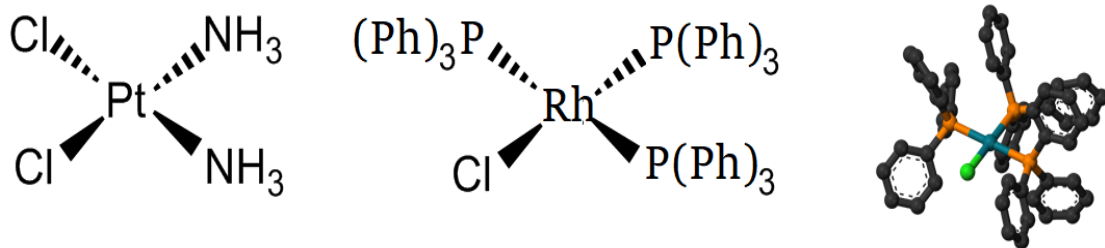
Koordinasyon bileşiği Britannica ansiklopedisinde, kimyasal yapıları merkezi bir metal atomunun, kimyasal bağlarla ona bağlı ligand adı verilen metal olmayan atomlar veya atom gruplarıyla çevrili olduğu bir madde sınıfından birisidir diye tanımlanmaktadır. İnorganik kimya kitaplarında ise koordinasyon bileşiği (kompleks bileşik veya koordinasyon kompleksi) genellikle bir geçiş metali olan ve koordinasyon merkezi olarak adlandırılan merkezi bir atom veya iyon ile onu çevreleyen ligandlar (kompleks oluşturucu maddeler olarak bilinen bağlı moleküller veya iyonlardan oluşan bir kimyasal yapı) olarak tanımlanmaktadır (Ölmez ve Yılmaz 2004). Doğal koordinasyon bileşiklerine B12 vitamini (Co^{+3} iyonu içeren siyanokobaltamin kompleks bileşiği), hemoglobin (Fe^{+2} iyonu içeren porfirin halkası içeren kompleks bileşikler) ve klorofil (Mg^{+2} iyonu içeren indirgenmiş aromatik porfirin halkası içeren kompleks bileşikler) gibi maddeler örnek verilebilir (Şekil 2.1). Bunların yanı sıra çok sayıda kemoterapik bir ilaç etken maddesi olan cis-platin ($\text{cis}-(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$), cis-diamindikloroplatin(II) gibi insanoğlunun yaşamına dokunan veya alkenlerin hidrojenlenmesinde kullanılan Wilkonson katalizörü ($[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3\text{RhCl}]$), monoklorotris(trifenilfosfin) rodyum(I) gibi ticari öneme sahip sentetik koordinasyon bileşikleri de vardır (Şekil 2.2). Genel olarak koordinasyon bileşikleri endüstriyel alanlarda gereksinim duyulan organik maddelerin çoğunun hazırlanmasında katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon bileşiklerinin modern toplumda metalurji, terapötik şelatlama reaktifleri, kimyasal analiz, kataliz ve deterjanlar dahil olmak üzere birçok uygulama alanlarında kullanılan bir madde sınıfıdır (Huheey vd. 2006).

Koordinasyon bileşiklerinin oluşum reaksiyonları asit-baz reaksiyonu olarak düşünülebilir. Bu tepkimelerde metal atomları veya iyonları Lewis asidi (elektron çifti alıcısı) ortaklanmamış elektron çifti bulunduran O, N, S, P gibi atomları içeren ligantlar ise Lewis bazı (elektron çifti vericisi) olarak davranır. Metalle ligantın O, N, S, P gibi atomları arasında koordine kovalent bağ oluşur. Bu bağın kuvveti normal kovalent bağ kadar kuvvetlidir. Çok dişli ligantların oluşturdukları halkalı komplekslere de şelat veya

şelat kompleksi denir. Bu tür koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı daha da yüksektir (Huheey vd. 2006).



Şekil 2.1 Yaşam için önemli olan bazı koordinasyon bileşiklerinin yapısı



Şekil 2.2 Cis-Platinin (cis-diamindikloroplatin(II)) ve Wilkinson katalizörünün (monoklorotris(trifenilfosfin) rodyum(I)) molekül yapısı

Koordinasyon bileşiklerinin birçok kullanım alanı vardır. Bazı kullanım alanları ve örnekleri şunlardır:

Endüstriyel uygulamalar: Tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme, suların sertliğinin giderilmesi gibi alanlarda kullanılır (İnt. Kyn.1).

Tarım: Çevresel iyileştirme süreçlerinde kullanılır. Bu bileşikler, atık su arıtımı ve hava arıtımı gibi alanlarda, ağır metal iyonlarını kompleksleştirerek ve bozunma reaksiyonlarını kolaylaştırarak önemli bir rol oynar (İnt. Kyn.2).

Polimer ve Elastomer üretimi: Gaz ayırma teknolojilerinde, ilaç salınımında ve katalizör olarak alanlarda kullanılır (İnt. Kyn.3, İnt. Kyn.4).

Çevre: Sera etkisinin önüne geçme de ve CO₂ (karbondioksit) arıtımı gibi çevresel uygulamalarda rol oynar (İnt. Kyn.5).

Kimya endüstrisi: Organik sentez sırasında kullanılan teknolojik proseslerde koordinasyon bileşikleri katalizör olarak kullanılır. Redoks reaksiyonları, hidroformilasyon prosesi, hidrojenasyon reaksiyonu, hidrosiyantasyon prosesi gibi çok sayıda işlemler örnek olarak verilebilir (Malinowski vd. 2020).

Koordinasyon bileşikleri; moleküler ve polimerik koordinasyon bileşikleri olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. Polimerik koordinasyon bileşikleri de ağ yapılarına göre bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) olmak üzere üç alt gruba ayrılır.

2.1.1 Moleküler Koordinasyon Bileşikleri

Moleküler koordinasyon bileşikleri 0D koordinasyon bileşiği olarak nitelenir. Kovalent veya koordine kovalent (koordinasyon) bağlarıyla daha yüksek boyutlara (1D, 2D veya 3D) uzanmayan moleküler yapılar bir koordinasyon kompleksini ifade eder. Bu bileşikler, sürekli zincirler, katmanlar veya ağlar oluşturmadan izole birimler olarak bulunurlar. 0D koordinasyon bileşiklerinin temel özellikleri:

- Tek ve iyi tanımlanmış bir metal-ligand kompleksinden oluşur.
- Koordinasyon polimerleri veya MOF'lar (metal-organik çerçeveler) gibi ağ yapılı gözenekli yapılar oluşturmazlar.

• İyonik olmayanları katı halde zayıf moleküller arası kuvvetler (örneğin van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı) tarafından bir arada tutulurlar.

• Daha yüksek boyutlu koordinasyon ağlarının aksine, genellikle uygun çözücülerde çözünürler.

• $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3\text{Cl}]$ vb. gibi moleküller ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]$, vb. gibi iyonik bileşik sınıfında olabilirler.

Metaller ve ligantların etkileşimi sonucunda 0D (moleküller), 1D (zincir), 2D (tabakalı) ve 3D (ağ) yapıları koordinasyon bileşikleri oluşabilir. İstenilen türde bir koordinasyon bileşiğinin sentezlenmesi için metal ve ligand seçimi çok önemlidir. Çok dişli ligantlarda verici atomların birbirine simetrik olan konumlarda olmaması yapının polimerleşmesini engeller ve koordinasyon bileşiğinin moleküler formda oluşmasını sağlar (Kitagawa vd. 2004, Cevik vd. 2011).

Moleküler koordinasyon bileşiklerinin çok geniş bir kullanım alanları vardır. Kataliz, ilaç geliştirme, manyetik malzemeler, optoelektronik uygulamalar, moleküler tanıma ve algılama, kimyasal ayırma ve iyon değişimi vb. gibi birçok alanda moleküler koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır (Elsevier vd. 2003, Niu vd. 2024). Ayrıca bu tür bileşikler metalobiyolojik moleküller olduklarından canlı sistemde önemli rol oynarlar (Drzeżdżon vd. 2020).

2.1.2 Polimerik Koordinasyon Bileşikleri

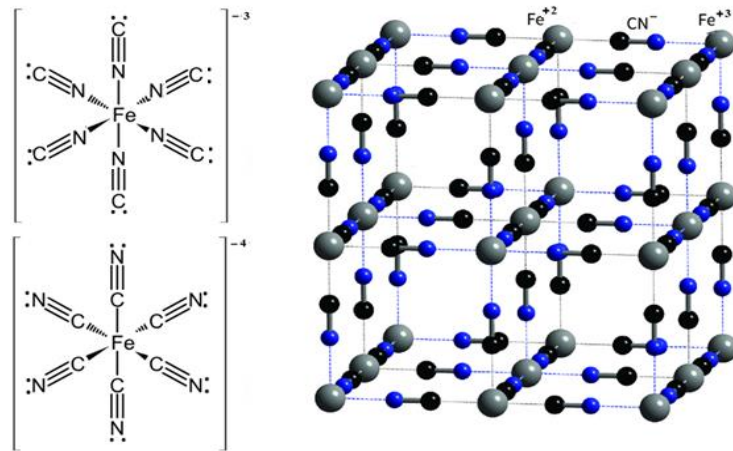
Günümüzde kimya ve malzeme bilimi çalışmalarının büyük bir kısmı koordinasyon polimerlerini içermektedir. Anorganik kimya, organik kimya, polimer ve malzeme biliminin ortak noktasında olduğu için koordinasyon polimerlerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır (Tuna 2011).

Koordinasyon polimerlerinin yapısal çeşitliliği ile beraber sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle farklı uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca koordinasyon polimerleri üzerindeki bilimsel çalışmaların sayısı yüksek bir ivmeyle

artmaktadır (Eddaoudi vd. 2002, Kitagawa vd. 2004, Férey vd. 2005, Furukawa ve Yaghi 2009, Li ve Xu 2013, Denny vd. 2016, Shi ve Zhang 2016, Vellingiri vd. 2017, Wang vd. 2017, Khaligh ve Johan 2018, Kim vd. 2018, Liang vd. 2018).

Polimerik koordinasyon bileşikleri metal iyonlarının simetrik ligantlarla çevreleyerek genişleyen yapıya sahip inorganik-organik hibrit ya da organometalik polimerlerdir. Bir başka tanımlama şekli ile polimerik koordinasyon bileşikleri 1D, 2D ya da 3D olarak tekrarlayarak uzayan/genişleyen koordinasyon birimleri içeren bileşikler polimerik koordinasyon bileşikleri olarak adlandırılır (Kitagawa vd. 2004). Polimerik koordinasyon bileşiklerinde ligantların verici atomlarının konumları koordinasyon bileşiğinin niteliğinde önemli rol oynar. Metale bağlanma noktaları birbirine simetrik konumda olması polimerik yapı oluşmasını sağlar. Bununla birlikte polimerik kısım iyonik veya moleküller formda olabilir (Chen vd. 2006).

Sentezlenen ilk koordinasyon polimeri $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ formülüne sahip Prusya mavisidir (Şekil 2.3). Prusya mavisi, kübik kafes yapılıdır ve demir iyonları oktahedral koordinasyon geometrisine sahiptir. Fe(II) ve Fe(III) iyonları birbirlerine siyanür iyonları aracılığıyla bağlanmıştır. Siyano ligantları burada köprü görevi yapmıştır ve böylelikle 3D gözenek içermeyen bir koordinasyon polimeri olan bir kompleks bileşik oluşmuştur. Ayrıca Şekil 2.3’de gösterildiği gibi Fe(II) iyonları siyano ligandının karbon tarafından bağlanırken Fe(III) iyonları siyano ligandının azot kısmından bağlanmıştır (Buser vd. 1977).



Şekil 2.3 Prusya mavisi $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ bileşiğinde koordinasyon geometrisinin ve kompleks iyonun polimerizasyonun gösterimi (Buser vd. 1977)

koordinasyon polimerinin elektronik, manyetik ve optik özelliklerini etkiler (Leong ve Vittal 2011).

Benzersiz yapısal ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle, 1D-CP'leri birçok alanda uygulama bulmuştur:

Gaz Depolama ve Ayırma: Yüksek gözeneklilik, CO₂ ve H₂ (hidrojen) gibi gazların seçici adsorpsiyonunu sağlar (Maji ve Kitagawa 2007).

Kataliz: Polimer çerçevesindeki metal aktif bölgeler katalitik reaksiyonları kolaylaştırır (Loukopoulos ve Kostakis 2018, Chen vd. 2019).

Algılama: Floresan ve iletken 1D koordinasyon polimerleri çevre kirlenmelerini ve biyomolekülleri algılamak için sensör görevi görür (Vasile vd. 2023).

Moleküler Elektronik: 1D koordinasyon polimerlerin ayarlanabilir elektronik özellikleri, onları nanoelektronik ve iletken malzemeler için aday yapar (Vasile vd. 2023).

Biyomedikal Uygulamalar: Biyouyumlu koordinasyon polimerleri, ilaç dağıtımı ve antibakteriyel kaplamalar için araştırılmaktadır (Wang vd. 2017).

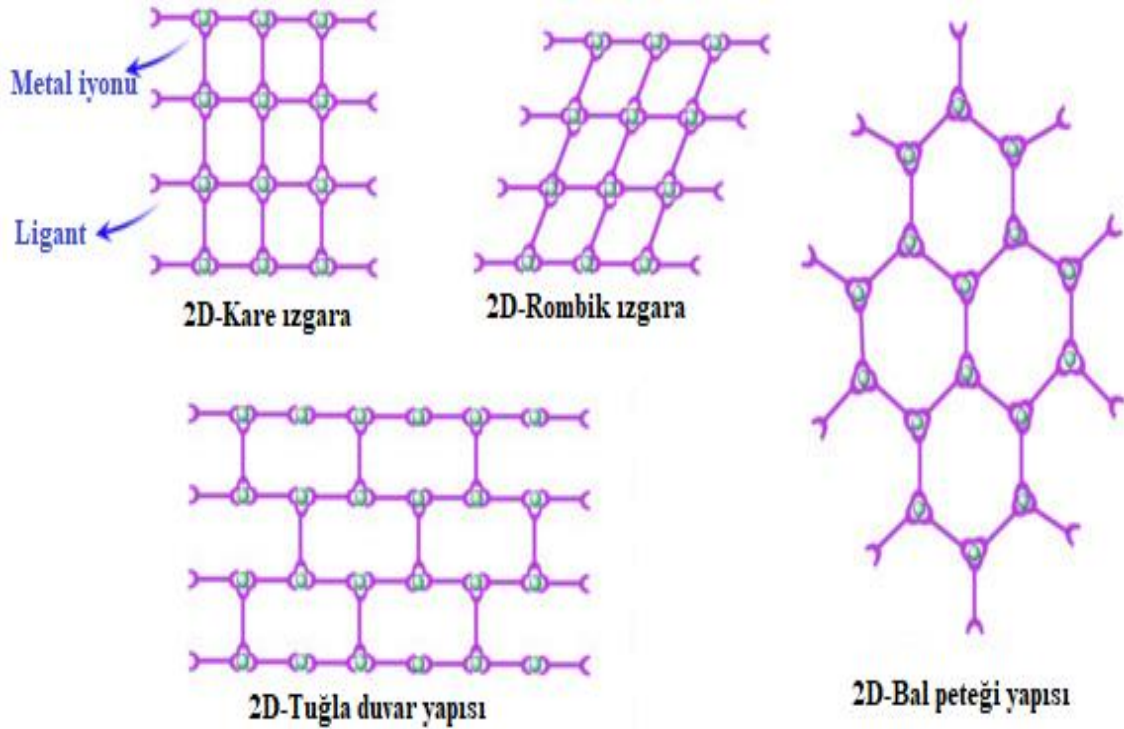
1D-CP'lerinin sentezi solvotermal, hidrotermal, difüzyon ve mekanokimyasal teknikler dahil olmak üzere çeşitli sentez yöntemleriyle elde edilebilir. Bu sentez yolları, elde edilen malzemelerin kristallikliğini, morfolojisini ve kararlılığını etkiler. Sentez parametreleri üzerindeki kontrol, belirli uygulama gereksinimlerini karşılamak için 1D-CP'lerinin özelliklerinin ayarlanmasına olanak sağlayabilir (Demir vd. 2012, Mautner vd. 2019).

2.1.2.2 2D Koordinasyon Polimerleri

2 Boyutlu koordinasyon polimerleri (2D-CP'ler), metal merkezlerinin organik/inorganik ligandlarla bağlanarak genişletilmiş katmanlı yapılar oluşturduğu bir metal-organik hibrit malzeme sınıfıdır. Bu malzemeler, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözeneklilik ve mükemmel mekanik, elektronik ve manyetik özellikler gibi benzersiz özellikler sergiler. Çok yönlü yapıları nedeniyle, 2D-CP'ler kataliz, gaz depolama, algılama ve optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır (Karlin 2009, Cevik vd. 2016).

2D-CP'lerin tasarımı, polimerin yapısını ve özelliklerini kontrol etmek için uygun metal iyonları, organik/inorganik bağlayıcılar ve koordinasyon geometrilerinin seçilmesini içerir (Kirillov 2011, Diana vd. 2021).

2D-CP'lerin tasarımında temel husus metal ve ligantın seçimidir. Metallerin koordinasyon geometrilerinin yanı sıra manyetik özellikler için değişken yükseltgenme basamağına sahip olabilen geçiş metalleri yaygın olarak kullanılır. Benzersiz lüminesans özellikleri için lantanitler ve alkali toprak metalleri de tasarıma dahil edilebilir. Organik/inorganik ligantlar ise çok dişli ve simetrik uçlarda bağlayıcı atom içeren bileşiklerden seçilir. Bağlayıcı koordinasyon bölgesine sahip organik ligantlar (örneğin karboksilatlar, piridil grupları, fosfonatlar gibi organik yapıların yanı sıra sülfat, fosfat, nitrat gibi inorganik yapılar içeren bileşikler) güçlü metal-ligant etkileşimleri oluşturarak 2D-CP oluşturabilir (Şekil 2.5). Ligantlar, 2D ağıın esnekliğini, gözenekliliğini ve işlevselliğini belirler. Bu tür ligantlarla koordinasyon geometrisi ve polimerik yapı katmanlı yapıların oluşumunu sağlar. Burada 2D yapı ligant ve metal iyonlarının koordinasyon geometrisi tarafından yönetilir. Yaygın topolojiler arasında kare ızgara, petek ve rombik kafesleri bulunur (Diana vd. 2021).



Şekil 2.5 2D-CP'lerinin rasyonel tasarımı (Diana vd. 2021)

2D-CP'lerin sentezi genellikle solvotermal/hidrotermal sentez yöntemleriyle gerçekleştirilir (Lu 2003, Yan vd. 2014). Reaktiflerin yavaş difüzyonuyla tek kristal formunda 2D-CP'ler elde edilebilir (Chakraborty vd. 2021). Bu yöntemle yüksek saflıkta ürün sentezine olanak tanır. Reaksiyonu hızlandırmak için ultrasonik dalgalar kullanan sonokimyasal sentez yöntemi de 2D-CP'lerinin sentezinde kullanılmaktadır (Hayati vd. 2018, Pepió vd. 2021).

Bu sentez yöntemlerinin hepsinde sıcaklık, zaman, çözücü, pH, mol oranı, metal kaynağı, kabın doluluk oranı ve derişim gibi parametrelerde değişiklikler yapılarak tek kristal formunda ürün elde edilmeye çalışılır. Burada metal tuzları/oksitleri ve organik ligantlar bir çözücüde çözülür ve basınç altında ısıtılır bu şartlar ürünün kristal formunda oluşmasını sağlayabilir (Byrappa ve Yoshimura 2012, Shandilya vd. 2016).

Yukarıdaki teknikler yüksek miktarda ürün elde edilmek için kullanılır. Elektronik malzemeler için Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi de kullanılmaktadır. CVD yönteminde reaktifler buharlaştırılır ve 2D-CP'lerin ince film formunda istenilen bir yüzeyde tabakalar halinde birikmesi sağlanır. Bu yöntem elektronik malzemelerin büyük ölçekli imalatında kullanılır (Rubio vd. 2022). Bunların dışında kataliz ve algılama uygulamaları için 2D-CP'lerin nanotaneçikli yapı üretmek için ise eksfoliasyon (pul pul dökülme) teknikleri kullanılabilir (Le vd. 2020). Bu teknikte 2D-CP'ler çözücü destekli veya mekanik eksfoliasyon kullanılarak ince nano tabakalara eksfoliasyon yoluyla eksfoliasyona tabi tutulabilir. Gelişmiş özelliklere sahip yüksek oranda dispersiyon özelliği taşıyan malzemeler elde edilir. Bu teknikler ise malzeme biliminin yaygın kullandığı sentez teknikleridir.

2D-CP'lerin yapısındaki katmanlar arası π - π istifleme, van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı gibi zayıf etkileşimler yapının kararlılığına ve oluşumuna etki eder. Bu sebeple bu etkileşimler yapının uygulama alanlarının araştırılmasında önemlidir. Benzersiz yapısal özellikleri nedeniyle, 2D-CP'ler çeşitli alanlarda uygulama bulmuştur: (Chakraborty vd. 2021)

Gaz Depolama ve Ayırma: Yüksek gözeneklilik, CO₂, H₂ ve CH₄ gibi gazların verimli

bir şekilde adsorpsiyonuna ve ayrılmasına olanak tanır. Çevresel ve endüstriyel uygulamalar için seçici gaz geçirgenliği (An vd. 2016).

Kataliz: 2D-CP'lerdeki metal aktif bölgeler redoks, hidrojenasyon ve fotokataliz gibi katalitik reaksiyonları güçlendirir. Su parçalama ve CO₂ indirgeme reaksiyonlarında kullanılır (Gao vd. 2017, Wang vd. 2017, Li vd. 2023).

Algılama ve Tespit: Lüminesan 2D-CP'ler metal iyonlarını, küçük molekülleri ve çevre kirleticilerini tespit eder. Elektrokimyasal sensörler biyosensör uygulamaları için iletken 2D-CP'leri kullanır (Tang vd. 2019, Kidanemariam ve Cho 2024).

Moleküler Elektronik: Yarı iletken özelliklere sahip 2D-CP'ler elektronik cihazlar, transistörler ve enerji depolama için araştırılır. Ayarlanabilir bant aralıkları optoelektronik uygulamalara olanak tanır (Liu vd. 2021, Morritt vd. 2022).

Enerji Depolama ve Dönüşümü: Yüksek yüzey alanı ve iletkenlik enerji verimliliğini artırır. Süper kapasitörlerde ve lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılır (Basree vd. 2024).

Biyomedikal Uygulamalar: Kontrollü salım özelliklerine sahip ilaç verme sistemleri, tıbbi implantlar için antibakteriyel kaplamalar (Jung vd. 2013).

2D-CP'leri olağanüstü yapısal ve işlevsel özelliklere sahip yeni bir malzeme sınıfını temsil etmektedir. Yüksek yüzey alanları, ayarlanabilirlikleri ve kararlılıkları, onları enerji depolama, kataliz, algılama ve moleküler elektronik uygulamaları için umut verici adaylar haline getirmiştir. Günümüzde bilimsel araştırmalar, yeni bileşiklerin sentezine ve sentez yöntemlerini optimize etmeye ve bunlarla beraber nanoteknolojik ve biyomedikal yeni uygulamaları keşfetmeye odaklanmaktadır.

2.1.2.3 3D Koordinasyon Polimerleri

3 boyutlu koordinasyon polimerleri (3D-CP), metal iyonları veya metal kümeleri ile organik/inorganik ligandlar arasında koordinasyon bağlarıyla oluşan sonsuz üç boyutlu ağ yapısına sahip kristalin bileşikler olarak tanımlanabilir. Aynı zamanda ligantların organik olması durumunda organik-inorganik hibrit koordinasyon bileşikleri olarak da adlandırılabilir. Bu tür koordinasyon bileşiklerinin kararlı olanların etkin etkileşim koordine kovalent bağıdır. Ancak hidrojen bağı etkileşimleriyle de daha düşük termal

kararlılığa sahip 3D-CP'ler elde edilebilir. MOF yapıları bileşikler 3D-CP'lerin gözenekli ve açık yapıları olanlarıdır ve günümüzde en yaygın kullanılan madde sınıflarından birisidir (Hagman vd. 1999, Fromm vd. 2006).

3D-CP'ler içerdikleri boşlukları sayesinde moleküler depolama ve ayırma işlemleri için kullanılabilir gibi manyetik ve optik özellikleri bakımından farklı uygulama alanlarına da sahiptirler (Yaghi vd. 1997, Yang vd. 2001, Kitagawa vd. 2004). 3D-CP'ler gözenekli veya gözeneksiz yapıya sahip olabilirler.

2.1.2.3.1 Gözenekli olmayan 3D Koordinasyon Polimerleri

Gözenekli olmayan 3 boyutlu koordinasyon polimerleri (NP-3D-CP'ler), doğal gözenekliliğe sahip değildir ve yoğun koordinasyon polimerlerinin bir alt sınıfındadır. NP-3D-CP'leri gözenekli koordinasyon polimerleri gibi metal iyonları ve organik/inorganik ligantlardan oluşur. Bu metal-ligand koordinasyon bağlarının uzatılmış ağları oluşturmasıyla karakterize edilen kristalin yapılardır. Bu yapılar gözenekli koordinasyon polimerlerindeki gibi atom/ion/molekül gibi kimyasal türleri tutabilecek büyüklükte boşluğa sahip değildirler (Tarassoli vd. 2017, Sun vd. 2022).

NP-3D-CP'leri reflaks, solvotermal, hidrotermal, mekanokimyasal ve mikrodalga gibi sentez yöntemleriyle sentezlenebilir. Gözenekli koordinasyon polimerleri gibi sentezlenen bu NPCP'ler metal iyonları ve organik ligantların seçimi ile reaksiyon koşulları gözeneksiz yapıların oluşumu için uygun hale getirilebilir (Tarassoli vd. 2017, Sun vd. 2022).

NPCP'ler (gözenekli olmayan koordinasyon polimer) yüksek kararlılık, ayarlanabilir elektronik özellikler ve güçlü metal-ligand koordinasyonu gibi benzersiz yapısal özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılır. Fakat gözeneklilik eksikliğinden dolayı ise gaz depolama, kataliz ve ayırma gibi uygulama alanlarında doğrudan kullanılmaz. Bazı önemli uygulamalar şunlardır:

Kataliz: NPCP'ler, iyi tanımlanmış aktif bölgeleri nedeniyle organik dönüşümler, redoks tepkimeleri ve polimerleşme için heterojen katalizörler olarak işlev görebilir (Rose 2014, Ding vd. 2021).

Elektronik ve Optik Uygulamalar: İletken ve fotolüminesan özellikleri nedeniyle yarı iletkenlerde, ışık yayan cihazlarda (LED'ler) ve fotovoltaiik hücrelerde kullanılır (Ding vd. 2021, Du vd. 2024).

Sensörler: NPCP'ler, ayarlanabilir elektronik özellikleri ile gazları, toksik kimyasalları ve biyolojik molekülleri tespit etmek için kullanılabilir (Meilikhov vd. 2013).

Manyetik Malzemeler: Bazı NPCP'ler spintronik, veri depolama ve kuantum uygulamalar için yararlı olan ilginç manyetik özellikler gösterir (Galli vd. 2019).

Biyomedikal Uygulamalar: Biyouyumlulukları ve kararlılıkları nedeniyle ilaç dağıtımında (*drug delivery*), biyolojik görüntüleme ve antimikrobiyal kaplamalarda kullanılır (Beg vd. 2017).

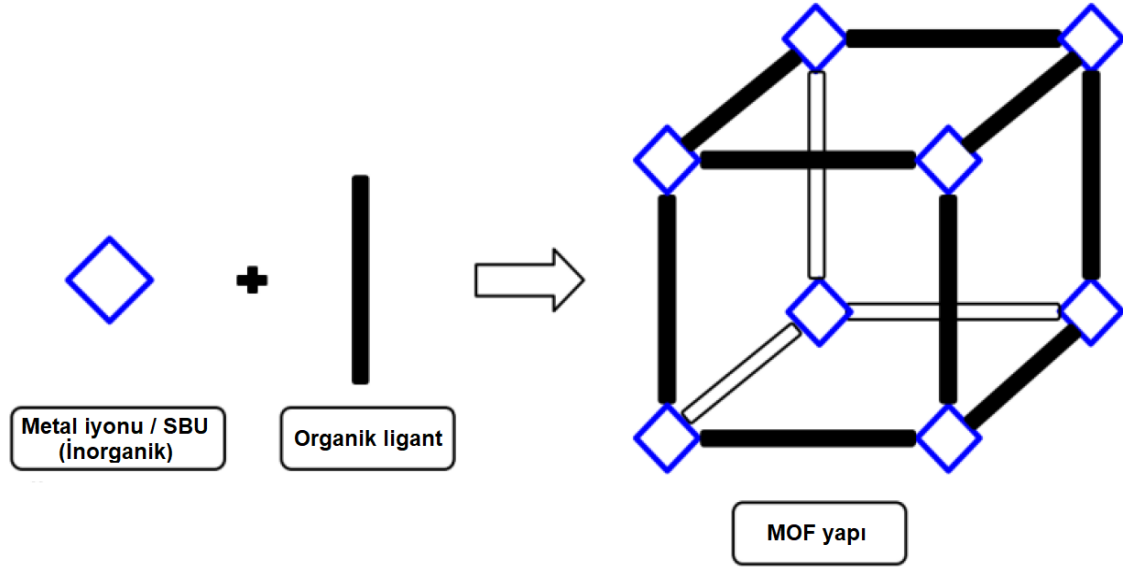
Enerji Depolama: Elektrot malzemeleri olarak lityum iyon ve sodyum iyon pillerde kullanım için araştırmalar yapılmaktadır (Banda vd. 2021, Jin vd. 2023).

2.1.2.3.2 Gözenekli 3D Koordinasyon Polimerleri (MOF Yapılı Bileşikler)

Gözenekli 3D koordinasyon polimerlerinin günümüzde en yaygın türü olan metal-organik çerçeve/kafes yapılar metal iyonları ile organik ligandların koordinasyon bağları ile oluşturduğu 3D gözenekli yapılardır. MOF yapılı gözenekli koordinasyon polimerleri veya gözenekli koordinasyon ağlarının içinde yer alır. MOF yapılı bileşiklerin erken analogları, organik bileşikler ile metal tuzlarının sol-jel reaksiyonları sonucunda oluşan, koordinasyon polimerleri olarak adlandırılan kristal yapılı katı maddeler sınıfına aittir (Şekil 2.6). Ancak modern MOF yapılı bileşikler zeolitlere daha çok benzemektedir; ilk MOF yapılı bileşikler hidrotermal olarak sentezlenmiş ve hem yapı hem de işlev açısından zeolitlere benzer analoglar olarak sunulmuştur (Yaghi ve Li 1995).

Christoph Janiak tarafından yazılan bir derleme makalede, MOF yapılı bileşikleri zeolitlere kıyasla daha işlevsel yapılar içeren örnekler ele almıştır. Bu koordinasyon polimerleri moleküler ve katı hal inorganik kimyasının alt dallarının kesişim noktası olarak görülebilecek yapılar ve belirli fiziksel özelliklere sahip ağ yapıları tasarlamak ve araştırmak amacıyla düşük sıcaklık reaksiyonlarıyla sentetik teknikleri birleştirdiğini ifade etmiştir. Janiak'ın 1997 yılında yazdığı bu derleme makalede, araştırmacılar

tarafından yeni yeni girilen bu alanda MOF yapıları bileşiklerin sentezinin ve karakterizasyonunun önemine değinmiştir. MOF yapıları bileşiklerin uygun ligand seçimiyle belirli uygulamalar için özel yapılar tasarlama potansiyeli sunduğunu ve solvotermal yöntemlerin esnek sentez ihtiyaçlarını karşılamak için uygun olduğu öne sürmüştür (Janiak 1997).



Şekil 2.6 MOF yapısının genel şematik gösterimi

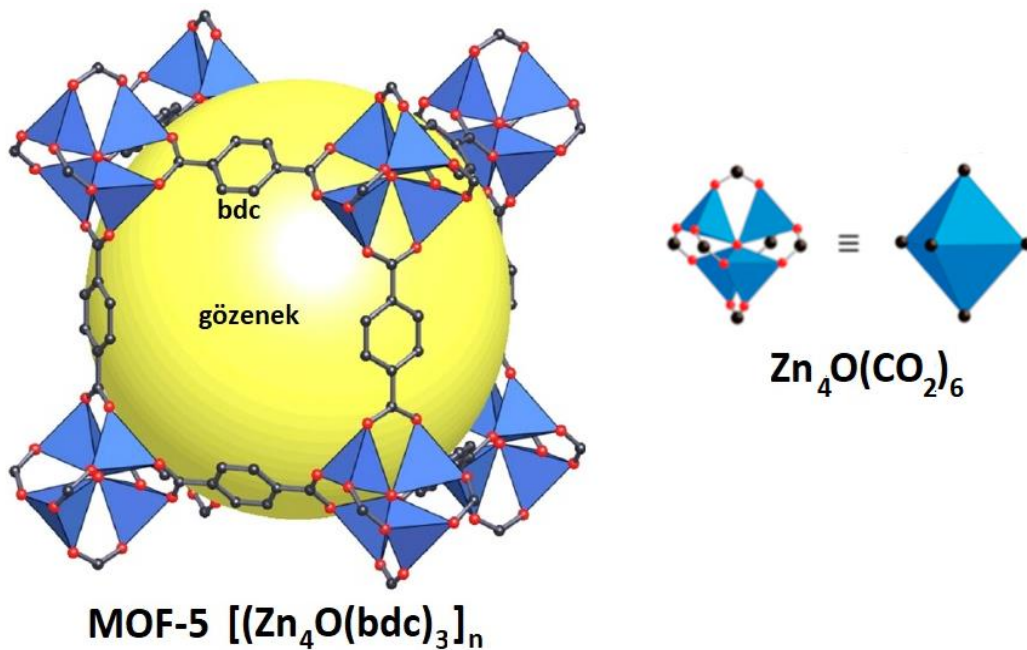
2003 yılına gelindiğinde, önde gelen MOF araştırmacılarından Omar Yaghi tarafından Nature dergisinde yayımlanan bir derlemede: yeni bileşiklerin keşfinin çoğunlukla tesadüfe dayalı olduğu; kullanılan yöntemlerin ise genellikle “çalkala ve pişir (shake and e bake)”, “ karıştır ve bekle (mix and wait)” ve “ ısıt ve ez (heat and beat)” türünde olduğunu, ancak “Yaghi incelemesini yapısal iskeletin tasarımı ile birlikte onun kimyasal işlevselleştirmesini ve boyutsal ayarlanabilirliğini kontrol etme yeteneği, heyecan verici olanaklar sunmaktadır” diyerek sonlandırmıştır.

Yaghi burada, MOF yapıları bileşiklerin sentezinin retiküler (ağ benzeri) yönlerine atıfta bulunmuştur. Eğer belirli bir koordinasyona sahip bir metal merkez ile belirli yapı ve bileşimde ligandlardan oluşan bir motifin belirli koşullarda kristalleştiği biliniyorsa, aynı şekilde koordine olan yapısal olarak benzer ligandlar ve metal merkezler kullanıldığında da, bu sistem benzer koşullar altında kristalleşecektir öngörüsünde bulunmuştur. Bu tür yapısal tekrar eden birimler genellikle ikincil yapı birimleri (SBU: Secondary Building Units) ya da moleküler yapı taşları (MBB: Molecular Building

Blocks) olarak adlandırılır. Retiküler solvotermal sentez yöntemlerinin genellikle rastlantısallıkla anılan inorganik sentez dünyasında yüksek hassasiyet sağladığı ortaya koymuştur (Yaghi vd. 2003, Furukawa vd. 2010).

Açık çerçevesel ağ yapıya sahip olan bu bileşikler geniş gözenekliliği, yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenek yapısı nedeniyle son yıllarda çok fazla ilgi görmüş ve yoğun çalışılan konulardan biri haline gelmiştir. Genellikle toz formunda elde edildiği için endüstriyel uygulamalara uygun değildir. MOF tozlarının kristal formuna dönüştürülmesi ile endüstride kullanılmasına teşvik edilmesi önem taşımaktadır (Wang vd. 2023).

Kimyanın bu alanına olan yoğun ilginin nedeni sadece zarif yapılar üretmenin estetiğinden değil, aynı zamanda yeni tip gözenekli bileşikler inşa etmenin faydasından da kaynaklanmaktadır (Batten ve Robson 1998, O'Keeffe vd. 2000). Bu polimerik ve hibrit yapılarda oluşturulan kanallar ve gözeneklerin boyutunun ve şeklinin özelleştirilmesine izin veren yapısal tasarım tekniklerinin gelişmesi MOF yapıları bileşiklere olan yaygın ilginin sonucudur. 1999'da, MOF-5 adlı bir MOF malzemesi üzerinde yapılan testlerin gaz halindeki türleri güvenilir bir şekilde adsorbladığı ve desorbladığı gösterildi (Şekil 2.7) (Li vd. 1999).



Şekil 2.7 MOF yapıları bileşiklere örnek olarak MOF-5'in yapısı (Li vd. 1999)

Bu keşif, MOF malzemenin daha önce en emici mikro gözenekli malzeme olarak kabul edilen alüminosilikat zeolitlere göre oldukça yüksek gaz tutma kabiliyetindeki katlı artış göstermesi çok önemliydi. Bu keşiften bu yana MOF malzemelerinin, günümüze kadar modern dünyayı etkileyen çok sayıda soruna potansiyel çözüm olacağı önerildi. Bu tür önerilere olanak sağlayan malzemenin temel işlevselliği, iç mikro gözenekli ağı ve kristal yapısı içinde mevcut olan eşsiz yüzey alanına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır (Mu vd. 2018).

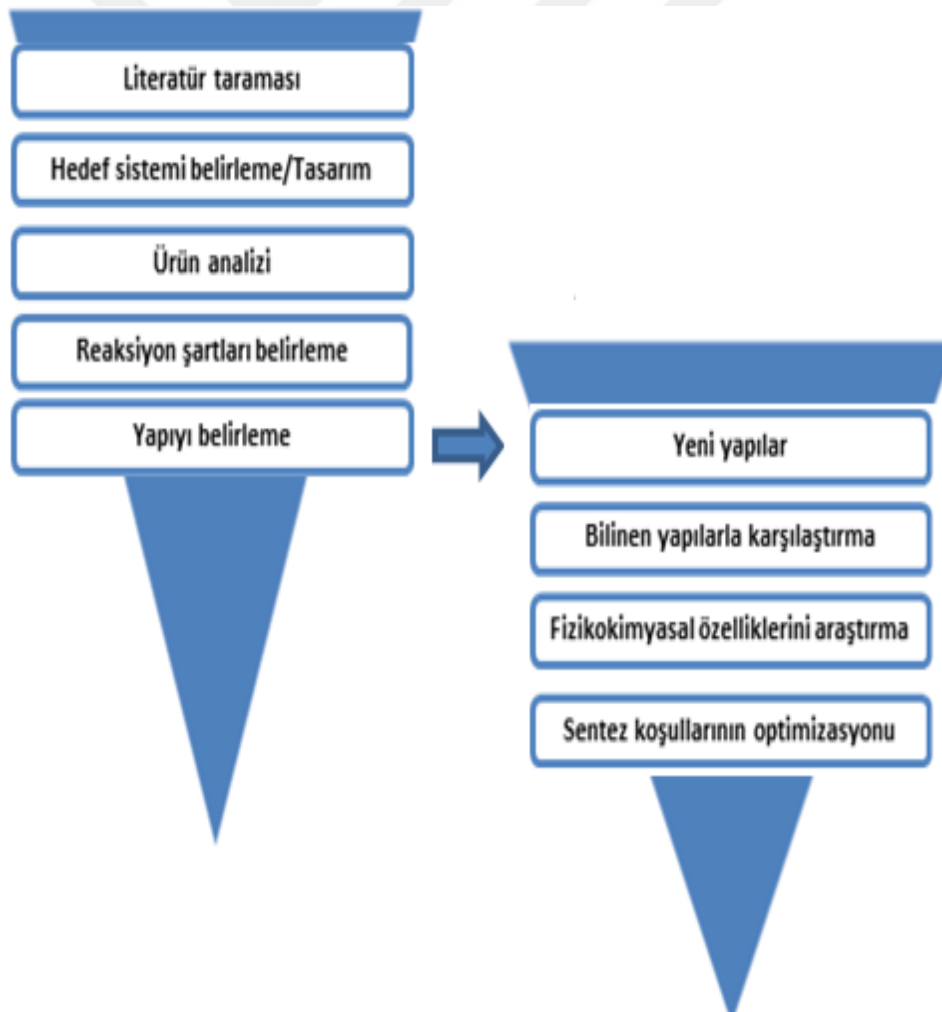
MOF yapılar içeren çok sayıda bilimsel çalışma özellikle kataliz, seçici ayırma, gaz depolama, moleküler tanıma, temiz enerji, enerji depolama ve karbon yakalamadan sofistike stereoselektif kataliz ve biyomedikal ilaç dağıtım vektörleri vb. uygulama alanlarında karşımıza çıkmaktadır (Eddaoudi vd. 2002, Kitagawa vd. 2004, Férey vd. 2005, Furukawa ve Yaghi 2009, Li ve Xu 2013, Denny vd. 2016, Shi vd. 2016, Vellingiri vd. 2017, Wang vd. 2017, Khaligh ve Johan 2018, Kim vd. 2018, Liang vd. 2018).

2.2 Tasarım

MOF yapıları bileşiklerin üretiminde temel amaç organik ligand bozulmadan farklı inorganik yapı taşları ile en verimli sentez koşullarını belirlemektir. Aynı zamanda kristalleşme kinetiği ise istenen fazın çekirdeklenmesine ve büyümesine izin verecek şekilde olmalıdır. MOF'ları sentez süreci metal iyonların ve ligantların doğası, metalin yapısal özellikleri, reaksiyon süresi ve sıcaklığı, kullanılan çözücü gibi kristal büyümesine etki eden birçok faktör tarafından belirlenir. Genellikle MOF'lar yüksek sıcaklık ve basınçta "solvo/hidro-termal" yöntemlerle sentezlenir. Solvo/hidro-termal sentezlerde reaksiyonlar basınca dayanıklı kapalı kaplarda otojen basınçta çözücünün kaynama noktasının üzerinde gerçekleşirken, geleneksel sentez yöntemlerinde sentezler reaksiyonlar oda sıcaklığında veya kaynama noktası veya ona yakın sıcaklıklarda gerçekleşir. Son yıllarda ise MOF sentezinde sono-kimyasal, elektrokimyasal, mekanokimyasal ve mikrodalga yöntemleri gibi alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlara göre düşük maliyetli, daha hızlı ve

daha yüksek verimli ürünler vermektedir (Son vd. 2008, Szcześniak vd. 2020, Beamish vd. 2021, Yu vd. 2021, Phan vd. 2023).

Bu tez çalışması Şekil 2.8'de gösterilen sentez tasarım stratejisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Literatür taraması yapılarak çalışılacak ligant ve metal seçimi sonrası yani deney setleri oluşturulmadan önceki kısım bu çalışmanın tasarım kısmını oluşturmaktadır. Bu tasarım ligantın ve metalin koordinasyon geometrisinin anlaşılmasını ve bağlanma gerçekleştiğinde ne gibi ürünlerin oluşacağını öngörülmesini içermektedir. Literatür incelendiğinde seçilen ligant ile metalin oluşturduğu bileşiklerin bulunması, eğer farklı yapıda yeni bileşiklerin oluşma olasılığı varsa çalışmanın yapılmasına engel değildir. Bir sonraki aşama ise deney setlerinin oluşturulmasıdır ve bu kısım materyal metod kısmında açıklanacaktır.

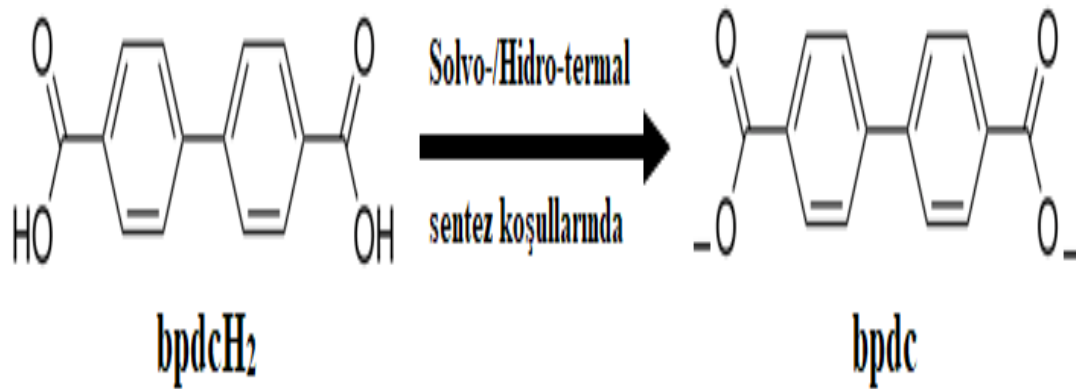


Şekil 2.8 Sentez tasarım stratejisi (Sarı 2017)

2.2.1 Metal ve Ligand Seçimi

Bu tez çalışmasında, vanadyum kararlı bileşiklerinde +3, +4 ve +5 yükseltgenme basamağında bulunabilmesiyle beraber düzgündörtüzlü, üçgençiftpiramit, karepiramit ve/veya düzgünsekizyüzlü koordinasyon geometrisine sahip olabileceğinden dolayı seçilmiştir. Bu durumun MOF yapılı yeni bileşiklerin sentezlenebilmesine imkan sağlayabileceği öngörülmüştür. Elde edilecek vanadyum içeren MOF yapılı bileşiklerin elektron kazanma veya kaybetme esnasında MOF yapısının yıkılmamasının avantajını kullanarak, MOF'ların sıklıkla kullanıldığı uygulamalarının dışında hem kataliz hem de elektrokimyasal uygulama alanları için potansiyel alternatif bileşikler olabileceği düşünülmektedir.

Difenil-4,4'-dikarboksilik asidin (bpdcH₂; 4,4'-bibenzoik asit, 4,4'-dibenzoik asit, 4,4'-difenik asit, 4,4'-dikarboksibifenil, [1,1'-Bifenil]-4,4'-dikarboksilik asit) organik bileşiği simetrik konumlarda iki tane karboksil grubu içermesinden dolayı bu tez çalışması kapsamına alınmıştır. Dolayısıyla, bu organik bileşik hidro-/solvo-termal şartlarda kısmen iyonlaşması sonucu oluşan anyonu 4,4'-difenildikarboksilat anyonu (bpdc) ligant olarak seçilmiştir (Şekil 2.9). 300°C'den yüksek erime noktasına sahip bpdcH₂ katısının sıcak DMF (N,N- dimetilformamid), DMSO (dimetilsülfoksit), etanol, asetik asit gibi çözücülerde çok az çözünmesine karşın oda koşullarında suda hiç çözünmemektedir. Bununla birlikte, solvo-/hidrotermal koşullarda bpdcH₂'nin çözüneceği ve kısmen iyonlaşarak bpdc anyonu oluşturacağı öngörülmüştür.



Şekil 2.9 Bifenil-4,4'-dikarboksilik asidin (bpdcH₂) solvotermal veya hidrotermal koşullarda iyonlaşması ve bpdc ligantının yapısı

Şekil 2.9’da görüldüğü gibi bpdc ligantının simetrik uçlarında metale koordine kovalent bağla bağlanabilecek dört tane oksijen atomu vardır. Bu ligantın koordinasyon geometrisi bir sonraki kısımda gösterilecektir. Ligantın sağlam ve uzun yapısı gözenekli koordinasyon polimeri yani açık yapılı MOF yapıları bileşiklerinin oluşumuna oldukça elverişlidir.

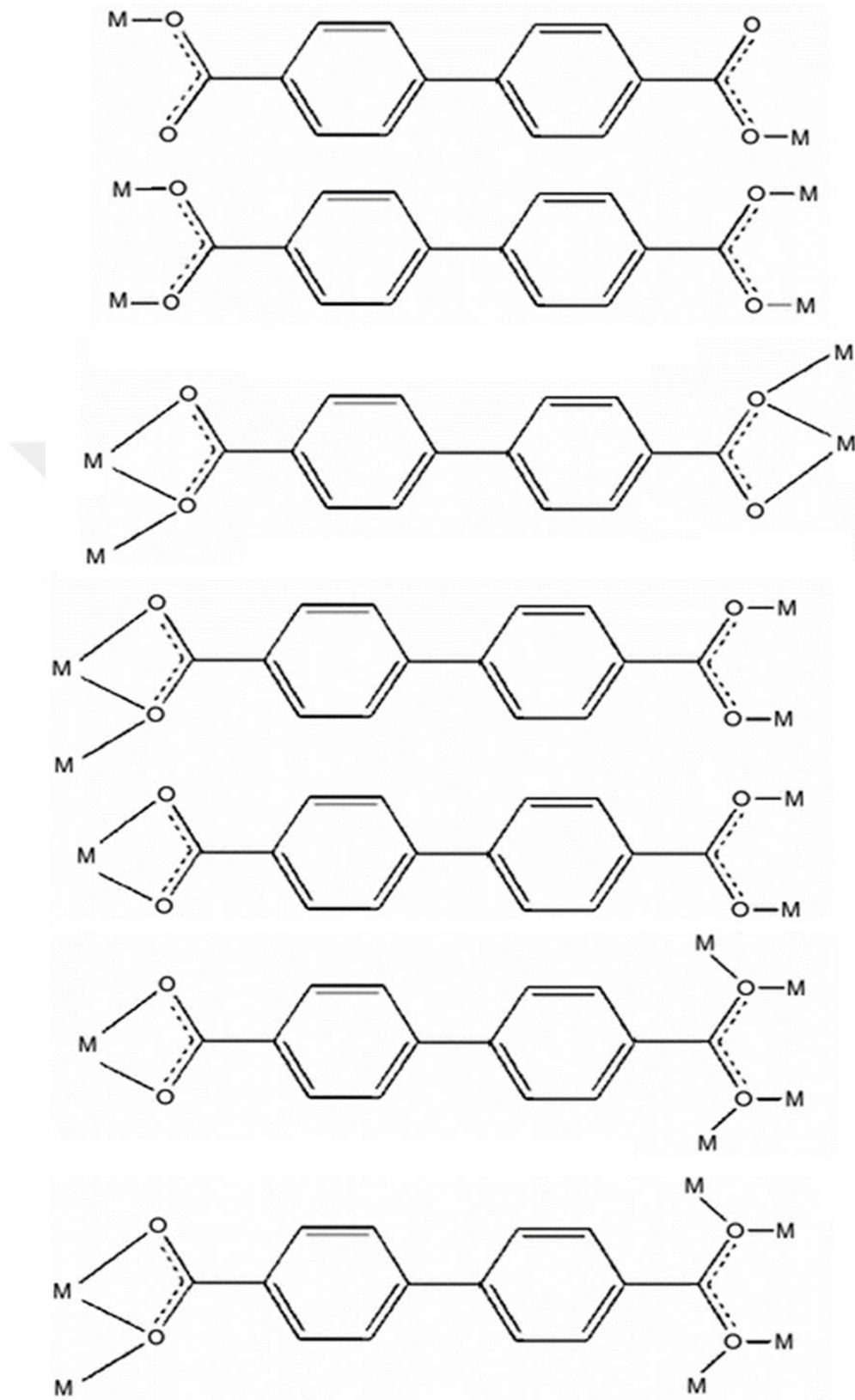
MOF yapıları bileşiklerinin şematik gösterimini içeren Şekil 2.9’ daki organik ligant bu çalışmada bpdc olarak ifade edilen (-2) yüklü bifenil-4,4'-dikarboksilat iyonu veya bir başka deyişle bifenil-4,4'-dikarboksilat ligantıdır.

2.2.2 bpdc Ligantının Olası Koordinasyon Geometrisi

Şekil 2.10’da bpdc ligantının olası yedi farklı koordinasyon geometrisi gösterilmiştir. Bunlardan ilk üçü simetrik olarak yapının genişlemesine ve gözenekli MOF yapıları bileşiklerinin oluşturmasına imkan verir. Diğer koordinasyon modlarında daha karmaşık gözenekli veya daha düşük gözenekli MOF yapıları bileşiklerinin ortaya çıkmasına sebep olabilir (Pal vd. 2016, Feng vd. 2018, Kandambeth vd. 2018, Kang vd. 2023). Yani hangi koordinasyon geometrisi ortaya çıkarsa çıksın mutlaka bir koordinasyon polimeri elde edilebilecektir. Ayrıca hangi şartlarda hangi koordinasyon geometrisinin gerçekleşeceğini öngörülmesi, bugünkü bilgiler ışığında bilinmesi veya kontrol edilebilmesi mümkün değildir. Bu sebeple deney setlerinin hangi sentez tekniğinin kullanılacağına seçimiyle beraber reaktiflerin (metal iyonu içeren bileşikler), çözücünün ve karşıt iyonun seçimi, reaktiflerin mol oranları, sıcaklık, tepkime süresi, pH, kabın doluluk oranı vb. parametreler değiştirilerek hem metal ligant koordinasyonunun sağlanması hem de tasarlanan koordinasyon geometrilerinden birisinin oluşması sonucunda MOF yapıları bileşiklerinin elde edilmesi bu tez çalışmasında tasarlanmıştır (Byrappa and Yoshimura 2012, Shandilya vd. 2016).

2.3 Sentez Yöntemleri

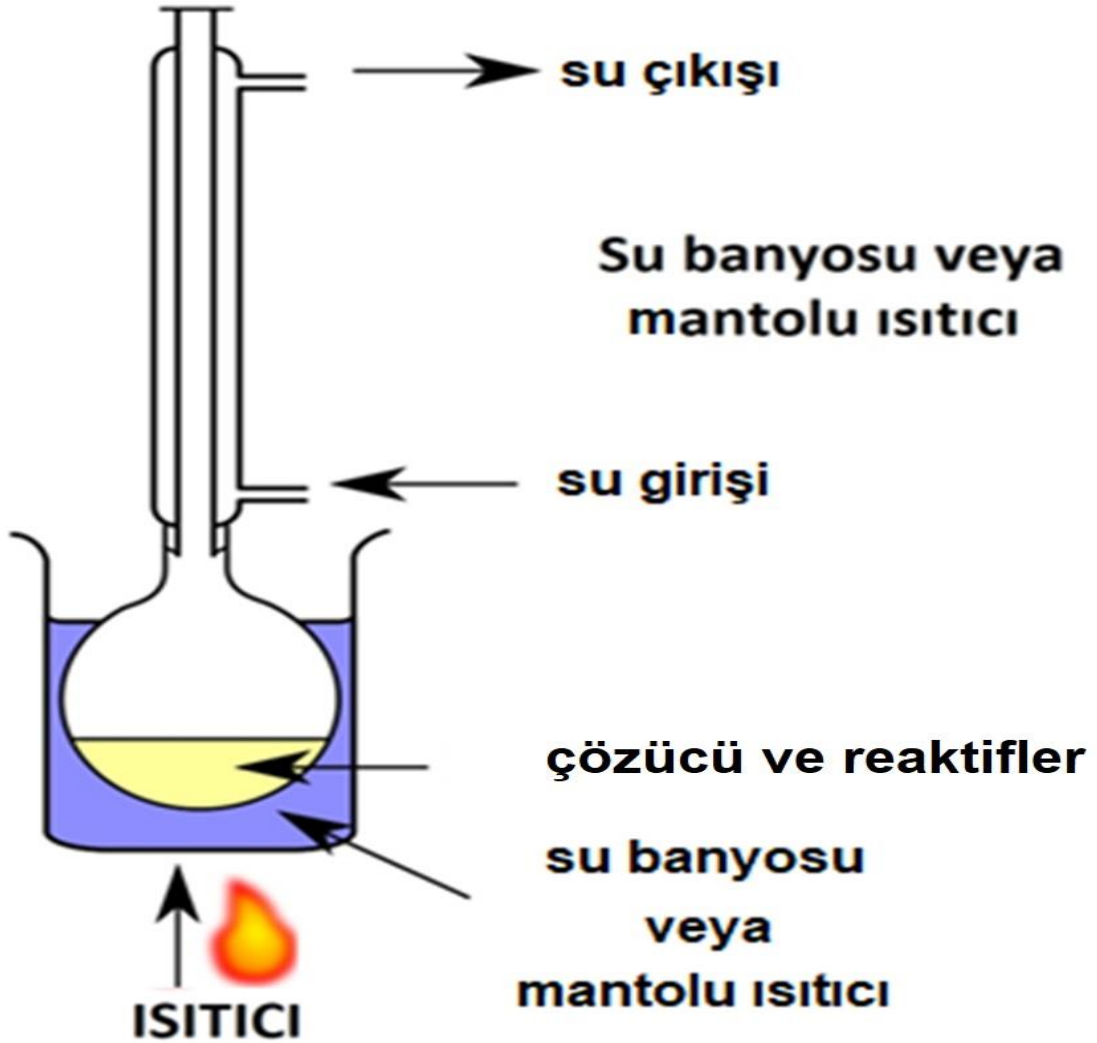
Literatürde MOF yapıları bileşiklerinin reflaks “*Reflux*” gibi geleneksel sentez yöntemlerinin yanı sıra son yıllarda hidrotermal, solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri de kullanılarak hazırlanmaktadır (Yaghi 1998, Dalgarno vd. 2008, Lalena vd. 2008).



Şekil 2.10 bpdca ligandının olası yedi farklı koordinasyon geometrisi (Pal vd. 2016, Feng vd. 2018, Kang vd. 2023)

2.3.1 Geleneksel Sentez Yöntemleri

İnorganik ve organik reaktiflerin birlikte bulunduğu sentez reaksiyonlarında kullanılan geleneksel sentez yöntemlerinden birisi riflaks yöntemidir. Riflaks yöntemi geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında ısıtılarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi olarak tarif edilebilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Riflaks sentez yönteminin şematik gösterimi

Bu sentez yöntemi aşağıda açıklanacak olan diğer sentez yöntemlerinden üstün tarafları olduğu gibi dezavantajlı durumları da vardır. Açık bir sistem olması sebebiyle tepkimenin her aşaması gözlemlenebilir. Ayrıca reaksiyon parametrelerinin bazıları kontrol edilebilir. Örneğin reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği, pH değişimi, renk

değişimi, çökelek veya kristal oluşumu gibi bazı unsurlar rahatlıkla gözlemlenebilir. Hatta reaktiflerin bir kısmı sonradan eklenebilmesi gibi avantajları vardır. Çözücünün kaynama noktasının üzerine çıkılmadığı için özellikle inorganik reaktiflerin bazen de ligantların çözünürlüğündeki sınırlayıcı etki bu yöntemin dezavantajı olarak ortaya çıkmaktadır. Yeniden kristallendirmeye eğilimli olan bileşikler için çok kullanışlı bir yöntem olmakla birlikte, riflaks sentez yöntemi çözünürlüğü çok düşük olan veya da hiç çözünmeyen reaktifler için uygun bir sentez yöntemi değildir. Bu çalışmada riflaks yöntemi sadece başarılı reaksiyonlar için sentez optimizasyonu amacıyla kullanılmıştır.

2.3.2 Hidrotermal/Solvotermal Sentez Yöntemleri

Hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemleri, kristaliniteyi, morfolojiyi ve yapısal bütünlüğü kontrol etme kabiliyetleri nedeniyle koordinasyon polimerlerinin sentezi için yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemler, metal tuzlarının ve organik ligantların yüksek sıcaklık ve basınçlarda kapalı bir reaksiyon kabında reaksiyona girmesini içerir ve polimerik yapıların oluşumunu kolaylaştırır.

Hidrotermal ve solvotermal sentez arasındaki temel ayrım, çözücü ortamında yatmaktadır: hidrotermal sentez çözücü olarak suyu kullanırken, solvotermal sentez organik çözücüler veya çözücülerin bir karışımını kullanır. Solvotermal sentez, hidrotermal senteze benzer ancak etanol, metanol, DMF ve etilen glikol gibi organik çözücüler kullanır. Organik çözücü, reaktanların çözünürlüğünü ve metal merkezinin koordinasyon ortamını etkiler. Bu teknikler, yüksek ürün saflığı, tanecik boyutu ve gelişmiş kristalleşme gibi avantajlar sunarak bunları koordinasyon polimerlerinin ölçeklenebilir üretimi için uygun hale getirir.

İlke ve Mekanizma: Hidrotermal sentez metal bileşiklerinin ve organik ligandların yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşulları altında sulu bir ortamda reaksiyona girdiği bir çözelti fazı işlemidir. Reaksiyon, sıcaklığın artmasının reaktanların çözünürlüğünü artırdığı ve koordinasyon polimerlerinin kendi kendine birleşmesini desteklediği kapalı bir otoklavda gerçekleşir. Mekanizma şunları içerir:

Reaktanların Çözünmesi: Metal tuzlarının ve organik ligandların yüksek sıcaklıklarda suda çözünmesi.

Nükleasyon ve Büyüme: Koordinasyon polimer çekirdeklerinin kontrollü çökmesi, ardından kristal büyümesi.

Yapısal Yeniden Düzenleme: Uzatılmış reaksiyon süreleri, kusurların azaltılmasına ve oldukça düzenli yapıların oluşumuna olanak tanır.

Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin yapısı hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemlerinde reaksiyonu etkileyen parametrelerden etkilenir:

Sıcaklık: Çözücünün kaynama noktasının üzerinde sıcaklıklar (100–220°C) reaksiyon kinetiğini hızlandırır ve kristaliniteyi iyileştirir.

Çözücü Seçimi (solvotermal sentez tekniği için): Ligandların çözünürlüğünü ve koordinasyon davranışını belirler.

Reaksiyon Süresi: Uzatılmış süreler, yapısal kararlılığı ve daha büyük kristal oluşumunu destekler.

Çözeltinin pH'ı: Ligandların deprotonasyonunu ve metal-ligand koordinasyonunu kontrol eder.

Metal-Ligand Oranı: Ağ bağlantısını ve boyutluluğunu belirler.

Otoklav Basıncı: Çözünürlüğü ve reaksiyon hızını etkiler.

Çözücü Aracılı Reaktivite (solvotermal sentez tekniği için): Çözücü seçimi ligand deprotonasyonunu, metal-ligand etkileşimini ve çözünürlüğü etkiler.

Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi hidrotermal sentezde çözücü su olduğu için çevre dostudur, endüstriyel uygulamalar için ölçeklenebilirlik yüksek saflıkta ve kristal formunda ürünler elde edilebilmesi hidrotermal sentez yönteminin avantajlarıdır. Bazı organik ligantların suda sınırlı miktarda çözünürlüğe sahip olması, yüksek sıcaklıklar ve uzun reaksiyon süreleri ise bu sentez yönteminin dezavantajlarıdır. Ligand çözünürlüğünde ve reaktivitesinde daha fazla esneklik sağlanması, hibrit ve işlevselleştirilmiş koordinasyon polimerlerinin oluşumunda ve kristal formunda ürünler elde edilebilmesi solvotermal sentez tekniğinin avantajlarıdır. Çevresel endişelere yol açabilecek organik çözücüler gerektirmesi ve hidrotermal yöntemlere kıyasla daha yüksek maliyetli olması solvotermal sentez yönteminin dezavantajlarıdır.

Çizelge 2.1 Hidrotermal ve solvotermal yöntemler arasındaki karşılaştırma

Parametre	Hidrotermal Sentez	Solvotermal Sentez
Çözücü	Su	Organik çözücüler (DMF, DMSO etanol, vb.)
Sıcaklık	100–250°C	80–300°C
Reaksiyon Süresi	Saatler ya da günler	Saatler ya da günler
Çevresel etki	Düşük (çözücü su)	Orta (çözücü organik)
Kristaliniti	Orta veya yüksek	Yüksek
Ligant Çözünürlüğü	Sınırlı	Yüksek
Endüstriyel Ölçeklenebilirlik	Yüksek	Orta veya yüksek

Hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemleri koordinasyon polimerlerinin kontrollü üretimi için güçlü yöntemlerdir. Bu yöntemler arasındaki seçim, ligandların çözünürlüğüne, istenen kristal morfolojisine ve çevresel hususlara bağlıdır. Hidrotermal sentez çevre dostu ve ölçeklenebilirken, solvotermal sentez yapısal özellikler üzerinde gelişmiş kontrol sunar. Bu tekniklerdeki sürekli ilerlemeler, malzeme bilimi, kataliz ve nanoteknolojideki yeni uygulamalar için özel işlemlere sahip yeni koordinasyon polimerlerinin geliştirilmesine yol açacaktır. Şekil 2.12’de gösterilen basınca dayanıklı çelik hidrotermal sentez kabı (dış ünite) ve PTFE (teflon) malzemedan üretilmiş reaksiyon kabı (iç ünite) solvo-/hidro-termal sentez çalışmalarında kullanılmıştır. Bu kapların büyüklüğü istenilen hacimde bulunabilmektedir.



Şekil 2.12 Çelik hidrotermal sentez kabı (dış ünite) ve PTFE malzemedan üretilmiş reaksiyon kabı (iç ünite)

2.3.3 Mikrodalga Sentez Yöntemi

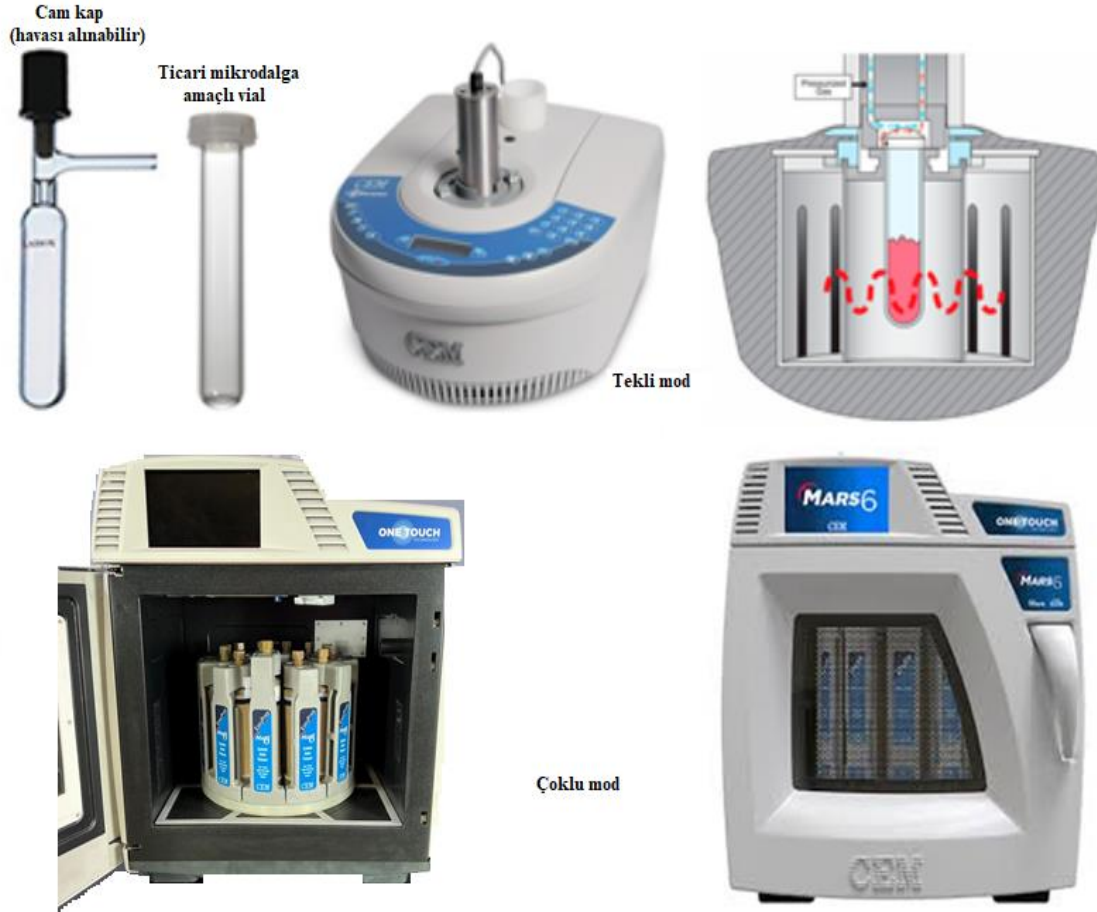
Mikrodalga destekli sentez, hızlı reaksiyon süreleri, enerji verimliliği ve iyileştirilmiş ürün verimi ve saflığı avantajları nedeniyle koordinasyon polimerik bileşiklerinin hazırlanması için güçlü bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. Bu yöntem, mikrodalga radyasyonunun doğrudan reaktif moleküllerle etkileşime girme yeteneğinden yararlanarak, reaksiyon kinetiğini artıran ve koordinasyon polimerlerinin oluşumunu kolaylaştıran tekdüze ve hızlı ısıtmaya yol açar (Phan vd. 2023).

Mikrodalga sentezi, 300 MHz ila 300 GHz frekans aralığında elektromanyetik radyasyon kullanarak çalışır ve çoğu laboratuvar ölçekli uygulama 2,45 GHz kullanır. Mikrodalgalar polar çözücüler ile reaktiflerin etkileşimine dayanan bir mekanizmaya sahiptir. Reaksiyon ortamı boyunca eşit şekilde ısı üreten dipolar rotasyon ve iyonik iletim sayesinde reaksiyon kabı kısa sürede ısınır ve böylece geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla reaksiyon süresi önemli ölçüde azalır (Hayes 2004, Nüchter vd. 2004).

Mikrodalga yöntemi 1946 yılında keşfedilmiş ve 1947 yılında ilk ev tipi mikrodalga fırın tasarlanmıştır. Ancak 1978 yılında ilk laboratuvar tipi mikrodalga fırını tasarlanabilmiştir. Bu yıllarda bu fırın kurutma amaçlı kullanılmıştır. 1983-1985 yılları arasında ise mikrodalga analiz amaçlı kullanılmıştır. 1986 yılında Georgia üniversitesinden Laurentian mikrodalga ışıma ile ilgili ilk makaleleri yayınlamıştır. İlk sentez amaçlı mikrodalga reaktörü (MDS200) 1992-1996 yılları arasında geliştirilmiştir. 2000 yılında ilk ticari sentez amaçlı mikrodalga reaktörü piyasaya sürülmüştür. O günden bugüne kadar artan bir ivme ile mikrodalga destekli sentez yöntemi bilimsel makalelerde yerini almaktadır (Kappe 2003, Taylor vd. 2005).

Mikrodalga destekli organik sentezlerin ilk yıllarda genellikle ev tipi mikrodalga fırınlarda kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fakat günümüzde sentez amaçlı tasarlanmış tekli mod ve çoklu mod olmak üzere iki çeşit mikrodalga cihazları bulunmaktadır (Şekil 2.13). Çoklu mod mikrodalga cihazları genellikle kimyasal analizler için çözünmeyen anorganik maddeleri asit içerisinde parçalayarak çözünür hale getirmek için kullanılır. Tekli mod cihazlar ise kimyasal sentezlerde kullanılır. Gelişmiş mikrodalga

cihazlarında manyetik karıştırıcı, fiber-optik kablolar ile reaksiyon karışımının doğrudan sıcaklık kontrolü, mikrodalga güç verimini düzenleyici ve sıcaklık-basınç kontrolü sağlayan özellikler bulunmaktadır. Bu cihazlar maliyeti yüksek olan cihazlardır. Bu tez çalışmasında sadece başarılı tepkimeler ev tipi mikrodalga fırını kullanılarak test edilmiştir.



Şekil 2.13 Mikrodalga destekli sentez için kullanılan reaksiyon kapları (üst sol), tekli mod(üst sağ) ve çoklu mod CEM marka mikrodalga reaktörleri (altta)

Tekli mod cihazın avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Avantajları homojen enerji dağılımının olması, daha hızlı ısıtma sağlanması, sıcaklık-basınç gibi parametrelerin kontrolü ve sentezlerin yeniden aynı biçimde tekrarlanabilmesi olarak sıralanabilir. Tekli mod cihazlarda her seferinde tek bir reaksiyonun gerçekleştirilmesi bir diğer dezavantajdır. Ayrıca bu sistemde maddenin fiziksel halleri ve hacmi değişirse mikrodalgaların maddeyle etkileşmesi değişebilir. Böylelikle yinelenemeyen sentezler meydana gelebilir (Collins 2001, Lindström vd. 2001).

Çoklu mod mikrodalga cihazı ışın dağılımının düzensiz olduğu mikrodalga sistemlerdir. Çoklu mod mikrodalga cihazlarının amacı cihaz içerisinde radyasyonu homojen bir şekilde dağıtmaktır. Mikrodalga radyasyonu ne kadar iyi şekilde dağıtılırsa, cihazda ısıtma etkisi daha verimli gerçekleşir (Özdemir ve Akdeste 2011).

Tekli mod mikrodalga cihazlarında her seferinde sadece belirli miktarda madde içeren tek bir reaksiyon gerçekleşirken, çoklu mod cihazlarında ise tam aksine reaksiyon sayısını ve maddenin miktarını arttırmak mümkündür. Çoklu mod mikrodalga reaktörü her boyutta sınırsız büyütülebildiği için birden fazla reaksiyon kabı mikrodalga ışınlarla etkileşebilir (Kappe ve Stadler 2005).

Mikrodalga ışınımı yoluyla koordinasyon polimerik bileşiklerinin sentezi genellikle basit bir prosedürü izler:

Reaktanların Hazırlanması: Metal tuzları ve organik ligandlar, genellikle mikrodalga enerjisini etkili bir şekilde emen su, etanol veya diğer polar çözücüler gibi uygun bir çözücüde çözülür.

Karıştırılması ve mikrodalga kabına aktarılması: Reaksiyon karışımı homojenleştirilir ve genellikle kuvars veya teflondan yapılmış, yüksek sıcaklıklara ve basınçlara dayanacak şekilde kapalı veya açık bir mikrodalga reaksiyon kabına aktarılır.

Mikrodalga ışınımı: Kap, genellikle reaktanların kararlılığına ve istenen ürün özelliklerine bağlı olarak 80–200°C arasında değişen kontrollü güç ve sıcaklık ayarlarında mikrodalga ışınımına tabi tutulur.

Soğutma ve çöktürme: Reaksiyondan sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur ve koordinasyon polimerinin çökmesine yol açar.

Saflaştırma ve karakterizasyon: Elde edilen katı, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi teknikler kullanılarak karakterize edilmeden önce filtrelenir, yıkanır ve kurutulur.

Mikrodalga destekli sentezin avantajları genel olarak şöyle sıralanabilir:

Hızlı reaksiyon süresi: Geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla sentez süresini saatlerden dakikalara düşürür.

Daha yüksek ürün verimi: Kontrollü çekirdeklenme nedeniyle yüksek saflık ve kristal formunda ürünler elde edilebilir.

Enerji Verimliliği: Seçici ısıtma enerji tüketimini ve çevresel etkiyi en aza indirir.

Riflaks, hidrotermal, solvothermal, difüzyon gibi geleneksel sentez yöntemlerinde birkaç hafta süren reaksiyonlar mikrodalga sentez yönteminde dakikalar içerisinde gerçekleşebilir. Mikrodalga sentez yönteminde bileşikler doğrudan ısıtıldığı için hızlı bir şekilde reaktifler ısınma sağlar ve önemli miktarda vakitten ve enerjiden tasarruf sağlanır. Geleneksel ısıtma tekniklerinde oldukça yavaş ısıtma yaptığı için başka bölgelerde aşırı ısınmaya sebep olur. Bunun sonucunda ürünün, reaktifin ve/veya reaktiflerin bozulmasına sebep olur. Mikrodalga destekli sentez yöntemi genellikle geleneksel sentez yöntemlerine yüksek verimli ve saflığı yüksek ürünler elde edilmesini sağlar (Kappe ve Dallinger 2006, Crisostomo 2008, Caddick ve Fitzmaurice 2009).

Mikrodalga destekli sentez, koordinasyon polimerik bileşiklerin üretimine hızlı, verimli ve çevre dostu bir yaklaşım sunar. Yeşil Kimya uygulaması olarak nitelenebilir. Reaksiyon kinetiğini geliştirme ve ürün verimini iyileştirme yeteneği, onu modern koordinasyon kimyası ve malzeme biliminde değerli bir sentez tekniği haline getirir. Bu tez çalışmasında başarılı deney setleri sentez optimizasyonu amacıyla ev tipi mikro dalga fırınlar kullanılarak tekrar edilmiştir.

2.4 Bu Çalışmanın Amacı

MOF yapılı bileşiklerin doğal zeolitler gibi geleneksel mikro ve mezo gözenekli maddelere kıyasla tek tip gözenek boyutlarına ve çok daha yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı oldukça önemli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. MOF yapılı gaz tutma/ayırma, kataliz, enerji (gaz halinde yakıt depolama, kimyasal hidrojen depolama, güneş enerjisi ve elektrokimyasal enerji depolama veya dönüştürme) uygulamaları, nanoteknolojik malzemelerin üretimi (MOF yapıları karbon gibi çeşitli fonksiyonel malzemelerle (polimer, enzim, grafen, metal NP'ler vb.) entegre ederek MOF yapıların performansının geliştirilmesi gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bununla beraber hala yeni MOF yapılı bileşiklerin sentez ve karakterizasyonuna gereksinim devam etmektedir. Bu sebeple bu tür uygulama

alanlarına sunulabilecek potansiyeline sahip MOF yapılı yeni vanadyum bileşiklerinin sentezi ve tam karakterizasyonu bu tez çalışmasında amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, vanadyum bileşiklerinin bpcdH_2 reaksiyonlarından koordinasyon polimerleri elde edilmesi ve onların tamamen karakterize edilmesi amaçlanmıştır. bpcdH_2 'nin sulu ortamda kısmen iyonlaşarak bpdc iyonuna dönüşeceği ve bu iyonun bir ligant olarak davranabileceği öngörülmüştür. +3, +4 veya +5 yükseltgenme basamağındaki vanadyum iyonlarının simetrik bpdc köprü ligandıyla koordine kovalent bağ yaparak koordinasyon polimeri bileşiklerin oluşacağı öngörüsüyle deney setleri kurgulanmıştır.

Sentez ortamında bpdc ligandının 2.2.2 bölümünde gösterilen koordinasyon modlarından herhangi birisiyle ve/veya birkaçıyla düzgün dörtyüzlü, üçgen çiftpiramit, kare piramit ve/veya düzgün sekizyüzlü koordinasyon geometrisine sahip +3, +4 veya +5 yükseltgenme basamağındaki vanadyum iyonlarıyla etkileşmesi sonucunda, vanadyum içeren açık çerçeveli yeni MOF yapılı bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi bu çalışmanın esas amacıdır.

Vanadyum bileşiklerinin kullanım alanları nanoteknolojik uygulamalardan endüstriyel uygulamalara ve diğer kimyasal uygulamalara kadar uzandığı yukarıdaki kısımlarda açıklanmıştır. Paramanyetik açık çerçeveli MOF yapılı bileşiklerin aynı kristal yapıya sahip diyamanyetik açık çerçeveli MOF yapılı bileşiklerden daha iyi katalitik aktivite gösterme olasılığı olması sebebiyle bu tür bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi çok önemli olduğundan bu çalışmada geçiş metali olarak vanadyum kullanılmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan bileşikler Alfa easer, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Yapılan sentez çalışmalarında kullanılan bu kimyasal maddelerin hiçbirisine saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.1.2 Analizlerde ve Sentezlerde Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Hidrotermal ve solvotermal yöntemlerle gerçekleşen sentez tepkimeleri Parr marka basınca dayanıklı çelik kaplar ve bunların içerisinde 23 mL'lik teflon kaplar kullanılarak deney setleri çalışılmıştır. Deney setleri 120-200°C sıcaklık ve birkaç gün ile on dört günlük zaman aralığında İsolab marka kül fırınında çalışılmıştır.

Infrared (IR) spektrumları (KBr Pelet 4000–400 cm^{-1}) Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan “Shimadzu marka IRAffinity-1S model” FTIR spektrometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

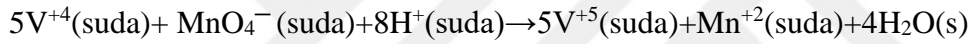
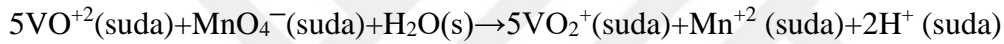
XRD toz desenleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde “Bruker marka D8 Advance model” cihaz kullanılarak elde edilmiştir.

CHNS (elementel analiz) sonuçları Ordu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan “Elementar marka Vario Micro Cube model” cihaz kullanılarak elde edilmiştir.

Termogravimetrik Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan “Shimadzu marka DTG60 model” cihaz kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin oda sıcaklığı ile 650°C sıcaklık aralığında inert gaz (azot) atmosferi

altında platin kaplar içerisinde 20°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak TGA ve DTA eğrileri elde edilmiştir.

Permanganometrik titrasyon indikatör kullanılmadan yapılan bir redox titrasyonudur. Derişimi bilinmeyen maddelerin derişimini belirlemek için sıklıkla kullanılan bu yöntem ayrıca nicel olarak metallerin yükseltgenme basamağını tayin etmek için de kullanılabilir. MnO_4^- iyonlarının menekşe renkli olduğundan ve Mn^{+2} iyonlarının renksiz olmasından dolayı bu titrasyonda indikatör kullanılmasına gerek yoktur. Titrant ($KMnO_4$) $Na_2C_2O_4$ ile ayarlanır ve vanadyum bileşiminin bilinen derişimdeki çözeltisiyle asit (sülfürik asit) katalizörlüğünde (2N H_2SO_4) 70-80°C’de titrasyon yapılır. Aşağıdaki tepkimelerden hesaplama yapılır.



Titrasyon sonucunda bileşiğin veya karışımın indirgenmiş vanadyum içerip içermediği kesinlikle söylenebilir ve element analiz, TGA sonuçlarına göre bileşiğin basit veya molekül formülü belirlenebilir.

3.2 Analitik Çalışmalar

Yapılan sentez çalışmaları sonucunda elde edilen ürünlerin/bileşiklerin öncelikle fiziksel özelliklerine bakılır. Eğer renkli toz veya kristal varsa hedef bileşiklerden birisinin sentezlendiği düşünülür. Yani ürünlerin renkleri, çözünürlüğü, dış görünüşü ve kristal formda olup olmadığı vb. fiziksel özellikleri tespit edilir. Daha sonrasında ise FTIR spektrumları alınarak ürünler hakkında ön inceleme tamamlanmış olur. FTIR spektrumunun incelenmesi sonucunda ürünün metal ve ligandı içerip içermediği tespit edilir. Eğer tespitler sonucunda yeni bir bileşik olma olasılığı gözlenirse, diğer analitik yöntemler ile bileşiğin karakterizasyonuna geçilir.

Elde edilen yeni bileşiklerin basit formülü için elementel analiz yapılır. Daha sonrasında ise bileşiklerin hem termal özelliklerini belirlemek hem de elementel analiz sonuçlarını desteklemek için termogravimetrik analizler yapılır. Ayrıca bu analizden elde edilen sonuçlar permanganometrik titrasyonla karşılaştırılarak elde edilen yeni bileşiğin kaba formülü belirlenir. Son olarak ise gözlemlenen bileşiğin beklenen kalite ve büyüklükte tek kristalleri varsa yapısının aydınlatılması için tek kristal X-ışınları yapı analiziyle kristal yapısı belirlenerek bileşiğin tam karakterizasyonu tamamlanmış olur. Eğer tek kristal formunda ürün elde edilememişse toz XRD deseni alınarak kısmi karakterizasyonu yapılmış olur.

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu fiziksel özellikler, elementel analiz, FTIR spektroskopisi, TGA ve DTA, permanganometrik titrasyon ve XRD toz kırınımı gibi analitik yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

3.3 Sentez Çalışmaları

3.3.1 [V^{IV}O(bpdc)]_∞ Bileşiğinin Sentezi

VCl₃ (5 mmol), bpdch₂ (1 mmol) ve 5 ml su karışımının 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Reaksiyon kabı sıkıca kapatıldıktan sonra, 185°C de 14 gün süreyle Isolab marka kül fırınında tutuldu. 14 gün sonra reaksiyon kabı fırından çıkartılarak 4 saat süreyle oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra kaplar açıldı. Reaksiyon sonucunda organik liganda göre %73 verimle 225 mg [V^{IV}O(bpdc)]_∞ bileşiğinin çok açık sarı-kahve renkli iğne şeklinde tek kristalleri ile beraber az miktarda karakterize edilmemiş bir organik maddeye ait renksiz kristaller ve koyu yeşil renkte süzüntü elde edildi. Renksiz madde beş kez kaynar saf suyla yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Daha sonra kaynar etanolle beş kez yıkama gerçekleştirilerek memnun edici saflığa ulaşıldı. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve bu yeşil renkli süzüntüden ilerleyen süreçte herhangi bir kristal veya toz madde elde edilememiştir.

3.3.2 $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ Bileşiminin Sentezi

Metod 1: VCl_3 (1 mmol), $bpdCH_2$ (1 mmol) ve 5 ml su karışımının 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanaklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Reaksiyon kabı sıkıca kapatıldıktan sonra, $165^{\circ}C$ de 3 gün süreyle Isolab marka kül fırınında tutuldu. 3 gün sonra reaksiyon kabı fırından çıkartılarak 4 saat süreyle oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra kaplar açıldı. Reaksiyon VCl_3 'e göre %49 verimle 100 mg $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ bileşiminin çok çok açık sarı-kahve renkli iğne şeklinde çok çok küçük tek kristalleri ile beraber az miktarda karakterize edilmemiş bir organik maddeye ait renksiz kristaller ve mavi renkli süzüntü elde edildi. Renksiz madde beş kez kaynar saf suyla yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ancak saflaştırma çok başarılı olmadı. Daha sonra kaynar etanolle beş kez yıkama gerçekleştirilerek memnun edici saflığa ulaşıldı. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve bu mavi renkli süzüntüden ilerleyen süreçte herhangi bir kristal veya toz madde elde edilememiştir.

Metod 2: VCl_3 (2 mmol), $bpdCH_2$ (1 mmol) ve 5 ml su karışımının 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanaklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Reaksiyon kabı sıkıca kapatıldıktan sonra, $165^{\circ}C$ de 3 gün süreyle Isolab marka kül fırınında tutuldu. 3 gün sonra reaksiyon kabı fırından çıkartılarak 4 saat süreyle oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra kaplar açıldı. Reaksiyon VCl_3 'e göre %25 verimle 100 mg $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ bileşiminin çok çok açık sarı-kahve renkli iğne şeklinde çok çok küçük tek kristalleri ile beraber az miktarda karakterize edilmemiş bir organik maddeye ait renksiz kristaller ve mavi renkli süzüntü elde edildi. Renksiz madde beş kez kaynar saf suyla yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ancak saflaştırma çok başarılı olmadı. Daha sonra kaynar etanolle beş kez yıkama gerçekleştirilerek memnun edici saflığa ulaşıldı. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve bu mavi renkli süzüntüden ilerleyen süreçte herhangi bir kristal veya toz madde elde edilememiştir.

Metod 3: VCl_3 (3 mmol), $bpdCH_2$ (1 mmol) ve 5 ml su karışımının 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanaklı asit sindirme kabı içerisine konuldu.

Reaksiyon kabı sıkıca kapatıldıktan sonra, 165°C de 3 gün süreyle Isolab marka kül fırınında tutuldu. 3 gün sonra reaksiyon kabı fırından çıkartılarak 4 saat süreyle oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra kaplar açıldı. Reaksiyon VCl_3 'e göre %32 verimle 200 mg $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ bileşiğinin çok çok açık sarı-kahve renkli iğne şeklinde çok çok küçük tek kristalleri ile beraber az miktarda karakterize edilmemiş bir organik maddeye ait renksiz kristaller ve mavi renkli süzüntü elde edildi. Renksiz madde beş kez kaynar saf suyla yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ancak saflaştırma çok başarılı olmadı. Daha sonra kaynar etanolle beş kez yıkama gerçekleştirilerek memnun edici saflığa ulaşıldı. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve bu mavi renkli süzüntüden ilerleyen süreçte herhangi bir kristal veya toz madde elde edilememiştir.

Metod 4: VCl_3 (3 mmol), $bpdCH_2$ (1 mmol) ve 5 ml su karışımının 23 mL'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konuldu. Reaksiyon kabı sıkıca kapatıldıktan sonra, 185°C de 14 gün süreyle Isolab marka kül fırınında tutuldu. 14 gün sonra reaksiyon kabı fırından çıkartılarak 4 saat süreyle oda sıcaklığında soğumaya bırakıldıktan sonra kaplar açıldı. Reaksiyon VCl_3 'e göre %40 verimle 250 mg $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ bileşiğinin çok çok açık sarı-kahve renkli iğne şeklinde çok çok küçük tek kristalleri ile beraber az miktarda karakterize edilmemiş bir organik maddeye ait renksiz kristaller ve mavi renkli süzüntü elde edildi. Renksiz madde beş kez kaynar saf suyla yıkanarak saflaştırılmaya çalışıldı. Ancak saflaştırma çok başarılı olmadı. Daha sonra kaynar etanolle beş kez yıkama gerçekleştirilerek memnun edici saflığa ulaşıldı. Süzüntü ağzı açık deney tüpünde oda sıcaklığında beklemeye bırakılmış ve bu mavi renkli süzüntüden ilerleyen süreçte herhangi bir kristal veya toz madde elde edilememiştir.

Bu dört sentez metodlarının hepsinde $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ elde edilmesine rağmen metod 3 ve 4 en uygun yöntemler olarak ortaya çıkmaktadır. Bunlarda hem daha az renksiz organik bileşik hem de daha fazla $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ bileşiği elde edilebilmiş fakat tek kristal yapı analizi için uygun büyüklükte ürünler elde edilememiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında vanadyum ve bpdc ligandını içeren birisi tek kristal $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve diğeri ise $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ formülüne sahip mikrokristal veya çok çok küçük tek kristal formunda iki adet bileşik sentezlenmiştir. Tek kristal formunda olan $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ tamamen ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ mikrokristal formunda olduğundan kısmen karakterize edilmiştir.

4.1 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

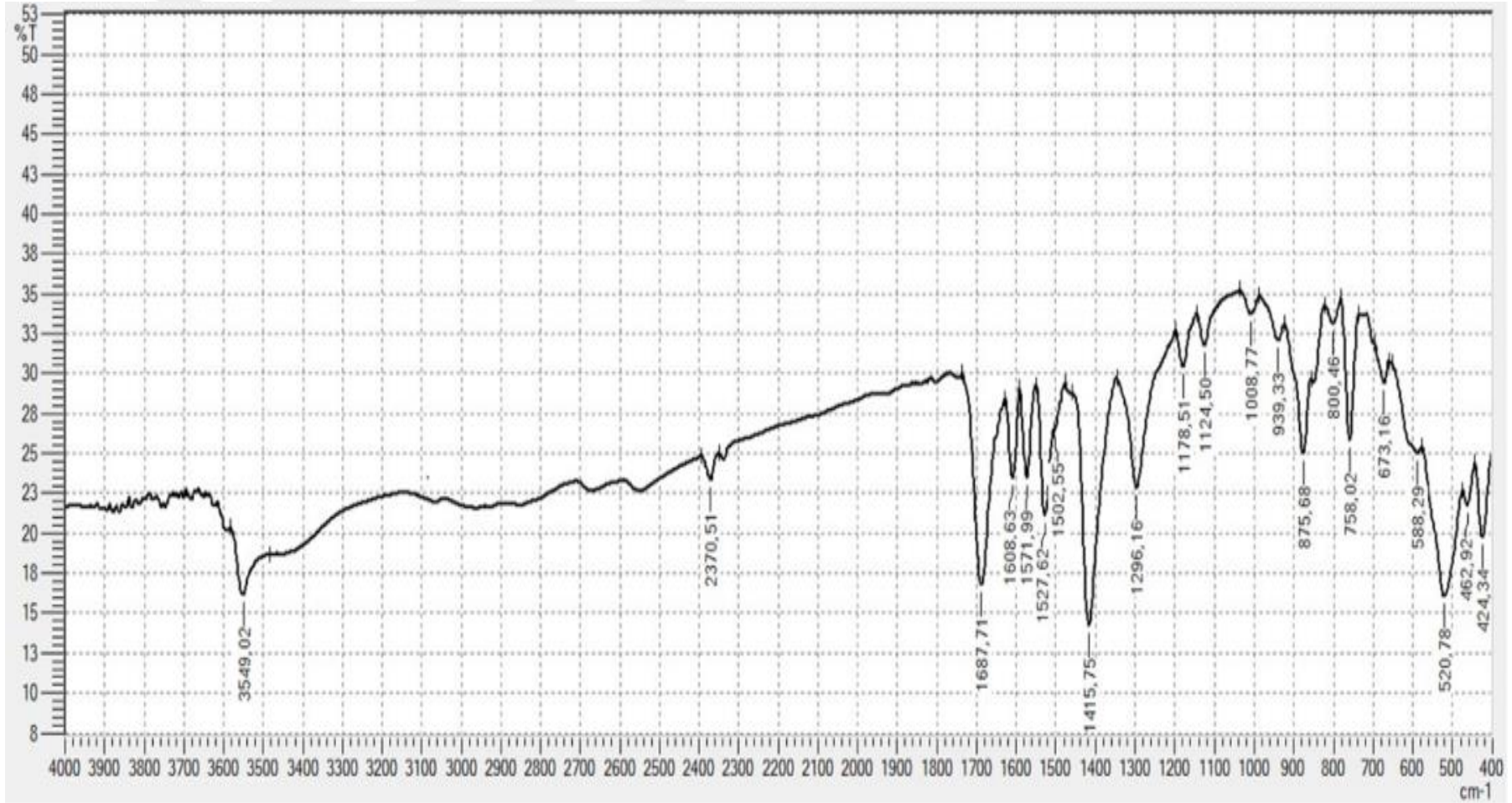
$[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiği ince uzun çok açık sarı-kahve renge sahip tek kristaller halinde elde edilmiştir. Bu bileşik su, alkol, asetonitril gibi polar çözücüler ile benzen ve hekzan gibi apolar çözücülerde çözünmemektedir.

$[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiği ince uzun çok çok açık sarı-kahve renge sahip iğne biçimde mikrokristaller veya çok çok küçük tek kristaller halinde elde edilmiştir. Bu bileşikte diğer bileşik gibi su, alkol, asetonitril gibi polar çözücüler ile benzen ve hekzan gibi apolar çözücülerde çözünmemektedir.

4.2 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin FTIR Spektrumları

Şekil 4.1’de $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin FTIR spektrumu (KBr paleti; $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) verilmiştir. Deney setlerinin çalışıldığı sırada elde edilen ürünün bir organik unsur olarak bpdc ligandını içerdiği öngörüsüne FTIR spektrumundan varılmıştır. Tek kristal X-ışınları yapı analiziyle bu öngörü somutlaşmıştır. Ayrıca FTIR spektrumu literatürde COMOC-2 koduyla verilen bileşikle uyumlu pikler içermektedir. $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve COMOC-2 gözeneklerin içeriği dışında aynı MOF yapısına sahiptir (Liu vd. 2013, Wang vd. 2016).

$[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin IR spektrumundan seçilen önemli pikle şöyle sıralanabilir: 3549 cm^{-1} ’de gözlenen pikin yapıda O—H gerilme ait olabileceği söylenebilir. Ancak TGA verileri ve tek kristal X-ışınları analizi bu pikin havadaki sudan

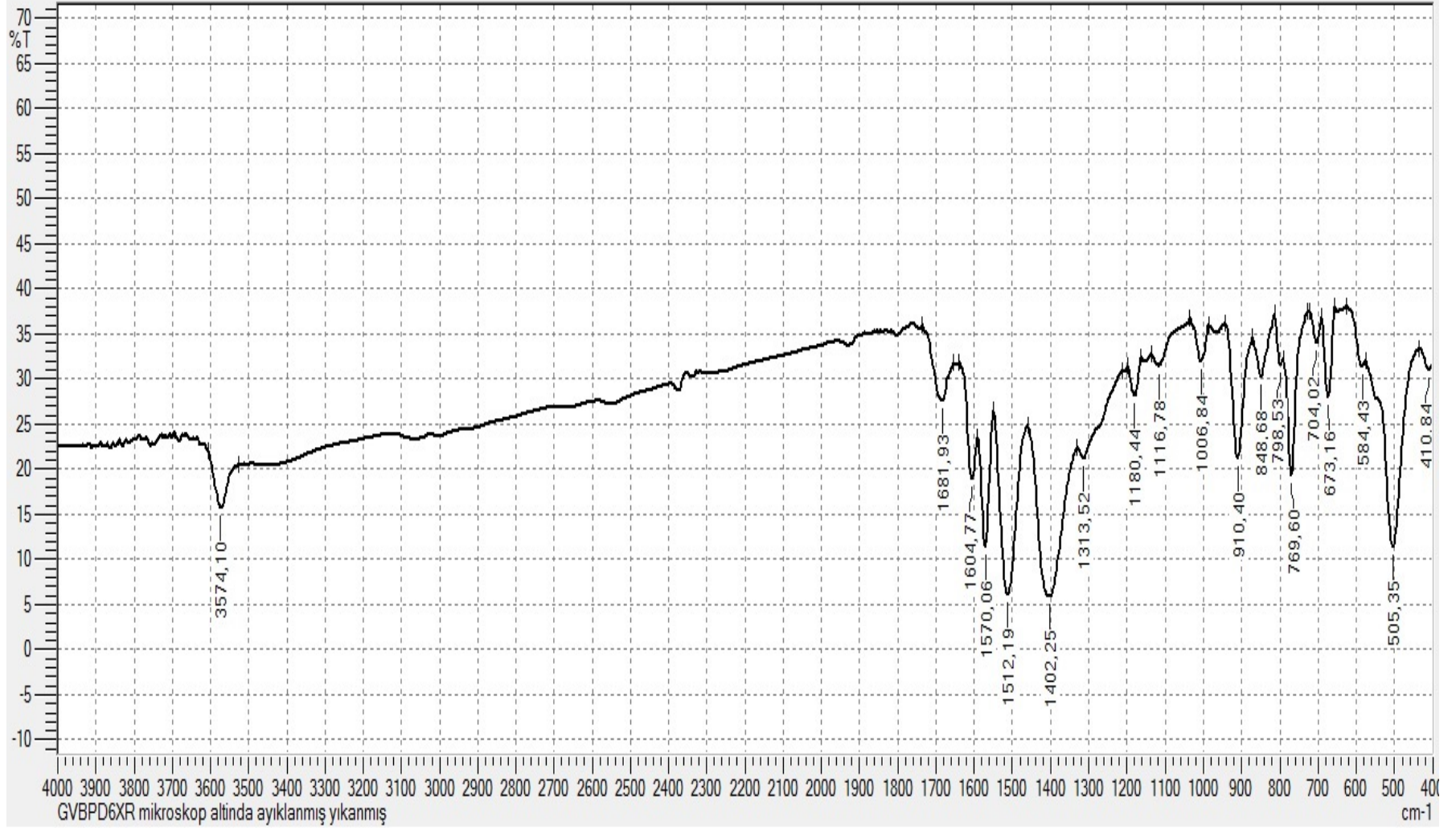


Şekil 4.1 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr paleti; 4000 – 400 cm^{-1})

kaynaklanabileceğini ya da gözeneklerde veya kristal yüzeyinde bulunan su buharından kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. 3100–2800 cm^{-1} aralığında ki çok zayıf pikler aromatik C–H bağındaki gerilmelerden kaynaklanmaktadır. 1608 ve 1572 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C–C bağlarının düzlem içi gerilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. 1179 ve 1125 cm^{-1} 'deki pikler C–H düzlem içi eğilme piklerinin gözlemlendiği 1000–1300 cm^{-1} aralığındadır (Erdik 1998). 1688 cm^{-1} 'deki pik karboksil grubundaki C=O grubundan ve 1609 cm^{-1} 'deki pik asimetric OCO gerilmesine karşılık gelmektedir. 1416 cm^{-1} 'deki güçlü pik simetric OCO gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu pikler arasındaki yaklaşık 200 cm^{-1} 'lik fark karboksil grubunun şelat oluşturmadığını ve iki dişli köprü biçiminde metal iyonlarına bağlandığını göstermektedir (Martini vd. 2002). Bununla birlikte 950–1000 cm^{-1} aralığı V=O gerilme piki gözlenmemiş olması ve 758 cm^{-1} 'de V–O–V gerilme piki gözlenmesi bileşiğin tek kristal X-ışınları yapı analizi sonuçlarıyla örtüşmektedir (Nakamoto 2009).

Şekil 4.2'de $[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ bileşiğinin FTIR spektrumu (KBr paleti; 4000 – 400 cm^{-1}) ve seçilen IR piklerinin tahmin edilen hangi etkileşimlere ait olduğu Çizelge 4.1' de verilmiştir. FTIR spektrumu deney setlerinin çalışıldığı esnada bileşiğin bir organik unsur olarak bpdc ligandını içerdiği öngörüsünde bulunulmuştur. FTIR spektrumu literatürde COMOC–2 koduyla verilen bileşikle uyumlu pikler içermektedir (Wang vd. 2016).

$[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ bileşiğinin IR spektrumunda 3574 cm^{-1} 'de gözlenen pikin yapıda O–H gerilme ait olabileceği söylenebilir. Ancak TGA verileri bu pikin havadaki sudan kaynaklanabileceğini ya da gözeneklerde veya kristal yüzeyinde bulunan su buharından kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. 3100–2800 cm^{-1} aralığındaki çok zayıf pikler aromatik C–H bağındaki gerilmelerden kaynaklanmaktadır. 1682 cm^{-1} 'deki pik karboksil grubundaki C=O grubu ile 1512 ve 1570 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C=C–C bağlarının düzlem içi gerilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. 1180 ve 1117 cm^{-1} 'deki pikler C–H düzlem içi eğilme piklerinin gözlemlendiği 1000–1300 cm^{-1} aralığındadır. 1605 cm^{-1} 'deki pik asimetric OCO gerilmesine karşılık gelmektedir. 1402 cm^{-1} 'deki güçlü pik simetric OCO gerilmesine karşılık gelmektedir (Erdik 1998). Bununla birlikte 950–1000 cm^{-1} aralığı V=O gerilme piki gözlenmemiştir ve 770



Şekil 4.2 $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiğinin IR spektrumu (KBr paleti; 4000 – 400 cm^{-1})

cm^{-1} 'de V–O–V gerilme piki gözlenmiştir. Bu sonuçlar bileşiğin bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterir. Ancak kaç boyutlu olduğunu ve gözeneklerinin boyutu veya düzlemler arası mesafeler hakkında bilgi vermez.

Çizelge 4.1 de $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpdc})]_{\infty}$ ve $[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ bileşiklerinin FTIR spektrumlarında seçilen önemli IR pikleri ve tahmin edilen etkileşim türleri listelenmiştir.

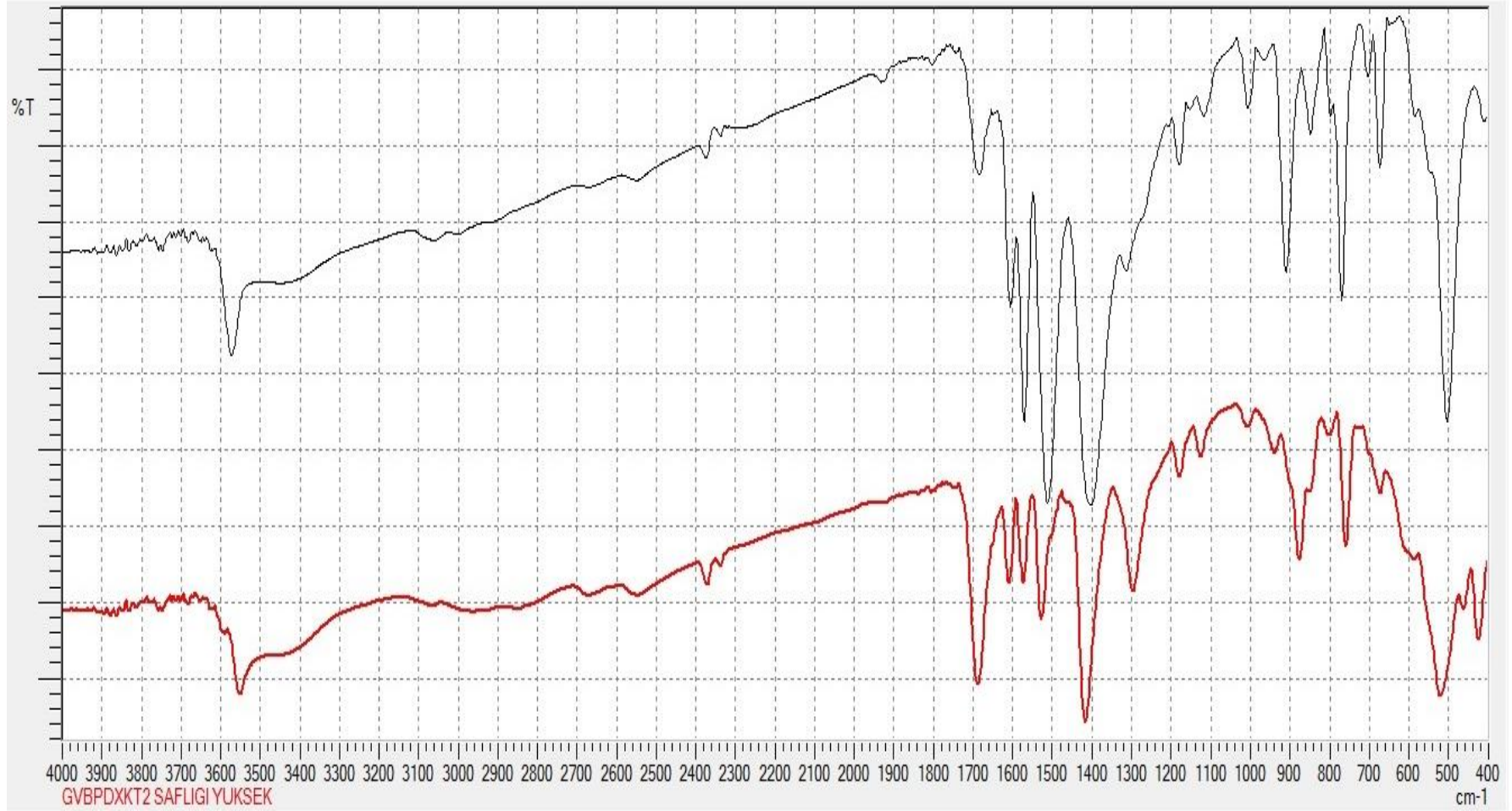
Çizelge 4.1 $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpdc})]_{\infty}$ ve $[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ bileşiklerinin FTIR spektrumlarında seçilen IR pikler ve tahmin edilen etkileşimleri

Dalga Sayısı (cm^{-1})		Tahmin Edilen Etkileşim Türü
$[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpdc})]_{\infty}$	$[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$	
1179 ve 1125	1180 ve 1117	C–H düzlem içi eğilmesi
1609	1605	(COO) _{asimetrik} gerilmesi
1416	1402	(COO) _{simetrik} gerilmesi
Yok	Yok	V=O gerilmesi
758	770	V–O–V gerilmesi
1688	1682	C=O
3100-2800	3100-2800	C-H _{aromatik} gerilmesi
1608 ve 1572	1570 ve 1512	C=C-C _{aromatik} düzlem içi gerilmesi
3549	3574	O-H gerilmesi

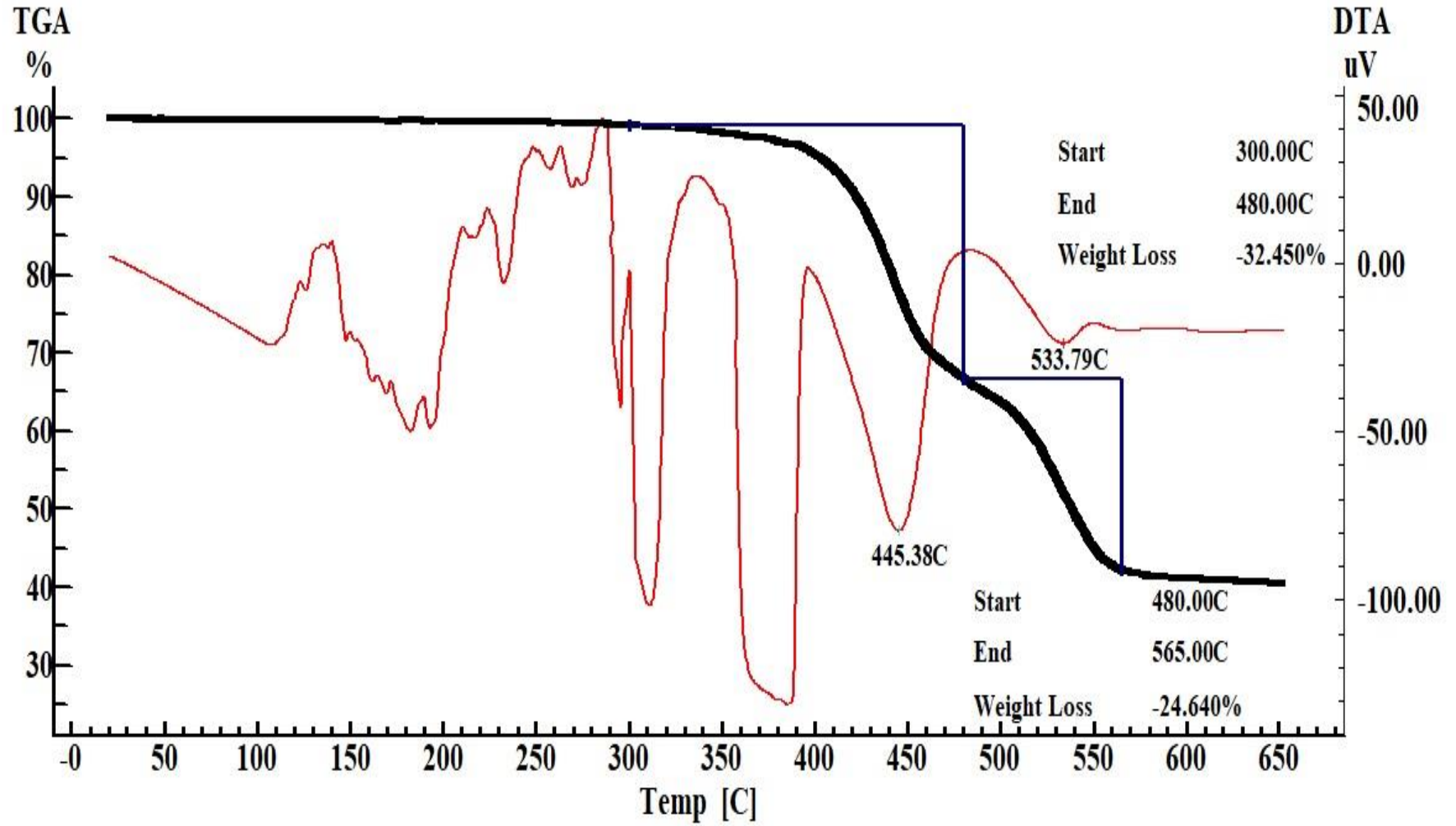
Şekil 4.3'te görüldüğü üzere $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpdc})]_{\infty}$ ve $[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ bileşiklerinin FTIR spektrumlarının farklı olmasından dolayı her iki bileşiğin benzer sentez yoluyla sentezlenmesine karşın aynı bileşik olmadığı açıkça görülmektedir.

4.3 $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpdc})]_{\infty}$ ve $[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin TGA ve DTA Analiz Sonuçları

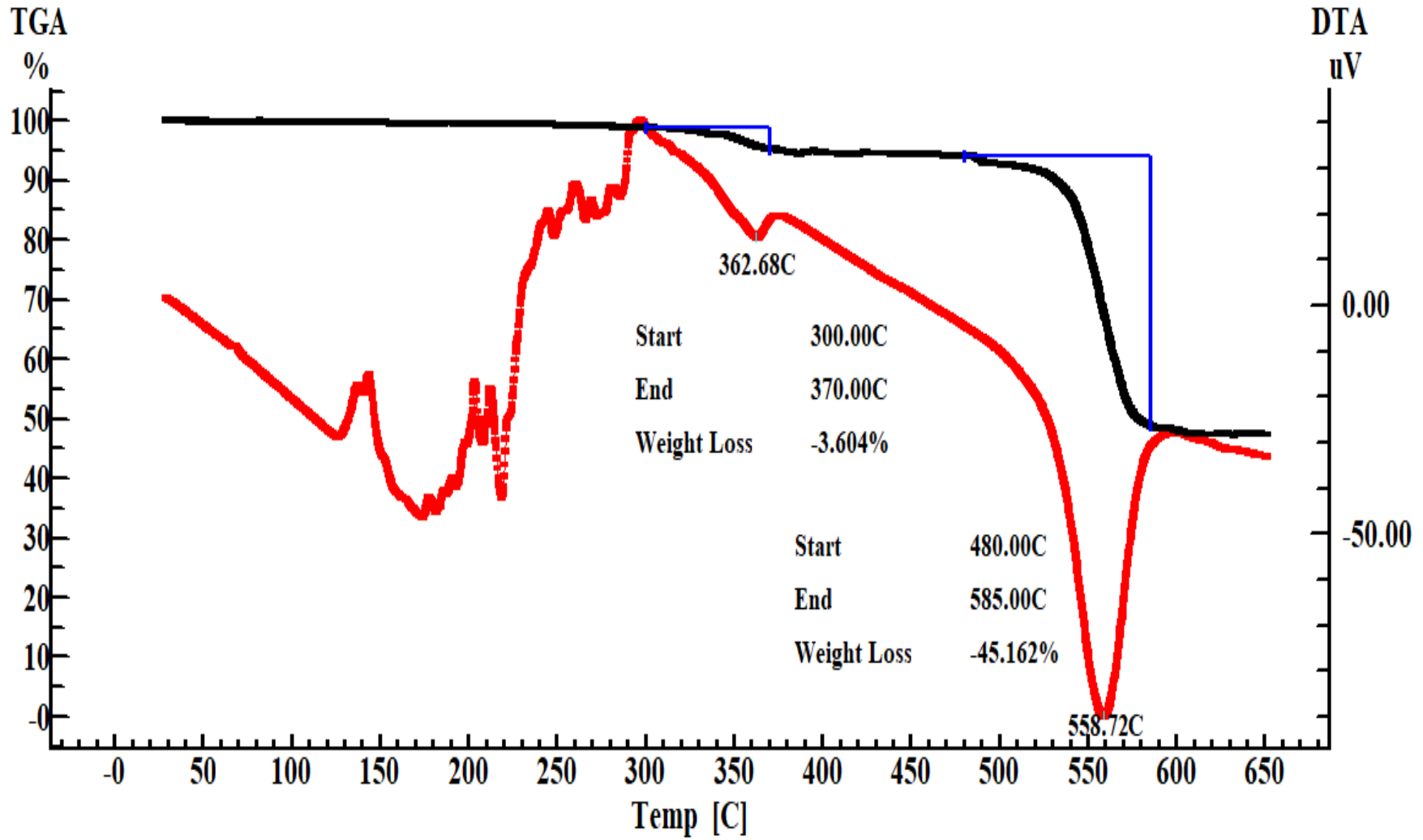
$[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpdc})]_{\infty}$ ve $[\text{V}_2^{\text{III}}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ bileşiklerinin oda sıcaklığı ile 650°C sıcaklık aralığında inert gaz (azot) atmosferi altında platin kaplar içerisinde $20^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile ısıtılarak elde edilen TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.4 ve 4.5'te sırasıyla verilmiştir. Ayrıca her iki bileşiğin karşılaştırmalı TGA eğrileri Şekil 4.6'da verilmiştir. $100\text{--}160^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında bileşikler dikkate değer bir kütle kaybı göstermediğinden hidrate



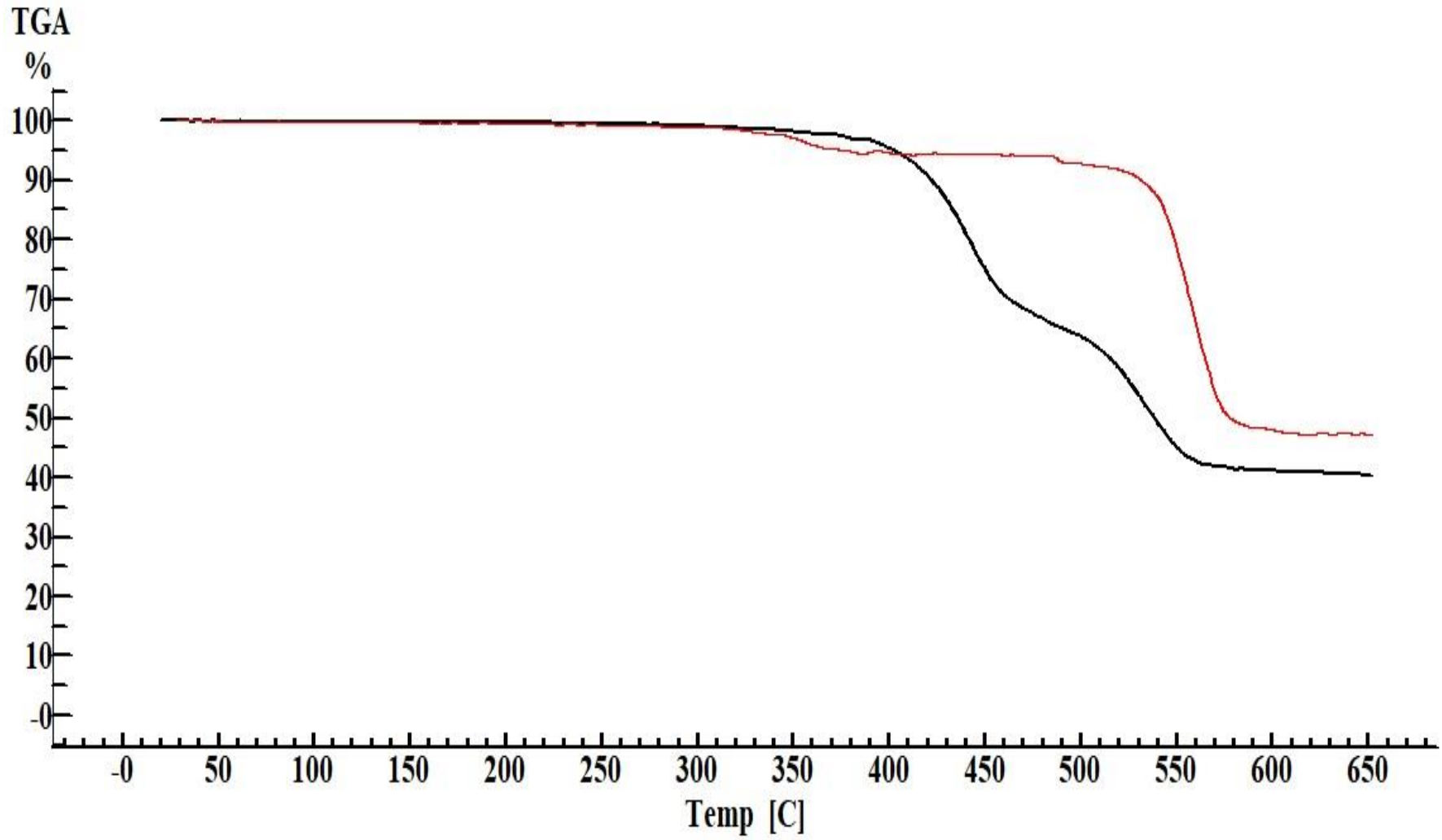
Şekil 4.3 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin karşılaştırmalı IR spektrumları (kırmızı: $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve siyah: $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$; KBr paleti; $4000-400\text{ cm}^{-1}$)



Şekil 4.4 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin TGA ve DTA eğrileri



Şekil 4.5 $[V_2^{III}(bpdC)_3]_{\infty}$ bileşiğinin TGA ve DTA eğrileri



Şekil 4.6 [V^{IV}O(bpdc)]_∞ (siyah) ve [V^{III}₂(bpdc)₃]_∞ (kırmızı) bileşiklerinin TGA eğrileri

su içermediği söylenebilir. Organik unsur içeren bu koordinasyon polimerleri 300 °C'ye kadar kütle kaybı göstermediğinden oldukça yüksek termal kararlılığa sahiptir.

[V^{IV}O(bpdc)]_∞ bileşiğinin 300–565 °C sıcaklık aralığında TGA ve DTA eğrilerinden iki basamaklı kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Benzer durum çözücü içermeyen MOF yapılı [Pb(bpdc)] TGA eğrisinde gözleendiği gibi iki aşamalı kütle kaybı meydana gelmiştir. Tahminen bu kütle kaybının gerçekleştiği anda vanadyum oksalat oluşmuş ve bileşikten geriye kalan karbon ve hidrojenler bilinmeyen bir bileşik oluşturarak ortamdan uzaklaştığı söylenebilir (Hu vd. 2011, Schaate vd. 2011).

[V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ bileşiğinin 300–565 °C sıcaklık aralığında TGA ve DTA eğrilerinden iki basamaklı kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Benzer bozunma MOF yapılı [Pb(bpdc)] TGA eğrisinde de gözlenmiştir (Schaate vd. 2011). Ancak bu iki basamaklı kütle kaybı [V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve çözücüleri uzaklaştırıldıktan sonra MOF yapılı [AlOH(bpdc)] TGA eğrisinden farklılık göstermektedir. Bu bileşiklerin ortak özelliği olarak, MOF yapının 300 °C sıcaklığın üzerinde bile kararlı kalabildiğini göstermektedir (Hu vd. 2011, Schaate vd. 2011).

Birinci bozunma 300–370 °C sıcaklık aralığında % 3,6 gibi küçük bir kütle kaybı iken ikinci bozunma 480–565 °C sıcaklık aralığında % 45,2 olarak gerçekleşmiştir. Tahminen bu kütle kayıplarından sonra arta kalan bileşiğin vanadyum oksalat olduğu ve bileşikten geriye kalan karbon ve hidrojenler bilinmeyen bir bileşik oluşturarak ortamdan uzaklaştığı söylenebilir (Hu vd. 2011, Schaate vd. 2011).

[V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ bileşiklerinin TGA eğrileri aynı grafikte Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Bu eğrilere bakarak her iki bileşiğin oldukça yüksek termal kararlılığa sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bu bileşiklerin sentezi sonucunda elde edildiği formda 180°C sıcaklıktaki fırına konmuş ve haftalarca bozunmadan kaldığı tespit edilmiştir. Böylelikle her iki bileşiğin yüksek sıcaklıktaki heterojen kataliz uygulamaları için potansiyel aday olduğunu göstermektedir.

4.4 [V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ Bileşiklerinin Permanganometrik Titrasyonu

[V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ bileşikleri sentez sonucunda yani ilk elde edildiğinde (ön incelemesi sırasında) rengine bakarak vanadyum içerdiği söylenebilir. Vanadyumun yükseltgenme basamağının tespiti permanganometrik titrasyon ölçümleri ile belirlenebilir. Bu yöntemler birbirlerinin alternatifi olmakla birlikte aynı zamanda birbirini destekleyen yöntemlerdir.

Molekül başına düşen indirgenmiş vanadyum iyonu sayısı belirlemek için manganometrik titrasyon yapılmıştır. Titrasyon verileri çizelge 4.2’de verilmiştir. 10 mL 1,067x10⁻³ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ sodyum okzalate çözeltisi 7,3 mL KMnO₄ çözeltisiyle titre edilmiş ve manganometrik titrasyonda titrant olarak kullanılacak KMnO₄ çözeltisinin derişimi 5,850x10⁻⁴ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ olarak tespit edilmiştir. 2 N H₂SO₄ çözelti (blank solution) aynı şartlarda titre edilerek gözlenebilir renk oluşumu için harcanan miktar numuneler için harcanan titrant miktarından çıkartılarak net hacimler üzerinden hesaplama yapılmıştır.

15,4 mg [V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve 21,3 mg [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ 50 mL’şer 2 N H₂SO₄ içeren erlenmayerlere konulmuş ve sıcaklıkları 65-80 °C arasında tutulmuştur. Titrasyon esnasında sıcaklığın bu aralıkta kalması sağlanmıştır. Sırasıyla net 17,0 ve 37,3 mL 5,850x10⁻⁴ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KMnO₄ çözeltisi harcandığında dönüm noktalarına ulaşılmıştır. Buradan yapılan hesaplamalarla [V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ bileşiklerindeki vanadyumun yükseltgenme basamaklarının sırasıyla +4 ve +3 olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.2 Na₂C₂O₄, [V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ bileşiklerinin permanganometrik titrasyon sonuçları

Bileşik	Derişim ($\frac{\text{mol}}{\text{L}}$)	Miktar (g)	Harcanan 5,850x10 ⁻⁴ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ KMnO ₄ çözeltisi hacmi (mL)	V ⁺ⁿ	Sapma
Na ₂ C ₂ O ₄	1,067x10 ⁻³	-	7,30	-	-
[V ^{IV} O(bpdc)] _∞	-	0,0154	17,0	V ⁺⁴	%1,0
[V ₂ ^{III} (bpdc) ₃] _∞	-	0,0213	37,3	V ⁺³	%5,4

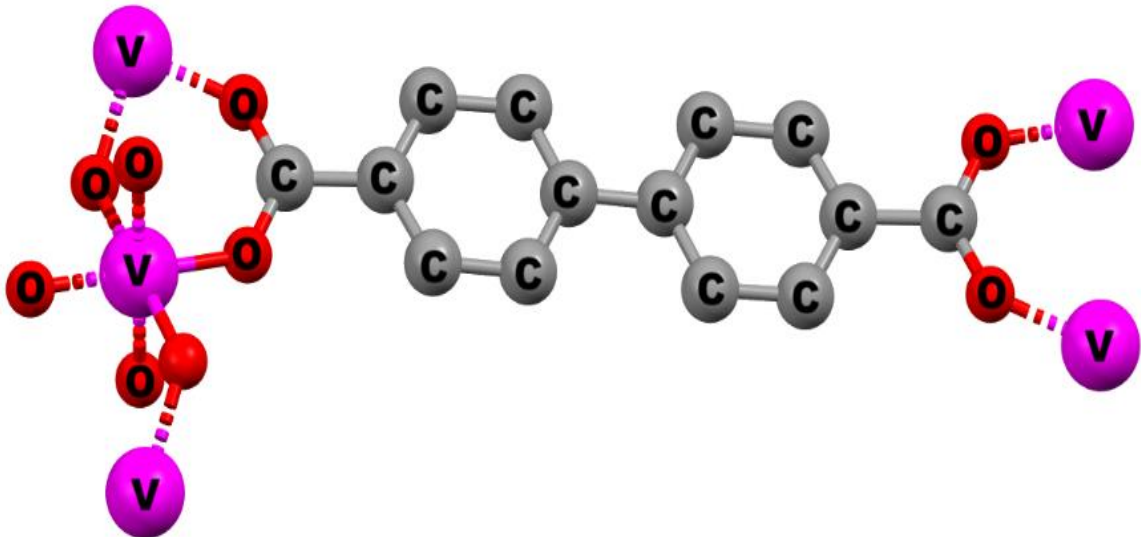
4.5 [V^{IV}O(bpdc)]_∞ Bileşiğinin Tek Kristal Yapısı

İzoretiküler olarak COMOC-2, MIL 47 (V) ve MIL-53 (Cr, Al, Fe)'e benzer bağlayıcı ligant bpdc ve metal olarak vanadyum içeren MOF yapılı koordinasyon polimeri [V^{IV}O(bpdc)]_∞ bileşiği tek kristal formunda hidrotermal sentez koşullarında elde edilmiş ve karakterize edilmiştir. [V^{IV}O(bpdc)]_∞'in kristal yapısı yukarıdaki bileşiklere benzer olmakla birlikte V—O bağ uzunlukları ve bağ açıları açısından çok az farklılık göstermektedir. Bu çalışmada sentezlenen bileşiğin gözenekleri diğer bileşiklerden farklı olarak çözücü içermemektedir.

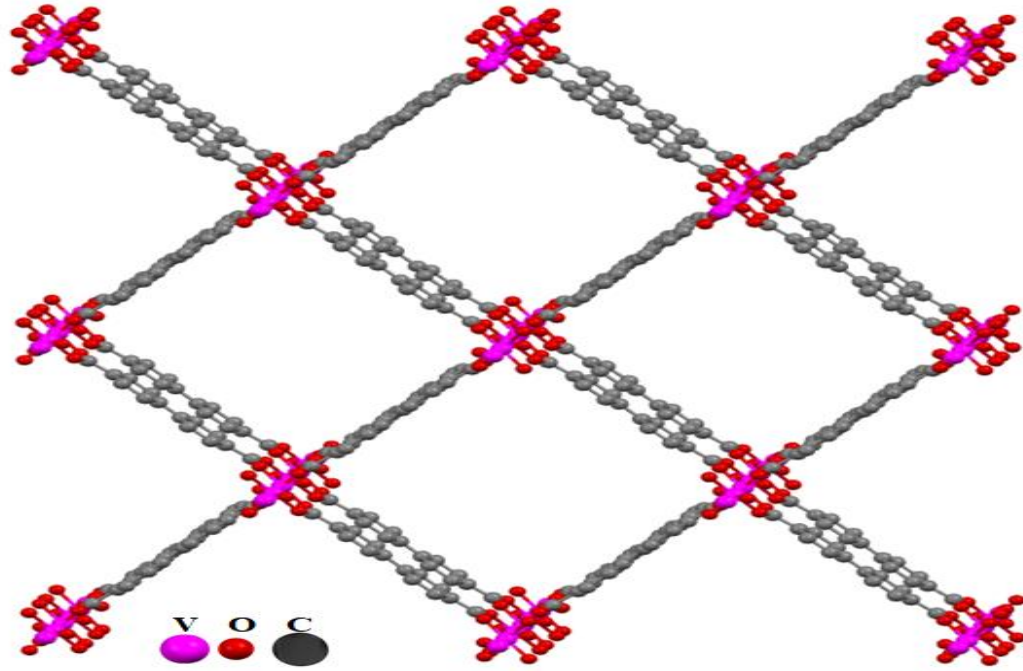
MIL-53/MIL-47 yapısına sahip bileşikler, MOF sınıfları arasında en çok incelenenlerden bir tanesidir (Biswas vd. 2013). Bu bileşiklerin ilk örnekleri metalin (M=V,Cr, Fe, Al, vb) oktahedral geometriye sahip olduğu ve bir boyutta —O—M—O—M—O— sonsuz zincirlerin ve diğer boyutlarda ise 1,4-benzendikarboksilat köprü ligandıyla bu zincirlerin birbirine dik bağlandığı yapılardır. 1D kanallar metal oksijen zincirlerine paraleldir yani “şarap rafı” benzeri bir yapıya sahiptirler (Serre vd. 2002, Férey ve Serre 2009). Bu kanallar “nefes alma” etkisiyle gaz ve sıvı fazda küçük moleküllerin yakalanması ve salınması için yaygın olarak araştırılmış olup, duyarlı ve gözenekli adsorbanlar olarak ortaya çıkmaktadır (Millange vd. 2008). Bu yapı ilk olarak, +4 değerlikli metaller için MIL-47 olarak da bilinen bir vanadyum formunda literatürde doktora tezi, patent ve makale olarak yayınlanmıştır (Cevik 2001, Khan 2002, Barthelet vd. 2002). Ancak çoğu çalışma, üç değerlikli katyonlar içeren MIL-53 (M= Cr³⁺, Al³⁺, Fe³⁺ ve Ga³⁺ ile —O—M—O—M—O— sonsuz zincirlerinin yerini —OH—M—OH—M—OH— sonsuz zincirleri içeren) isimli MOF yapılar üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Senkovska ve diğerleri tarafından, 1,4-benzenedikarboksilat ligantının uzatılmış 4,4'-bifenil dikarboksilat ligantıyla değiştirildiği bir MIL-53 izoretiküler yapısı sentezlenmiştir ve DUT-5 olarak adlandırılmıştır (Senkovska vd. 2009). Malzemenin ana alüminyum formunun, sert, nefes almayan bir yapıya sahip kalıcı gözenekliliğe sahip olduğu bildirilmiş olmasına rağmen, COMOC-2 vanadyum formu, gaz basıncıyla gözenegin açılıp kapandığı gösterilmiştir (Liu vd. 2013). Böylelikle hidrokarbonların ayrılması için uygun bir adsorbant olduğu ortaya konmuştur (Couck vd. 2015).

$[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin simetrik birimi yani koordinasyon geometrisi Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Bileşiğin düzgün sekiz yüzlü koordinasyon geometrisine sahip vanadyum +4 iyonu dört tane farklı dört dişli bpdc ligandının oksijenlerine ve komşu vanadyum +4 iyonlarına oxo ligantlarıyla bağlanarak $-O-V-O-V-O-$ sonsuz metal oksit zinciri oluşturmuştur. Şekil 4.8 de şarap rafı şeklinde iskelet ve 1D’lu boş kanallar gösterilmiştir. Bpdc ligandının molekül düzlemlerinin birbirine paralel olması ve benzen halkalarının aynı düzlemde bulunması 1D kanalların oldukça geniş olmasını sağlamıştır (Şekil 4.8). Bu kanallar yukarıda bahsedildiği gibi birçok küçük moleküle ev sahipliği yapabilecek boyutta olup moleküler elek olarak kullanılmaya uygundur.

COMOC-2’nin birim hücre parametreleri ile $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ’in birim hücre parametreleri farklı olmalarına karşın kristal yapıları aynıdır. Bir başka deyişle koordinasyon geometrisi ve gözenek boyut ve şekilleri aynıdır. Farkın nereden kaynaklandığı konusunda manganometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik suseptibilite ölçüm sonuçlarına bakarak yorum yapabiliriz. $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ’in kristal yapı analizinde asimetric ve simetrik birim net bir biçimde tespit edilmiş, ancak kristal yapının arıtılmasında belli bir değerin (R factor =%17,74) altına indirilememiştir. Elimizdeki bilgiler ışığında bileşiğin yapısı hakkında yeterli bilgiye ulaşıldığından başka bir X-ışınlar yapı analizi yapılmasına gerek duyulmamıştır.



Şekil 4.7 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin koordinasyon geometrisi



Şekil 4.8 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiğinin kristal yapısındaki 1D gözeneklerin karşıdan görünüşü (H atomları gösterilmemiştir.)

4.6 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin Elemental (CHNS) Analiz Sonuçları

$[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin elemental (CHNS) analiz sonuçları çizelge 4.3’ de verilmiştir. Standart vanadyum çözeltisinin temin edilememesinden dolayı ICP veya AAS vanadyum analizi yaptırılmamıştır. Her ne kadar hidrojen yüzdesi teorik değerin biraz üzerinde olmasına rağmen $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ için elde edilen elemental analiz sonuçları bileşiğin formülü diğer analitik çalışmalardan elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.3 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin elemental (CHNS) analiz sonuçları

Bileşik	Elemental Analiz (%)							
	C		H		N		S	
	Ölçülen	Teorik	Ölçülen	Teorik	Ölçülen	Teorik	Ölçülen	Teorik
$[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$	55,06	54,75	3,28	2,63	0,23	0	0	0
$[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$	61,80	61,33	3,95	2,94	0,36	0	0	0

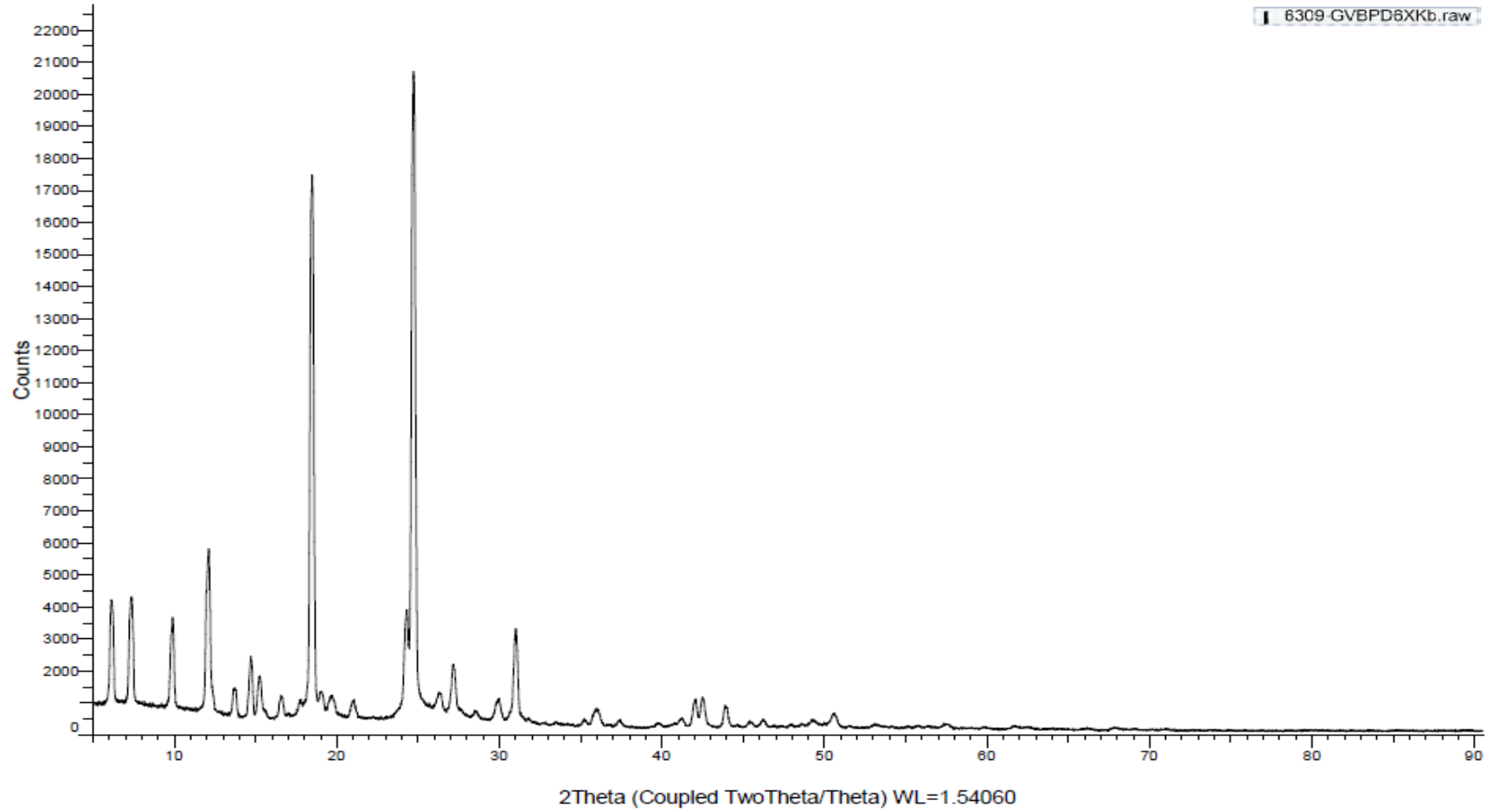
TGA, Permanganometrik titrasyon ve elemental analiz sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda tek kristal yapısını elde edemediğimiz mikrokristal formundaki bileşiği formülü $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ olarak belirlenmiştir.

4.7 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin XRD Toz Kırınım Desenleri

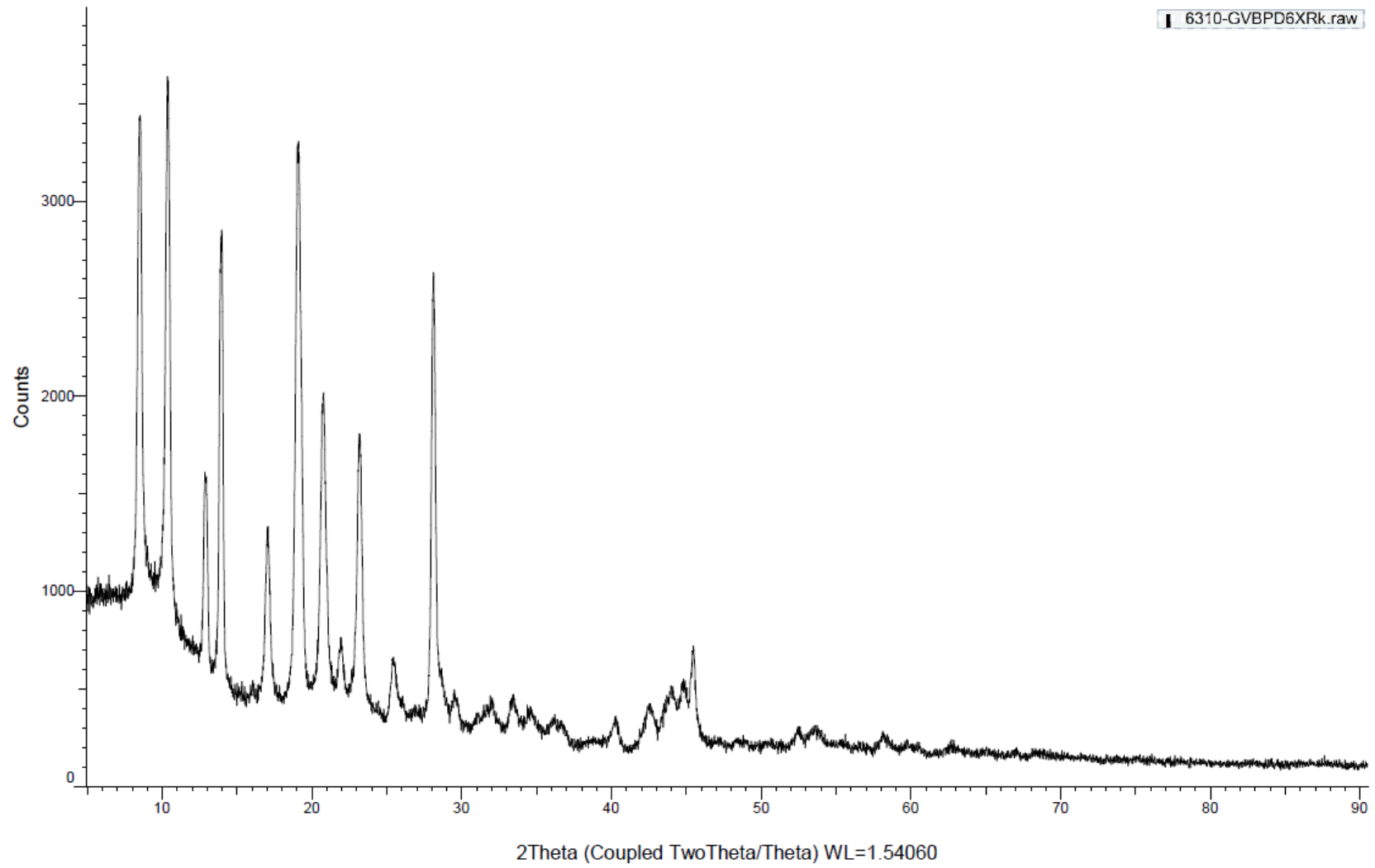
$[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin XRD toz kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Bu iki bileşiğin karşılaştırmalı XRD toz kırınım desenleri Şekil 4.11'de verilmiştir. Her bir kristal faz için XRD toz kırınım desenleri bir nevi parmak izi niteliği taşımasından dolayı her iki bileşiğin farklı kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir.

4.8 $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ Bileşiklerinin Yüzey Alanlarının ve Gözenek Boyutlarının Belirlenmesi

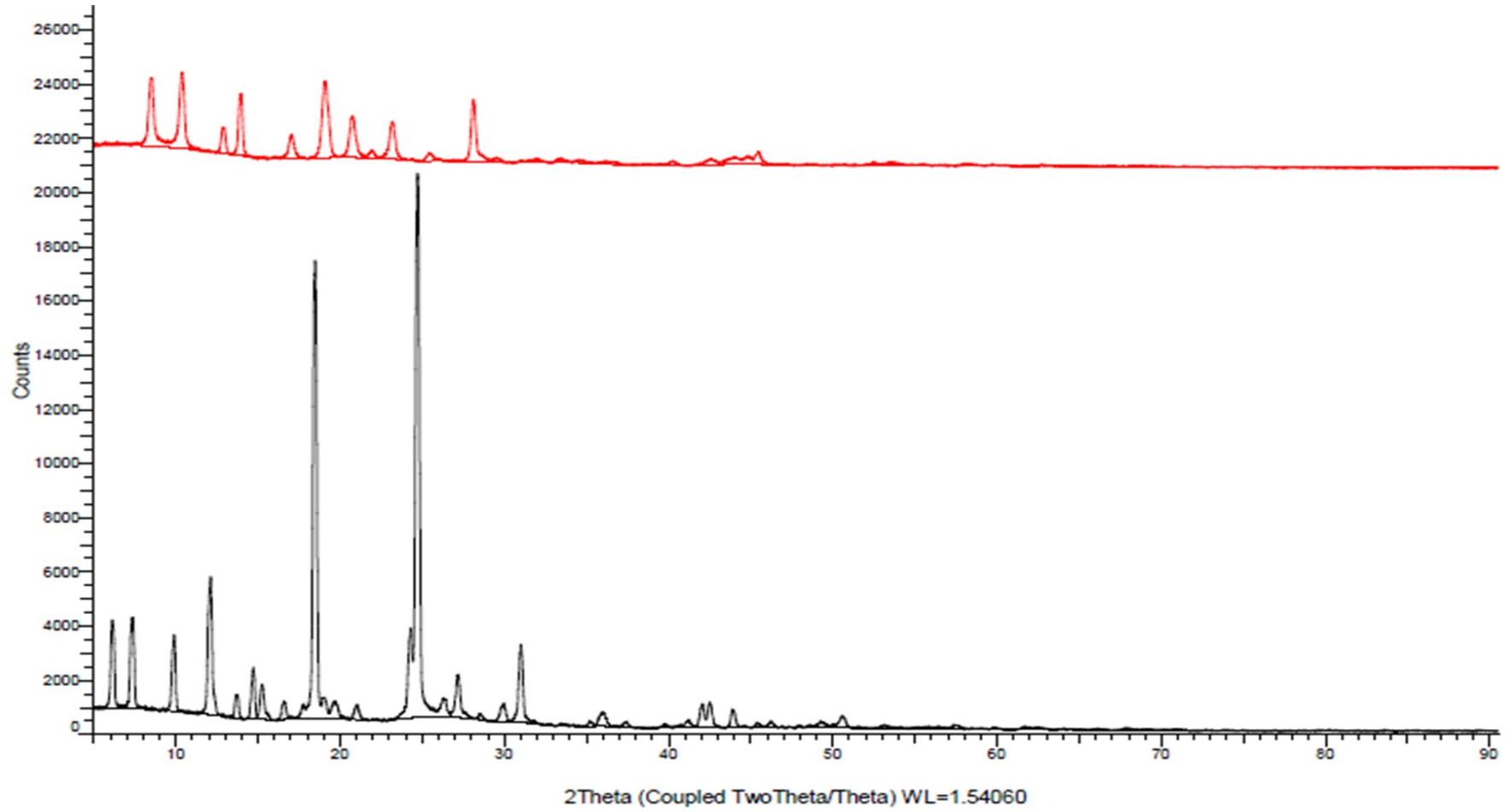
$[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ ve $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ bileşiklerinin yüzey alanlarının ve gözenek boyutlarının belirlenmesi amacıyla ölçümler yaptırılmıştır, ancak elde edilen sonuçlar ya ölçüm tekniklerinden ya da cihazın kalibrasyonu ile ilgili sorunlar sebebiyle kristal yapıya uygun sonuçlar vermemiştir. Bu sebeple ölçüm sonuçları burada rapor edilmemiştir. Bu ölçümler başka bir cihazda veya yurt dışında yeniden yaptırılması gerekmektedir.



Şekil 4.9 [V^{IV}O(bpdc)]_∞ bileşiğinin XRD toz kırınım deseni



Şekil 4.10 $[V_2^{III}(\text{bpdc})_3]_{\infty}$ bileşiğinin XRD toz kırınım deseni



Şekil 4.11 [V^{IV}O(bpdc)]_∞ ve [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞ bileşiklerinin XRD toz kırınım desenleri (siyah: [V^{IV}O(bpdc)]_∞; kırmızı: [V₂^{III}(bpdc)₃]_∞)

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada simetrik uçlarda çoklu bağlama kapasitesine sahip bpdc ligandıyla vanadyum bileşikleri etkileştirilerek MOF yapılı yeni bileşiklerin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Ligant ve vanadyum içeren iki adet bileşik sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İzoretiküler olarak COMOC-2, MIL-47 (V) ve MIL-53 (Cr, Al, Fe)'e benzer bağlayıcı ligant bpdc ve metal olarak vanadyum içeren MOF yapılı koordinasyon polimeri $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiği tek kristal formunda hidrotermal sentez koşullarında elde edilmiş ve tam karakterizasyonu yapılmıştır. COMOC-2 ile $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ bileşiklerindeki fark COMOC-2'nin gözeneklerinde DMF bulunmasıdır. Yani $[V^{IV}O(bpdc)]_{\infty}$ aktivasyona gerek duymadan gözenekleri açık bir biçimde katalitik ve adsorpsiyon uygulamalarına açılır kapanır gözeneklere sahiptir.

İkinci bileşik $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ hidrotermal sentez koşullarında sentezlenmiş ve yeterli büyüklükte tek kristalleri elde edilemediğinden, FTIR spektroskopisi, CHNS elementel analiz, permanganometrik titrasyon, TGA ve XRD toz kırınım deseni analizleri yapılarak kısmen karakterize edilmiştir. $[V_2^{III}(bpdc)_3]_{\infty}$ formülüne sahip $[V^{IV}O(bpdc)] \cdot DMF$ (COMOC-2) dışında vanadyum ve bpdc ligandı içeren başka bir bileşiğe literatürde rastlanmamıştır. Bu sebeple bu bileşiği tek kristal formunda elde etmek amacıyla sentez çalışmalarına yeni deney setleri oluşturularak çalışılması önerilir.

Literatürde, vanadyumun organik unsurlarla etkileştirilmesinde hidro/solvotermal reaksiyon metodları en başarılı metotlar olduğu belirtilmektedir. Son on yılda kısmen de olsa mikrodalga sentez yöntemi koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanıldığından; bu çalışmada başarılı olan reaksiyonlara bu teknik uygulanmıştır. $[VO(NH(CH_2COO)_2)]$ bileşiği ve $[V_2(OH)_4(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3(H_2O)_2]_n$ bileşiği mikrodalga sentez tekniği ile başarıyla yüksek verim ve kısa zamanda sentezlenebilmiştir.

Başarılı deney setleri ev tipi mikrodalga fırın kullanılarak çalışılmış ancak kristal veya toz formunda bpdc ve vanadyum içeren bileşikler sentezlenememiştir.

Bu sonuçların doğrultusunda, bpdc liganıyla Mo ve W bileşiklerinin çalışılması önerilir. Böylelikle bpdc liganı bu metallerin oluşturacağı poliokso metalat iyonlarını SBU olarak kullanarak yüzey alanı büyük MOF yapılı bileşikler oluşturabilir.



6. KAYNAKLAR

- An L, Wang H, Xu F, Wang X L, Wang F, Li J, 2016, Selective Carbon Dioxide Adsorption By Two Robust Microporous Coordination Polymers, *Inorganic Chemistry*, 55(24), 12923-12929.
- Banda H, Dou J H, Chen T, Zhang Y, Dincă M, 2021, Dual-Ion Intercalation and High Volumetric Capacitance in a Two-Dimensional Non-Porous Coordination Polymer, *Angewandte Chemie*, 133(52), 27325-27331.
- Barthelet K, Marrot J, Riou D, Férey G, 2002, A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics, *Angewandte Chemie International Edition*, 41(2), 281-284.
- Basree A A, Nayak G C, Siddiqui K A, Ahmad M, 2024, Co (II)-Based 2D Coordination Polymer Featuring Energy Storage and Detection of Aqueous Inorganic Anions, *ACS Omega*, 10(1), 1344-1353.
- Batten S R, Robson R, 1998, Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37, 1460-1494.
- Beamish C J, Shankland K, Murray C A, Vaqueiro P, 2021, Insights Into The Mechanochemical Synthesis of MOF-74, *Crystal Growth & Design*, 21(5), 3047-3055.
- Beg S, Rahman M, Jain A, Saini S, Midoux P, Pichon C, vd., 2017, Nanoporous Metal Organic Frameworks as Hybrid Polymer–Metal Composites for Drug Delivery and Biomedical Applications, *Drug Discovery Today*, 22(4), 625-637.
- Biçer A, Yalçın H, 2007, “İnorganik Kimyasal Teknoloji”, İlke Yayıncılık, 436s, Ankara.
- Biswas S, Couck S, Denysenko D, Bhunia A, Grzywa M, Denayer J F, vd., 2013, Sorption and Breathing Properties of Difluorinated MIL-47 and Al-MIL-53 Frameworks, *Microporous and Mesoporous Materials*, 181, 175-181.
- Buser H J, Schwarzenbach D, Petter W, Ludi A J I C, 1977, The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry*, 16(11), 2704-2710.

- Byrappa K, Yoshimura M, 2012, Handbook of Hydrothermal Technology, William Andrew, 800p, New York, U.S.A.
- Caddick S, Fitzmaurice R, 2009, Microwave Enhanced Synthesis, Tetrahedron 65, 3325–3355.
- Cevik S, 2001, “Synthesis and Characterization of New Vanadium Oxide Phases Incorporating Polyoxo Ligands”, Illinois Institute of Technology, Ph.D. Thesis, 8p, Chicago.
- Cevik S, Şaşmaz B, Poyraz M, Sarı M, Büyükgüngör O, 2011, Synthesis and Characterization of Cis-[VIVO(pzc)₂(H₂O)].2H₂O (pzc: 2 pyrazinecarboxylate), J. Chem Crystallogr, 41(6), 796–800.
- Cevik S, Telli B, Dal H, Sarı M, 2015, A Tridentate In Situ Generated Ligand Leading the Self-Assembly of a Transition Metal Coordination Polymer: Solvothermal Synthesis and Structural Characterization of 1D Cadmium Pyridine-2-Carboxylate, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 45(1), 139-144.
- Cevik S, Alkaya Z A, Dal H, Sarı M, 2016, Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Novel Oxovanadium Coordination Polymer: [(V^{IV}O)₂(OH)₂(C₁₀H₆(COO)₂)]_∞. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 46(9), 1426-1431.
- Chakraborty G, Park I H, Medishetty R, Vittal J J, 2021, Two-Dimensional Metal-Organic Framework Materials: Synthesis, Structures, Properties and Applications, Chemical Reviews, 121(7), 3751-3891.
- Chen B, Fronczek F, Courtney B, Zapata F, 2006, Po Nets of Copper(II) Trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate Frameworks Based on a Paddle-Wheel Building Block and Its Enlarged Dimer, Crystal Growth & Design, 6(4), 825-828.
- Chen Y, Tang M, Wu Y, Su X, Li X, Xu S, vd., 2019, A One-Dimensional π -d Conjugated Coordination Polymer for Sodium Storage with Catalytic Activity in Negishi Coupling, Angew and the Chemie International Edition, 58(41), 14731-14739.

- Collins M J, 2001, Drug Discovery at the Speed of Light, *Drug Discovery Today*, 43(12), 57-59.
- Couck S, Van Assche T R, Liu Y Y, Baron G V, Van Der Voort P, Denayer J F, 2015, Adsorption and Separation of Small Hydrocarbons on the Flexible, Vanadium-Containing MOF, COMOC-2, *Langmuir*, 31(18), 5063-5070.
- Crisostomo V M B, 2008, New Synthetic Routes to Catalytically Active Manganite, KOMS-2 and K-OMS-2 / SiO₂ and a Preliminary Study on the Use of a Continuous Flow Microwave Technique in the Synthesis of Nanosized Manganese and Cerium Oxides and Cobalt and Iron Oxyhydroxides, University of Connecticut, Ph.D. Thesis, 162p, Storrs, USA.
- Dalgarno S J, Power N P, Atwood J L, 2008, Metallo-Supramolecular Capsules, *Coordination Chemistry Reviews*, 252(8-9), 825-841.
- Demir S, Kantar G K, Topcu Y, Li Q, 2012, Solvothermal Synthesis and Characterization of Coordination Polymers of Cobalt (II) and Zinc (II) with Succinic Acid, *Transition Metal Chemistry*, 37, 257-263.
- Denny M S, Moreton J C, Benz L, Cohen S M, 2016, Metal–Organic Frameworks for Membrane-Based Separations, *Nature Reviews Materials*, 1(12), 1-17.
- Diana R, Caruso U, Panunzi B, 2021, Stimuli-Responsive Zinc (II) Coordination Polymers: A Novel Platform for Supramolecular Chromic Smart Tools, *Polymers*, 13(21), 3712.
- Ding B, Solomon M B, Leong C F, D'Alessandro D M, 2021, Redox-Active Ligands: Recent Advances Towards Their Incorporation Into Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, 439, 213891.
- Drzeżdżon J, Malinowski J, Sikorski A, Gawdzik B, Rybiński P, Chmurzyński L, vd., 2020, Iminodiacetate Complex of Cobalt (II)–Structure, Physicochemical Characteristics, Biological Properties and Catalytic Activity for 2-Chloro-2-Propen-1-ol Oligomerization, *Polyhedron*, 175, 114168.
- Du Y P, Wang Q, Zhu M Y, Ma Y J, Li J H, Wang G M, 2024, Halogen Engineering Strategy-Induced Color-Tunable Room Temperature Phosphorescence in Metal–Organic Halides, *Inorganic Chemistry*, 63(37), 17127-17133.

- Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O'Keeffe M, vd., 2002, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science*, 295(5554), 469-472.
- Elsevier C J, Reedijk J, Walton P H, Ward, M D, 2003, Ligand Design in Coordination Chemistry: Approachesto New Catalysts, New Materials, and a More Sustainable Environment, *Dalton Transactions*, (10), 1869-1880.
- Erdik E, 1998, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitapevi, 531s, Ankara.
- Feng S S, Xie L, Lu L P, Zhu M L, Su F, 2018, The Diversity of Five Metal–Organic Complexes Based on an Unsymmetrical Biphenyl Tetracarboxylate: Synthesis, Structures, Magnetism and Luminescence, *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 335-345, Taiyuan.
- Férey G, Mellot D C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, vd., 2005, A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, 309(5743), 2040-2042.
- Férey G, Serre C, 2009, Large Breathing Effects in Three-Dimensional Porous Hybrid Matter: Facts, Analyses, Rules and Consequences, *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1380-1399.
- Fromm M K, Robin Y A, 2006, Coordination Polymer Networks with O and N donors: What They Are, Why and How They Are Made, *Coordination Chemical Review*, 250(15), 2127-2157.
- Furukawa H, Yaghi O M, 2009, Storage of Hydrogen, Methane, and Carbondioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 131(25), 8875–8883.
- Furukawa H, Ko N, Go Y B, Aratani N, Choi S B, Choi E, vd., 2010, Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks, *Science*, 329(5990), 424-428.
- Galli S, Cimino A, Ivy J F, Giacobbe C, Arvapally R K, Vismara R, vd., 2019, Fluorous Metal–Organic Frameworks and Nonporous Coordination Polymers as Low- κ Dielectrics, *Advanced Functional Materials*, 29(40), 1904707.

- Gao C, Wang J, Xu H, Xiong Y, 2017, Coordination Chemistry in The Design of Heterogeneous Photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 46(10), 2799-2823.
- Hagrman P J, Hagrman D, Zubieta J, 1999, Organic–Inorganic Hybrid Materials: From “Simple” Coordination Polymersto Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides, *Angewandte Chemie International Edition*, 38(18), 2638-2684.
- Hayati P, Suarez Garcia S, Gutierrez A, Şahin E, Molina D R, Morsali A, vd., 2018, Sonochemical Synthesis of Two Novel Pb (II) 2D Metal Coordination Polymer Complexes: New Precursor for Facile Fabrication of Lead (II) Oxide/Bromide Micro-Nanostructures, *Ultrasonics Sonochemistry*, 42, 310-319.
- Hayes B L, 2004, Recent Advances in Microwave-Assisted Synthesis, *Aldrichimica Acta*, 37(2), 66-77.
- Hu R, Cai H, Luo J, 2011, Synthesis, Structure and Luminescent Property of a Pillared-Layer Coordination Polymer [Pb(BPDC)](BPDC= 4, 4'-biphenyldicarboxylate), *Inorganic Chemistry Communications*, 14(2), 433-436.
- Huheey J E, Keiter E A, Keiter R L, Medhi O K, 2006, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Pearson Education, 808p, India.
- Janiak C, 1997, Functional Organic Analogues of Zeolites Based on Metal–Organic Coordination Frameworks, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(13-14), 1431-1434.
- Jin Y, Wu S, Sun Y, Chang Z, Li Z, Sun Y, vd., 2023, Nonporous, Conducting Bimetallic Coordination Polymers with an Advantageous Electronic Structure for Boosted Faradaic Capacitance, *Materials Horizons*, 10(9), 3821-3829.
- Jung J H, Lee J H, Silverman J R, John G, 2013, Coordination Polymer Gels with Important Environmental and Biological Applications, *Chemical Society Reviews*, 42(3), 924-936.
- Kandambeth S, Dey K, Banerjee R, 2018, Covalent Organic Frameworks: Chemistry Beyond the Structure, *Journal of the American Chemical Society*, 141(5), 1807-1822, Kolkatta.

- Kang X, Wang H, Mei Z, Fan X, Gu J, 2023, Syntheses, Crystal Structures, and Catalytic Properties of Three Cu (II) and Cobalt (II) Coordination Compounds Based on an Ether-Bridged Tetracarboxylic Acid, *Molecules*, 28(19), 6911.
- Kappe C O, 2003, Microwave-Enhanced Chemistry Enabling Technology Revolutionising Organic Synthesis and Drug Discovery, *Business Briefing, Future Drug Discovery*, 42-44.
- Kappe C O, Stadler A, 2005, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, 409p, Weinheim.
- Kappe C O, Dallinger D, 2006, The Impact of Microwave Synthesis on Drug Discovery, *Nature Reviews Drug Discovery*, 5, 51-63.
- Karlin D K (Ed.), 2009, *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley, 592p, ABD.
- Khaligh N G, Johan M R, 2018, Recent Application of The Various Nanomaterials and Nanocatalysts for the Heavy Metals' Removal from Wastewater, *Nano*, 13(09), 1830006.
- Khan M I, Cevik S, Doedens R J, 2001, Inorganic–Organic Hybrids Derived from Oxovanadium Sulfate Motifs: Synthesis and Characterization of $[V^{IV}O(\mu_3-SO_4)(2,2'-bpy)]_\infty$, *Chemical Communications*, (19), 1930-1931.
- Khan 6384253 B1, 2002, *Composite Materials*, Illinois Institute of Technology, Chicago.
- Kidanemariam A, Cho S, 2024, Recent Advances in the Application of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers in Electrochemical Biosensors, *Chemosensors*, 12(7), 135.
- Kim S, Joarder B, Hurd J A, Zhang J, Dawson K W, Geland B S, vd., 2018, Achieving Superprotonic Conduction in Metal–Organic Frameworks Through Iterative Design Advances, *Journal of the American Chemical Society*, 140(3), 1077-1082.
- Kirillov A M, 2011, Hexamethylenetetramine: An Old New Building Block for Design of Coordination Polymers, *Coordination Chemistry Reviews*, 255(15-16), 1603-1622.

- Kitagawa S, Kitaura R, Noro S, 2004, Functional Porous Coordination 58 Polymers, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(18), 2334-2375.
- Lalena J N, Cleary D A, Carpenter E, Dean N F, 2008, *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*, John Wiley&Sons, 312p, ABD.
- Le T H, Oh Y, Kim H, Yoon H, 2020, Exfoliation of 2D Materials for Energy and Environmental Applications, *Chemistry—A European Journal*, 26(29), 6360-6401.
- Leong W L, Vittal J J, 2011, One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, and Applications, *Chemical Reviews*, 111(2), 688-764.
- Liang Z B, Qu C, Xia D G, Zou R Q, Xu Q, 2018, Atomically Dispersed Metal Sites in MOF-Based Materials for Electrocatalytic and Photocatalytic Energy Conversion, *Angew, Chem. Int. Ed.* 57, 9604–9633.
- 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(6759), 276-279.
- Lindström P, Tierney J, Wathey B, Westman J, 2001, Microwave Assisted Organic Synthesis-a Review, *Tetrahedron*, 57: 9225-9283.
- Li S L, Xu Q, 2013, Metal-Organic Frameworks as Platforms for Clean Energy, *Energy Environ. Sci.*, 6, 1656–1683.
- Li S H, Hu S, Liu H, Liu J, Kang X, Ge S, vd., 2023, Two-Dimensional Metal Coordination Polymer Derived Indium Nanosheet for Efficient Carbon Dioxide Reduction to Formate, *ACS Nano*, 17(10), 9338-9346.
- Liu H, Wang Y, Qin Z, Liu D, Xu H, Dong H, vd., 2021, Electrically Conductive Coordination Polymers for Electronic and Optoelectronic Device Applications, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(6), 1612-1630.
- Liu Y Y, Couck S, Vandichel M, Grzywa M, Leus K, Biswas S, vd., 2013, New V^{IV}-Based Metal–Organic Framework Having Framework Flexibility and High CO₂ Adsorption Capacity, *Inorganic Chemistry*, 52(1), 113-120.

- Loukopoulos E, Kostakis G E, 2018, Recent Advances of One-Dimensional Coordination Polymers as Catalysts, *Journal of Coordination Chemistry*, 71(3), 371-410.
- Lu J Y, 2003, Crystal Engineering of Cu-Containing Metal–Organic Coordination Polymers Under Hydrothermal Conditions, *Coordination Chemistry Reviews*, 246(1-2), 327-347.
- Maji T K, Kitagawa S, 2007, Chemistry of Porous Coordination Polymers, *Pure and Applied Chemistry*, 79(12), 2155-2177.
- Malinowski J, Zych D, Jacewicz D, Gawdzik B, Drzeżdżon J, 2020, Application of Coordination Compounds with Transition Metal Ions in the Chemical Industry— a Review, *International Journal of Molecular Sciences*, 21(15), 5443.
- Martini D, Pellei M, Pettinari C, Skelton B W, White A H, 2002, Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Cu (II) Derivatives of Tris (pyrazol-1-yl) Methanes, *Inorganica Chimica Acta*, 333(1), 72-82.
- Mautner F A, Jantscher P, Fischer R C, Torvisco A, Vicente R, Karsili T N, vd., 2019, Synthesis and Characterization of 1D Coordination Polymers of Metal (II)-Dicyanamido Complexes, *Polyhedron*, 166, 36-43.
- Meilikhov M, Furukawa S, Hirai K, Fischer R A, Kitagawa S, 2013, Binary Janus Porous Coordination Polymer Coatings for Sensor Devices with Tunable Analyte Affinity, *Angewandte Chemie*, 125(1), Article Number 205371637.
- Millange F, Serre C, Guillou N, Férey G, Walton R I, 2008, Structural Effects of Solvents on the Breathing of Metal–Organic Frameworks: an in Situ Diffraction Study, *Angewandte Chemie*, 120(22), 4168-4173.
- Morritt G H, Michaels H, Freitag M, 2022, Coordination Polymers for Emerging Molecular Devices, *Chemical Physics Reviews*, 3(1), Article Number 011306.
- Mu Q, Zhu W, Yan G, Lian Y, Yao Y, Li Q, vd., 2018, Activity and Selectivity Regulation Through Varying the Size of Cobalt Active Sites in Photocatalytic CO₂ Reduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(42), 21110-21119.

- Nakamoto K, 2009, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, John Wiley&Sons, 30 p, Canada.
- Niu, X., Yuan, M., Zhao, R., Wang, L., Liu, Y., Zhao, H. vd. 2024. Fabrication Strategies for Chiral Self-Assembly Surface, *Microchimica Acta*, 191(4), 202.
- Nüchter M, Ondruschka B, Bonrath W, Gum A, 2004, Microwave Assisted Synthesis—a Critical Technology Overview, *Green Chemistry*, 6(3), 128-141.
- O'Keeffe M, Eddaoudi M, Li H, Reineke T, Yaghi O M, 2000, Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles *J. Solid State Chem.* ,152, 3-20.
- Ölmez H, Yılmaz V T, 2004 *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Marmara Kitap Merkezi, 516s, İstanbul.
- Özdemir Ö Z, Akdeste Z, 2011, Development of Polyelectrolyte Based Bioconjugates Using with Synthetic Viral Peptides, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 29(1), 65-89.
- Pal A, Chand S, Senthilkumar S, Neogi S, Das M C, 2016, Structural Variation of Transition Metal Coordination Polymers Based on Bent Carboxylate and Flexible Spacer Ligand: Polymorphism, Gas Adsorption and SC-SC Transmetallation, *Cryst Eng Comm*, 18(23), 4323-4335, Kharagpur, Bhavnagar.
- Pepió B, Contreras Pereda N, Suárez García S, Hayati P, Benmansour S, Retailleau P, vd., 2021, Solvent-Tuned Ultrasonic Synthesis of 2D Coordination Polymer Nanostructures and Flakes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 72, 105425.
- Phan P T, Hong J, Tran N, Le T H, 2023, The Properties of Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks and Their Applications, *Nanomaterials*, 13(2), 352.
- Rose M, 2014, Nanoporous Polymers: Bridging the Gap Between Molecular and Solid Catalysts, *Chem Cat Chem*, 6(5), 1166-1182.
- RubioV, Arnauts G, Wang M, Oliveros Mata E S, Huang X, Lan T, vd., 2022, Chemical Vapor Deposition and High-Resolution Patterning of a Highly Conductive Two-

- Dimensional Coordination Polymer Film, *Journal of The American Chemical Society*, 145(1), 152-159.
- Sarı M, 2017, Hidrotermal ve Mikrodalga Sentez Yöntemleriyle Naftalin-2,6-Dikarboksilik Asit ile 4,4-Bipiridin Vanadyum Bileşikleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Afyon.
- Schaate A, Roy P, Godt A, Lippke J, Waltz F, Wiebcke M, vd., 2011, Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals, *Chemistry–A European Journal*, 17(24), 6643-6651.
- Senkovska I, Hoffmann F, Fröba M, Getzschmann J, Böhlmann W, Kaskel S, 2009, New Highly Porous Aluminium Based Metal-Organic Frameworks: Al(OH)(ndc)(ndc= 2, 6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc)(bpdc= 4, 4'-biphenyl dicarboxylate), *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 93-98.
- Serre C, Millange F, Thouvenot C, Noguès M, Marsolier G, Louër D, vd., 2002, Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *Journal of the American Chemical Society*, 124(45), 13519-13526.
- Shandilya M, Rai R, Singh J, 2016, Hydrothermal Technology for Smart Materials, *Advances in Applied Ceramics*, 115(6), 354-376.
- Shi Y M, Zhang B, 2016, Recent Advances in Transition Metal Phosphide Nanomaterials: Synthesis and Applications in Hydrogen Evolution Reaction, *Chem. Soc. Rev.*, 45, 1529–1541.
- Son W J, Kim J, Ahn W S, 2008, Sonochemical Synthesis of MOF-5, *Chemical Communications*, (47), 6336-6338.
- Sun Y, Jin Y, Xu C, Zhu M, Li Y, Li Z, vd., 2022, The Increasing Number of Electron Reservoirs in Nonporous, High-Conducting Coordination Polymers Cu_xBHT ($x= 3, 4, \text{ and } 5$, BHT= Benzenehexathiol) for Improved Faradaic Capacitance, *Small*, 18(30), 2203702.

- Szczeńniak B, Borysiuk S, Choma J, Jaroniec M, 2020, Mechanochemical Synthesis of Highly Porous Materials, *Materials Horizons*, 7(6), 1457-1473.
- Tang Z, Chen H, Zhang Y, Zheng B, Zhang S, Cheng P, 2019, Functional Two-Dimensional Coordination Polymer Exhibiting Luminescence Detection of Nitroaromatics, *Crystal Growth & Design*, 19(2), 1172-1182.
- Tarassoli A, Nobakht V, Baladi E, Carlucci L, Proserpio D M, 2017, Capture of Volatile Iodine by Newly Prepared and Characterized Non-Porous [CuI] N-Based Coordination Polymers, *Cryst Eng Comm*, 19(41), 6116-6126.
- Taylor M, Atri B S, Minhas S, Bisht P, 2005, *Developments in Microwave Chemistry*, Royal Society of Chemistry and Evaluesserve, London, UK.
- Tuna M, 2011, Poli Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 133s, Sakarya.
- Vasile G, Maxim C, Badea M, Olar R, 2023, Zinc (II) Carboxylate Coordination Polymers with Versatile Applications, *Molecules*, 28(3), 1132.
- Vellingiri K, Philip L, Kim K H, 2017, Metal–Organic Frameworks as Media for the Catalytic Degradation of Chemical Warfare Agents, *Coordination Chemistry Reviews*, 353, 159-179.
- Wang F X, Yi X H, Wang C C, Deng JG, 2017, Photocatalytic Cr (VI) Reduction and Organic-Pollutant Degradation in a Stable 2D Coordination Polymer, *Chinese Journal of Catalysis*, 38(12), 2141-2149.
- Wang G, Leus K, Couck S, Tack P, Depauw H, Liu Y Y, vd., 2016, Enhanced Gas Sorption and Breathing Properties of the New Sulfone Functionalized COMOC-2 Metal Organic Framework, *Dalton Transactions*, 45(23), 9485-9491.
- Wang H L, Zhu Q L, Zou R Q, Xu Q, 2017, Metal-Organic Frameworks for Energy Applications *Chem*, 2, 52–80.
- Wang J, Zhu H, Zhu S, 2023, Shaping of Metal-Organic Frameworks at the Interface, *Chemical Engineering Journal*, 143106, Hangzhou, Shenzhen.

- Wang T, Liu X, Zhu Y, Cui Z D, Yang X J, Pan H, vd.,2017, Metal Concooordination Polymer-Capped pH-Triggered Drug Release System on Titania Nanotubes for Enhancing Self-Antibacterial Capability of Ti Implants, ACS Biomaterials Science&Engineering, 3(5), 816-825.
- Yaghi O M, Li H, 1995, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, Journal of the American Chemical Society, 117(41), 10401-10402.
- Yaghi O M, Davis C E, Li G M, 1997, Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)-Benzenetricarboxylate Network, Journal of The American Chemical Society, 119, 2861-2868.
- Yaghi O M, Li H, Davis C, Richardson D, Groy T L, 1998, Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids, Accounts of Chemical Research, 31(8), 474-484.
- 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(6941), 705-714.
- Yan Z H, Zhang X W, Pang H, Zhang Y, Sun D, Wang L, 2014, Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence Properties of Four Cd (II) Coordination Polymers with Different Topological Structures, RSC Advances, 4(96), 53608-53616.
- Yang G, Zhu H G, Liang B H, Chen X M, 2001, Syntheses and Crystal Structures of Four Metal-Organic Coordination Networks Constructed from Cadmium(II) Thiocyanate and Nicotinic Acid Derivatives with Hydrogen Bonds, Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions, 580–585.
- Yu K, Lee Y R, Seo J Y, Baek K Y, Chung Y M, Ahn W S, 2021, Sonochemical Synthesis of Zr-Based Porphyrinic MOF-525 and MOF-545: Enhancement in Catalytic and Adsorption Properties, Microporous and Mesoporous Materials, 316, 110985.

İnternet Kaynakları

1-<http://libratez.cu.edu.tr/tezler/7271.pdf>, 12.01.2025

2-<https://tr.business80.com/coordination-compounds/4662087>, 17.01.2025

3-<https://kimya.balikesir.edu.tr/Seminerler/dokuman/201810105016MeltemKoken1.pdf>,
23.01.2025

4-<https://polen.itu.edu.tr/handle/11527/5567>, 01.02.2025

5-<https://www.youtube.com/watch?v=z-uvgWrxNVs>, 05.02.2025

