

3-Karboksipiridinyum Grubu İçeren Zwitteriyonik Ligant ile Koordinasyon Polimerlerinin
Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Uygulamaları

Esengöl ifti

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ekim 2021

Synthesis, Characterization and Some Applications of Coordination Polymers with
Zwitterionic Ligand Containing 3-Carboxypyridinium Group

Esengül Çiftçi

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

October 2021

3-Karboksipiridinyum Grubu İçeren Zwitteriyonik Ligant ile Koordinasyon Polimerlerinin
Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Uygulamaları

Esengöl ifti

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliğı Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Anorganik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

[Bu tez BAP tarafından 201919019 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir]

Ekim 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL danışmanlığında hazırlamış olduğum “3-Karboksipiridinyum Grubu İçeren Zwitteriyonik Ligant ile Koordinasyon Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Uygulamaları” başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 25/10/2021

Esengül ÇİFTÇİ

ÖZET

Tez kapsamında, 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum)bromür ($H_2bipnaBr_2$) zwitteriyonik ligant ve Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile yedi adet kompleks sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısı, elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal kırınım yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin faz saflığı ve termal kararlılıkları sırasıyla X-ışınları toz kırınım ve termik analiz yöntemleriyle (TG, DTA ve DTG) incelenmiştir. Komplekslerin topolojik yapıları, fotoluminesans özellikleri ve CO_2 adsorplama kapasiteleri sırasıyla, TOPOSPro programı, floresans spektroskopisi ve yüzey alanı ölçüm (BET) cihazı ile belirlenmiştir.

Komplekslerin kapalı formüllerinin, $\{[MnCl(\mu_4-bipna)](NO_3) \cdot 2H_2O\}_n$ (**1**), $\{[CoCl_2(\mu-bipna)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](NO_3) \cdot 2H_2O\}_n$ (**3**), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](BF_4) \cdot 2H_2O\}_n$ (**4**), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](ClO_4) \cdot 2H_2O\}_n$ (**5**), $[ZnCl_2(\mu-bipna)]_n$ (**6**) ve $\{[Cd(\mu-bipna)](ClO_4)_2 \cdot DMF\}_n$ (**7**) şeklinde olduğu belirlenmiştir. X-ışınları tek kristal kırınım analiz sonuçlarına göre **1**, **3-5** kompleksleri ortorombik birim hücrede ve *cmcm* uzay grubunda, **2** kompleksi ortorombik birim hücrede ve *cmca* uzay grubunda, **6** kompleksi monoklinik birim hücrede ve *C2/c* uzay grubunda ve **7** kompleksi tetragonal birim hücrede ve *I41/acd* uzay grubunda kristallenmiştir. **1**, **3-5** komplekslerinin iki boyutlu (2D), **2**, **6** kompleksinin bir boyutlu (1D) ve **7** kompleksinin ise on kat iç içe geçmiş üç boyutlu (3D) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. **3** kompleksinin Li-iyon piller için elektrokimyasal performansı hem anot hem de katot olarak incelenmiş ve kapasite değerleri elektrot tipinden bağımsız olarak 20-40 mAhg⁻¹ bulunmuştur. **7** kompleksinin ışık etkisiyle renk değişim özellikleri 365 nm UV ışık altında incelenmiş ve kompleksin beyaz olan renginin sarıya döndüğü (**7'**) gözlenmiştir. Ayrıca, **7** kompleksinin yüzey alanı 30,66 m²/g ve CO_2 adsorplama kapasitesi %4,4 olarak belirlenmiştir. Yüksek emisyonu sahip **6** ve **7** kompleksleri, nitroaromatik bileşiklerden pikrik aside ve metal iyonlarından Fe³⁺ iyonuna karşı seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Termal analiz çalışmalarıyla komplekslerin üç/dört basamakta bozunduğu ve son bozunma ürünlerinin metal oksit veya metal olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) kompleksleri, Koordinasyon Polimerleri, Metal-Organik Kafes Yapılar, Zwitteriyonik Kompleksler ve Fotokromizm

SUMMARY

In this thesis, 1,1'-(1,1'-biphenyl-4,4'-diylbis(methylene))bis(3-carboxypyridin-1-ium) bromide ($H_2bipnaBr_2$) zwitterionic ligand and its seven complexes with Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) ions and were synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray single crystal diffraction methods. The phase purities and thermal properties of the complexes were investigated by X-ray powder diffraction method and thermal analysis methods (TG, DTA and DTG), respectively. The topological structures, photoluminescent properties and CO_2 adsorption capacities of the complexes were determined by TOPOSPro program, fluorescence spectroscopy and surface area analyzer (BET), respectively.

The formulas of complexes **1-7** were determined as $\{[MnCl(\mu_4-bipna)](NO_3) \cdot 2H_2O\}_n$ (**1**), $\{[CoCl_2(\mu-bipna)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)]NO_3 \cdot 2H_2O\}_n$ (**3**), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](BF_4) \cdot 2H_2O\}_n$ (**4**), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](ClO_4) \cdot 2H_2O\}_n$ (**5**), $[ZnCl_2(\mu-bipna)]_n$ (**6**), and $\{[Cd(\mu-bipna)](ClO_4)_2 \cdot DMF\}_n$ (**7**). According to the results of X-ray single crystal diffraction analysis, complexes **1, 3-5** are found in orthorhombic unit cell and *cmcm* space group, complex **2** in orthorhombic unit cell and *cmca* space group, complex **6** in monoclinic unit cell and *C2/c* space group and complex **7** in tetragonal unit cell and *I41/acd* space group. It has been determined that complexes **1, 3-5** have a two-dimensional (2D), complexes **2** and **6** have a one-dimensional (1D) and complex **7** has a three-dimensional (3D) structure with a ten-fold interpenetration network. The electrochemical performance of the complex **3** for Li-ion batteries was investigated as both anode and cathode, and the capacitance values were found to be 20-40 mAh g⁻¹ regardless of the electrode type. The photochromism property of the complex **7** were investigated under 365 nm UV-light irradiation and it was observed that the color of the complex turned yellow (**7'**). In addition, the surface area of the **7** complex was determined as 30.66 m²/g and the CO_2 adsorption capacity was determined as 4.4 %. It was determined that the **6** and **7** complexes with high emissivity showed selectivity towards picric acid from nitroaromatic compounds and Fe³⁺ ion from metal ions. It was determined by thermal analysis studies that the complexes decomposed in three/four steps and the final decomposition products were metal oxides or metals.

Keywords: 1,1'-(1,1'-biphenyl-4,4'-diylbis(methylene))bis(3-carboxypyridin-1-ium) complexes, Coordination Polymers, Metal-Organic Lattice Structures, Zwitterionic Complexes and photochromism

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	8
2.1. Koordinasyon Polimeri.....	8
2.2. Gaz Depolama ve Ayrımı.....	8
2.3. Fotokromizm	10
2.4. Li-iyon Piller	19
2.5. Lüminesans Temelli Sensörler	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Materyal.....	25
3.2. Yöntem	25
3.3. Ligant Sentezi.....	27
3.3.1. 4'-bis(bromometil)-1,1'-bifenil Sentezi.....	27
3.3.2. 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum)	
bromür'ün sentezi ($H_2BipnaBr_2$)	27
3.4. Komplekslerin sentezi	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Elementel Analiz Sonuçları	30
4.2. NMR Analiz Sonuçları	31
4.3. IR Analiz Sonuçları	32
4.4. UV-vis. Analiz Sonuçları	38
4.5. X-Işınları Tek Kristal Analiz Sonuçları	39
4.6. X-Işınları Toz Difraksiyon Sonuçları	52
4.7. Termal Analiz Çalışmaları	56

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.8. Fotolüminesans Çalışmaları	60
4.9. Fotokromik Çalışmalar	61
4.10. Gaz Adsorpsiyon Çalışmaları.....	64
4.11. Elektrokimyasal Performans Çalışmaları	65
4.11. Nitroaromatik Bileşiklerin ve Metal iyonlarının Tespiti Çalışmaları.....	68
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
5.1. Sonuçlar.....	91
5.2. Öneriler.....	93
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Koordinasyon Kimyasının Gelişimi.....	2
1.2. 1D, 2D ve 3D CP'lerinin yapısının şematik gösterimi.....	2
1.3. Bazı MOF örnekleri	3
1.4. CP'lerde sentezi etkileyen faktörler ve bazı uygulama alanları	4
1.5. MOF içerisinde gözeneklerdeki yüklü organik yüzeylerin şematik gösterimi.....	5
2.1. 1,1'-disüstitüe-4,4'-bipiridinyum bazlı (viyolen) zwitteriyonik ligandların yapısı.....	10
2.2. (a) Kompleksin ışık ile renk değişimi (b) Elektron transferi ve fotomekanik hareketin şematik gösterimi.....	11
2.3. (a) $[\text{Co}(\text{DBCbp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı (b) Karboksil oksijeninden pidinyum azotuna elektron transferi (c) Kompleksin fotokromik özelliği ve diffüs reflektans spektrumu (d) Kompleksin hidrokromik özelliği ve diffüs reflektans spektrumu	12
2.4. $[\text{Co}(\text{DBCbp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (a) bazı baz buharlarına (b) bazı yaygın çözücü buharlarına maruz bırakıldıklarındaki renk değişimleri	13
2.5. Co-kompleksi alüminyum folyo ile elde edilmiş ince film ve farklı şartlarda gözlenen renk değişimleri	13
2.6. (a) N,N'-bis(karboksilatofenil)-4,4'-bipiridinyum bileşiğinin yapısı (b) Viyolen bileşiklerindeki redoks mekanizması (c) Suyun uzaklaşmasına bağlı olarak renk değişimi (hidrokromizm) (d) basınca bağlı olarak oksijen ve azot atomları arasındaki uzaklık değişimi (e) basınca bağlı olarak renk değişimi.....	14
2.7. (a) $[\text{Mn}_4(\text{L})(\text{N}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ kompleksinin kristal yapısı (b) UV-vis. reflektans spektrumu.....	15
2.8. (a) $[\text{Co}_3(\text{L})(\text{N}_3)_4]$ kompleksinin kristal yapısı (b) $[\text{Mn}_2(\text{L})(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin kristal yapısı (c) UV-vis. spektrum (d) Kompleksin hidrokromizm ve fotokromizm özelliği	15
2.9. (a) 1,1'-bis(4-karboksifenil)(4,4'-bipiridinyum) klorürün yapısı (b) $[\text{Zn}_2(\text{bcbp})\text{Cl}_4]$ (1) (b) $[\text{Zn}(\text{bcbp})(\text{PO}_3\text{F})]$ (2) (c) $[\text{CdCl}(\text{Hbcbp})(\text{bcbp})](\text{ClO}_4)_2$ (3) ve (d) $[\text{Cd}_2(\text{bcbp})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{F}_3$ (4) komplekslerinin yapısı (b) Komplekslerde gözlenen renk değişimleri ve 3D yapıları	16
2.10. (a) 4,4'-bipiridinyum-1,1'-bis(fenilen-3-karboksilat diklorür bileşiğinin yapısı (c) Xe ışık altında gözlenen renk dönüşümü (d) Faklı amin buharları varlığında gözlenen renk değişimleri (Sui vd., 2018)	17

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.11. a) Işık altında komplekslerde gözlenen renk değişimleri ve EPR spektrumları (b) Kağıda kaplanmış MOF'ların ışık altında renk değişimleri	18
2.12. (a) 1,1'-bis(4-karboksibenzil)-4,4'-bipiridinyum klorür ($H_2BpybcCl_2$) bileşiğinin yapısı (b) Komplekslerin kristal yapısı (c) Farklı iyon varlığında gözlenen renk dönüşümleri.....	19
2.13. Zn-BCP elektrotlarının elektrokimyasal performansı (a) 0,1 mVs ⁻¹ 'de Zn-BCP'nin CV eğrileri (b) Zn-BCP elektrotunun başlangıç, 2., 5., 70. ve 100. döngülerdeki şarj/deşarj eğrileri (c) 100 mA g ⁻¹ akım yoğunluğunda döngü sayısına karşı döngü performansı (d) 200 mA g ⁻¹ akım yoğunluğunda 1000 çevrim ve kulombik verim ile çevrim sayısı	20
2.14. (a) Kompleksin 100 mA g ⁻¹ akım yoğunluğundakideşarj/şarj eğrileri ve (b) döngü performansı (c) kompleksin 500 mA g ⁻¹ akım yoğunluğundakideşarj/şarj eğrileri ve (d) döngü performansı	21
2.15. (a) MIL-53(Al)'ün Fe ³⁺ dedeksiyonu için katyon değişim mekanizması (b) MIL-53(Al)'ün PBS içindeki çeşitli metal iyonları varlığındaki emisyonu (c) 305 nm'de uyarma altında çeşitli Fe ³⁺ konsantrasyonlarının varlığında PBS içinde MIL-53(Al)'ün floresan spektrumları d) Fe ³⁺ tespiti için MIL-53(Al)'ün ilgili kalibrasyon eğrisi	22
2.16. (a) Sulu çözeltilerde Tb-MOF'unun floresan spektrumları (b) Su süspansiyonundaki Tb-MOF'unun üzerine TNP çözeltisinin eklenmesiyle oluşan emisyon spektrumları.....	23
2.17. (a) Çeşitli nitroaromatik bileşiklerin varlığında kompleksin floresans spektrumları (b) Farklı metal iyonlarının DMF süspansiyonundaki lüminesans yoğunluğu	23
2.18. (a) Kompleksin, 365 nm UV ışığında farklı metal iyon varlığındaki renkleri (b) Farklı metal iyonu varlığındaki emisyon değerleri (c) Fe ⁺³ iyonlarının farklı konsantrasyondaki lüminesans spektrumu.....	24
2.19. (a) Fotolüminesans spektrumları ve (b) Eu-MOF nitroaromatik bileşiklerin etanol çözeltisindeki emisyonu.....	24
3.1. 4,4'-bis(bromometil)-1,1'-bifenil'in sentez şeması.....	27
3.2. Zwitteriyonik 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür ligandının sentez şeması	28
4.1. H ₂ bipnaBr ₂ bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu (D ₂ O, 500 MHz).....	31
4.2. H ₂ bipnaBr ₂ ligandının IR spektrumu	32
4.3. {[MnCl(μ ₄ -bipna)](NO ₃)·2H ₂ O} _n (1) kompleksinin IR spektrumu	33
4.4. {[CoCl ₂ (μ-bipna)]·2H ₂ O} _n (2) kompleksinin IR spektrumu	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu	35
4.6. $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{BF}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinin IR spektrumu	35
4.7. $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin IR spektrumu	36
4.8. $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipna})]_n$ (6) kompleksinin IR spektrumu	37
4.9. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-bipna})](\text{ClO}_4)_2\cdot \text{DMF}\}_n$ (7) kompleksinin IR spektrumu.....	37
4.10. Komplekslere ait UV-vis. spektrumları.....	38
4.11. (a) 1 kompleksinin molekül yapısı, (b) 2D yapısı (c) üç kat içiçe geçmiş (2D+2D+2D) supramoleküler yapısı, (d) 1 kompleksinin topolojik yapısı.....	41
4.12. (a) 2 kompleksinin molekül yapısı, (b) 1D yapısı, (c) Üç boyutlu supramoleküler yapısı	43
4.13. (a) 3 Kompleksinin molekül yapısı, (b) tek tabaka 2D yapısı, (c ve d) üç kat içiçe geçmiş (2D+2D+2D) supramoleküler yapısı (e) 3D yapısı (f) 3-kat içiçe geçmiş sql topolojinin görüntüsü.....	45
4.14. (a) 4 kompleksinin molekül yapısı, (b) vapor çarkı yapısı (c) 2D yapısı (d ve e) üç kat içiçe geçmiş (2D+2D+2D) supramoleküler yapısı (f) 3D yapısı ve (g) topolojik yapısı.....	46
4.15. (a) 5 kompleksinin molekül yapısı, (b) Kompleksin vapor çark modeli (c) Üç boyutlu supramoleküler yapısı d) Topolojik yapısı	47
4.16. (a) Kompleks 6'nın molekül yapısı, (b) 1D yapısı, (c-d) 3D supramoleküler yapısı ve $\pi\cdots\pi$ etkileşimi	49
4.17. (a) 7 kompleksinin moleküler yapısı (b) Cd(II) iyonunu koordinasyon çevresi (c) 7'nin 3D çerçevesinin görünümü (d) 3D yapısı (e) 7'nin topos yapısı (f) Kompleksin on kat iç içe geçmiş topolojik yapısı	51
4.18. 1 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu	52
4.19. 2 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu	53
4.20. 3 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu	53
4.21. 4 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu	54
4.22. 5 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu	54
4.23. 6 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu	55
4.24. 7 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu	55
4.25. 1 kompleksine ait termik analiz eğrileri.....	56
4.26. 2 kompleksine ait termik analiz eğrileri.....	57
4.27. 3 kompleksine ait termik analiz eğrileri.....	58
4.28. 4 kompleksine ait termik analiz eğrileri.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.29. 5 kompleksine ait termik analiz eğrileri.....	59
4.30. 6 kompleksine ait termik analiz eğrileri.....	60
4.31. 7 kompleksine ait termik analiz eğrileri.....	60
4.32. 6 ve 7 kompleksine ait katı halde lüminesans spektrumu	61
4.33. 7 kompleksinin 365 nm'deki renk değişimi	62
4.34. 7 kompleksine ait zamana bağlı renk değişimi	62
4.35. 7 kompleksine ait absorpsiyon spektrumu	63
4.36. 7 kompleksinin ışınlamadan önce (7) ve 15 dakikalık ışınlamadan sonra (7') ESR spektrumu	63
4.37. 7'nin CO ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	64
4.38. a) 0,5 mV s ⁻¹ tarama hızıyla 1,5 ve 3,7 V (Li'ye karşı) arasında döngüye alınan numunenin CV ölçümü, b) birinci ve ikinci döngüde galvanostatik şarj-deşarj profilleri c) Numunenin çeşitli akım yoğunluklarında şarjdeşarj profilleri, d) numunenin katot olarak test edildiğinde karşılık gelen C-oran performansı, e) numunenin 10 C ile C/2 arasında değişen çeşitli akım yoğunluklarında şarjdeşarj profilleri anot olarak test edildiğinde, f) anot olarak test edildiğinde numunenin karşılık gelen C-oran performansı	67
4.39. 6 kompleksinin farklı organik çözücüler içinde dağılmış emisyon şiddeti	69
4.40. 7 kompleksinin farklı organik çözücüler içinde dağılmış emisyon şiddeti	69
4.41. Farklı metal iyonlarının (0,01 M, 300 µL) varlığında kompleks 6'nın (2,7 mL) EtOH süspansiyonundaki emisyon şiddeti.....	70
4.42. Farklı metal iyonlarının (0,01 M, 300 µL) varlığında kompleks 7'nin (2,7 mL) EtOH süspansiyonundaki emisyon şiddeti.....	70
4.43. Kompleks 6'nın çeşitli metal iyonları varlığında Fe ³⁺ ilavesinden önce ve sonra EtOH içinde dağılan emisyon yoğunlukları.....	71
4.44. Kompleks 7'nin çeşitli metal iyonları varlığında Fe ³⁺ ilavesinden önce ve sonra EtOH içinde dağılan emisyon yoğunlukları.....	72
4.45. Artan miktarlarda Fe ³⁺ (10 ⁻³ M) ilavesiyle kompleks 6'nın emisyon şiddeti	73
4.46. Artan miktarlarda Fe ³⁺ (10 ⁻³ M) ilavesiyle kompleks 6'nın S-V grafiği ve düşük Fe ³⁺ konsantrasyonundaki emisyon sönümlleme eğrisi.....	74
4.47. Artan miktarlarda Fe ³⁺ (10 ⁻⁴ M) ilavesiyle kompleks 6'nın emisyon şiddeti	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.48. Artan miktarlarda Fe^{3+} (10^{-4} M) ilavesiyle kompleks 6'nın S-V grafiği ve düşük Fe^{3+} konsantrasyonundaki emisyon sönümleme eğrisi.....	75
4.49. Artan miktarlarda Fe^{3+} (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 7'nin emisyon şiddeti	75
4.50. Artan miktarlarda Fe^{3+} (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 7'nin S-V grafiği ve düşük Fe^{3+} konsantrasyonundaki emisyon sönümleme eğrisi.....	76
4.51. Fe^{3+} çözeltisine ilave edildikten bir hafta sonra geri kazanılan kompleks 6'nın SEM görüntüsü ve EDX sonucu	76
4.52. Fe^{3+} çözeltisine ilave edildikten bir hafta sonra geri kazanılan kompleks 7'nin SEM görüntüsü ve EDX sonucu	77
4.53. Fe^{3+} iyonunun ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş kompleks 6'nın PXRD desenleri	77
4.54. Fe^{3+} iyonunun ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş kompleks 7'nin PXRD desenleri	78
4.55. Metal iyonlarının (EtOH çözeltisi) absorpsiyon spektrumları ve etanol süspansiyonundaki 6 ve 7 kompleksinin emisyon spektrumu arasındaki spektral örtüşme.....	78
4.56. Kompleks 6'nın farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında emisyon şiddeti	79
4.57. Kompleks 6'nın farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında TNP ilavesinden önce ve sonra emisyon şiddeti	80
4.58. Pikrik asidin NB'i sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu).....	80
4.59. Pikrik asidin DNB'i sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu).....	81
4.60. Pikrik asidin DNT'i sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu)	81
4.61. Pikrik asidin NP'ü sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu)	82
4.62. Kompleks 7'nin farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında emisyon şiddeti	82
4.63. Kompleks 7'nin farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında TNP ilavesinden önce ve sonra emisyon şiddeti	83
4.64. Pikrik asidin NB'i sönümlemesi (7 kompleksi-etanol süspansiyonu).....	83
4.65. Pikrik asidin DNB'i sönümlemesi (7 kompleksi-etanol süspansiyonu).....	84
4.66. Pikrik asidin DNT'i sönümlemesi (7 kompleksi-etanol süspansiyonu)	84
4.67. Pikrik asidin NP'ü sönümlemesi (7 kompleksi-etanol süspansiyonu)	85
4.68. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle 6 kompleksinin emisyon şiddeti	86
4.69. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 6'nın S-V grafiği ve düşük TNP konsantrasyonundaki emisyon şiddeti	87
4.70. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 7'nin emisyon şiddeti	87
4.71. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 7'nin S-V grafiği ve düşük TNP konsantrasyonundaki emisyon şiddeti	88

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.72. Artan miktarlarda TNP (10^{-4} M) ilavesiyle kompleks 7'nin emisyon şiddeti	88
4.73. Artan miktarlarda TNP (10^{-4} M) ilavesiyle kompleks 7'nin S-V grafiği ve düşük TNP konsantrasyonundaki emisyon şiddeti	89
4.74. Pikrik asidin ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş 6 kompleksinin PXRD desenleri	90
4.75. Pikrik asidin ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş 7 kompleksinin PXRD desenleri	90



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı MOF'ların yüzey alanları	9
3.1. Sentezlenen kompleksler ve özellikleri	29
4.1. Teorik ve Deneysel Elementel Analiz Sonuçları.....	30
4.2. 1-4 Komplekslerine ait kristal verileri.....	39
4.3. 5-7 Komplekslerine ait kristal verileri.....	40
4.4. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	42
4.5. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	44
4.6. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	47
4.7. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	48
4.8. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	48
4.9. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	50
4.10. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat derece
I_0	Başlangıç emisyon şiddeti
I	Bileşik eklenmesinden sonraki emisyon yoğunluğu
K_{SV}	Söndürme sabiti
M	Konsantrasyon

Kısaltmalar

Açıklama

CH ₃ CN	Asetonitril
CP	Koordinasyon Polimeri
CT	Yük Aktarımı
CV	Döngüsel Voltametri
DEF	Dietilformamit
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teori Hesaplamaları
DMA	Dimetilasetamit
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DNB	1,3-dinitrobenzen
DNT	2,6-dinitrotoluen
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
ET	Elektron Transferi
EtOH	Etanol
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
ESR	Elektron Spin Rezonans
H ₂ BipnaBr	1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum)
bromür	
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Yörünge
LIB	Lityum İyon Batarya
LOD	En Düşük Tayin Sınırı

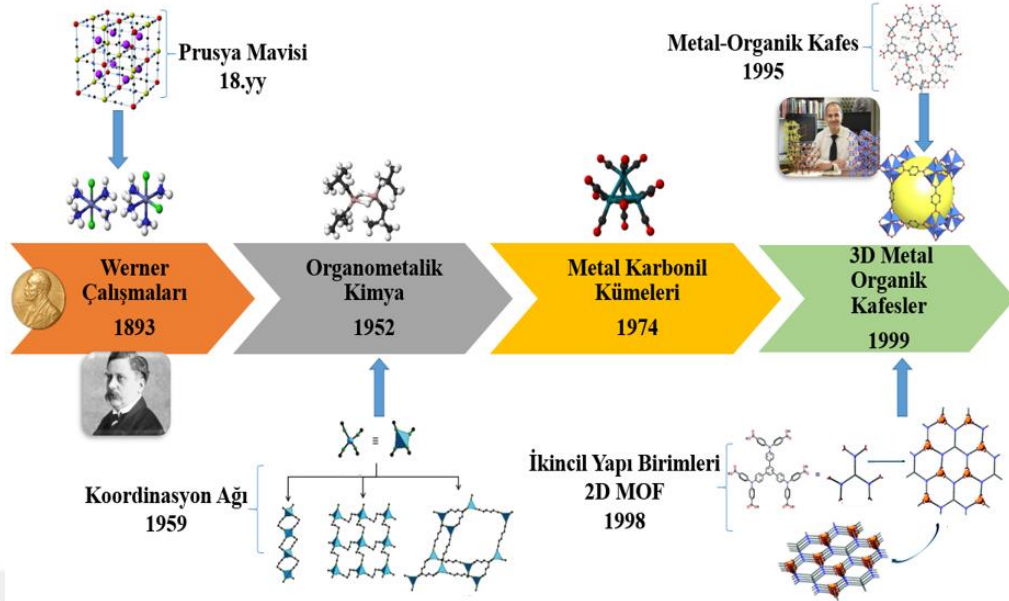
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
MetOH	Metanol
Mg	Miligram
Mmol	Milimol
MOF	Metal Organik Kafesler
NB	Nitrobenzen
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
NP	4-nitrofenol
PTA	Tereftalik Asit
PXRD	X-ışınları toz difraksiyonu
SBU	İkincil İnşa Birimi
SEI	Katı Elektrolit Arayüzü
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahidrofuran
TNP	2,4,6 trinitrofenol
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopi
ZW	Zwitteriyonik

1. GİRİŞ VE AMAÇ

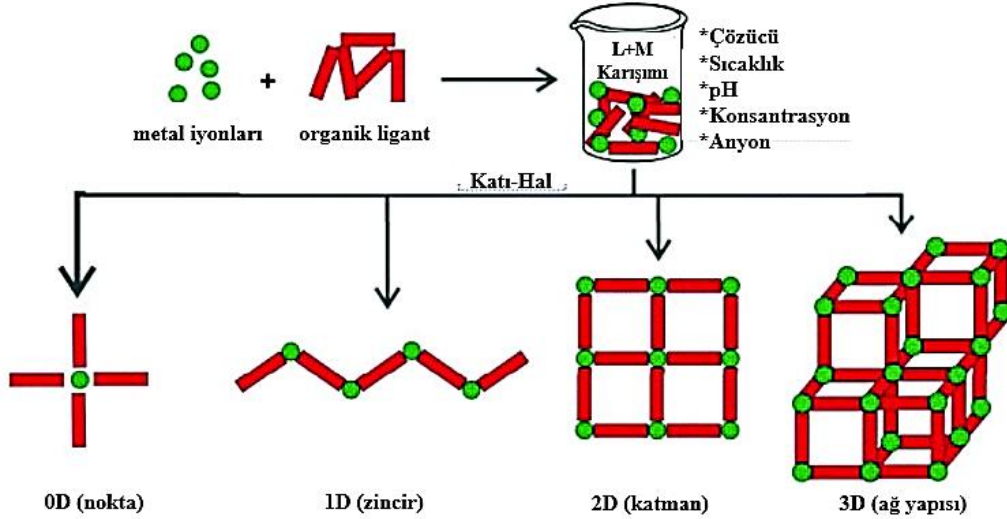
Ligant adı verilen nötral, anyonik veya katyonik bileşiklerin metal iyonlarına koordine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan bileşikler koordinasyon bileşiği olarak adlandırılmaktadır. Koordinasyon polimerleri ise ligandların metal iyonlarına köprü ligandı olarak bağlanmasıyla oluşmaktadır.

Koordinasyon kimyasının temelleri on sekizinci yüzyıla kadar dayanmaktadır ve çoğunlukla Prusya mavisi, bu alanının ilk çalışması olarak kabul edilmektedir. 1892 yılında ise Alfred Werner tarafından yapılan çalışma ile koordinasyon bileşikleri tanımlanmış ve yeni bir bilim dalı olarak kabul edilmiştir. Werner bu çalışmasıyla 1913 yılında nobel ödülünü almıştır (Constable, 2013). Bu çalışmaların ardından, özellikle 1990'ların başında Kitagawa ve Yaghi tarafından da Metal-Organik Kafes (MOF) ve Gözenekli koordinasyon polimerleri alanlarında önemli çalışmalar yapılmıştır (Şekil 1.1). Yaghi tarafından ilk defa 1995 yılında gözenekli koordinasyon polimerleri için Metal Organik Kafes (MOF) tanımı kullanılmıştır (Yaghi ve Li, 1995). Yaghi'nin organik ve inorganik birimleri, güçlü bağlarla kararlı, gözenekli, metal-organik çerçevelere ve kovalent organik çerçevelere dönüştürmesine ilaveten retiküler kimya alanını da kurmuştur (Yaghi, 2016). Özellikle 2020 yılında yayınladığı makalesinde “*Kimyayı atom ve moleküllerden çerçeveye genişletmek ve 21. yüzyılın yeni zorluklarını karşılamak için yeni bir kimya bilimi doğuyor*” cümlesiyle başlamıştır (Yaghi, 2020). Ayrıca kimya alanına yaptığı katkılar ile ilgili olarak 2016 yılında ülkemizde Temel ve Mühendislik Bilimleri alanında TÜBA Akademi Ödülü'ne layık görülmüştür.



Şekil 1.1. Koordinasyon Kimyasının Gelişimi

Koordinasyon polimerleri (CP), bir (1D), iki (2D) veya üç boyutlu (3D) mimariler formunda organik ligandlarla bağlanan metal katyon merkezleri tarafından oluşturulan hibrit inorganik/organik yapılardır (Şekil 1.2).



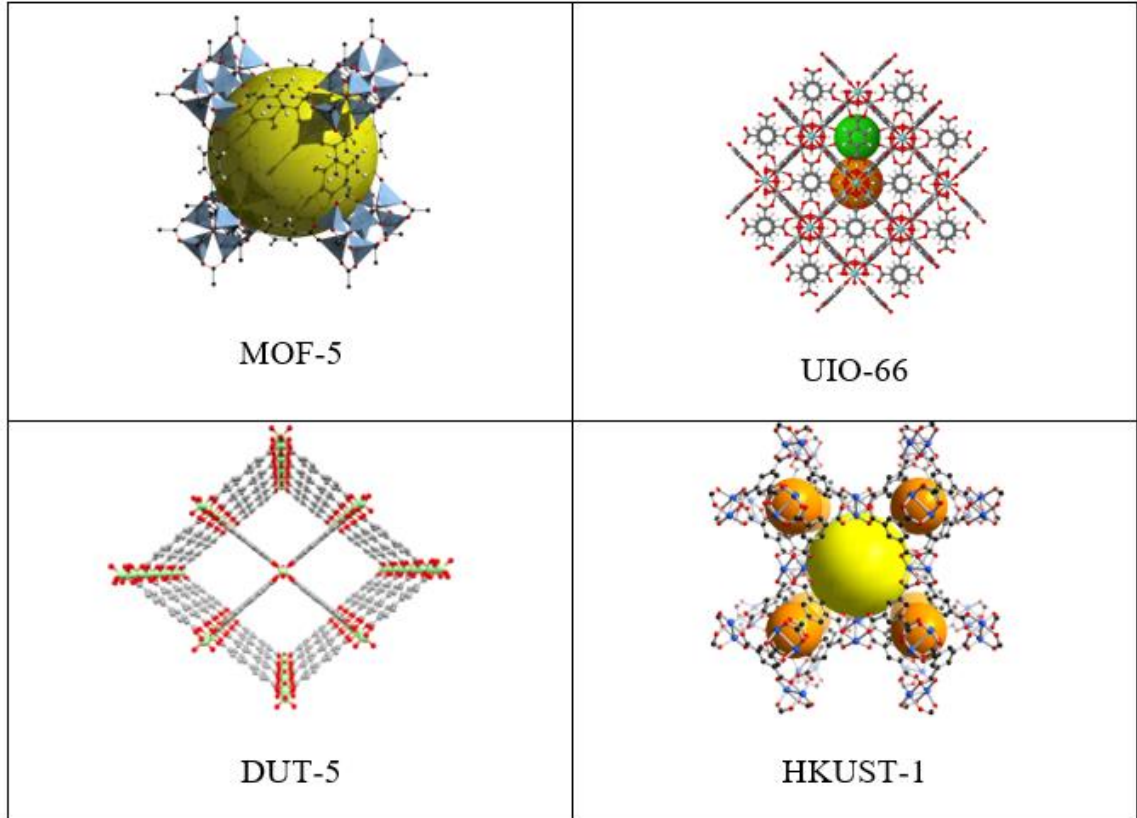
Şekil 1.2. 1D, 2D ve 3D CP'lerinin yapısının şematik gösterimi (Mendes vd., 2015)

Bilim insanları, son yirmi yılda çeşitli potansiyel uygulamaları nedeniyle fonksiyonel koordinasyon polimerlerinin (CP) hızlı gelişimine tanıklık etmiştir. IUPAC, koordinasyon polimerini, “*Koordinasyon bağları yoluyla bir, iki veya üç boyutta sürekli olarak genişleyen bir koordinasyon bileşiği*” şeklinde, Metal-Organik Kafes Yapıları (MOF) ise “*Potansiyel*

boşluklar içeren açık bir çerçeveye sahip bir koordinasyon polimeri” şeklinde tanımlamıştır (Batten vd., 2013).

Metal Organik Kafesler (MOF), yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemelerdir (Şekil 1.3). MOF’ların önemli özelliği, iskelet yapılarının, gözenek özelliklerinin, metal iyonları ve organik ligandların akıllıca seçimi ile kontrol edilebilmesidir.

Koordinasyon polimerlerinin sentezine etki eden birçok faktör vardır. Bu etkilerden bazıları ligant, çözücü, sıcaklık, pH, anyon, stokiometri, derişim, metal ve zamandır. Bu parametrelerin uygun seçimiyle gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip malzemeler elde etmek mümkündür. Koordinasyon polimerlerinin gözenek boyutu, yüksek yüzey alanı gibi özelliklerinin ayarlanması durumunda gaz ve küçük moleküllerin depolanmasında potansiyel uygulamalar sunmaktadır (Lin vd. 2014). Ayrıca, manyetik malzemeler, sensör, kataliz, ilaç salınımı ve proton iletkenliği gibi alanlarda da uygulama alanı bulmuştur (Şekil 1.4).



Şekil 1.3. Bazı MOF örnekleri (Yaghi, 2008; Lohe vd., 2009)



Şekil 1. 4. CP'lerde sentezi etkileyen faktörler ve bazı uygulama alanları

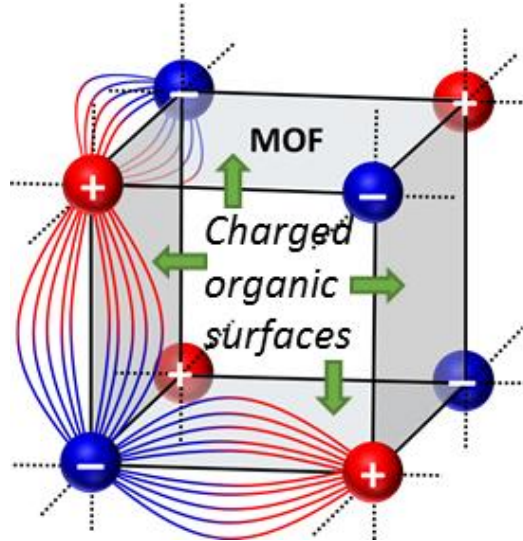
Genel olarak, malzemelerin performansını arttırmak amacıyla, koordinasyon çerçevesinin fonksiyonel hale getirilmesi ya CP'nin oluşumu sırasında ya da sentez sonrası modifikasyon yoluyla gerçekleştirilmiştir. İstenilen amaca uygun olarak yeni CP'lerin tasarımı üzerine çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Xia vd., 2018). Geleneksel adsorbanlarla kıyaslandığında, bu tür malzemeler, tasarlanabilir yapısı ve ayarlanabilir gözenek boyutu sayesinde benzersizdir.

CP'lerin sistematik olarak fonksiyonlaştırılması, çeşitli uzunlukta ligandların kullanımı veya yan grupların ilavesi ile yeni bir sentez stratejisi geliştirilmiştir. Ancak CP sentezinde kullanılan ligandların uzunluğu veya esnekliği arttıkça hedeflenen büyük gözeneklerin komşu birimler tarafından iç içe geçme ile doldurulmasıyla veya yan grupların gözenekleri kapatmasıyla istenen CP'lerin eldesini sınırlandırmaktadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, gözenek büyüklüğünü, şeklini ve yüzey fonksiyonlarının sistematik olarak ayarlanması için etkili bir yaklaşımın geliştirilmesi hala önemli zorluklar içermektedir (Zhang, 2013).

CO₂ ve H₂ gibi gazların adsorpsiyon uygulamalarında, en umut verici malzemeler, güçlü konuk-konak etkileşimine imkân sağlayan, gözeneklerinde özel fonksiyonel gruplara sahip organik ligandları ve/veya koordinasyon boşluğuna sahip metal merkezleri bulunduran

MOF'lardır. MOF alanında önemli araştırmalar yapılmasına rağmen, adsorpsiyon özelliklerinin çoğunlukla, gözenek ortamının izole alanlarıyla sınırlı olan tek-nokta ev sahibi-konuk etkileşimlerine dayalı olduğu bulunmuştur. Bu problemin üstesinden gelmek için, ideal olarak sonsuz elektrostatik bağlama alanlarına sahip materyallerin tasarlanması önemlidir. Böylece gözeneklere giren gaz molekülleri daha fazla polarize edilebilir ve adsorpsiyon özellikleri de artırılabilir. Bu yaklaşım, geleneksel MOF'lara göre avantajlara sahip olabilecek, zwitteriyonik (ZW) ligandlarından üretilen yeni bir MOF malzemeleri sınıfına dayanmaktadır (Aulakh vd., 2015, 2016; Kan vd., 2017; Bauer vd., 2017; Chen vd., 2017).

Zwitteriyonlar (ZW), kalıcı katyonik ve anyonik fonksiyonel bölgelere sahip moleküller olarak sınıflandırılmaktadır. Bu nedenle, gözenek içinde oluşan yüklü organik yüzeyler (COS=charged organic surfaces) oluşturarak konuk moleküller üzerinde polarizasyon etkilerine yol açabilir (Şekil.1.5). Bu yükler, gözeneklere giren konuk moleküller üzerinde polarizasyona neden olur ve küçük gazların ayırımında kullanılabilir. Örneğin, CO₂ önemli bir dört kutuplu momente ve polarizlenebilme özelliğine sahiptir. Bu durum, MOF'un gözeneklerinde oluşan ek bir elektrik alanda, CO₂'nin daha fazla polarizasyonunu mümkün kılmakta ve böylece daha fazla gazın adsorplanmasına imkân tanımaktadır (Bae ve Lee 2005; Tan vd., 2012).



Şekil 1.5. MOF içerisinde gözeneklerdeki yüklü organik yüzeylerin şematik gösterimi (Aulakh vd., 2015)

Bunun yanı sıra zwitteriyonik kompleksler, günümüzde özel dışsal uyaranlara karşı tepki veren materyaller, pencereler, yeniden yazılabilir kopya kâğıtları, sensörler, marka koruma ve sahteciliğe karşı mücadele gibi çok çeşitli yüksek teknoloji alanlarında potansiyel uygulamalarından dolayı ilgi görmüştür. Geleneksel kromik malzemeler, ışık, ısı, elektrik alanı, basınç, çözücü vb. gibi dış uyaranlara yanıt olarak termodinamik olarak kararlı formdan renk değiştirerek tepki veren elektronik olarak kararlı özel bir kimyasal tür olarak bilinmektedir. Şimdiye kadar, literatürde inorganik, organik veya melez türler içeren çeşitli türde duyarlı kromik materyaller rapor edilmiştir (Tan vd., 2012; Zeng vd., 2012; Wang vd., 2016; Li vd., 2017).

Son zamanlarda, birçok CP, termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle enerji uygulamalarında elektrot malzemeleri olarak ve ayrıca lityum iyon bataryaların (LIB'ler) performansını artırmak için de kullanılmıştır. Bilindiği üzere enerji depolama malzemeleri olarak yüksek enerji yoğunluğuna sahip LIB'ler endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. LIB'lerde, metal iyonlarının redoks aktivitesi ve ayrıca Li-iyon yerleştirme kapasitesi nedeniyle koordinasyon polimerleri anot veya katot malzemeleri olarak denenmiştir. CP'lerdeki aromatik ligandlar, daha yüksek depolama kapasitesine katkıda bulunan Li-iyon bataryalar için önemlidir. Bu nedenle, uygun bir organik molekülün seçimi, CP'lerin lityum iyon pil özellikleri üzerindeki etkisini incelemede önemli bir adımdır. Ancak enerji talebini karşılamak için LIB'nin enerji kapasitesini geliştirmeye hala ihtiyaç vardır. Son yıllarda, zwitteriyon ligandlar, elektron transfer yetenekleri ve fonksiyonel organik ligandlar olarak redoks aktiviteleri nedeniyle daha fazla ilgi görmüştür. Bu nedenle, ZW koordinasyon polimeri, ligandlar üzerindeki redoks aktif merkezleri nedeniyle LIB'ler için elektrot malzemeleri olabilme potansiyeline sahiptir. Ancak, LIB'ler için ZW koordinasyon polimerlerinin elektrokimyasal çalışmaları nadiren araştırılmıştır (Liu vd., 2013).

CP'lerinde özellikle son zamanlarda kemosensör çalışmalarına ilgi artmıştır. Çünkü kemosensörler, insan sağlığı ve güvenliği için patlayıcıların, küçük organik uçucu bileşiklerin, metal iyonlarının vb. tespiti için çok önemli rol oynamaktadır (Nagarkar vd., 2014, Zhou vd., 2013). Nitroaromatik bileşikler (nitrobenzen, 2,4-dinitrotoluen, 2,4,6-trinitrotoluen, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol) kamu güvenliğini ve sağlığını tehdit eden ikincil patlayıcılar ve çevre kirleticileridir (Zhang vd., 2016, Nagarkar vd., 2015). Ayrıca düşük ve yüksek konsantrasyonları canlılar için ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Ju

vd., 2016). Nitroaromatik bileşikler insan sağlığı için kusma, cilt lezyonu, baş ağrısı gibi hastalıklara yol açabileceği gibi sinir ve kardiyovasküler sistemlere de zarar verebilir (Tian vd., 2014). Bu nedenle bu tip bileşiklerin tespiti önemlidir. Nitroaromatik patlayıcıların ve metal iyonlarının tespiti için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS), raman spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) gibi farklı yöntemler kullanılsa da bu sistemler pahalı ve zaman alıcıdır. Bu nedenle, florometrik yöntemler, floresan söndürme veya güçlendirme yoluyla düşük maliyet, yüksek hassasiyet ve kısa tepki süresi gibi avantajlarından dolayı bu tip bileşiklerin hızlı ve hassas tespiti dikkat çekmiştir. Bu nedenle, nitro bileşiklerinin ve metal iyonlarının seçici ve hassas tespiti önemli bir yere sahiptir. Ayrıca demir, yaşamımızda her yerde bulunan bir metaldir ve katyonları insan vücudunda ve diğer biyolojik dokularda da çok önemli roller oynar. Fe^{3+} iyonu, DNA ve RNA sentezindeki elektron transferini ve oksijen metabolizması süreçlerini etkiler. Normal izin verilen sınırın hem fazlalığı hem de eksikliği ciddi rahatsızlıklara neden olabilir. Özellikle anemi, kemik erimesi, ensefalopati, miyopati ve alzheimer hastalığı gibi birçok hastalığa demir zehirlenmesi neden olabilmektedir. Bu nedenle Fe^{3+} iyonunun hızlı, seçici ve hassas tespiti büyük ilgi görmektedir (Zhu vd., 2015; Arıcı, 2017).

Tez kapsamında esnek özellikliğe sahip, zwitteriyonik 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum)bromür ligandı ve Co(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları ile komplekslerinin sentezi, yapısal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen koordinasyon polimerlerinin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca termik özellikleri ve termik bozunma mekanizmaları termik analiz yöntemleriyle (TG, DTA ve DTG) belirlenmiştir. 3 kompleksinin elektrokimyasal performansı Li-iyon piller için hem anot hem de katot malzemesi olarak incelenmiştir. 7 kompleksinin ışık etkisiyle renk değişim özelliği, 365 nm UV ışık altında incelenmiş ve renk dönüşümü UV-Vis. spektroskopisi ile takip edilmiştir. Ayrıca 7 kompleksinin yüzey alanı ve CO₂ adsorplama kapasitesi BET cihazı ile belirlenmiştir. 6 ve 7 komplekslerinin ise nitroaromatik bileşikleri ve Fe^{+3} iyonunun tespit çalışmaları lüminesans spektroskopisi ile yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Koordinasyon Polimeri

Organik ligandların metal iyonlarına köprü olarak koordine olmasıyla oluşan bir, iki veya üç boyutlu koordinasyon polimerlerinin sentezi, dizaynı ve karakterizasyonuna ilgi her geçen gün artmaktadır. Özellikle son on yılda, kalıcı gözeneğe sahip MOF'lar, yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle zeolit ve aktif karbona nazaran daha fazla dikkat çekmektedir. MOF'ların yüzey alanlarının 1000-10.000 m²/g arasında değiştiği, zeolit ve aktif karbon gibi geleneksel gözenekli malzemelere oranla oldukça yüksek yüzey alanı değerlerine ulaştığı belirlenmiştir (Farha vd., 2012; Sydulu vd., 2013; Liang vd., 2016).

Son yirmi yılda, birçok uygulama alanında kullanılması nedeniyle fonksiyonel koordinasyon polimerlerinin sentezi ve uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır (Sakamoto vd., 2021; Shang vd., 2021; He vd., 2014).

CP'lerin çoğu, tek tip gözeneğe veya bir boyutlu kanala sahip 1D, 2D ve 3D yapıli bileşiklerdir. Bu gözenek ve kanalların kararlılığı, çözücü moleküllerin dikkatli bir şekilde uzaklaştırılması ile korunabilir. Bu sayede 3D yapılardaki kalan boşluklar, diğerkonuk moleküllerin adsorpsiyonunda kullanılabilir (Rowse ve Yaghi, 2004).

MOF'ların çeşitlilik bakımından daha kapsamlı olduğı ve bu yönüyle hidrojen ve metan gibi küçük moleküllerin depolanması, karbondioksitin yakalanması ve kataliz uygulamaları için ideal aday haline gelmiştir (Faig vd., 2017, Nguyen vd., 2018). MOF'ların önemli özelliğı, iskelet yapılarına, gözenek özelliklerine ve işlevselliklerine etki eden faktörlerin akıllıca seçimi ile kontrol edilebilmesidir. Ayrıca, gaz depolama, manyetik malzemeler, sensör, kataliz, ilaç salınımı ve proton iletkenliğı gibi alanlarının yanı sıra uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır (Kim vd., 2017; Do vd., 2021; Huang vd., 2021).

2.2. Gaz Depolama ve Ayrımı

MOF'lar genellikle hidrotermal veya solvotermal yöntemler ile sentezlenmiştir. Çeşitli yapı ve özelliklere sahip MOF'ların tasarımı için metal merkezlerinin seçimi ve

organik ligandların tasarımı oldukça önemlidir. Geniş yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin yanı sıra, M-MOF-74 veya M / DOBDC (M = Zn, Co, Ni, Mg) gibi koordinasyon boşluğu bulunan MOF'ların da olduğu iyi bilinmektedir (Li vd., 1998; Jiang vd., 2008). Bu MOF'ların yapısında bulunan koordinasyon boşluğu nedeniyle metal merkezi ile konuk molekülleri arasında daha fazla etkileşimin gerçekleştiği ve daha fazla gaz moleküllerinin adsorplandığı belirlenmiştir (Sun vd., 2007; Tu vd., 2021). MOF'ların gözenek boyutları birkaç angströmden birkaç nanometreye değişen büyüklüklerde, ligandların boyutları değiştirilerek ayarlanabilir (Eddaoudi vd., 2002; Yaghi vd., 2003). Ayrıca, inorganik zeolitler ve aktif karbondan farklı olarak, MOF'ların gözenek özellikleri ve fonksiyonları post-sentez yöntemleriyle kolayca değiştirilebilmektedir (Yaghi vd., 2003; Hasegawa vd., 2007).

Çizelge 2.1. Bazı MOF'ların yüzey alanları

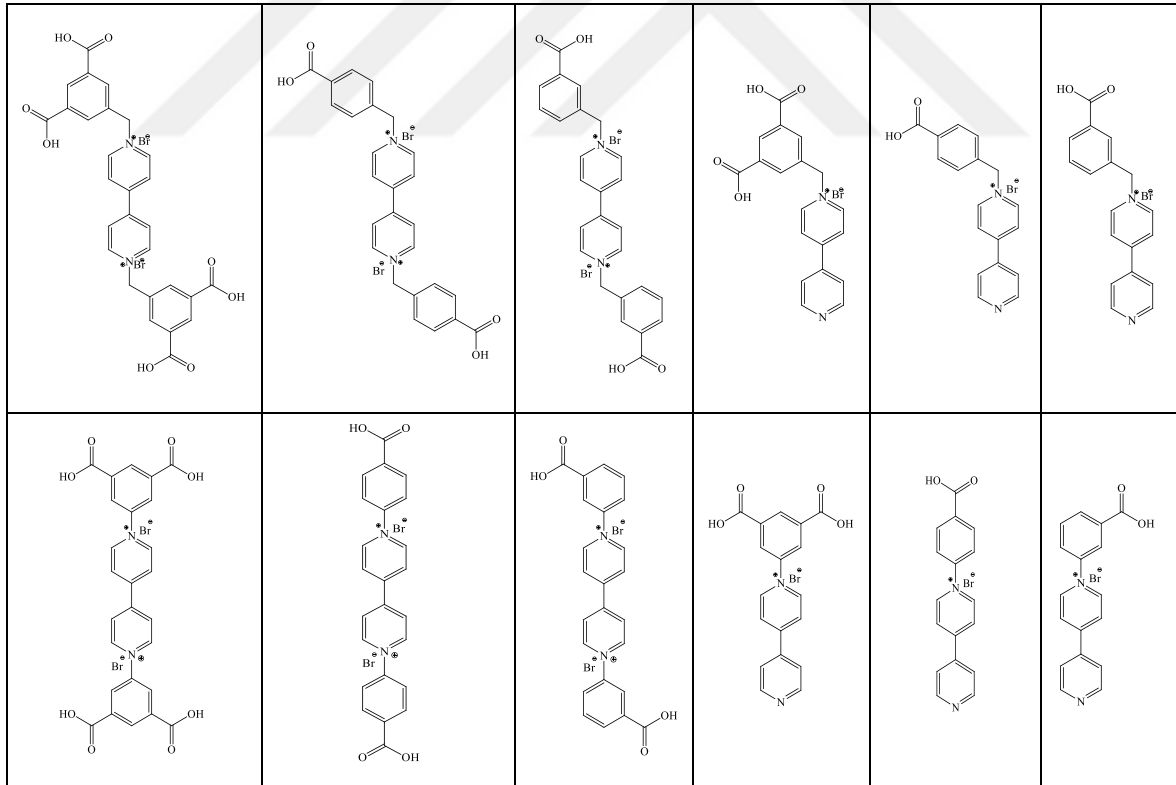
MOF	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Kaynak
NU-110E	7140	Farha vd., 2012
NU-109E	7010	Farha vd., 2012
MOF-210	6240	Furukawa vd., 2010
NU-100	6140	Farha vd., 2010
UMCM-2	5200	Koh vd., 2009
DUT-23-	4850	Klein vd., 2011
MOF-177	4750	Furukawa vd., 2007
MIL-101c	4230	Llewellyn vd., 2008
PCN-66	4000	Zhao vd., 2009
MOF-5	3800	Kaye vd., 2007; Farha., 2010
Zeolite13X	726	Kim vd., 2003

Adsorbanlar tarafından CO₂ depolanması, düşük ekipman maliyeti ve yakalanan CO₂'in olası geri dönüşümde kullanımı göz önüne alındığında ekonomik ve nispeten uygun yöntemdir. Millward ve Yaghi, dokuz MOF için 42 bara kadar CO₂ adsorpsiyonuna ilişkin bir çalışma yayımlamıştır (Millward ve Yaghi, 2005). Çizelge 2.1'de de gösterildiği gibi MOF'ların, zeolit ve aktif karbon gibi referans adsorbanlara kıyasla daha yüksek yüzey alanına ve CO₂ adsorplama kapasitelerine sahip olduğu belirlenmiştir.

2.3. Fotokromizm

Tipik fotokromik organik moleküller arasında azobenzen, Schiff bazı ve viyolojenler bulunmaktadır. Saf organik moleküller ile karşılaştırıldığında, koordinasyon polimerlerinin fotokromik özellikleri, farklı metal iyonu ve fotokromik organik ligandların kombinasyonu ile kolaylıkla ayarlanabilmektedir (Zhang vd., 2021; Yang vd., 2018; Martin vd., 2021).

Zwitteriyon ligandları kullanılarak yapılan çalışmaların çoğu, ilginç fotokromik davranışlar sergileyen 1,1'-disüstitüe-4,4'-bipiridinyum bazlı (viyolen) yeni materyallere odaklanmıştır (Sun vd., 2019) (Şekil 2.1). Son zamanlarda, ZW-MOF'ların sentezinde yük dengesini sağlamak amacıyla anyonik viyolen türevleri tercih edilmeye başlanmıştır. Bu durumda yükü dengelemek amacıyla ilave karşı iyonlar gerekmediği bilinmektedir. Ayrıca, piridinyum ve karboksi-fenil birimlerini birbirine bağlayan metilen grupların ZW bileşiklerine yapısal esneklik kazandırdığı belirlenmiştir.

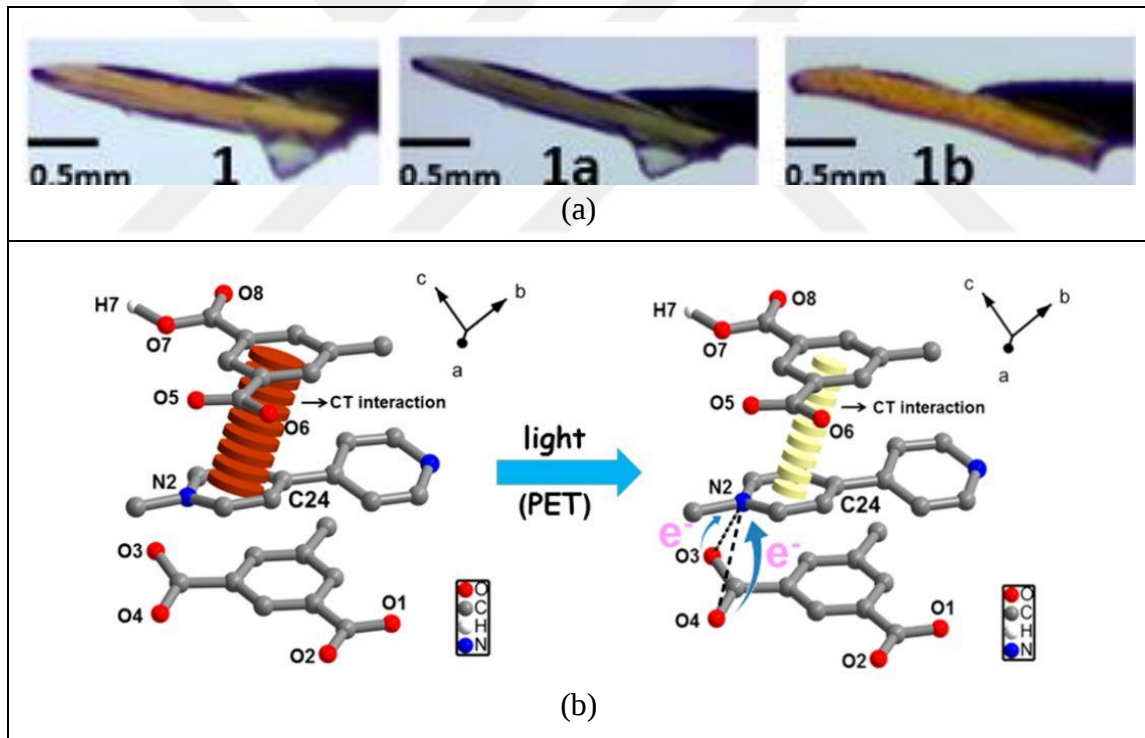


Şekil 2.1. 1,1'-disüstitüe-4,4'-bipiridinyum bazlı (viyolen) zwitteriyonik ligandların yapısı (Sun vd., 2019)

Birçok pratik uygulama için MOF'ların kararlılığının yüksek olma zorunluluğu, yeni fonksiyonel MOF arayışı üzerine yoğun bir araştırma konusu olmuştur. (Xia vd., 2018;

Aulakh vd., 2015, 2017; Chen vd., 2017; Sima vd., 2015; Li vd., 2018; Gong vd., 2016; Sun vd., 2019; Guo vd., 2018; Bai vd., 2017).

Viyolojen (bipiridinyum türevleri) elektron eksikliği olan bileşikler olduğu bilinmektedir. Serbest radikaller üreterek elektron transferi davranışı sergileyebilir ve düşük enerjili LUMO'ları nedeniyle elektron bakımından zengin birimlerle yük aktarımı (CT) yapabilirler. Zhang vd., tarafından 2D $[Zn(Bpyen)_{0.5}(mip)(Hmip)] \cdot 3,5H_2O \cdot 0,5DMF$ (BpyenBr₂ = 1,2-bis(4,4'-bipiridinyum)etan dibromür; H₂mip = 5-metilisofthalik asit) kompleksi sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Yang vd., 2018) (Şekil 2.2). Kompleks, oda sıcaklığında, havada 365 nm ışığa maruz kaldığında, rengi, 1 dakika içinde kahverengiden koyu yeşile hızla dönmüştür. 4 saat ışığa maruz bırakıldığında kompleksin rengi yavaş yavaş sarıya dönmüştür.

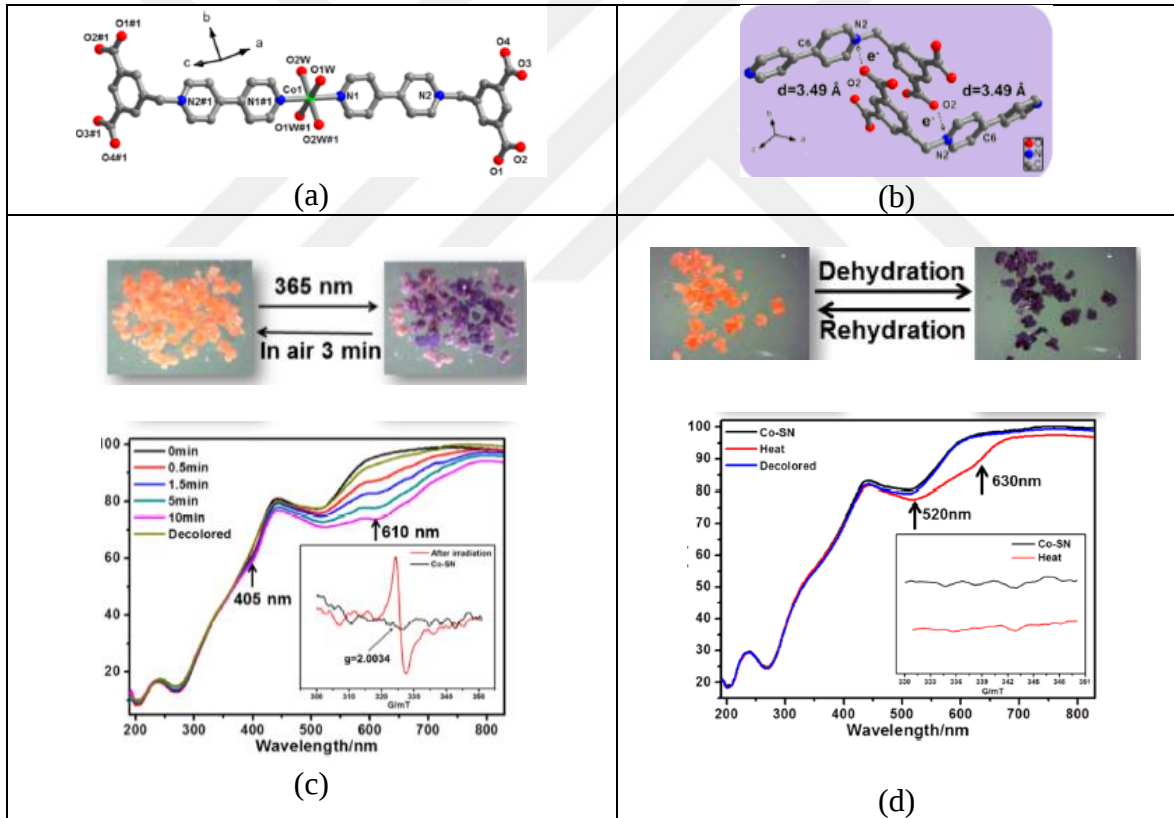


Şekil 2.2. (a) Kompleksin ışık ile renk değişimi (b) Elektron transferi ve fotomekanik hareketin şematik gösterimi (Yang vd., 2018)

Aynı grup tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise $[Co(DBCbpy)_2(H_2O)_4] \cdot 6H_2O$ kompleksi sentezlenmiş ve yapısı tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi, Co(II) kompleksi 365 nm ışığa maruz bırakıldığında rengin turuncudan mora fotokromik dönüşüm sergilemiştir. 3 dakika içerisinde ise havanın oksijeni ile

etkileşerek ilk rengine döndüğü belirlenmiştir. Bu renk dönüşümlerin elektron transferi yoluyla serbest radikallerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Yang vd., 2018).

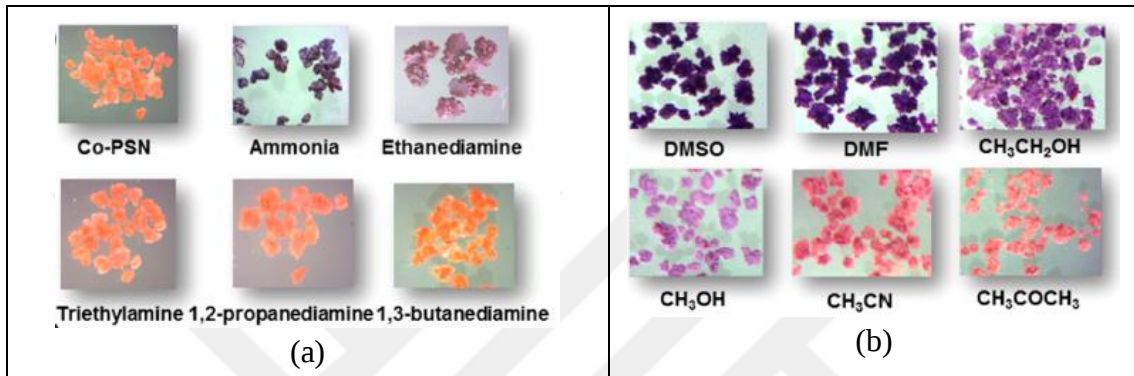
Elektron transfer sürecinin daha iyi anlaşılması amacıyla, yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları (DFT) tek kristal yapısına dayanarak gerçekleştirilmiştir. Hem Co(II) iyonunun hem de DBCbpy ligandının karboksil oksijen atomları teorik olarak piridinyum azot atomlarına elektron verebildiği hesaplanmıştır. Bununla birlikte, Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgenmesinin çok zor olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada Co...N uzaklığının 5,37 Å olduğu ve bu uzunluğun elektron transferi için oldukça uzun olduğu düşünülmüştür. Elektron transferinin karboksil oksijeninden piridinyum azotuna olduğu hesaplanmıştır (Yang vd., 2018).



Şekil 2.3. (a) $[Co(DBCbpy)_2(H_2O)_4] \cdot 6H_2O$ kompleksinin kristal yapısı (b) Karboksil oksijeninden piridinyum azotuna elektron transferi (c) Kompleksin fotokromik özelliği ve diffus reflektans spektrumu (d) Kompleksin hidrokromik özelliği ve diffus reflektans spektrumu (Yang vd., 2018)

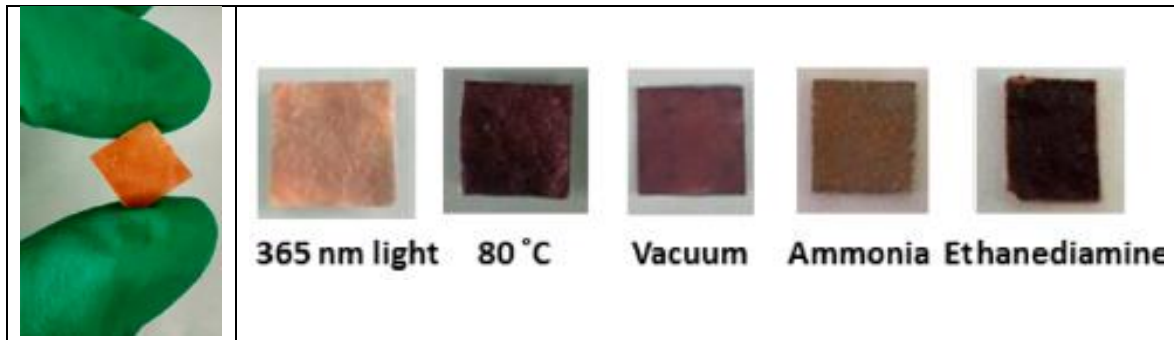
Ayrıca kompleks, amonyak, etandiamin, trietilamin, 1,2-propanediamin ve 1,3-bütandiamin buharlarına maruz bırakıldığında, kompleksin amonyak ve etandiamine karşı seçici bir tepki gösterdiği belirlenmiştir. Diğer bileşiklerin buharları daha uzun süreli

kompleks ile etkileştirilmesine rağmen renk değişikliği gözlenmemiştir. Bunun yanı sıra DMSO, DMF, CH₃OH, CH₃CH₂OH, CH₃COCH₃ ve CH₃CN gibi bazı yaygın çözücü buharlarına maruz bırakıldığında da renk değiştirdiği gözlenmiştir. Kompleksin UV-vis. spektrumunda, DBCbpy ligandının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen 205 ve 265 nm'deki bantların yanı sıra, 520 nm'de $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g} (P)$ geçişine karşılık gelen band da gözlenmiştir (Şekil.2.4).



Şekil 2.4. [Co(DBCbpy)₂(H₂O)₄]·6H₂O kompleksinin (a) bazı baz buharlarına (b) bazı yaygın çözücü buharlarına maruz bırakıldıklarındaki renk değişimleri

Ayrıca, [Co(DBCbpy)₂(H₂O)₄]·6H₂O kompleksinin alüminyum folyo ile ince filmi üretilmiş ve farklı şartlar altında da renk değiştirdiği belirlenmiştir (Şekil.2.5.) .

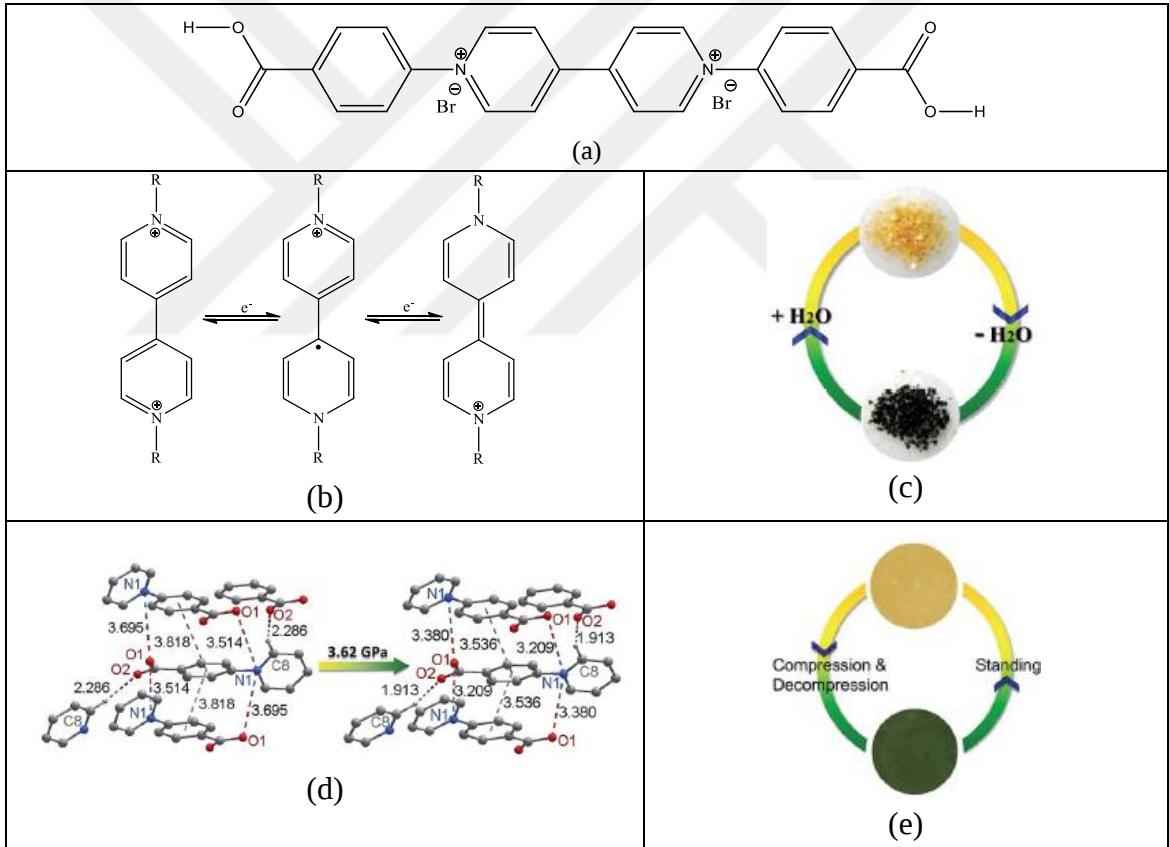


Şekil 2.5. Co-kompleksi alüminyum folyo ile elde edilmiş ince film ve farklı şartlarda gözlenen renk değişimleri (Yang vd., 2018)

Viyolojen katyonları (V^{2+}), ışık, ısı, elektrik ve kimyasal türler gibi dış uyaranlar tarafından tetiklenen tersinir elektron transferi (ET) yoluyla radikaller ($V^{\bullet+}$) oluşturabilirler. Bu özellikleri nedeniyle, viyojenlere elektrokimya, fotokimya ve güneş enerjisi dönüşüm sistemleri için çok ilgi duyulmuştur. Radikal oluşumla birlikte oluşan renk değişimi nedeniyle viyolen türevleri duyarlı materyallerin tasarımı için uygun bir adaydır. Elektro ve fotokromizm, organik veya metal–organik viyolen türevlerinin iyi bilinen özellikleridir ve

son zamanlarda piezo- ve hidrokromik özellikler sergilediği de gözlenmiştir (Sui vd., 2017; Gong vd., 2018).

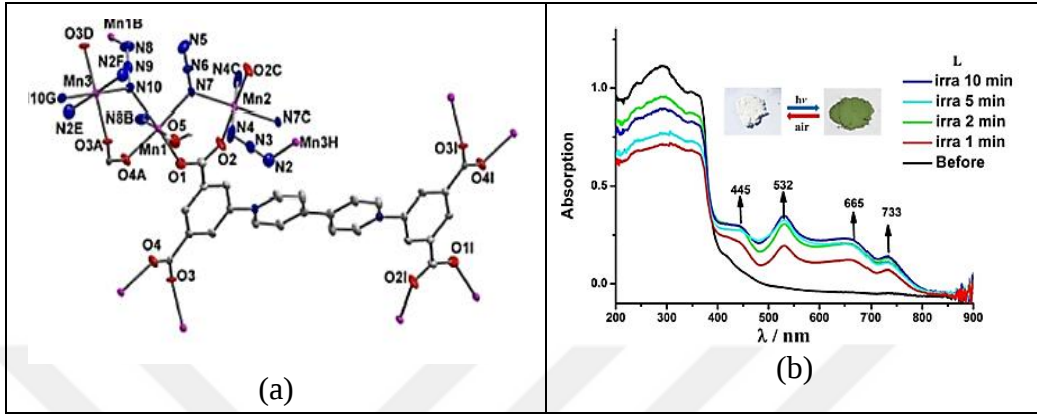
Sui vd., (2017) tarafından yapılan çalışmada N,N'-bis(karboksilatofenil)-4,4'-bipiridinyum bileşiği sentezlenmiş, piezokromik ve hidrokromik renk değişiminin mekanizması belirlenmiştir. Yüksek basıncın uygulanması veya kristal suyun uzaklaşması, karboksilat grubundan elektron transferine ve bipiridin grubunda radikal oluşmasına ve dolayısıyla renk değişikliğine neden olabileceği ortaya konulmuştur (Şekil 2.6). Bu çalışmada basıncın fiziksel uyarın olarak kullanılabileceği ve elektron transferini tetikleyebileceği gösterilmiştir.



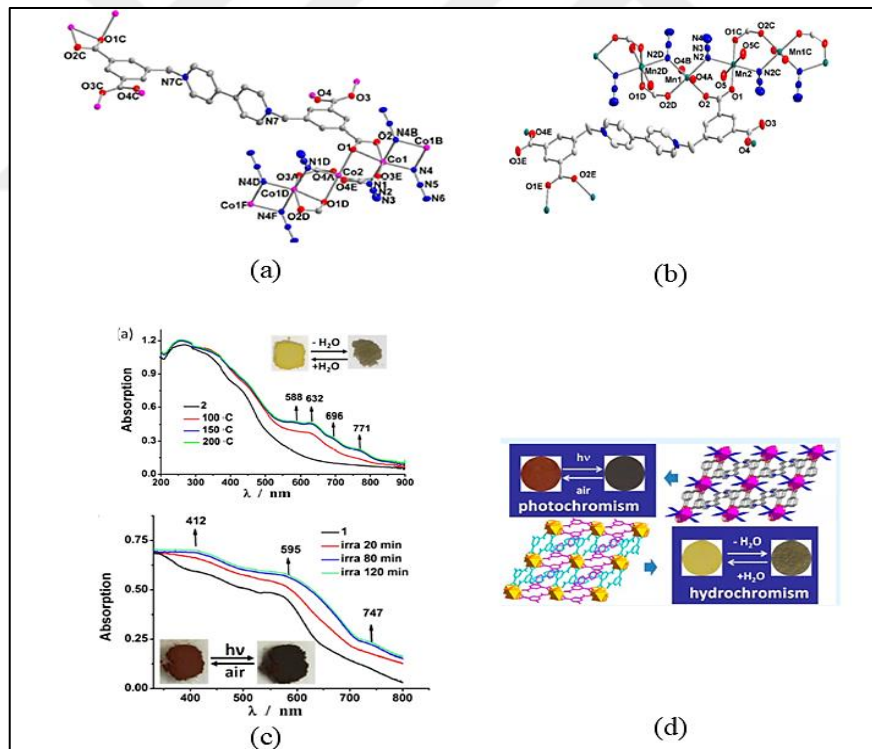
Şekil 2.6. (a) N,N'-bis(karboksilatofenil)-4,4'-bipiridinyum bileşiğinin yapısı (b) Viyolen bileşiklerindeki redoks mekanizması (c) Suyun uzaklaşmasına bağlı olarak renk değişimi (hidrokromizm) (d) basınca bağlı olarak oksijen ve azot atomları arasındaki uzaklık değişimi (e) basınca bağlı olarak renk değişimi

Paramanyetik radikallerin oluşumu göz önünde bulundurulduğunda, moleküler manyetik sistemlere viyolen verilmesinin sadece optik (renk) değil, aynı zamanda manyetik özelliklerde de uyarıcı yanıt verebileceği düşünülebilir. Gong vd., (2016) tarafından çift-

yanıtlı (optik ve manyetik) özelliklere sahip, biri fotokromik ve fotomanyetik ve diğeri hidrokrmik ve solvatomagnetik etki gösteren iki viyolen içeren MOF yayımlanmıştır (Şekil 2.7 ve Şekil 2.8) (Gong vd., 2017).



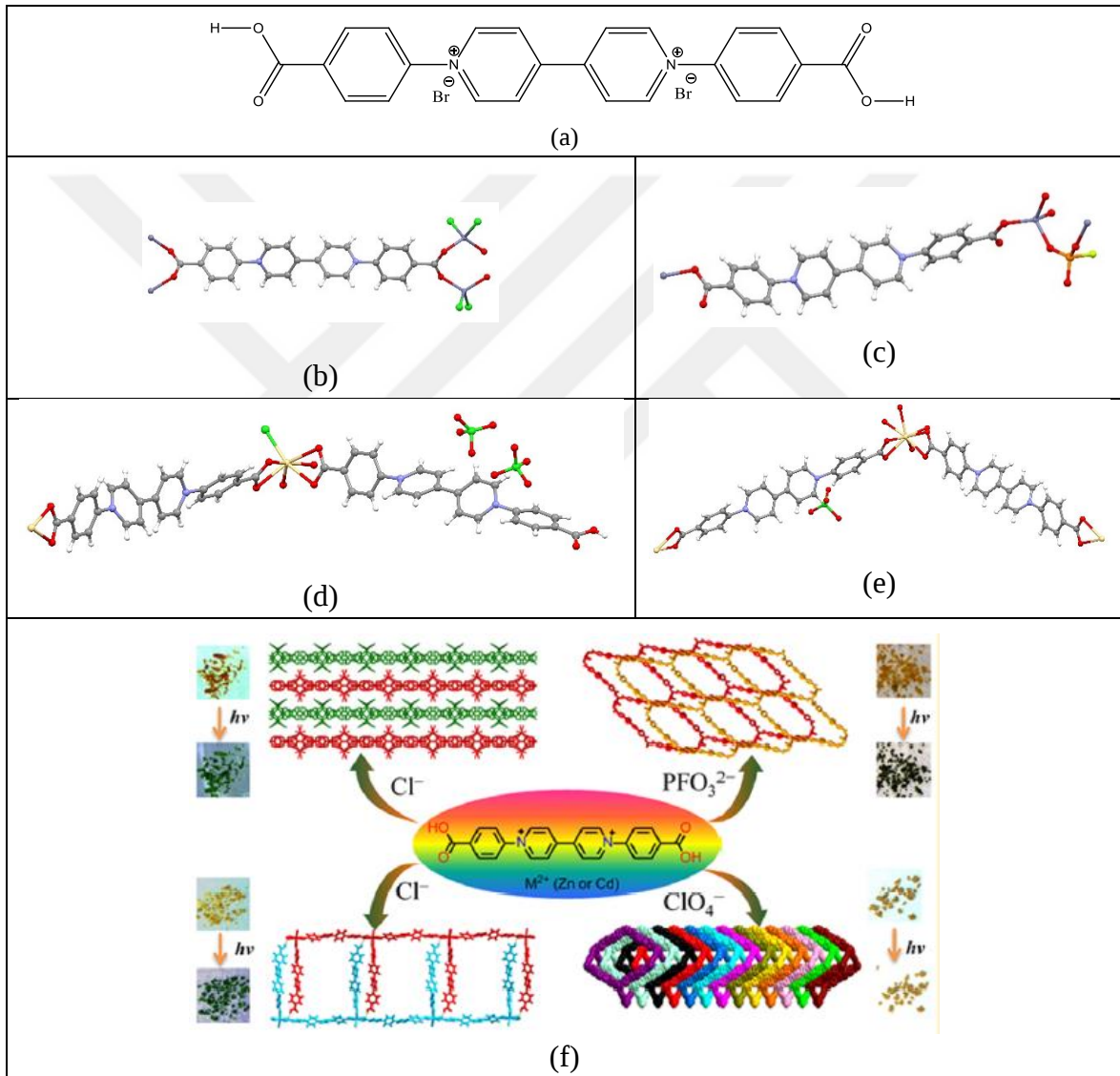
Şekil 2.7. (a) $[Mn_4(L)(N_3)_6(H_2O)_2]_n$ kompleksinin kristal yapısı (b) UV-vis. reflektans spektrumu (Gong vd., 2016)



Şekil 2.8. (a) $[Co_3(L)(N_3)_4]$ kompleksinin kristal yapısı (b) $[Mn_2(L)(N_3)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ kompleksinin kristal yapısı (c) UV-vis. spektrum (d) Kompleksin hidrokrizm ve fotokromizm özelliği (Gong vd., 2017)

Liu vd., (2016) tarafından dört yeni koordinasyon bileşiği, $[Zn_2(bcbp)Cl_4]$ (1), $[Zn(bcbp)(PO_3F)]$ (2), $[CdCl(Hbcbp)(bcbp)](ClO_4)_2$ (3) ve $[Cd_2(bcbp)_4](ClO_4) \cdot F_3$ (4) ($H_2bcbp \cdot 2PF_6 = 1,1'$ -bis(4-karboksifenil)-(4,4'-bipiridinyum) hekzaflorofosfat) solvatermal

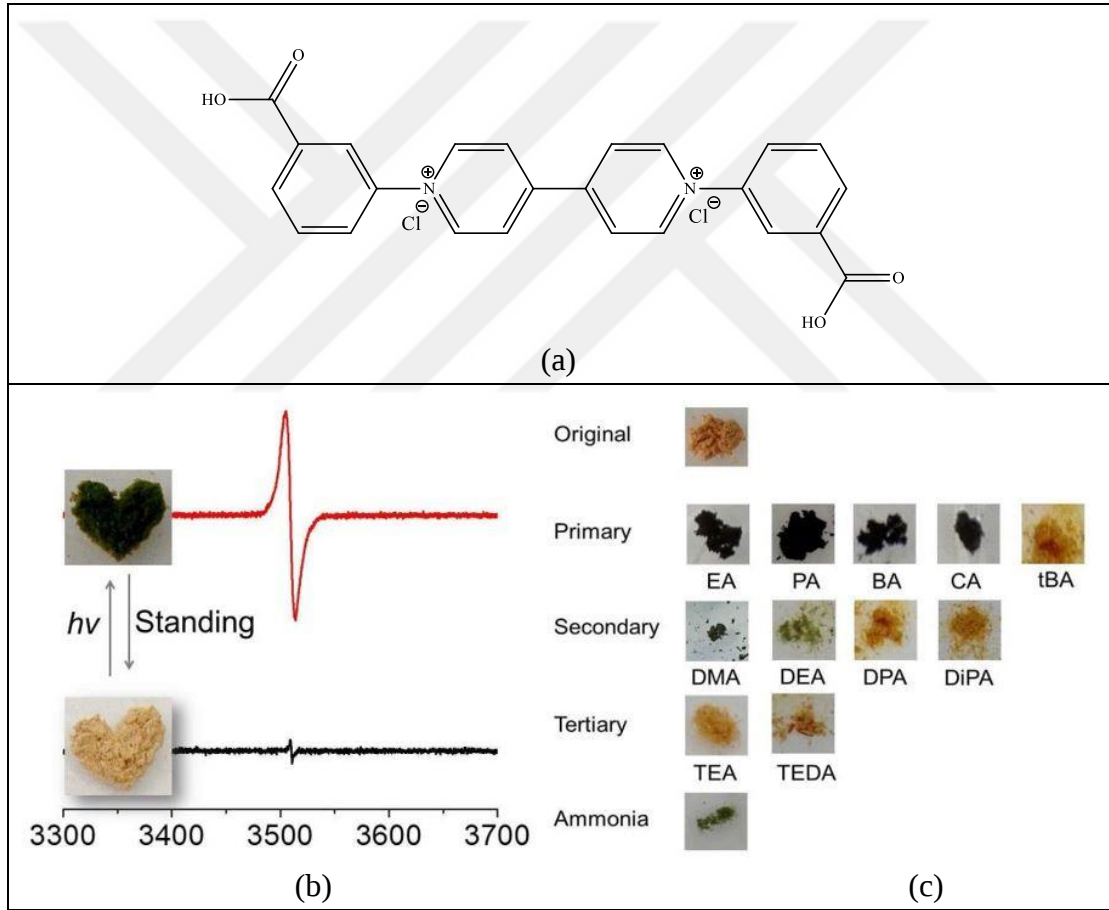
yöntemle sentezlenmiştir. Kompleks 1, 1D koordinasyon polimeridir. Kompleks 2 ise 2D + 2D → 3D polikatenasyon yapı sergilemiştir (Şekil 2.9). Kompleks 3, 1D T şekilli bir koordinasyon sergilemiştir. Kompleks 4 ise 13 kat iç içe geçmiş yapı göstermiştir. Bipiridinyum kısımlarının varlığı nedeniyle bu bileşiklerin fotokromik davranışlar sergilemiştir. İlginç olarak, sadece bileşikler (1-3) ışık altında renk değişikliği sergilemiştir (Liu vd., 2016).



Şekil 2.9. (a) 1,1'-bis(4-karboksifenil)(4,4'-bipiridinyum) klorürün yapısı (b) $[Zn_2(bcbp)Cl_4]$ (1) (b) $[Zn(bcbp)(PO_3F)]$ (2) (c) $[CdCl(Hbcbp)(bcbp)](ClO_4)_2$ (3) ve (d) $[Cd_2(bcbp)_4](ClO_4) \cdot F_3$ (4) komplekslerinin yapısı (b) Komplekslerde gözlenen renk değişimleri ve 3D yapıları (Liu vd., 2016)

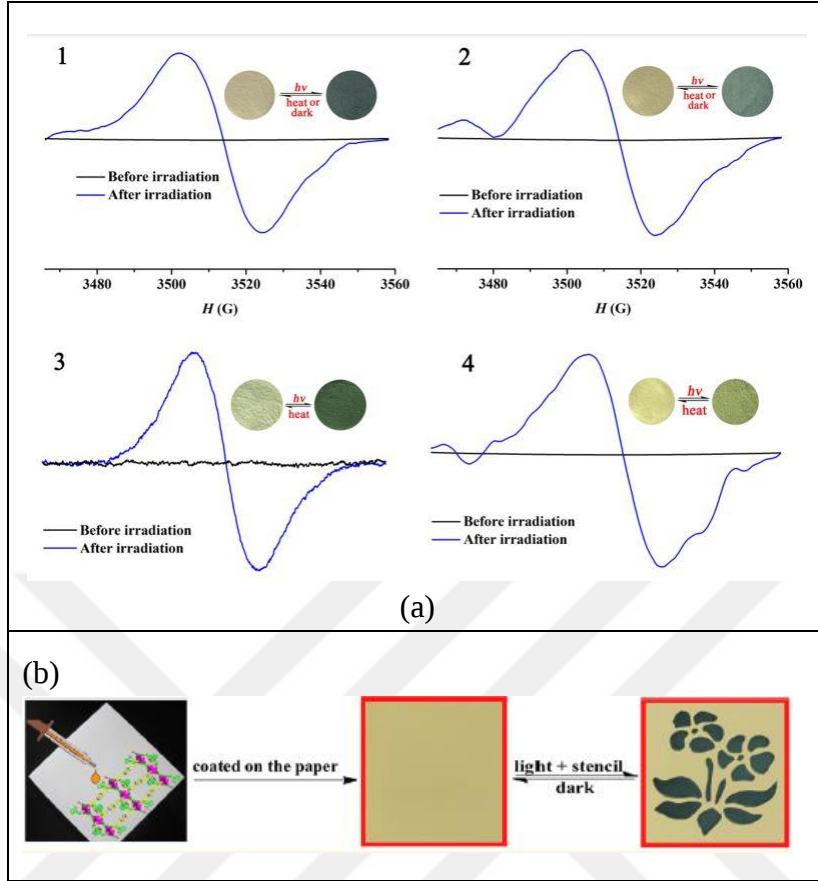
Sui vd., (2018) tarafından ilk defa bir alkilaminlerin ayırt edici bir şekilde saptanmasının bir MOF malzemesi ile sağlanabileceği gösterilmiştir. $[Cd_2Cl(\mu-$

bpybdc)₂(H₂O)₄](NO₃)₃·7H₂O kompleksi, Cd(NO₃)₂·4H₂O ve [H₂bpybdc]Cl₂ (4,4'-bipiridinyum-1,1'-bis(fenilen-3-karboksilat)'ın DMF, MeOH, EtOH ve MeCN çözücü karışımında 80 °C'de 12 saatte elde edilmiştir. Kompleks, elektron eksikliği olan ligandlarla kaplı, 1D kanallara sahiptir. Farklı amin buharları ile temas ettirildiğinde farklı renkler göstermiştir (Şekil 2.10). Bu renk değişiminin (vapokromizm), amin grubundan viyolen ligandına elektron transferinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Aminler arasındaki ayırım, elektron transferine doğrudan aracılık eden amin molekülündeki N-H bağlarının sayısı ve kanalın büyüklüğünün amin molekülünün büyüklüğünden etkilenmesi ve sterik olarak engellenmesi olarak açıklanmıştır (Sui vd., 2018).



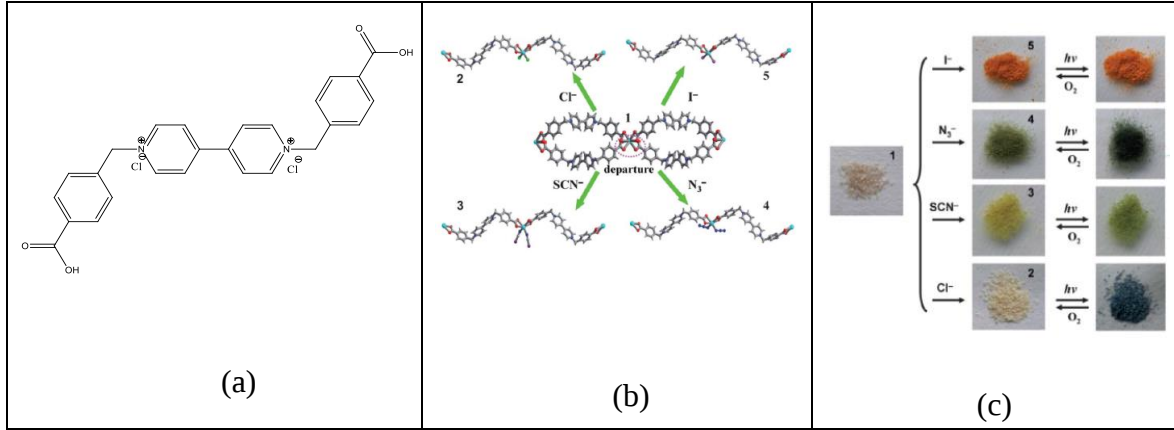
Şekil 2.10. (a) 4,4'-bipiridinyum-1,1'-bis(fenilen-3-karboksilat) diklorür bileşiğinin yapısı (b) Xe ışık altında gözlenen renk dönüşümü (c) Farklı amin buharları varlığında gözlenen renk değişimleri (Sui vd., 2018)

Wang vd., (2018) tarafından sentezlenen 4,4'-bipiridin bazlı yeni zwitteriyonik N-(2-pirazinil)-4,4'-bipiridinyum klorür ligandı ile Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonları ile dört koordinasyon bileşiği sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.11) (Wang vd., 2018).



Şekil 2.11. a) Işık altında komplekslerde gözlenen renk değişimleri ve EPR spektrumları (b) Kağıda kaplanmış MOF'ların ışık altında renk değişimleri (Kan vd., 2019)

Sun vd., (2011) tarafından, karboksibenzil sübstitüe edilmiş bir viologen türevi, 1,1'-bis(4-karboksibenzil)-4,4'-bipiridinyum diklorürün ($H_2BpybcCl_2$) iki farklı tuzu sentezlenmiş ve molekülün fotokromizm özelliği incelenmiştir. Her iki bileşiğin de UV ışık altında renk değiştirdiği belirlenmiştir. Viyolenler elektron bakımından zengin karboksilat grubu ve elektronca eksik bipiridinyum birimi arasındaki pozisyon ve mesafenin katı hal fotokromizmini etkilemede önemli bir rol oynadığı ortaya çıkmıştır (Sun vd., 2011). Aynı grup tarafından yapılan diğer bir çalışmada 1,1'-bis(4-karboksibenzil)-4,4'-bipiridinyum diklorür ile Cd(II) kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca çözücü ve anyon değişimi ile kompleksin renk değiştirdiği de gözlenmiştir (Şekil 2.12). $[Cd(Bpybc)_2](ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (1) kompleksinin farklı anyon içeren çözeltilere daldırılmasıyla, $\{[CdCl_2(Bpybc)] \cdot 4,5H_2O\}_n$ (2), $[Cd(SCN)_2(Bpybc)]_n$ (3), $\{[Cd(N_3)_2(Bpybc)] \cdot 3H_2O\}_n$ (4) ve $[CdI_2(Bpybc)]_n$ (5) kompleksleri elde edilmiştir (Sun vd., 2012). Şekil 2.12c.'den de görüldüğü gibi anyon değişimi ile komplekslerin renklerinin değiştiği belirlenmiştir.



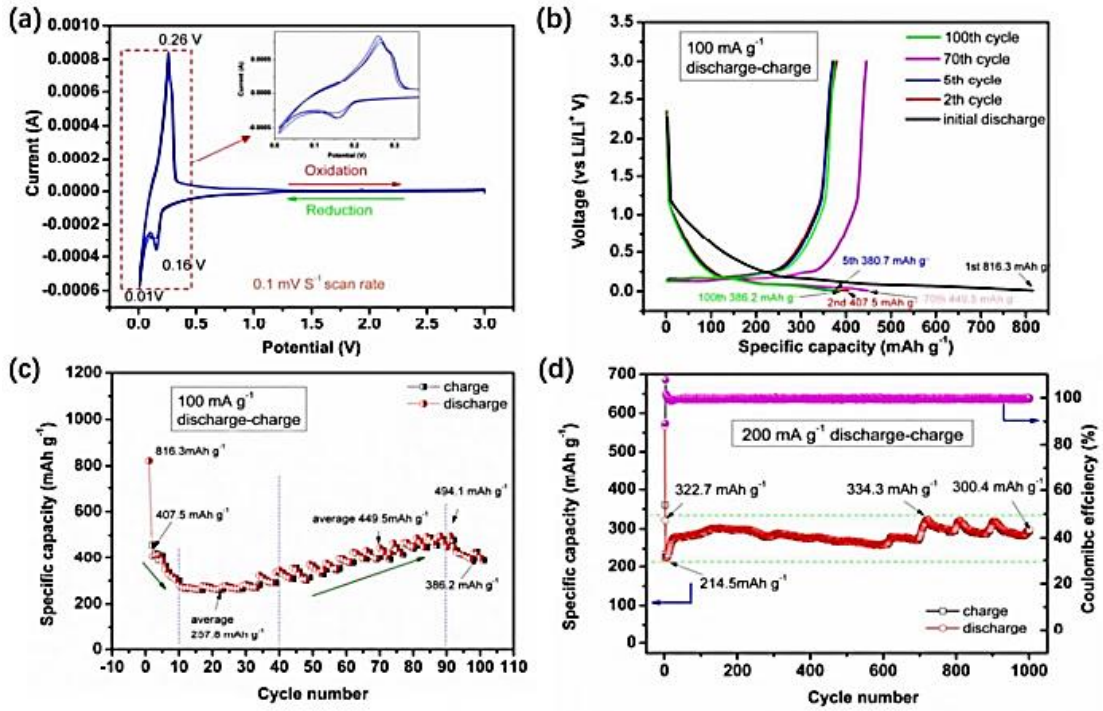
Şekil 2.12. (a) 1,1'-bis(4-karboksibenzil)-4,4'-bipiridinyum diklorür (H₂BpybcCl₂) bileşiğinin yapısı (b) Komplekslerin kristal yapısı (c) Farklı iyon varlığında gözlenen renk dönüşümleri (Sun vd., 2011, 2012)

2.4. Li-iyon Piller

Günümüze kadar, violojenler ve violojen bazlı malzemeler, elektrokromizm, moleküler makineler, bellek cihazları, gaz depolama ve ayırma, enerji depolama ve biyokimya dahil olmak üzere birçok alanda da yaygın olarak uygulanmıştır. 4,4'-bipiridinyum türevleri ışığa maruz kaldığında kararlı radikal anyonlar oluşturabilirler. Redoks aktif metal iyonları, ligandlar ve lityum iyonlarının difüzyonu için uygun boşluklar bulunduran bipiridinyum bazlı MOF'lar, lityum iyon piller için potansiyel elektrot malzemeleri olarak da kullanılmaktadır (Xia vd., 2018; Sun vd., 2019). Şarj edilebilir Li-iyon piller (LIB'ler) elektrikli araçlar ve taşınabilir elektronik cihazlar için ve küçük ölçekli sabit enerji depolama için önemli bir güç kaynağıdır. Şarj edilebilir pil teknolojisi enerji depolama sistemlerinde oldukça önemlidir. LIB'ler yüksek enerji, güç yoğunluğu, uzun çevrim ömürleri, geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilmeleri ve güvenli olmalarından dolayı taşınabilir elektronik aygıtlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

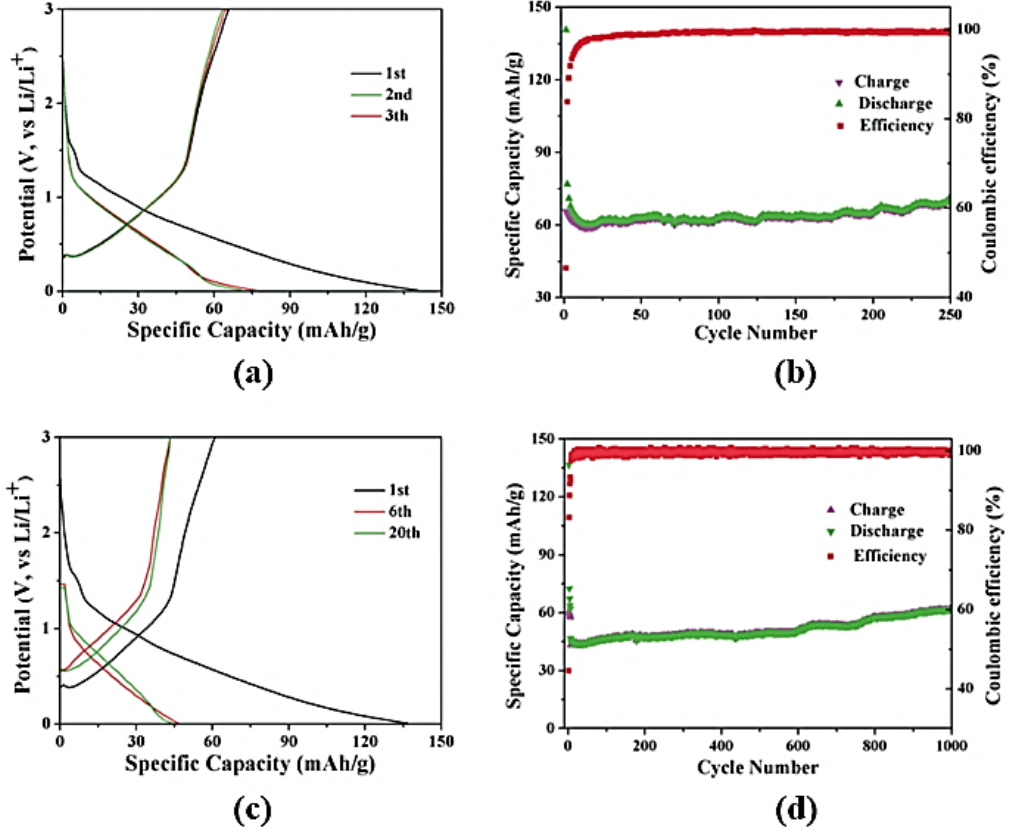
Xia vd. (2018), çinko bazlı iki boyutlu koordinasyon polimeri [Zn(bcbpy)_{0.5}(PTA)(H₂O)] (Zn-BCP) sentezlenmiştir (H₂bcbpy·2Cl = 1,1'-bis(3-karboksilatobenzil)-(4,4'-bipiridinyum) diklorür, PTA = tereftalik asit). Elektron eksikliği olan bipiridinyumun varlığından dolayı, Zn-BCP kolaylıkla foto-indüklenmiş elektron transferine ve gözle saptanabilir fotokromik davranış göstermiştir. Zn-BCP, lityum iyon piller için bir anot malzemesi olarak hareket ettiğinde, 100 döngüden sonra 100 mA g⁻¹'de 386,2 mA h g⁻¹'lik yüksek bir geri dönüşümlü kapasite ve yüksek bir hızda 1000 döngüden

sonra %93,1'lik yüksek kapasite tutma sağlandığı görülmüştür (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Zn-BCP elektrotlarının elektrokimyasal performansı (a) 0,1 mVs⁻¹'de Zn-BCP'nin CV eğrileri (b) Zn-BCP elektrotunun başlangıç, 2., 5., 70. ve 100. döngülerdeki şarj/deşarj eğrileri (c) 100 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda döngü sayısına karşı döngü performansı (d) 200 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda 1000 çevrim ve kulombik verim ile çevrim sayısı

He vd. (2019) ise yeni çok dişli ligant olan 1,4-bis-((3-karboksil-2-oksidopiridinyum)metil)benzen (H₂L) ligandını sentezlemiştir. Ayrıca, oda koşulunda yeni bir CP olan [CuLH₂O)] elde etmiştir. Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kompleksin elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Deşarj/şarj eğrileri ve döngü performans sırasıyla 100 mA g⁻¹ ve 500 mA g⁻¹ akım yoğunluklarında ölçülmüştür. Özellikle, 500 mA g⁻¹'de 1000 döngüden sonra mükemmel döngü kararlılığı gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 2.14).

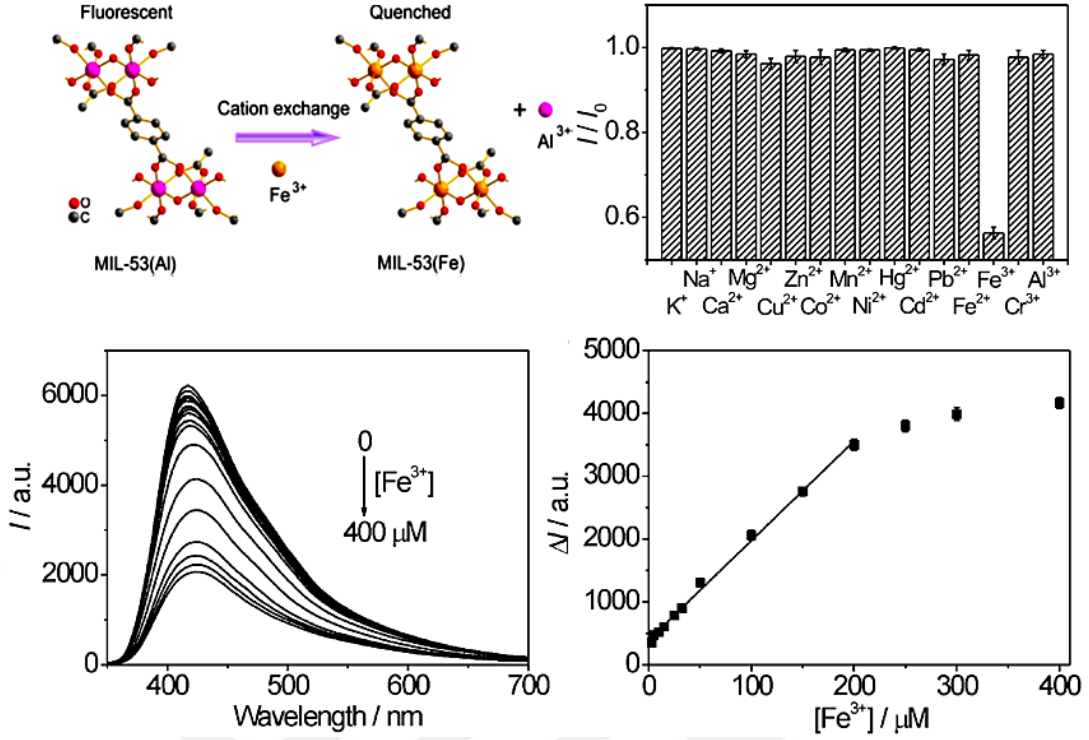


Şekil 2.14. (a) Kompleksin 100 mA g⁻¹ akım yoğunluğundaki deşarj/şarj eğrileri ve (b) döngü performansı (c) kompleksin 500 mA g⁻¹ akım yoğunluğundaki deşarj/şarj eğrileri ve (d) döngü performansı

2.5. Lüminesans Temelli Sensörler

Lüminesans özellik sergileyen koordinasyon polimerleri, bazı küçük organik moleküllerin, metal iyonlarının, patlayıcıların vb. emisyonlarının söndürülmesi veya artırılması yoluyla hassas ve seçici tespiti için ilgi çekmektedir. Son yıllarda, patlayıcı yapıları ve toksik kirlenici özellikleri nedeniyle nitroaromatik bileşikler tespit etmek için lüminesans özelliği olan birçok koordinasyon polimeri sentezlenmiştir.

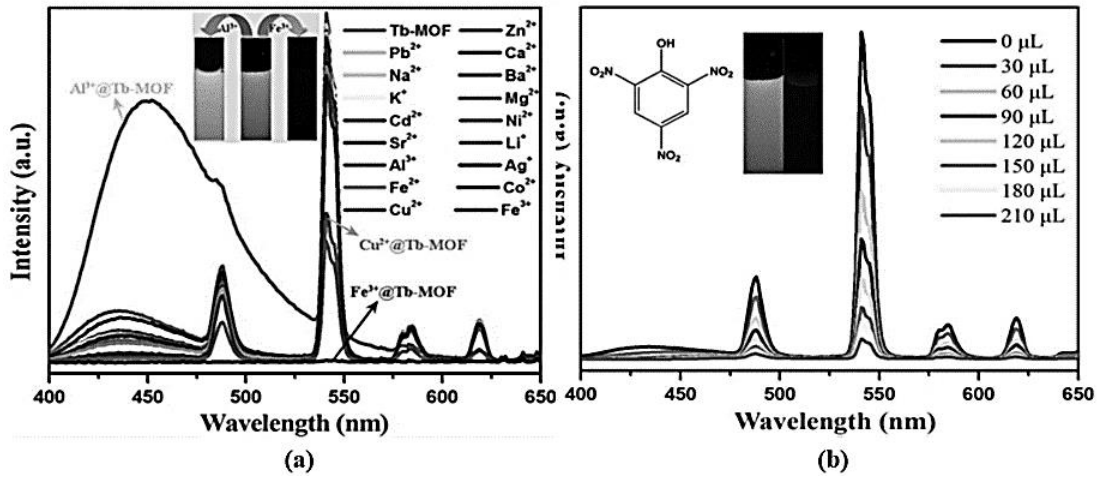
Yang vd. (2013), MIL-53(Al) MOF'unu sentezlemiş ve sulu çözeltide Fe³⁺'ün seçici ve hassas tespiti çalışmalarını yapmışlardır. MIL-53(Al)'ün kararlı yapısı ile birlikte Fe³⁺ ve Al³⁺ arasındaki spesifik katyon değişim davranışı, sulu çözeltide Fe³⁺'ün oldukça seçici ve hassas tespitine olanak tanımıştır. Bu çalışma ile insan idrar örneklerinde Fe³⁺ tayini uygulanmıştır. MIL-53(Al)'ün spesifik katyon değişim davranışı ve kararlılığı, sulu çözeltide Fe³⁺'ün oldukça seçici tespiti için uygulanmasında güzel sonuçlar vermiştir (Şekil 2.15).



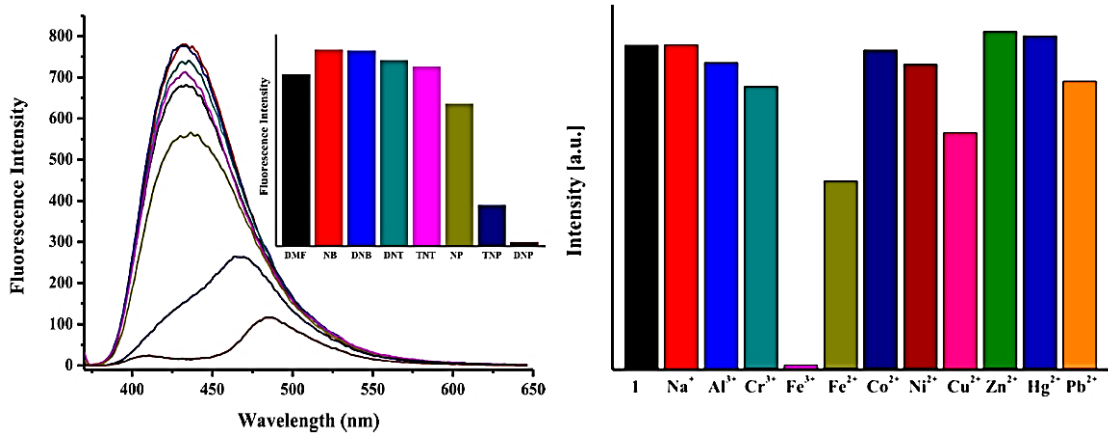
Şekil 2.15. (a) MIL-53(Al)'ün Fe³⁺ dedeksiyonu için katyon değişim mekanizması (b) MIL-53(Al)'ün PBS içindeki çeşitli metal iyonları varlığındaki emisyonu (c) 305 nm'de uyarma altında çeşitli Fe³⁺ konsantrasyonlarının varlığında PBS içinde MIL-53(Al)'ün floresan spektrumları d) Fe³⁺ tespiti için MIL-53(Al)'ün ilgili kalibrasyon eğrisi

Dong vd. (2013) tarafından suya dayanıklı yüksek lüminesans özelliği olan {[Tb(L1)_{1.5}(H₂O)]·3H₂O}_n (Tb-MOF) kompleksi sentezlenmiş ve yapısal olarak tek kristal X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. Tb-MOF'un yüksek emisyon yoğunluğu ve mikro gözenekli yapısı, potansiyel olarak sensör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan çalışmada, Tb-MOF'un karışık metal iyonlarından Fe³⁺ ve Al³⁺ iyonlarını seçici olarak sönümlendiği gösterilmiştir. Ayrıca lüminesans sönümleme deneyleri ile sulu çözeltide diğer nitro aromatik bileşiklerin varlığında 2,4,6-trinitrofenol (TNP) için yüksek hassasiyet gösterdiği rapor edilmiştir (Dong vd., 2013) (Şekil 2.16).

Arıcı (2017), tarafından lüminesans özellik gösteren {[Zn(μ-HCIP)(μ-pbix)]·2H₂O}_n (H₃CIP = 5-(4-karboksibenzilamino)-izoftalik asit, pbix: 1,4-bis(imidazol-1ilmetil)benzen) koordinasyon polimeri sentezlenmiştir. Lüminesans analizinde, dimetilformamit (DMF) içinde dağılmış kompleksin, pikrik asidi tespit ettiği gözlenmiştir. Ayrıca, kompleksin diğer metal iyonlarının varlığında Fe³⁺ iyonuna karşı oldukça hassas ve seçici sensör özelliği sergilediği görülmüştür. Kompleksin pikrik asit ve Fe³⁺ iyonunun tespiti için bir floresan sensör olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Şekil 2.17).

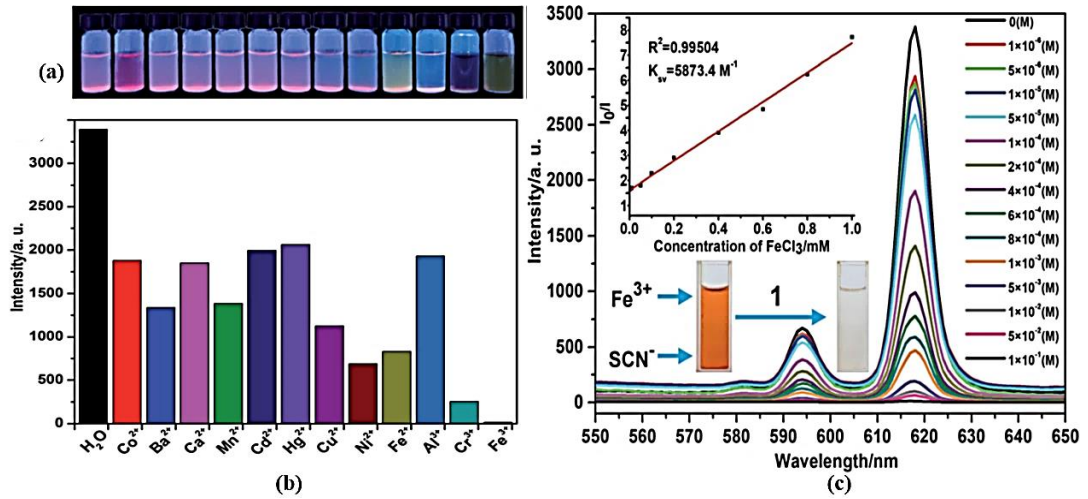


Şekil 2.16. (a) Sulu çözeltilerde Tb-MOF'un floresan spektrumları (b) Su süspansiyonundaki Tb-MOF'un üzerine TNP çözeltisinin eklenmesiyle oluşan emisyon spektrumları



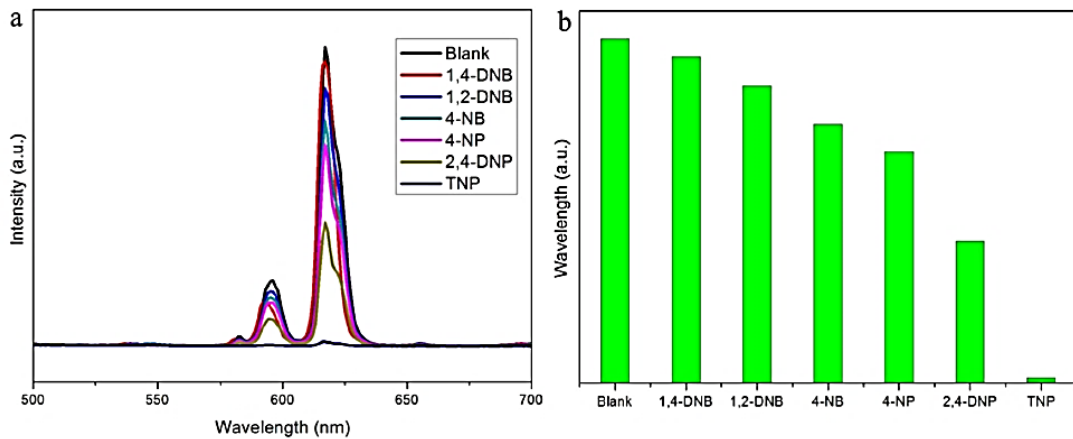
Şekil 2.17. (a) Çeşitli nitroaromatik bileşiklerin varlığında kompleksin floresans spektrumları (b) Farklı metal iyonlarının DMF süspansiyonundaki lüminesans yoğunluğu

Huang vd. (2018), tarafından zwitteriyonik 1,3-bis(4-karboksilbenzil)-imidazolyum (IMS1) ligandı ile üç boyutlu $[\text{Eu}(\text{IMS1})_2]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ MOF'u sentezlenmiştir. 6^o nokta sembolüne sahip yüklü kalıcı mikro gözenekler ile iç içe geçen dia ağ yapısı oluşmuştur. Kompleksin termal ve kimyasal kararlılığının yanı sıra yüksek lüminesans özelliği olduğu görülmüş ve Fe^{3+} iyonlarını tespit etmek için potansiyel bir sensör olarak araştırılmıştır. Kompleksin, Fe^{3+} iyonları ile mikro gözeneklerin iç yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimin kritik bir rol oynayabileceği bir sönümlene etkisine dayalı olarak Fe^{3+} için yüksek bir duyarlılığa ve seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir. Floresan söndürme mekanizmasında kompleksin Fe^{3+} 'ü sönümlendiği rapor edilmiştir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. (a) Kompleksin, 365 nm UV ışığında farklı metal iyon varlığındaki renkleri (b) Farklı metal iyonu varlığındaki emisyon değerleri (c) Fe³⁺ iyonlarının farklı konsantrasyondaki lüminesans spektrumu

Guo vd. (2021), tarafından zwitteriyonik ligand olan, N-(4-karboksibenzil)-4-(4-karboksifenil)piridinyum klorür ile [Ln₂(L)₃NO₃](NO₃)₂ [Ln-MOF (Ln = Eu³⁺ ve Tb³⁺)] kompleksleri sentezlemiş ve yapısal olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen Eu³⁺/Tb³⁺ karışımli Tb 99,9/Eu 0,1-MOF, 247 ila 377 K arasında yüksek hassasiyete sahip oransal bir termometre görevi görebileceği görülmektedir. Ayrıca Eu-MOF güçlü lüminesansa ve suya karşı kararlılığa sahiptir. Bu yönüyle nitroaromatik patlayıcı olan 2,4,6-trinitrofenol'ü (TNP) tespit etmek için seçici ve hassas bir sensör olarak geliştirilebileceği rapor edilmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. (a) Fotolüminesans spektrumları ve (b) Eu-MOF nitroaromatik bileşiklerin etanol çözeltisindeki emisyonu

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Komplekslerin sentezinde, Sigma-Aldrich ve Alfa Aesar marka metal tuzları, ligant sentezinde Alfa Aesar marka dibenzoil peroksit, Merck marka N-bromosüksinimit, ABCR GmbH marka 4,4'-dimetilbifenil ile Acros marka nikotinik asit, çözücü olarak Carlo Erba marka *N,N*-dimetilformamit (DMF), Sigma-Aldrich marka etanol ve *N,N*-dietilformamit (DEF) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Komplekslerin elementel (C, H ve N) analizleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ARUM) ve ODTÜ Merkez Laboratuvarları'nda bulunan sırasıyla Perkin Elmer 2400 Series II ve LECO, CHNS-932 marka cihazlarla yapılmıştır.

Komplekslerin IR spektroskopi çalışmalarında Bruker Tensor 27 FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. Sentezlenen komplekslerin spektrumları, KBr ile disk yapılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

Termik analiz çalışmalarında, Perkin Elmer Diamond TG/DTA termik analiz cihazı kullanılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri aşağıda belirtilen şartlarda eşzamanlı olarak kaydedilmiştir.

Referans	: Sinterleşmiş α -Al ₂ O ₃ ,
Isıtma hızı	: 10 °C/dak.,
Kroze	: Platin,
Atmosfer	: Kuru hava (200 mL/dak.),
Numune miktarı	: 10-15 mg,
Sıcaklık aralığı	: 30-1000 °C.

Komplekslerin X-ışınları tek kristal analizleri, Sinop ve Mersin Üniversitesi'nde bulunan Bruker-D8 Venture difraktometresi ile yapılmıştır. Difraktometrelerde ışın kaynağı

olarak Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) ışıması seçilmiştir. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA ve X-RED programları kullanılmıştır ve kristal yapıları direkt yöntemler kullanılarak WinGX programı içerisinde bulunan SHELXS-97 yazılımlı yardımı ile çözülüp ve SHELXL-97 yazımı ile arıtılmıştır (Stoe, 2002; Sheldrick, 1997). Komplekslerin şekilleri MERCURY programı ile çizilmiştir (Macrae vd., 2006).

Komplekslerin X-ışınları toz difraksiyon analizleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ARUM) bulunan Rigaku SmartLab difraktometresi ile oda sıcaklığında yapılmıştır. Difraktometrede ışın kaynağı olarak Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV; 30 mA) ışıması seçilmiştir.

Komplekslerin UV-vis. spektrumları, 200-800 nm dalga boyu aralığında referans olarak BaSO₄ kullanılarak Shimadzu UV-2600 spektrofotometre ile katı halde kaydedilmiştir.

Enerji dağılım x-ışını spektrometresi (EDX) analizleri, ARUM'da bulunan Jeol JEM-1220 elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

Doğal (ışınlanmamış) ve ışınlanmış numunelerin ESR analizi için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan JEOL JesFa-300 X-band(9.2GHz) ESR spektrometresi kullanılmıştır.

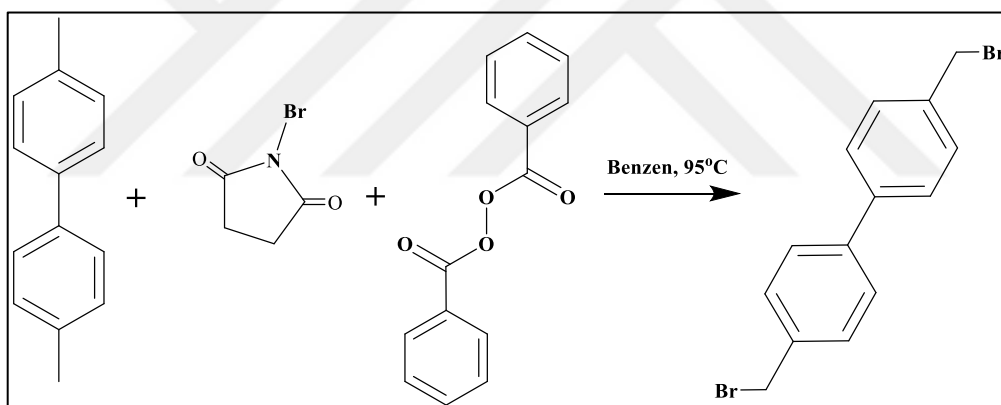
Elektrokimyasal karakterizasyon testleri, galvanostatik şarj/deşarj, hız kapasitesi ve döngüsel voltametri (CV) ölçümleri ile Biologic VMP-3 elektrokimyasal iş istasyonu kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal testlerde, metal lityumun hem referans hem de karşıt elektrot olarak kullanıldığı, iki elektrotlu Swagelok hücreler seçilmiştir. Seperatör olarak cam elyaf kullanılmıştır. Hücreler, Argon atmosferi barındıran eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Çalışma elektrotunu hazırlamak için, aktif materyal tozu ağırlıkça %20 Ketjen Black iletken karbon ile karıştırılmıştır ve bir vakumlu fırında 80 °C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Elektroaktif materyalin ağırlığı yaklaşık olarak 3-4 mg cm⁻²'dir. Elektrolit bileşimi olarak ağırlıkça %5 floroetilen karbonat (FEC) katkılı etilen karbonat:dimetil karbonat (EC:DMC; 1:1 hacim) içerisinde çözünmüş 1M LiPF₆ kullanılmıştır.

Sentezlenen 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür molekülünün ^1H -NMR spektrumu, D_2O çözücüsü içerisinde ve 500 MHz hız ile ARUM'da bulunan JEOL ECZ500R marka NMR cihazı ile alınmıştır.

3.3. Ligant Sentezi

3.3.1. 4'-bis(bromometil)-1,1'-bifenil Sentezi

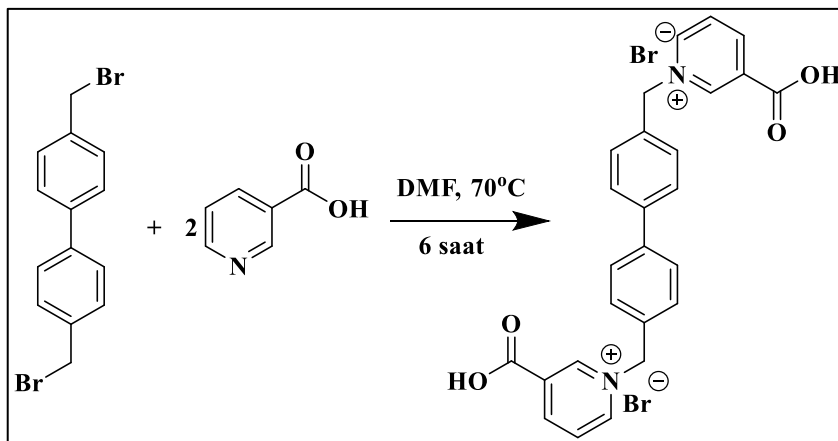
4,4'-dimetilbifenil (10 mmol, 1,82 g), N-bromosüksinimit (20 mmol, 3,54 g) ve benzilperoksitin (0,025 g) 20 mL benzen içindeki çözeltisi 95°C 'de 12 saat karıştırıldı ve oluşan karışım sıcak olarak süzüldü. Çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Çökelek hekzanla yıkandı ve havada kurtuldu (verim=% 54) (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 4,4'-bis(bromometil)-1,1'-bifenil'in sentez şeması

3.3.2. 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür'ün sentezi ($\text{H}_2\text{BipnaBr}_2$)

4,4'-bis(bromometil)-1,1'-bifenil (10 mmol, 3,40 g) ve nikotinik asit (20 mmol, 2,46 g) karışımı DMF'de, 70°C 'de, 6 saat karıştırıldı. Oluşan katı madde sıcak süzülerek ayrıldı ve DMF ile yıkandı (verim=% 52) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Zwitteriyonik 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür ligandının sentez şeması

3.4. Komplekslerin sentezi

$\{[\text{MnCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)

1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür ($\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$) (0,040 g, 0,068 mmol) ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,036 g, 0,20 mmol) karışımına 2 mL DMF-Etanol (1:1) çözeltisi ilave edildi. Oluşan çözeltiye 2 damla 6M HCl damlatıldı ve 30 dakika sonikatörde karıştırıldı ve 1 gün 80 °C'de etüvde bekletildi. Oluşan renksiz kristaller süzüldü, DMF-Etanol karışımı ile yıkandı ve kurutuldu (verim= %58)

$\{[\text{CoCl}_2(\mu\text{-bipna})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2), $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3), $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) ve $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5)

Kompleksler (2-5), 1 kompleksi ile aynı yöntemle sentezlenmiştir. Beklenildiği gibi $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yerine sırasıyla $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,060 g, 0,20 mmol), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,048 g, 0,20 mmol), $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,048 g, 0,20 mmol), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,074 g, 0,20 mmol) tuzları kullanılmıştır (sırasıyla verim= % 93, % 92, % 51, % 91).

$[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipna})]_n$ (6)

1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür ($\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$) (0,020 g, 0,034 mmol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,044 g, 0,15 mmol) ve 2 mL

dietilformamit (DEF) karışımına 2 damla 6M HCl ilave edildi. 30 dakika sonikatörde karıştırıldı. 3 gün 80 °C’de bekletildi. Oluşan kristaller süzüldü ve DEF ile yıkandı (verim= %51).

$\{[\text{Cd}(\mu\text{-bipna})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}\}_n$ (7)

1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür ($\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$) (0,020 g, 0,034 mmol) ve $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,044 g, 0,1 mmol) karışımına DMF:Etanol:Su (2:1:0,2 mL) çözücü karışımı ilave edildi. Oluşan karışım 1 gün 80 °C’de bekletildi ve oluşan renksiz kristaller süzüldü. DMF-Etanol karışımı ile yıkandı ve kurutuldu (verim= %68).

Çizelge 3.1. Sentezlenen kompleksler ve özellikleri

Kapalı Formül	Geometri	Yapısal Özellikleri
(1) $\{[\text{MnCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Oktahedral	$2\text{D}+2\text{D}+2\text{D} = 2\text{D}$
(2) $\{[\text{CoCl}_2(\mu\text{-bipna})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Tetrahedral	1D
(3) $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Karepiramit	$2\text{D}+2\text{D}+2\text{D}=2\text{D}$
(4) $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Karepiramit	$2\text{D}+2\text{D}+2\text{D}=2\text{D}$
(5) $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	Karepiramit	$2\text{D}+2\text{D}+2\text{D}=2\text{D}$
(6) $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipna})]_n$	Tetrahedral	1D
(7) $\{[\text{Cd}(\mu\text{-bipna})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}\}_n$	Tetragonal	3D

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz Sonuçları

Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi deneysel ve hesaplanan değerler birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlar, önerdiğimiz formüllerin doğruluğunu göstermektedir. Komplekslerin önerilen kapalı formülleri ve bulundurdıkları kristal su molekülleri termik analiz ve X-ışınları tek kristal çalışmalarıyla da doğrulanmıştır.

Çizelge 4.1. Teorik ve Deneysel Elementel Analiz Sonuçları

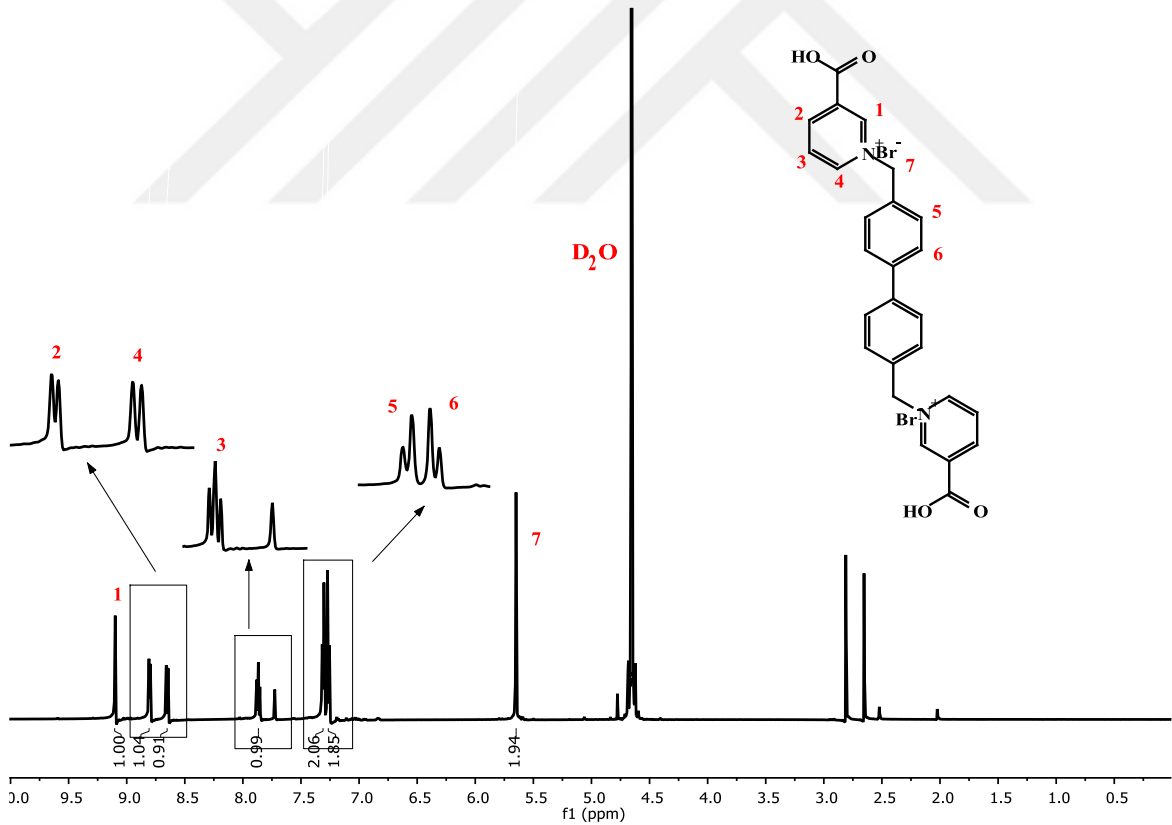
Kompleksler	MA (g/mol)	%C	%H	%N	Renk
(1) $\{[\text{MnCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_9\text{ClMn}$	612,87	52,95 (52,11)	3,83 (3,90)	8,22 (8,22)	Renksiz
(2) $[\text{CoCl}_2(\mu\text{-bipna}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Co}$	590,32	52,13 (52,98)	4,99 (4,53)	7,04 (7,23)	Mavi
(3) $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_7\text{ClCu}$	616,98	49,58 (49,80)	3,00 (3,78)	8,94 (8,30)	Yeşil
(4) $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{O}_6\text{F}_4\text{ClCu}$	646,28	47,55 (47,75)	3,84 (3,70)	8,44 (8,34)	Yeşil
(5) $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Cu}$	658,93	55,48 (55,62)	4,81 (4,67)	5,04 (4,99)	Yeşil
(6) $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipna})]_n$ $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Zn}$	560,71	55,49 (55,53)	4,94 (4,66)	6,98 (6,99)	Renksiz
(7) $\{[\text{Cd}(\mu\text{-bipna})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}\}_n$ $\text{C}_{55}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_{17}\text{Cd}$	1233,3	40,20 (40,29)	3,59 (3,55)	3,58 (3,52)	Renksiz

*Teorik sonuçlar parantez içinde verilmiştir.

4.2. NMR Analiz Sonuçları

H₂bipnaBr₂ ligandının ¹H-NMR spektrumu D₂O çözücüsü içinde alınmıştır. 5,65 ppm’de singlet olarak gözlenen pik 7 numaralı alifatik CH₂ grubuna ait iki protona karşılık gelmektedir. 7,30 ppm’de gözlenen pikler ise fenil grubunda bulunan CH grubundaki dört protona aittir. 7,87 ppm’de triplet olarak ortaya çıkan pik, nikotinik asit halkasında bulunan 3 numaralı CH grubundaki protona aittir. 8,81 ve 8,64 ppm’de bulunan dublet pikler ise nikotinik asit halkasında bulunan 2 ve 4 numaralı protonlara karşılık gelmektedir. Nikotinik asit grubunda bulunan azot atomunun etkisiyle yukarı alana kayarak 9,1 ppm’de gözlenen singlet pik ise, halkada bulunan 1 numaralı protona karşılık gelmektedir (Şekil 4.1).

- ¹H-NMR (D₂O, δ ppm): 5,65 (s, 4H, CH₂), 7,35-7,24 (m, 8H, CH_{ar}), 7,89-7,84 (m, 2H, CH_{ar}), 8,65 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH_{ar}), 8,81 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, CH_{ar}), 9,09 (s, 2H, CH_{ar}).

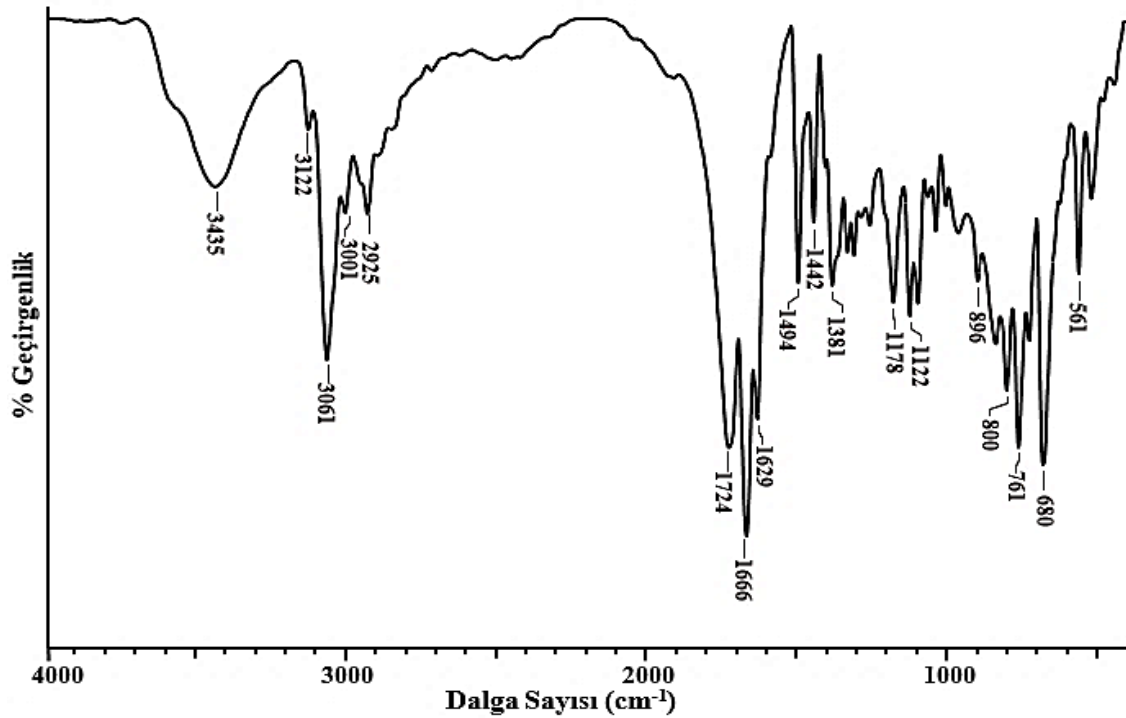


Şekil 4.1. H₂bipnaBr₂ bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu (D₂O, 500 MHz)

4.3. IR Analiz Sonuçları

1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür ($H_2bipnaBr_2$) ligandının IR spektrumu Şekil 4.2'de, komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.3-4.9'da verilmiştir. Komplekslerin spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında KBr ile disk yapılar kaydedilmiştir. Komplekslerin yapıları ile spektrumları arasındaki ilişki tartışılmıştır. IR spektrumu ile ligandların metale koordine olup olmadığı veya ligandın hangi atomu üzerinden metal iyonuna bağlandığı, ligandın IR spektrumundaki kaymalarından anlaşılabilmektedir.

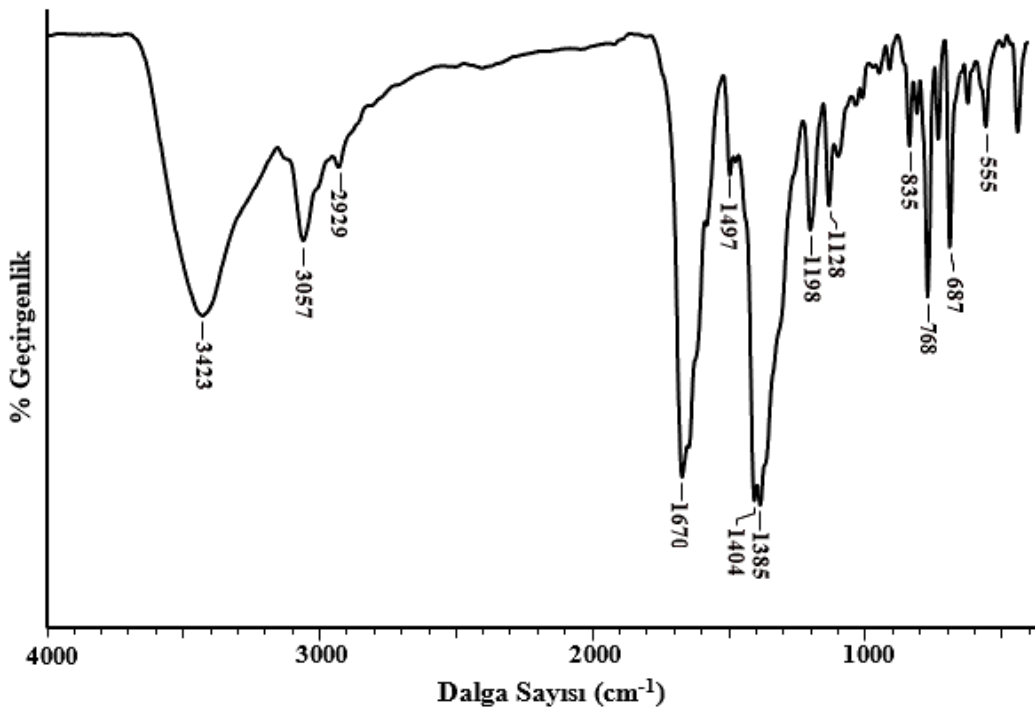
$H_2bipnaBr_2$ ligandının yapısında bulunan aromatik C-H titreşimleri 3122 ve 3061 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri ise $3001-2925\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1724 ve 1494 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1666 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli pik C=N titreşimine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.2. $H_2bipnaBr_2$ ligandının IR spektrumu

$\{[\text{MnCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1)

Kompleksin IR spektrumu Şekil 4.3’de verilmiştir. Spektrumda 3423 cm^{-1} ’de gözlenen yayvan pik kristal su molekülünün $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmıştır. Aromatik ve alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 3057 ve 2929 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandının IR spektrumunda 1724 cm^{-1} ’de gözlenen karboksilat gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimi, kompleksin IR spektrumunda 1670 cm^{-1} ’e kaymıştır. Karboksilat grubundaki 54 cm^{-1} ’lik kayma ligandın yapısındaki hidrojenin uzaklaştığını ve Mn(II) iyonlarına karboksilat oksijeninden koordine olduğunu göstermektedir. Kompleksin simetrik gerilme titreşimleri ise 1404 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Tamamlayıcı iyon olarak davranan nitrat iyonuna ait gerilme titreşimleri 1385 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır.

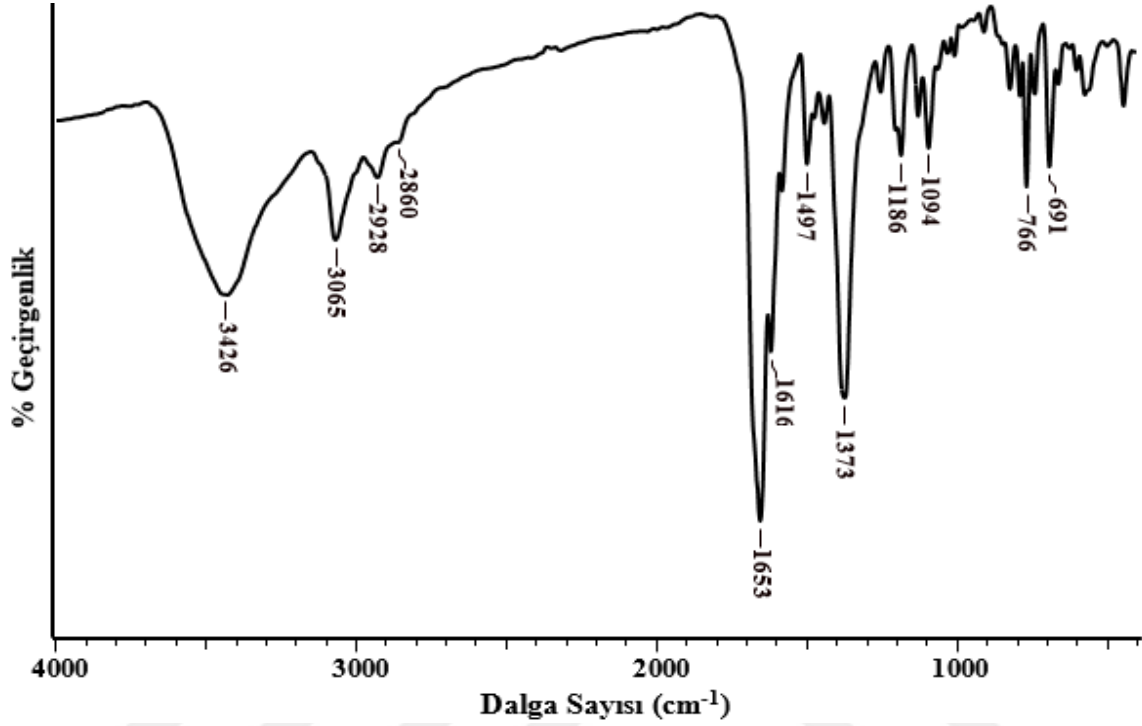


Şekil 4.3. $\{[\text{MnCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) kompleksinin IR spektrumu

$\{[\text{CoCl}_2(\mu\text{-bipna})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)

$\{[\text{CoCl}_2(\mu\text{-bipna})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksinin IR spektrumu Şekil 4.4’de verilmiştir. 3426 cm^{-1} ’de gözlenen yayvan pik kristal su molekülünün $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandına ait aromatik ve alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri $3065\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ aralığında zayıf şiddetli olarak ortaya çıkmıştır. Karboksilat gruplarına ait

asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1653 ve 1373 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandının karboksilat gruplarındaki yaklaşık 71 cm^{-1} 'lik kayma ligandın Co(II) iyonlarına karboksilat oksijenleri üzerinden koordine olduğunu göstermektedir.

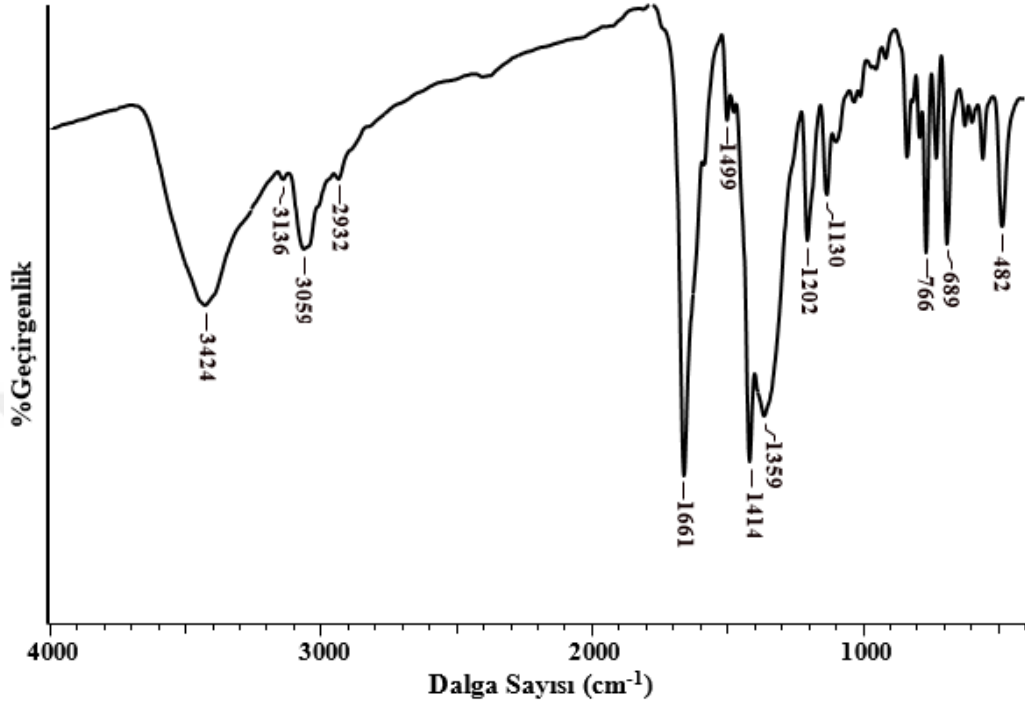


Şekil 4.4. $\{[\text{CoCl}_2(\mu\text{-bipna})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) kompleksinin IR spektrumu

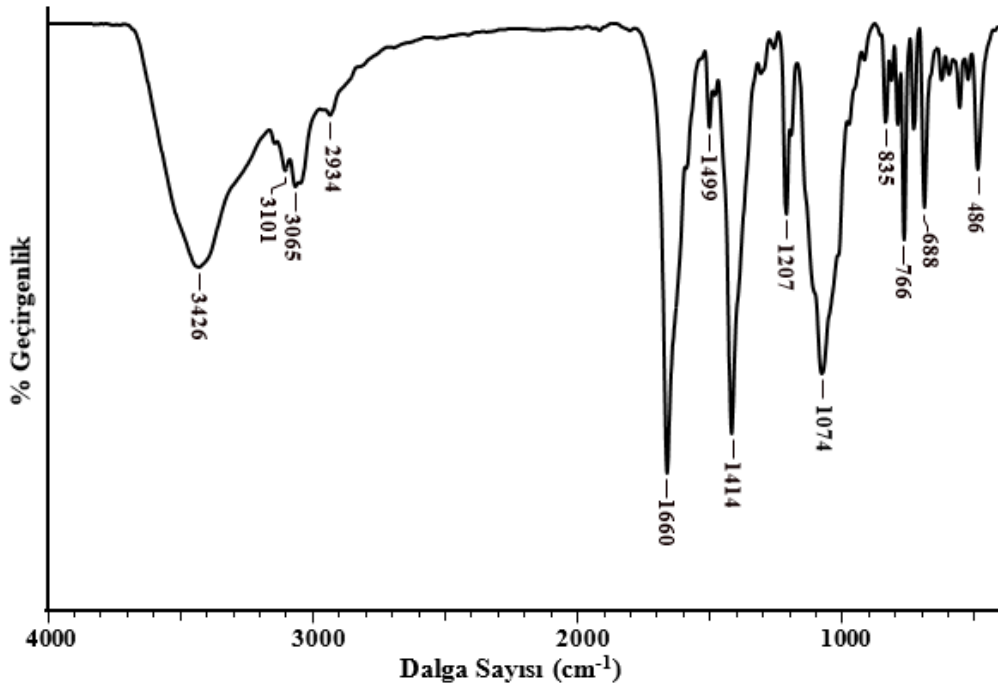
$\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3), $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{BF}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4), $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5)

Komplekslerin IR spektrumları Şekil 4.5-4.7 aralığında verilmiştir. 3-5 komplekslerinin yapıları ve spektrumları benzer olduğu için birlikte değerlendirilmiştir. 3-5 kompleksinin IR spektrumunda 3419-3426 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan pikler kristal su molekülünün $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3059-3065 ve 2932-2935 cm^{-1} aralığında gözlenen zayıf pikler $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandına ait aromatik ve alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandının karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri komplekslerin spektrumlarında daha düşük dalga sayısına kaymış ve sırasıyla 1660-1661 ve 1414 cm^{-1} 'de keskin pik olarak gözlenmiştir. Bu kaymalar karboksilat grubuna bağlı hidrojenin komplekslerin oluşumuyla uzaklaştığını ve $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandının Cu(II) iyonlarına koordine olduğunu göstermektedir. 3-5 komplekslerinin yapısında tamamlayıcı iyon olarak bulunan sırasıyla NO_3 , BF_4 ve ClO_4

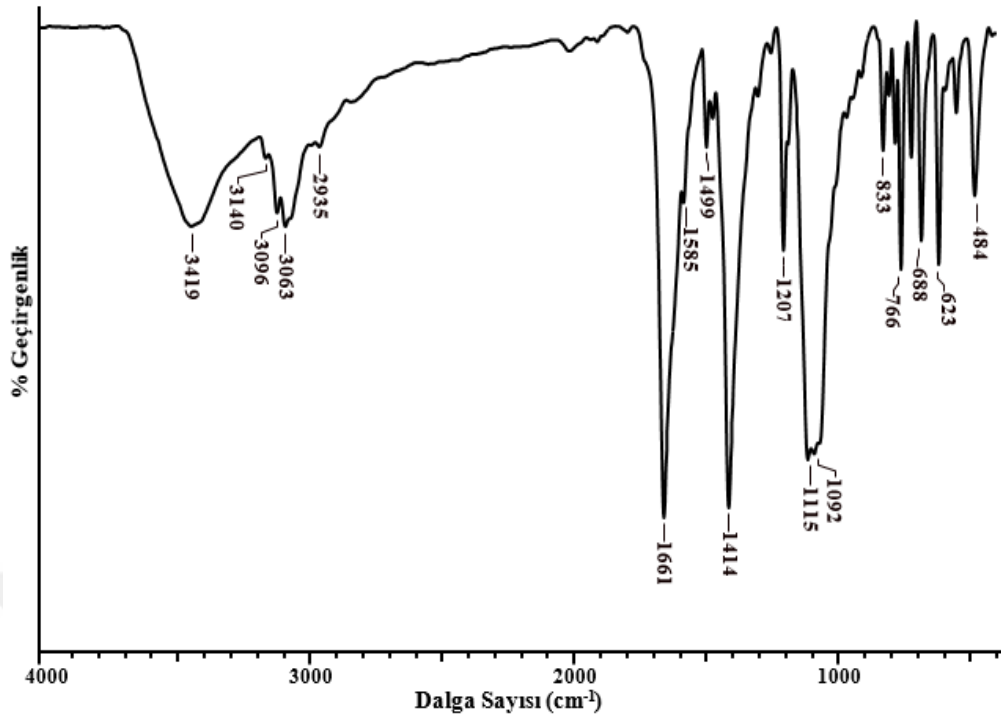
iyonlarına ait $\nu(\text{NO})$ gerilme titreşimi 1359 cm^{-1} 'de, BF_4 iyonunun $\nu(\text{BF})$ gerilme titreşimi 1074 cm^{-1} 'de ve ClO_4 iyonunun $\nu(\text{ClO})$ gerilme titreşimi ise 1115 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.5. $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.6. $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.7. $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5) kompleksinin IR spektrumu

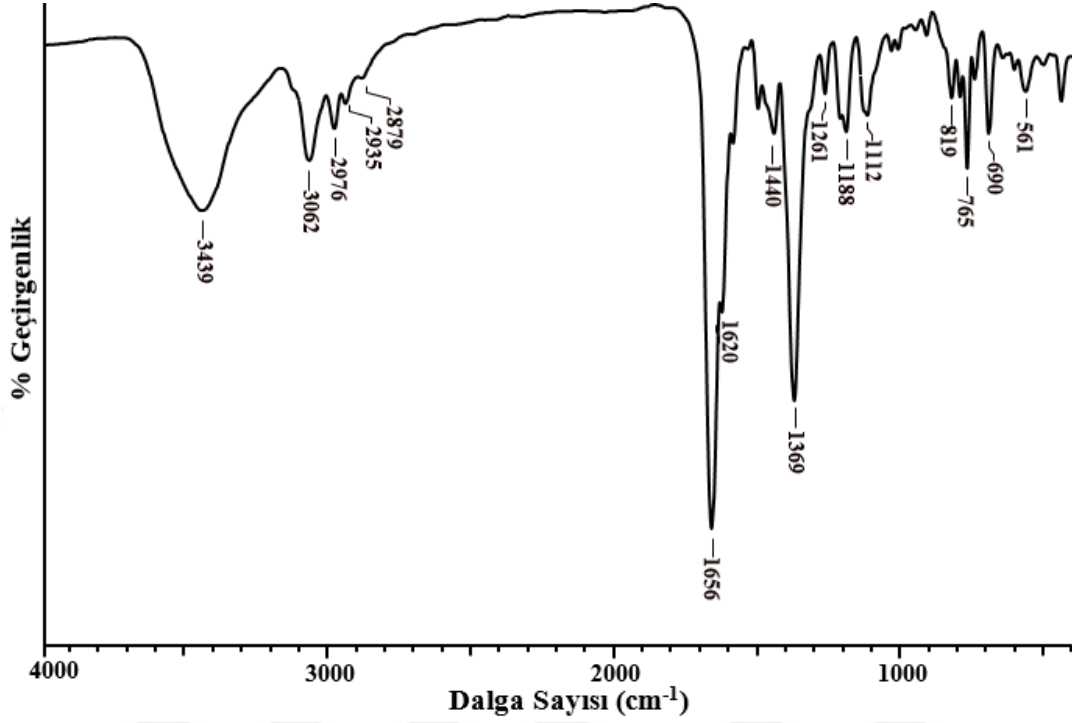
$[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipna})]_n$ (6)

$[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipna})]_n$ (6) kompleksinin Şekil 4.8’de görülen IR spektrumunda, 3062 ve 2879 cm^{-1} aralığında zayıf olarak gözlenen pikler sırasıyla aromatik ve alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimlerine, 1656 ve 1369 cm^{-1} ’de gözlenen şiddetli pikler ise karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Diğer komplekslerde olduğu gibi bu komplekste de asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri düşük dalga sayısına kaymıştır. Bu kayma $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandının yapısında bulunan karboksil grubundan hidrojenin uzaklaştığını ve $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandının Zn(II) iyonuna karboksilat oksijeninden koordine olduğunu göstermiştir.

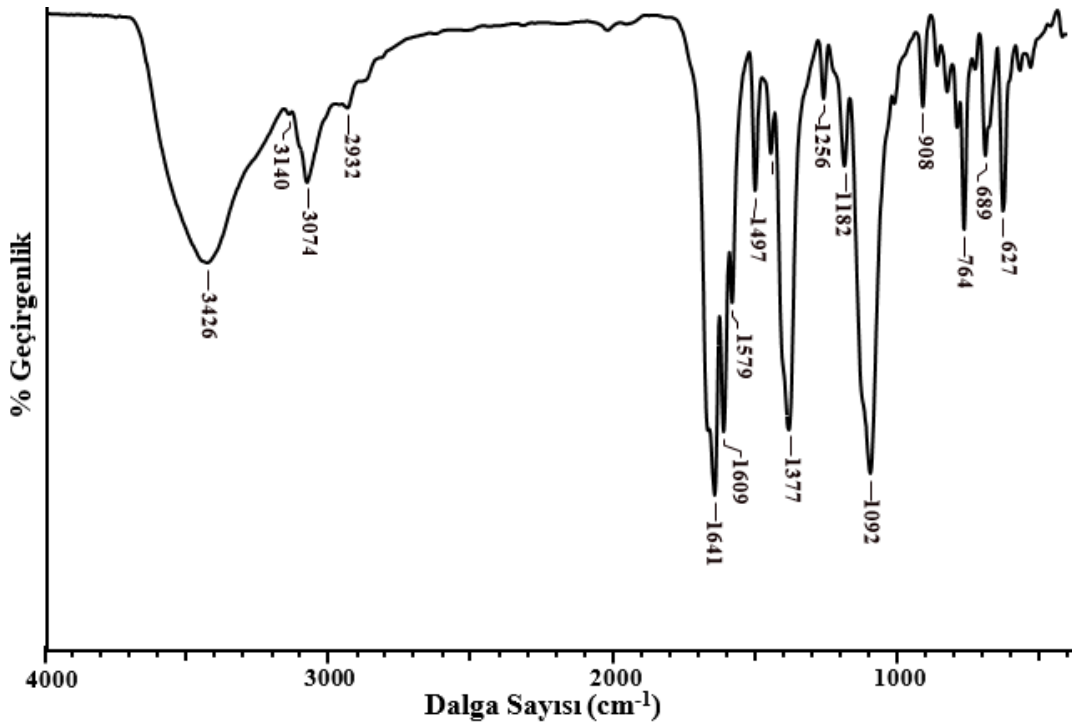
$\{[\text{Cd}(\mu\text{-bipna})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}\}_n$ (7)

$\{[\text{Cd}(\mu\text{-bipna})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}\}_n$ kompleksinin IR spektrumu Şekil 4.9’da verilmiştir. Kompleksin aromatik ve alifatik $\nu(\text{CH})$ gerilme titreşimleri sırasıyla 3074 ve 2932 cm^{-1} ’de ortaya çıkmıştır. Karboksilat gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1641 ve 1377 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Ligandın yapısındaki karboksilat grubu ait pikler 83 cm^{-1} kaymıştır. Bu kayma karboksilat grubunda bulunan hidrojenin uzaklaştığını ve $\text{H}_2\text{bipnaBr}_2$ ligandının Cd(II) iyonlarına karboksilat oksijeninden koordine olduğunu

göstermektedir. Tamamlayıcı iyon olarak davranan ClO_4 iyonunun $\nu(\text{ClO})$ gerilme titreşimi ise 1092 cm^{-1} 'de görülmektedir.



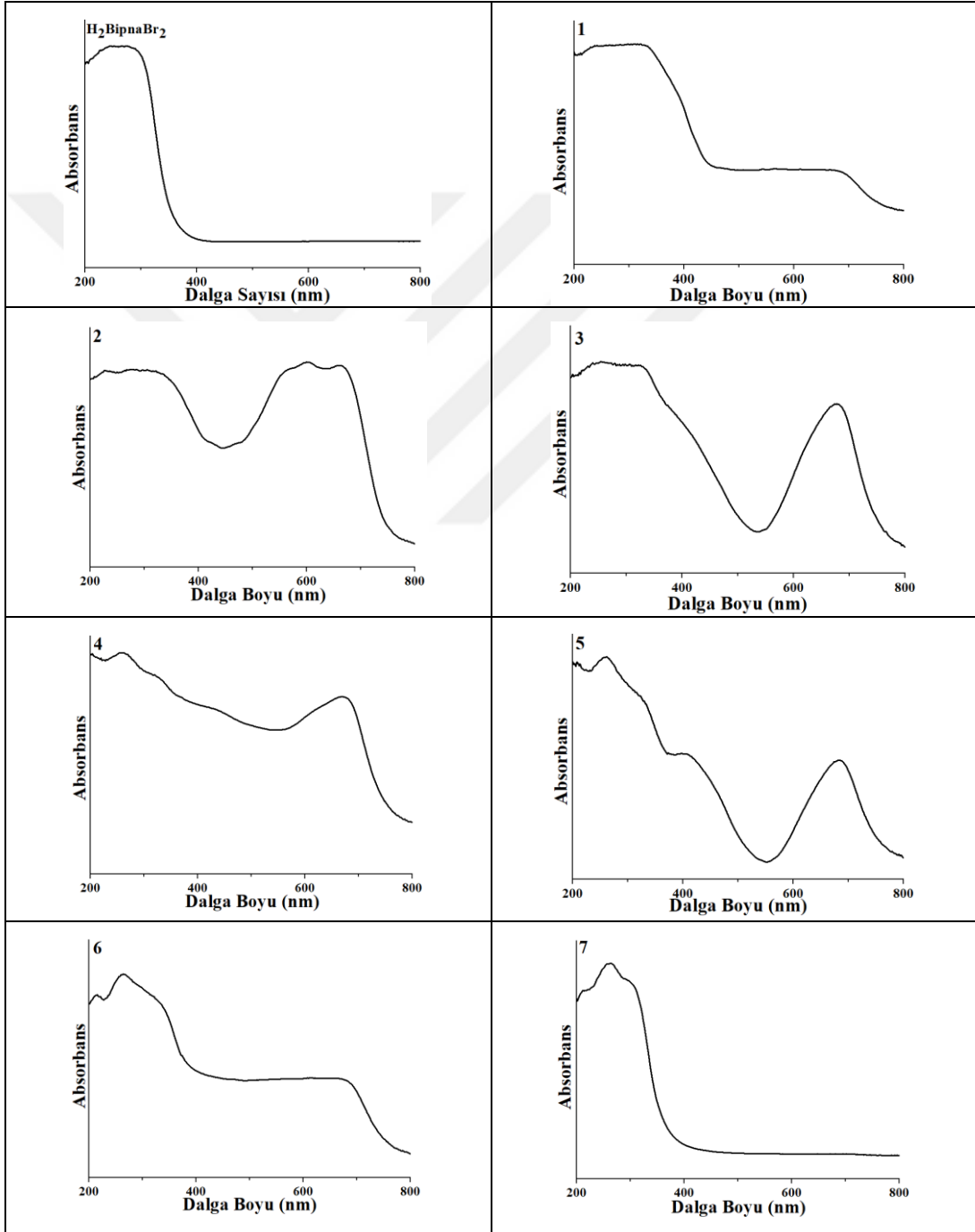
Şekil 4.8. $[\text{ZnCl}_2(\mu\text{-bipna})]_n$ (6) kompleksinin IR spektrumu



Şekil 4.9. $\{[\text{Cd}(\mu\text{-bipna})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}\}_n$ (7) kompleksinin IR spektrumu

4.4. UV-vis. Analiz Sonuçları

Renksiz olan Mn(II) ve Zn(II) komplekslerinde beklenildiği gibi görünür bölgede absorpsiyon gözlenmemiştir. 3-5 numaralı yeşil renkli Cu(II) komplekslerinde ise yaklaşık 692 nm’de d-d geçişine ait absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Bu geçişler $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ geçişine karşılık gelmektedir. Co(II) kompleksinde (2) ise d-d geçişlere karşılık gelen 605 ve 687 nm’de iki pik gözlenmiştir. Bu sonuçlar komplekslerin renkleri ile uyumludur. (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Komplekslere ait UV-vis. spektrumları

4.5. X-Işınları Tek Kristal Analiz Sonuçları

Tez kapsamında 7 koordinasyon polimeri sentezlenmiş ve yapıları X-ışınları tek kristal çalışmaları ile aydınlatılmıştır. Komplekslere ait kristal yapıları Şekil 4.11-4.17’de, Kristal verileri Çizelge 4.2-4.3.’de ve bağ uzunlukları ile bağ açıları ise Çizelge 4.4-4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.2. 1-4 Komplekslerine ait kristal verileri

Kompleks	1	2	3	4
Formülü	C ₂₆ H ₂₄ N ₃ O ₉ ClMn	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₆ Cl ₂ Co	C ₂₆ H ₂₀ N ₃ O ₇ ClCu	C ₂₆ H ₂₄ BN ₂ O ₆ F ₄ ClCu
MA (gmol ⁻¹)	612,87	590,32	616,98	646,28
Difraktometre	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Rad. /λ (Å)	Mo-K _α / 0,71073	Mo-K _α / 0,71073	Mo-K _α / 0,71073	Mo-K _α / 0,71073
Sıcaklık (K)	306	306	293	293
Renk	Renksiz	Mavi	Yeşil	Yeşil
Kristal sistemi	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik	Ortorombik
Uzay grubu	<i>Cmcm</i>	<i>Cmce</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
a (Å)	26,470 (2)	30,795 (5)	26,512 (3)	26,274(2)
b (Å)	8,5317 (7)	16,042 (3)	8,4090 (7)	8,4216(6)
c (Å)	25,495 (2)	14,922 (2)	26,290 (3)	26,417(2)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	5757,7 (8)	7372 (2)	5861,1 (10)	584,2 (8)
Z	8	8	8	8
d (g cm ⁻³)	1,331	0,999	1,287	1,387
θ _{maks} (°)	3,0–15,1	3,0–25,6	3,0–25,9	3,0–28,4
R _{int.}	0,098	0,153	0,197	0,127
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,100	0,078	0,213	0,094
wR(F ²)	0,258	0,271	0,478	0,220
S	1,07	1,02	1,14	1,05

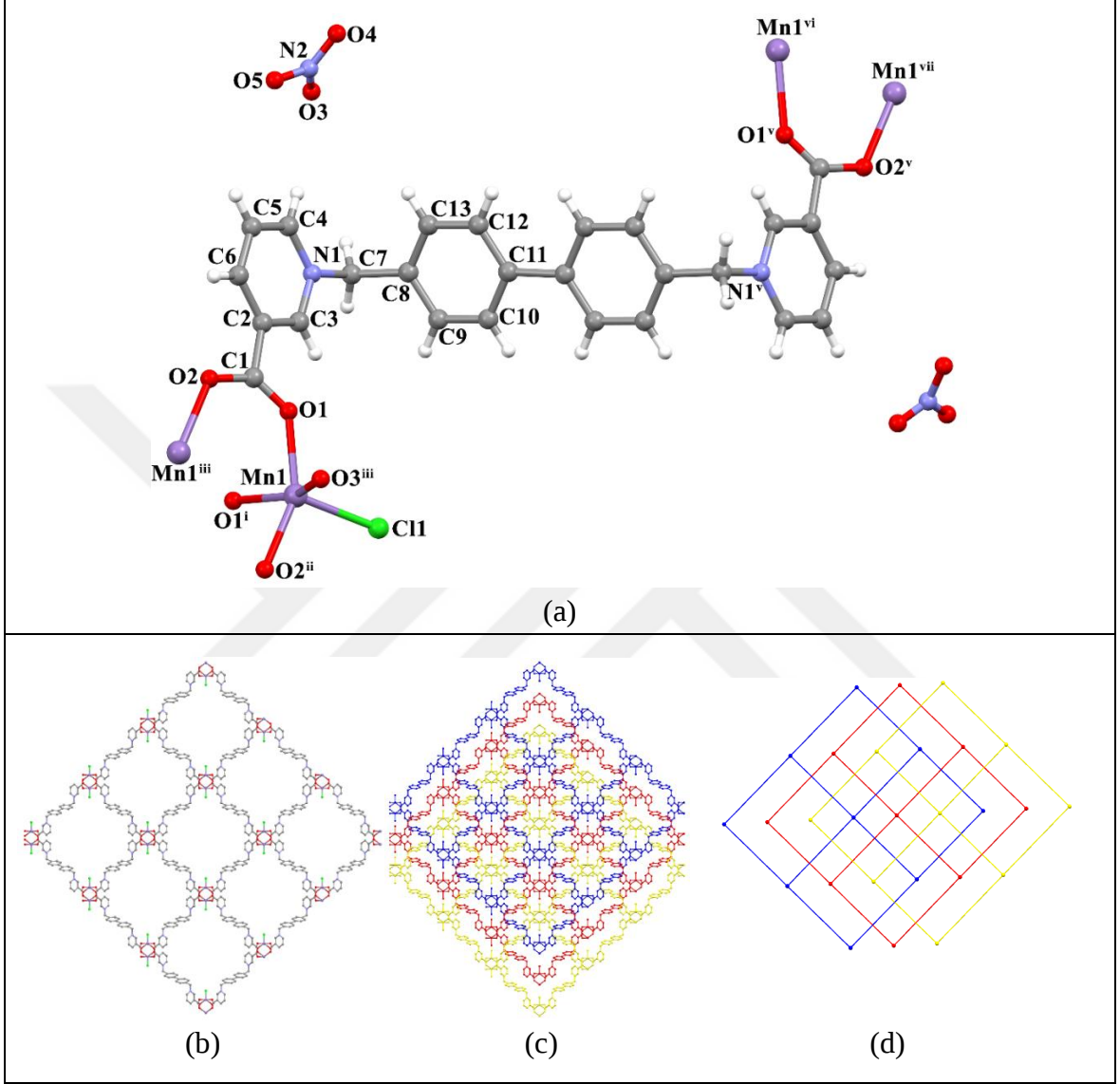
Çizelge 4.3. 5-7 Komplekslerine ait kristal verileri

Kompleks	5	6	7
Formülü	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ Cl ₂ Cu	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ Cl ₂ Zn	C ₅₅ H ₄₇ Cl ₂ N ₅ O ₁₇ Cd
MA (gmol ⁻¹)	658,93	560,71	1233,3
Difraktometre	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD	Bruker APEX II CCD
Rad. /λ (Å)	Mo-K _α / 0,71073 Å	Mo-K _α / 0,71073	Mo-K _α / 0,71073
Sıcaklık (K)	297	293	200
Renk	Yeşil	Bronz	Renksiz
Kristal sistemi	Ortorombik	Monoklinik	Tetragonal
Uzay grubu	<i>Cmcm</i>	<i>C2/c</i>	<i>I41/acd</i>
a (Å)	26,483 (2)	30,856 (3)	28,3389 (5)
b (Å)	8,5229 (7)	16,0401 (13)	28,3389 (5)
c (Å)	26,385 (2)	14,9876 (11)	16,0224 (3)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90,073 (9)	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	5955,4 (9)	7418,0 (12)	12867,5 (5)
Z	8	8	8
d (g cm ⁻³)	1,331	1,004	1,382
θ _{maks} (°)	3,0–24,8	2,0–26,4	2,1–28,4
R _{int.}	0,151	0,289	0,091
R[F ² > 2σ(F ²)]	0,086	0,208	0,087
wR(F ²)	0,279	0,417	0,276
S	1,02	1,14	1,06

{[MnCl(μ₄-bipna)](NO₃)·2H₂O}_n (1)

Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.11 a.'da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.4'de verilmiştir. Kompleks ortorombik birim hücrede ve *cmcm* uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde bir Mn(II) iyonu, bir klorür, yarım bipna ligandı, bir nitrat iyonu ve iki kristal su molekülü bulunmaktadır. Çözücü moleküllerin yapısındaki disorderdan dolayı yapı çözümünde kristal su molekülleri maskelenmiş ve yapıdan uzaklaştırılmıştır. Kompleksin yapısında bulunan kristal su molekülleri elementel

ve termik analiz çalışmalarıyla tespit edilmiştir. Mn(II) iyonu, ekvatoryal düzlemde dört farklı bipna ligandının karboksilat grubuna ait oksijen atomlarıyla koordine olmuştur.



Şekil 4.11. (a) 1 kompleksinin molekül yapısı (i) $-x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $x, -y, -z+1$; (iv) $x, y, -z+3/2$; (v) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (vi) $1/2+x, 1,5-y, 1-z$; (vii) $1/2+x, 1,5+y, z$ (b) 2D yapısı (c) üç kat iç içe geçmiş (2D+2D+2D) supramoleküler yapısı, (d) 1 kompleksinin topolojik yapısı

Klorür ligandının eksen konumunda Mn(II) iyonuna koordine olmasıyla kompleksin bozulmuş karepiramit geometrisi tamamlanmıştır. Nitrat iyonları ise beklenildiği gibi Mn(II) iyonuna koordine olmamış, yük denkliliğini sağlamak üzere tamamlayıcı iyon olarak davranmıştır. Dört farklı bipna ligandının, karboksilat grubunda bulunan birer oksijen atomu ile iki farklı Mn(II) iyonuna köprü olarak koordine olmasıyla vapor çarkı olarak bilinen dinükleer yapı meydana gelmiştir. Dinükleer yapılar ikincil inşa birimi (SBU) olarak ta

bilinmektedir. Bipna ligandının karboksilat oksijen atomlarının her birinden tek dişli (tetrakis(monotendat)) olarak SBU birimlerine koordine olmasıyla iki boyutlu yapı meydana gelmiştir (Şekil 4.11b). Kompleksin yapısında bulunan bipna ligandına ait CH₂ (C7-H7A) ve CH (C4-H4) grubu ile nitrat iyonları arasında meydana gelen C-H...O hidrojen bağlarıyla komşu 2D birimleri birbirine bağlanmış ve üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur. Kompleksteki Mn1-O1 ve Mn1-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 2,123(17) ve 2,154(16) Å şeklindedir. Bu değerler literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir (Yahia, 2019). Kompleksin yapısını sadeleştirmek amacıyla topolojik analizi yapılmıştır. SBU birimleri tek bir nokta, ligandlar ise çubuk olarak belirlenerek Şekil 4.11c’de görülen şekil elde edilmiştir. Kompleksin 4⁴.6² nokta sembolüne ve sql/Shubnikov tetragonal düzlem ağı topolojisine sahip olduğu belirlenmiştir.

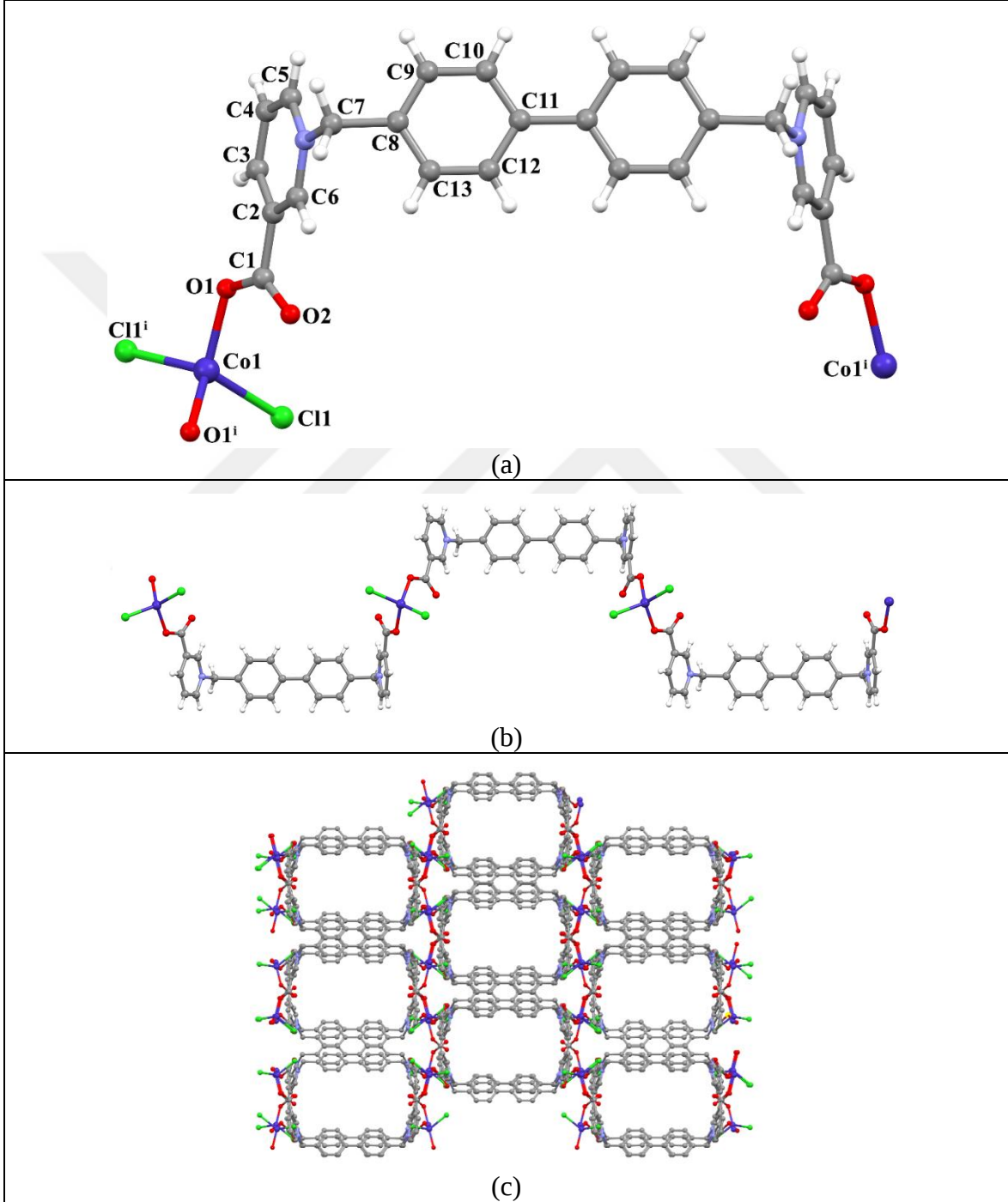
Çizelge 4.4. 1 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Mn1–Cl1	2,383 (8)	Mn1–O2 ⁱⁱ	2,154 (16)
Mn1–O1	2,123 (17)		
Bağ açıları (°)			
O1–Mn1–Cl1	111,5 (5)	O1–Mn1–O2 ⁱⁱⁱ	86,8 (5)
O1 ⁱ –Mn1–O1	85,3 (9)	O2 ⁱⁱ –Mn1–Cl1	98,9 (6)
O1–Mn1–O2 ⁱⁱ	149,4 (6)	O2 ⁱⁱ –Mn1–O2 ⁱⁱⁱ	85,1 (8)
Simetri kodları: (i) $-x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $x, -y, -z+1$; (iv) $x, y, -z+3/2$; (v) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (vi) $1/2+x, 1,5-y, 1-z$; (vii) $1/2+x, 1,5+y, z$.			

{[CoCl₂(μ-bipna)]·2H₂O}_n (2)}

Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.12a’da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.5’de verilmiştir. Kompleks ortorombik birim hücrede ve *cmce* uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde yarım Co(II) iyonu, yarım bipna ve bir kloro ligandı bulunmaktadır. Kompleksin çözücü moleküllerindeki bozukluklardan (disorder) dolayı yapıdan maskelenerek silinmiştir. Kompleksin termik analizinden yapıda iki adet su olduğu tespit edilmiştir. Co(II) iyonu dört koordinasyonludur ve kompleks tetrahedral geometri sergilemiştir. Bipna ligandı komşu iki Co(II) iyonuna karboksilat grubuna ait oksijen atomlarından köprü ligandı olarak koordine olmuş ve 1D zig zag yapıyı

meydana getirmiştir (Şekil 4.12b). Co-O ve Co-Cl bağ uzunlukları sırasıyla 1,958 ve 2,294 Å'dur. Bu değerler literatürle uyumludur (Miecznikowski vd., 2020). Komşu 1D birimlerinin C-H...O ve C-H...Cl etkileşimleri ile birbirine bağlanmasıyla 1D gözenek içeren üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur (Şekil 4.12c).



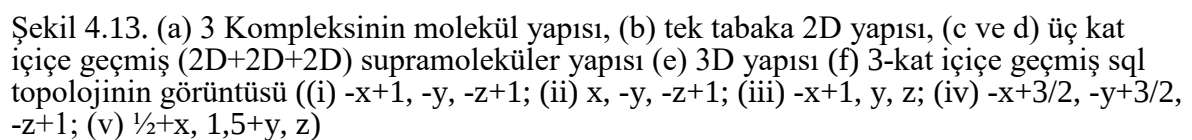
Şekil 4.12. (a) 2 kompleksinin molekül yapısı, (b) 1D yapısı, (c) Üç boyutlu supramoleküler yapısı, (i) $-x+3/2, y, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y, z$

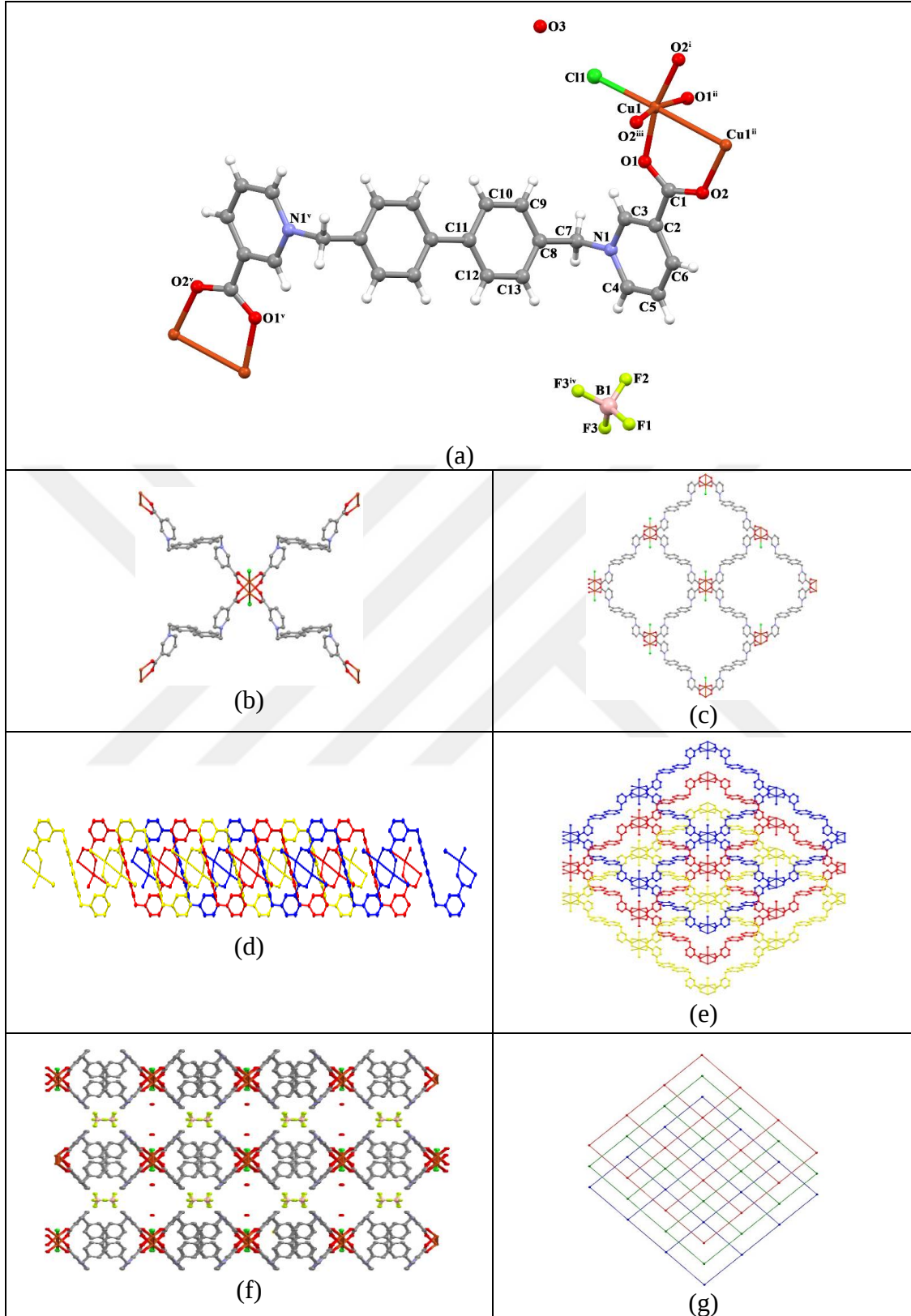
Çizelge 4.5. 2 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Co1–O1	1,958 (3)	Co1–Cl1	2,2946 (13)
Bağ açıları (°)			
Cl1–Co1–Cl1 ⁱ	114,32 (8)	O1–Co1–Cl1	111,84 (12)
O1–Co1–Cl1 ⁱ	97,82 (12)	O1 ⁱ –Co1–O1	124,1 (2)
Simetri kodları: (i) $-x+3/2, y, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y, z$.			

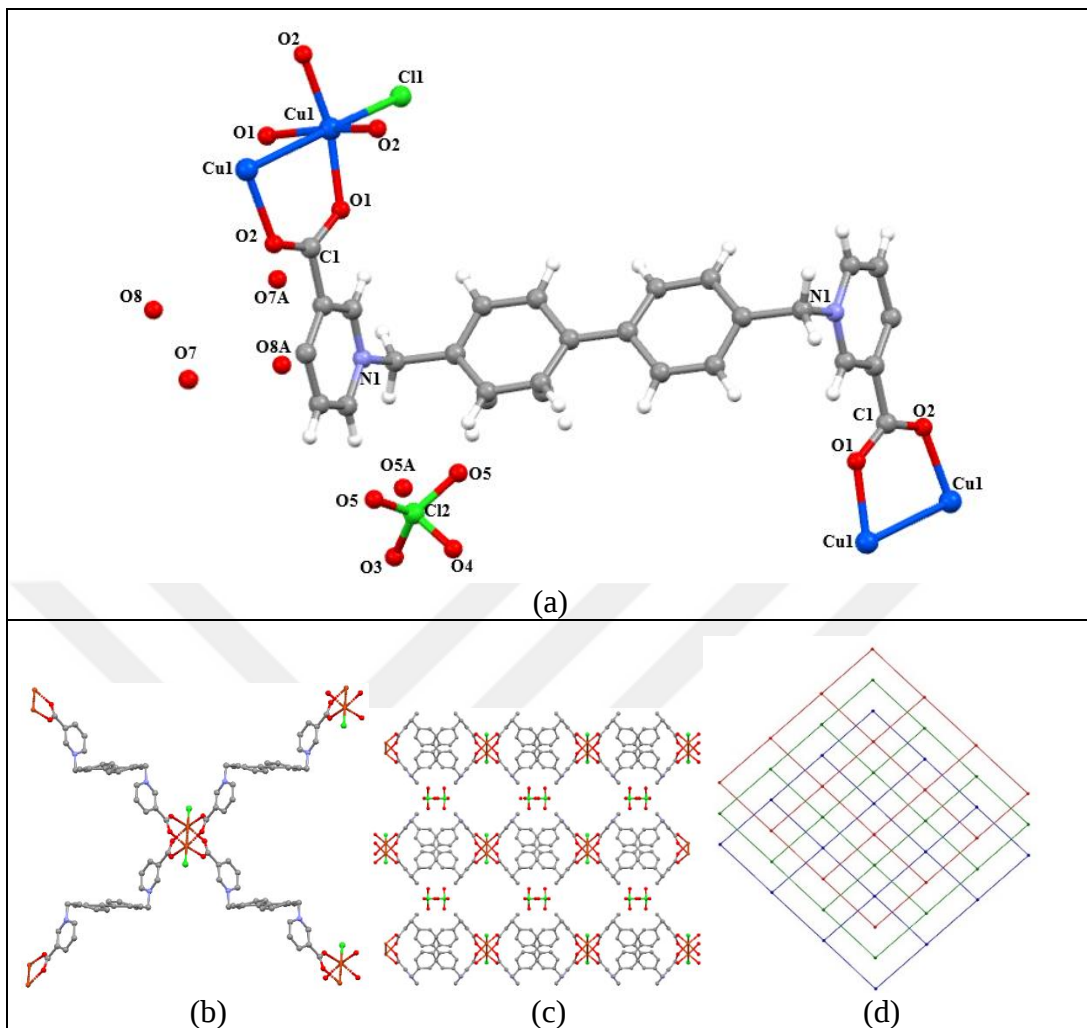
$\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3), $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) ve $\{[\text{CuCl}(\mu_4\text{-bipna})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5)

Komplekslerin molekül yapıları sırasıyla Şekil 4.13-4.15’de, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) sırasıyla Çizelge 4.6-4.8’de verilmiştir. 3-5 komplekslerinin yapıları benzer olduğu için birlikte değerlendirilmiştir. Kompleksler, ortorombik sistemde ve Cmc₂m uzay grubunda kristallenmiştir. Komplekslerin asimetrik biriminde yarım Cu(II) iyonu, yarım klorür ve yarım bipna ligandı bulunmaktadır. Ayrıca 3 kompleksinin asimetrik biriminde bir nitrat iyonu ile iki su molekülü, 4 kompleksinin asimetrik biriminde bir tetrafloroborat iyonu ile iki su molekülü ve 5 kompleksinin asimetrik biriminde ise bir perklorat iyonu ile iki su molekülü yer almaktadır. Komplekslerin yapısında bulunan kristal su molekülleri 1 kompleksinde olduğu gibi disorder içerdiğinden maskelenmiş ve kristallerin çözümü yapılırken yapıdan uzaklaştırılmıştır. Kristal su moleküllerinin miktarı termik ve elementel analiz çalışmalarıyla belirlenmiştir. Cu(II) iyonları dört farklı bipna ligandına ait dört oksijen atomu ve bir kloro ligandı ile koordine olmuş ve bozulmuş karepiramit geometriyi oluşturmuştur. Komşu Cu(II) iyonlarının dört farklı bipna ligandı ile köprülenmesi sonucu vapor çarkı $\{\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4\}$ olarak tanımlanan ikincil inşa birimi (SBU) oluşmuş ve iki boyutlu yapı meydana gelmiştir. Dinükleer birimde Cu1...Cu1ⁱ arasındaki en yakın mesafe 2,756 Å olarak ölçülmüştür. Kloro ligandının eksen konumundan Cu(II) iyonuna koordine olmasıyla karepiramit geometri tamamlanmıştır. Bipna ligandı dört karboksilat oksijen atomuyla dört Cu(II) iyonuna dört dişli ligant olarak koordine olmuştur. 3 kompleksinde Cu1-O1 ve Cu1-Cl1 bağ uzunluklarının sırasıyla 1,983 ve 2,470 Å olduğu belirlenmiştir. Bu değerler literatürdeki değerlerle uyumludur (Buvaylo vd., 2018). 3 kompleksinde nitrat, 4 kompleksinde tetrafloroborat ve 5 kompleksinde perklorat iyonları 2D birimler arasında C–H...O, C–H...F ve C–H...O etkileşimleriyle 3D supramoleküler yapıyı oluşturmuştur.





Şekil 4.14. (a) 4 kompleksinin molekül yapısı, (b) vapor çarkı yapısı (c) 2D yapısı (d ve e) üç kat içiçe geçmiş (2D+2D+2D) supramoleküler yapısı (f) 3D yapısı ve (g) topolojik yapısı, ((i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $x, -y, -z+1$; (iii) $-x+1, y, z$; (iv) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (v) $1/2+x, 1,5+y, z$)



Şekil 4.15. (a) 5 kompleksinin molekül yapısı, (b) Kompleksin vapor çark modeli (c) Üç boyutlu supramoleküler yapısı d) Topolojik yapısı

Çizelge 4.6. 3 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1–Cu1 ⁱ	2,756 (3)	Cu1–O1 ⁱⁱ	1,983 (6)
Cu1–Cl1	2,469 (5)	Cu1–O1	1,983 (6)
Cu1–O2 ⁱ	1,979 (7)	Cu1–O2 ⁱⁱⁱ	1,979 (7)
Bağ açıları (°)			
O1–Cu1–Cu1 ⁱ	79,6 (2)	O2 ⁱⁱⁱ –Cu1–O1	90,8 (3)
O1 ⁱⁱ –Cu1–Cu1 ⁱ	79,6 (2)	O2 ⁱ –Cu1–O1 ⁱⁱ	90,8 (3)
O1–Cu1–O1 ⁱⁱ	87,1 (5)	O2 ⁱⁱⁱ –Cu1–O1 ⁱⁱ	165,3 (3)
Simetri kodları: (i) -x+1, -y, -z+1; (ii) -x+1, y, z; (iii) x, -y, -z+1; (iv) -x+1/2, -y+3/2, -z+1; (v) x, y, -z+1/2.			

Çizelge 4.7. 4 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1–Cu1 ⁱ	2,774 (3)	Cu1–O1	1,981 (6)
Cu1–Cl1	2,412 (4)	Cu1–O2 ⁱ	1,974 (5)
Bağ açıları (°)			
O1–Cu1–Cu1 ⁱ	79,45 (18)	O2 ⁱⁱⁱ –Cu1–O1	91,2 (3)
O1 ⁱⁱ –Cu1–Cu1 ⁱ	79,45 (18)	O2 ⁱ –Cu1–O1 ⁱⁱ	91,2 (3)
O1–Cu1–O1 ⁱⁱ	87,1 (4)	O2 ⁱⁱⁱ –Cu1–O1 ⁱⁱ	165,2 (2)
Simetri Kodları: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+1, y, z$; (iii) $x, -y, -z+1$; (iv) $x, y, -z+3/2$			

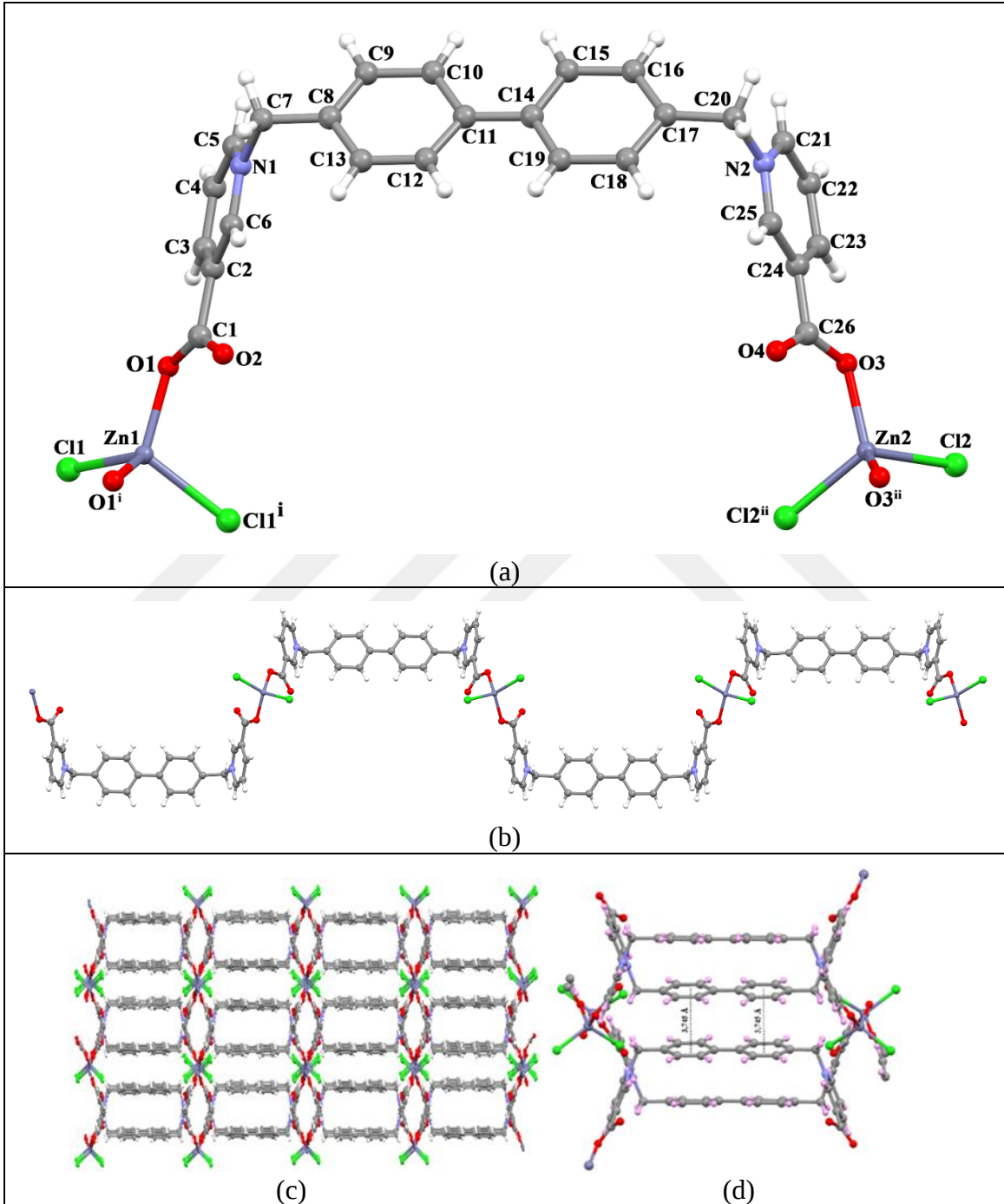
Çizelge 4.8. 5 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu1–Cu1 ⁱ	2,8217 (18)	Cu1–O1	1,972 (4)
Cu1–Cl1	2,416 (3)	Cu1–O2 ⁱ	1,984 (4)
Bağ açıları (°)			
O1–Cu1–Cu1 ⁱ	78,68 (13)	O2 ⁱ –Cu1–O2 ⁱⁱ	87,5 (2)
O2 ⁱⁱ –Cu1–Cu1 ⁱ	84,60 (12)	O1–Cu1–O2 ⁱⁱ	90,22 (19)
O1 ⁱⁱⁱ –Cu1–Cu1 ⁱ	78,68 (13)	O1 ⁱⁱⁱ –Cu1–O1	87,2 (3)
Simetri Kodları: (i) $-x+1, -y+2, -z+1$; (ii) $x, -y+2, -z+1$; (iii) $-x+1, y, z$; (iv) $x, y, -z+1/2$			

[ZnCl₂(μ-bipna)]_n (6)

Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.16a'da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.9'da verilmiştir. Kompleks monoklinik birim hücrede ve $C2/c$ uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik biriminde iki yarım Zn(II) iyonu, bir bipna ve iki kloro ligandı bulunmaktadır. Yapıda aynı çevreye sahip iki Zn(II) iyonu vardır ve her ikisi de tetrahedral geometri sergilemiştir. Bipna ligandı karboksil oksijeninden iki Zn(II) iyonuna köprü ligandı olarak koordine olmuş ve bir boyutlu (1D) ve zig zag yapıları kompleks meydana gelmiştir (Şekil 4.16b). Zn-O ve Zn-Cl bağ uzunlukları 1,981-2,286 Å aralığındadır

ve literatürdeki değerlerle uyumludur (Pye vd., 2006). Komşu 1D birimlerinin C–H...O ve C–H...Cl etkileşimleri ile birbirine bağlanmasıyla 1D gözenek içeren üç boyutlu supramoleküler yapı oluşmuştur (Şekil 4.16 c.).



Şekil 4.16. (a) Kompleks 6'nın molekül yapısı, (b) 1D yapısı, (c-d) 3D supramoleküler yapısı ve $\pi \cdots \pi$ etkileşimi ((i) 2-x, y, $\frac{1}{2}$ -z (ii) 1-x, y, $\frac{1}{2}$ -z)

Çizelge 4.9. 6 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

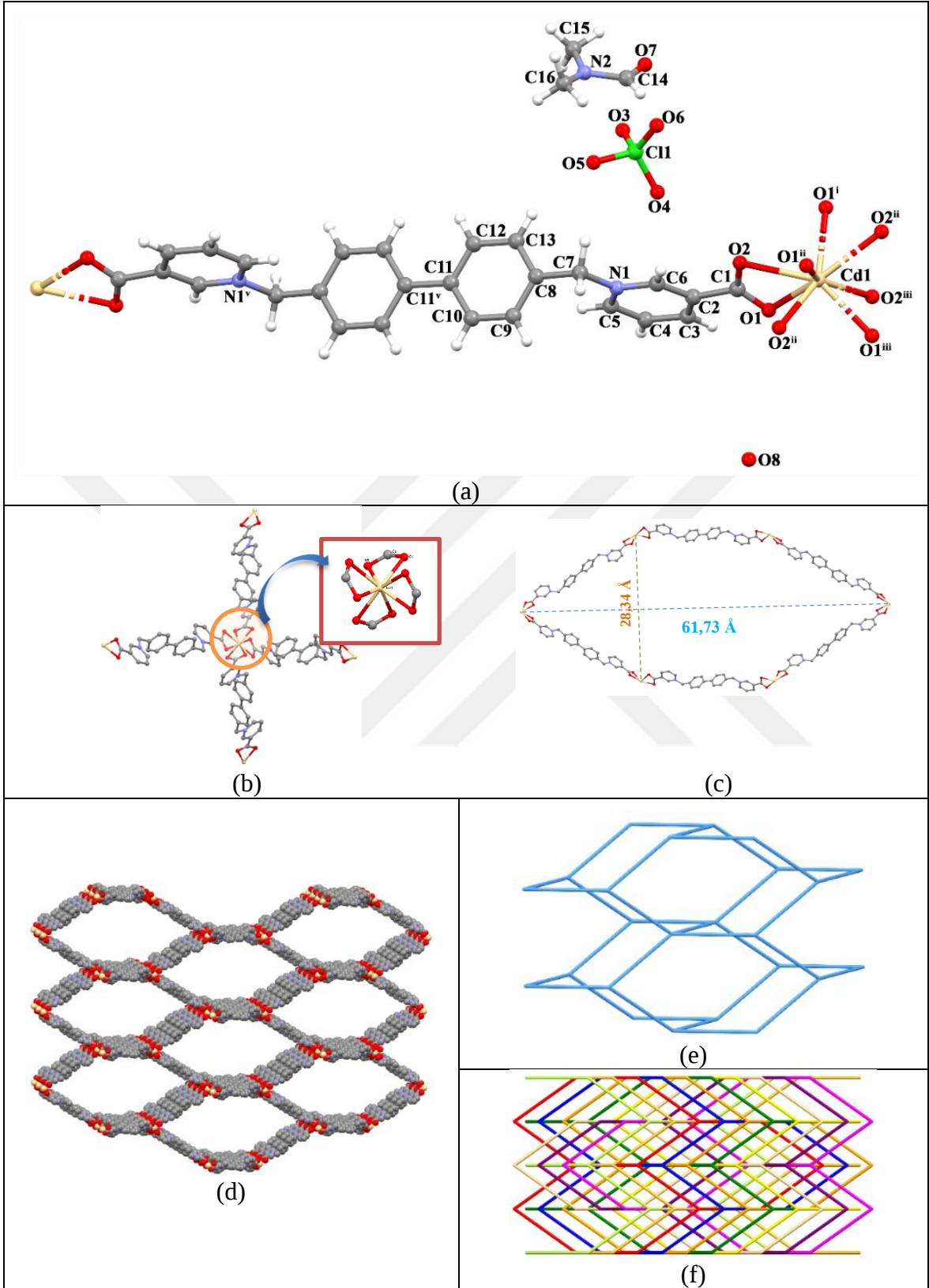
Bağ uzunlukları (Å)			
Zn1–Cl1	2,286 (4)	Zn2–Cl2	2,282 (4)
Zn1–O1	1,981 (10)	Zn2–O3	1,983 (10)
Bağ açıları (°)			
Cl1–Zn1–Cl1 ⁱ	114,3 (3)	Cl2 ⁱⁱ –Zn2–Cl2	114,2 (3)
O1–Zn1–Cl1	111,1 (4)	O3–Zn2–Cl2 ⁱⁱ	99,4 (4)
O1 ⁱ –Zn1–Cl1	99,1 (4)	O3–Zn2–Cl2	110,9 (4)
O1–Zn1–O1 ⁱ	122,8 (7)	O3–Zn2–O3 ⁱⁱ	122,8 (7)
Simetri kodları: (i) 2-x, y, ½-z (ii) 1-x, y, ½-z			

{[Cd(μ-bipna)](ClO₄)₂·DMF}_n (7)

Kompleksin molekül yapısı Şekil 4.17a’da, bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Çizelge 4.10’da verilmiştir. Kompleks tetragonal birim hücrede ve *I41/acd* uzay grubunda kristallenmiştir. Kompleksin asimetrik birimi, 0,25 Cd(II) iyonu, yarım bipna ligandı, yarım perklorat iyonu ve 0,25 DMF molekülünden oluşmuştur.

Çizelge 4.10. 7 kompleksinin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)			
Cd1-O2 ⁱ	2,467 (5)	Cd1-O1	2,389 (5)
Cd1-O2	2,467 (5)	Cd1-O1 ⁱⁱ	2,389 (5)
Cd1-O1 ⁱⁱⁱ	2,389 (5)	Cd1-O1 ⁱ	2,389 (5)
Bağ açıları (°)			
O2–Cd1–C1	26,9 (2)	O1–Cd1–O2	54,25 (18)
O2 ⁱ –Cd1–C1	146,58(19)	O1 ⁱⁱ –Cd1–O2	146,01(18)
O1 ⁱ –Cd1–O2	82,82 (17)	O5–Cl1–O4	110,0 (17)
O3–Cl1–O4	104,4 (12)		
Simetri kodları: (i) -y+3/4, x-1/4, -z+5/4; (ii) y+1/4, -x+3/4, -z+5/4; (iii) -x+1, -y+1/2, z.			

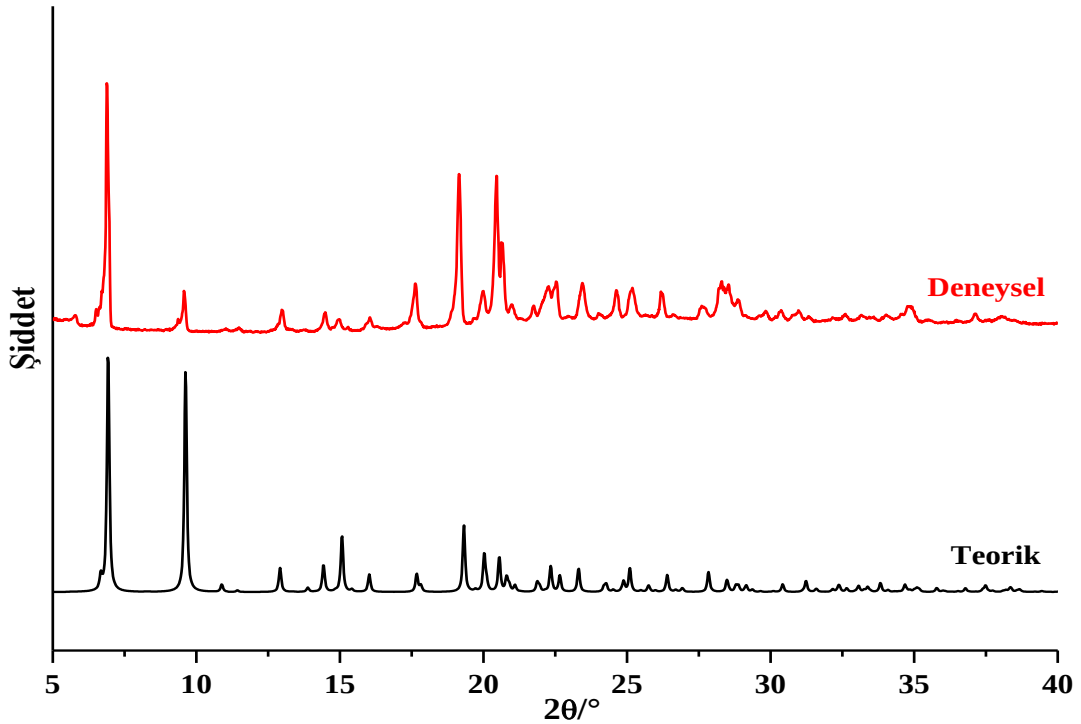


Şekil 4.17. (a) 7 kompleksinin moleküler yapısı (b) Cd(II) iyonunu koordinasyon çevresi (c) 7'nin 3D çerçevesinin görünümü (d) 3D yapısı (e) 7'nin topos yapısı (f) Kompleksin on kat iç içe geçmiş topolojik yapısı ((i) $-y + 5/4, x + 1/4, -z + 3/4$; (ii) $y - 1/4, -x + 5/4, -z + 3/4$; (iii) $-x + 1, -y + 3/2, z$; (iv) $-x + 1, -y + 2, -z + 2$; (v) $x, -y + 2, -z + 3/2$; (vi) $-y + 7/4, -x + 7/4, -z + 7/4$)

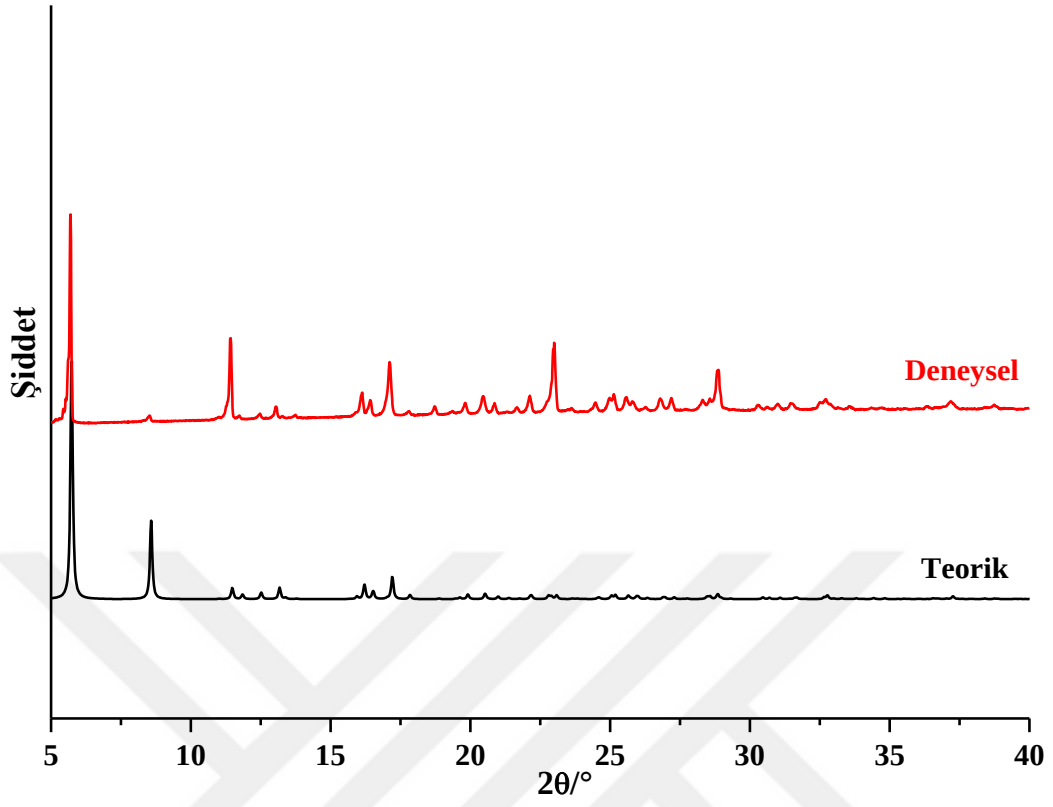
Her bir Cd(II) iyonu, Cd(II) kompleksleri için oldukça sıra dışı olan çarpık bir dodekahedron geometrisine sahiptir ve dört farklı bina ligandından sekiz karboksilat oksijen atomu tarafından koordine edilmiştir. Cd1-O1 ve Cd1-O2 bağ uzunlukları sırasıyla 2,393 (5) Å ve 2,464 (4) Å'dur ve literatürdeki değerlerle uyumludur (Yaman ve Erer 2018). Komşu Cd(II) iyonları arasındaki uzaklık 24,53 Å'dur. Bina ligandının bis(bidentat) olarak iki Cd(II) iyonuna koordine olmasıyla 61,73x28,34 Å'luk açıklığa sahip gözenekli 3D yapı meydana gelmiştir. Bu serbest kanallar DMF molekülleri ve ClO_4^- anyonları ile doldurulmuştur. Komşu 3D birimlerinin 10 kat içiçe geçmesiyle gözenekler kısmen de olsa küçülmüştür.

4.6. X-Işınları Toz Difraksiyon Sonuçları

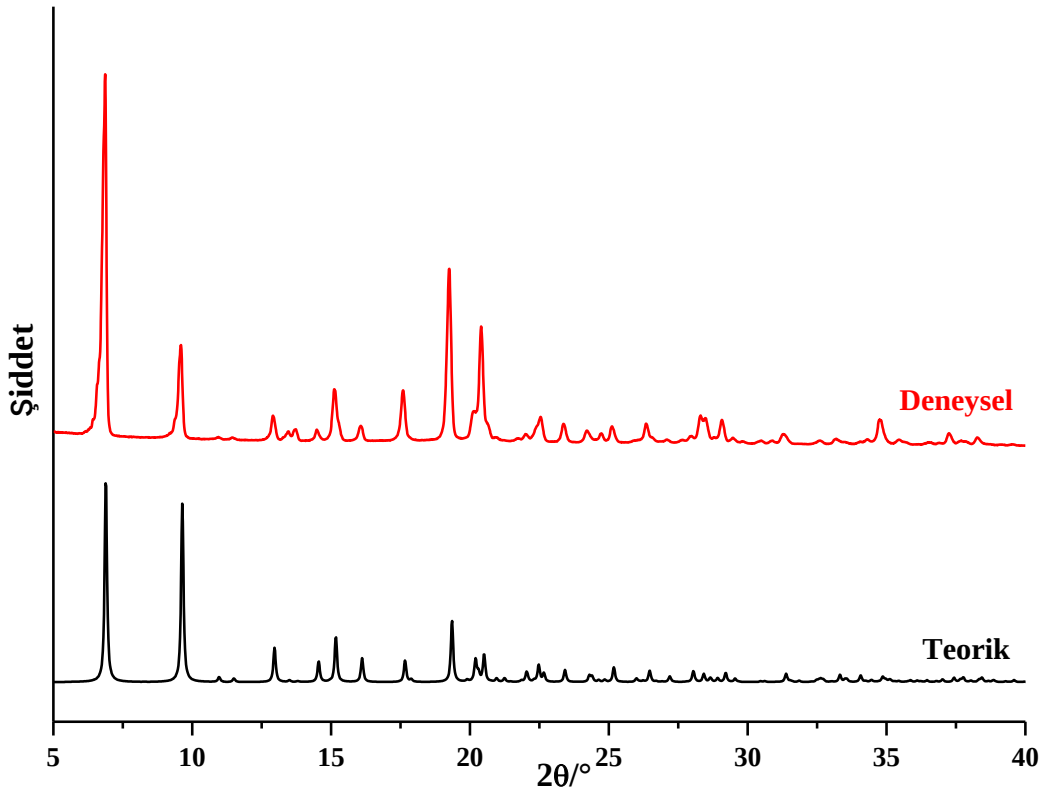
X-ışınları tek kristal analizleri ile yapıları aydınlatılan komplekslerin faz saflığı X-ışınları toz difraksiyon analizleri ile kontrol edilmiştir. Mercury programı ile hesaplanarak elde edilen PXRD spektrumları ile sentezlenen komplekslerin deneysel PXRD spektrumları karşılaştırılmış ve piklerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar bize sentezlediğimiz yapıların faz saflığını göstermektedir (Şekil 4.18-4.24).



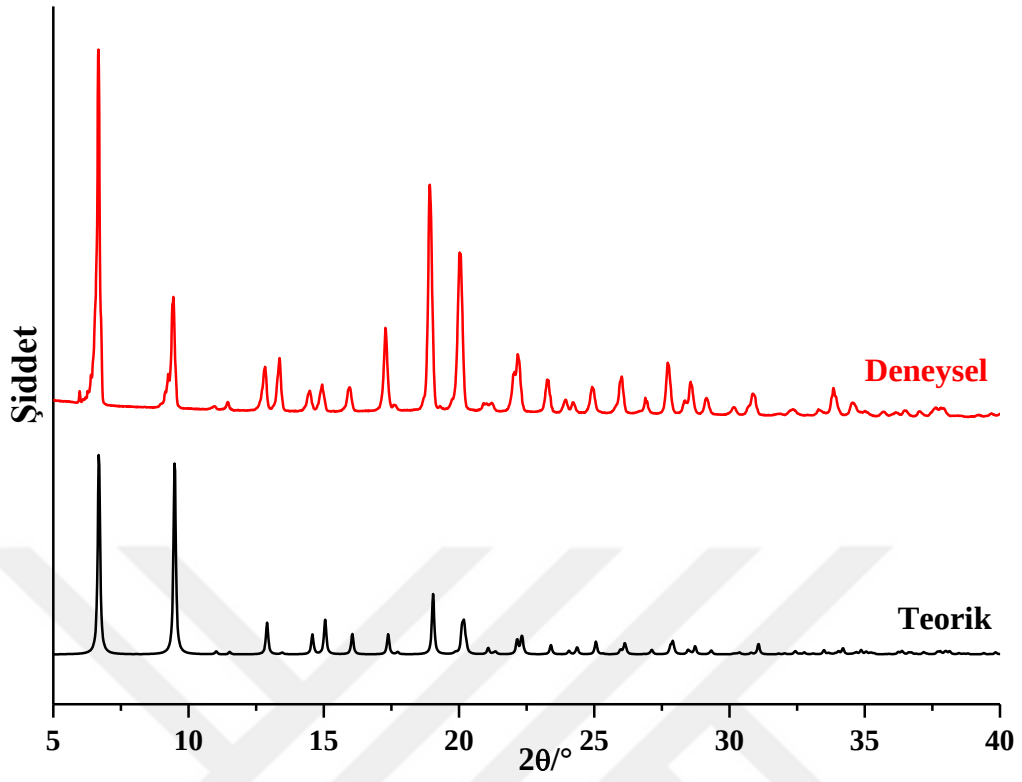
Şekil 4.18. 1 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu



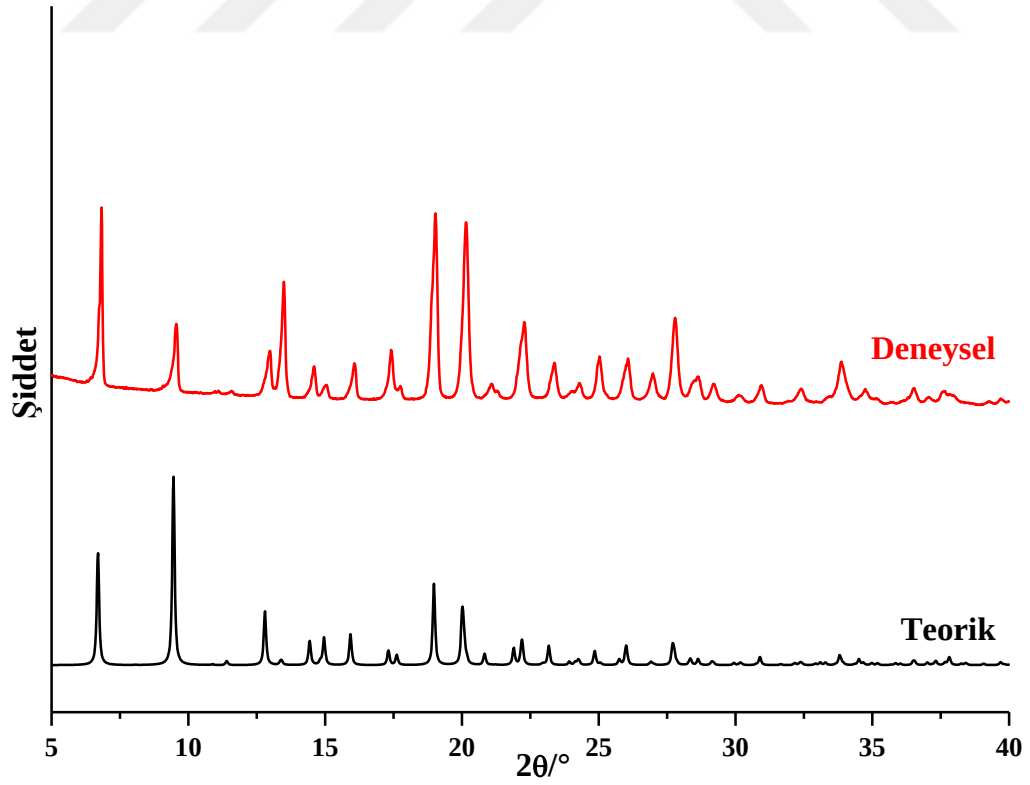
Şekil 4.19. 2 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu



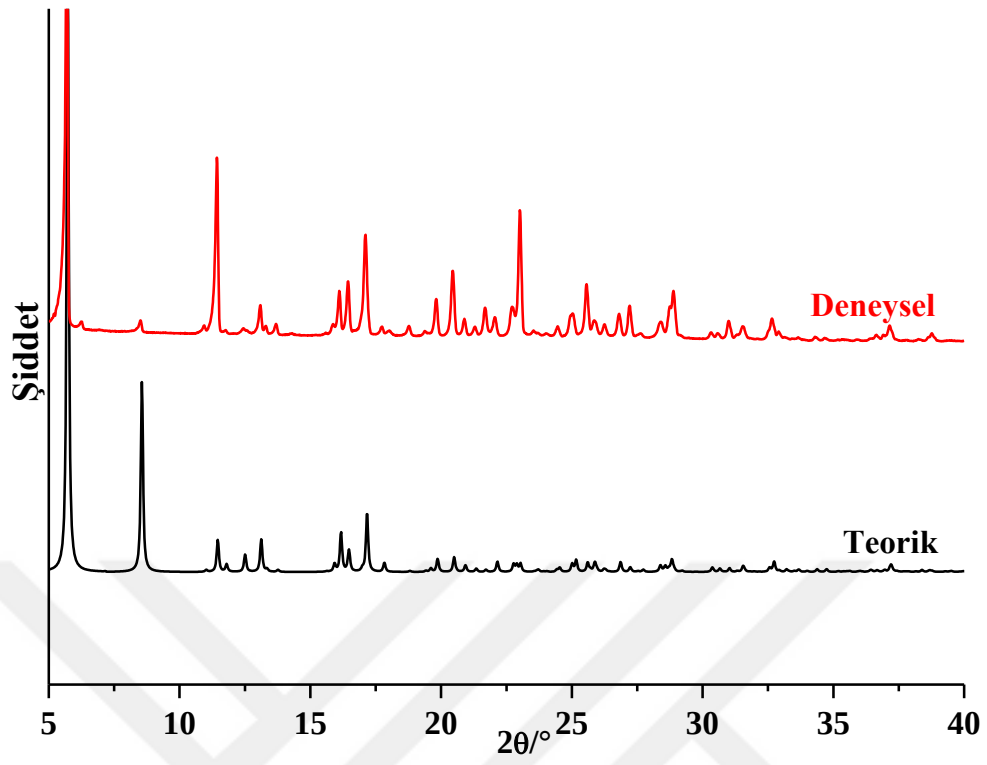
Şekil 4.20. 3 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu



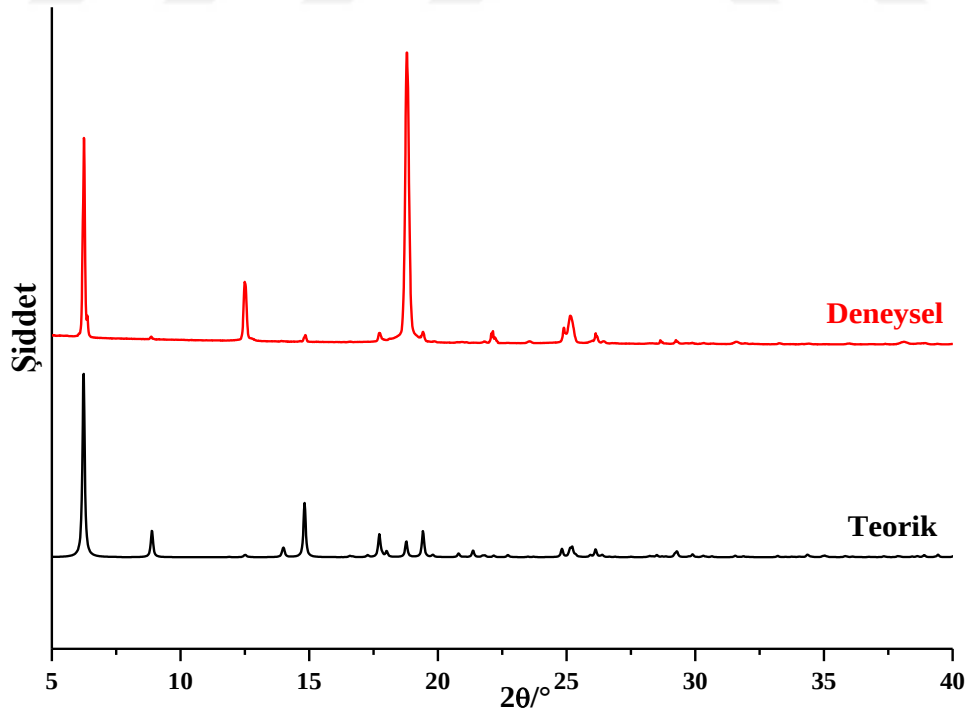
Şekil 4.21. 4 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu



Şekil 4.22. 5 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu



Şekil 4.23. 6 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu



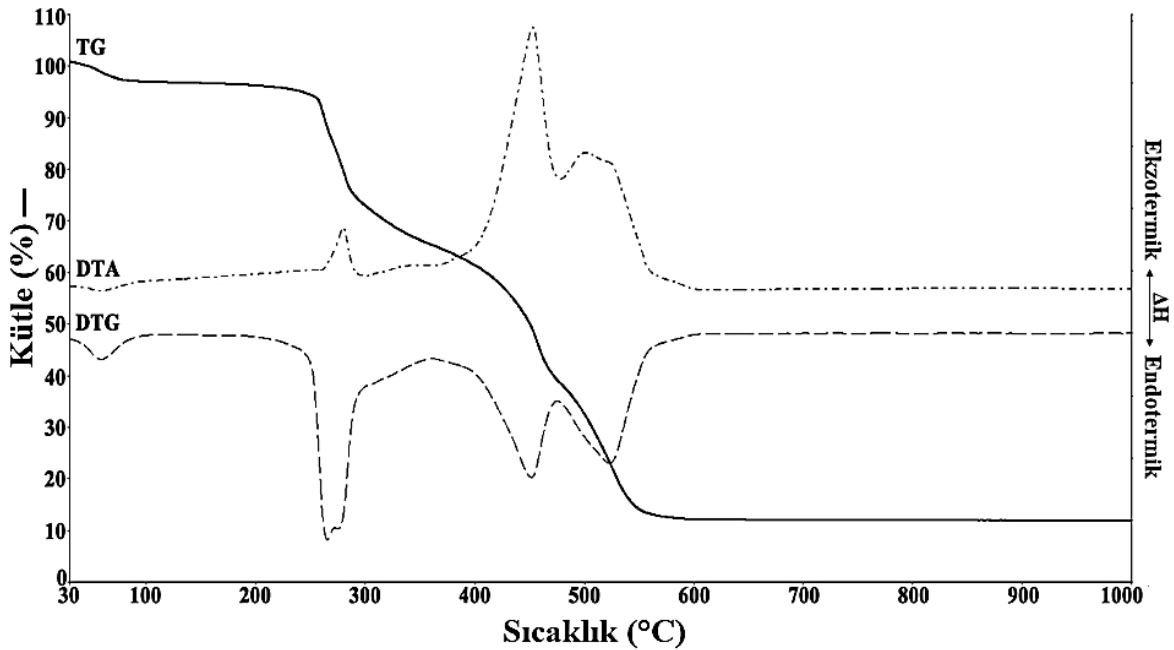
Şekil 4.24. 7 kompleksine ait teorik ve deneysel PXRD spektrumu

4.7. Termal Analiz Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin termik kararlılığı ve termik bozunma mekanizması termik analiz teknikleri (TG, DTG ve DTA) ile belirlenmiştir. Analizler 30-1000 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızıyla kuru hava atmosferinde (200 mL/dak) gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 4.25-4.31’da verilmiştir.

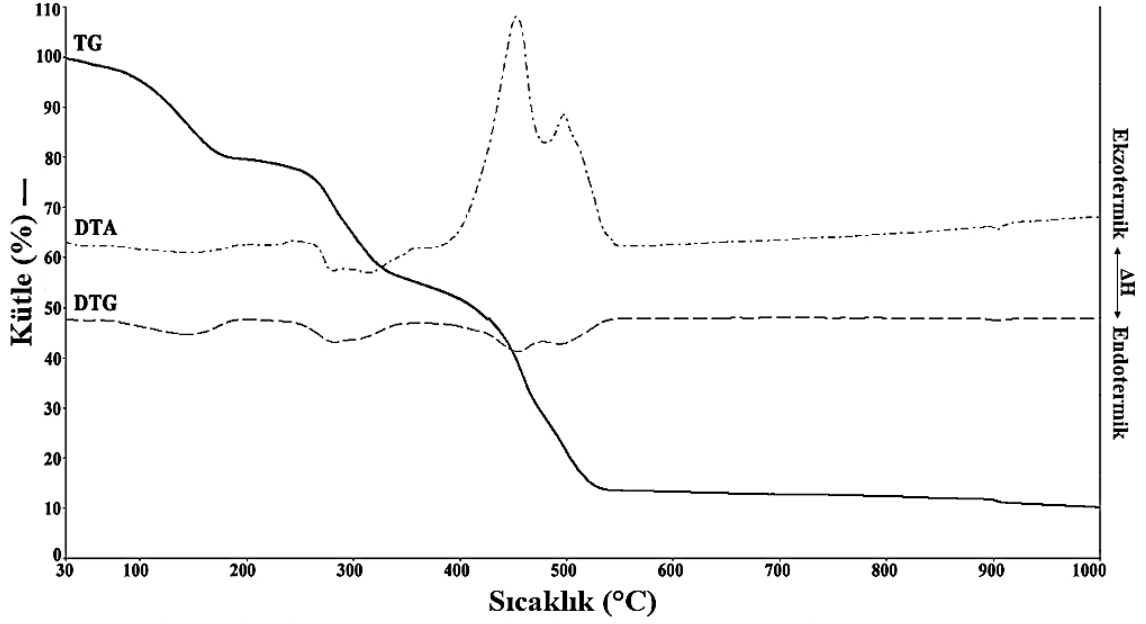
Termik analiz çalışmalarıyla komplekslerin üç/dört basamakta bozunduğu ve ilk basamağın çözücü moleküllerin uzaklaşmasına, takip eden basamakların ise bipna ligandının ve diğer iyonların kısmen veya tamamen bozunmasına karşılık geldiği belirlenmiştir. Komplekslerdeki son bozunma ürününün ise metal oksit veya metal olduğu belirlenmiştir.

1 kompleksinin 35-148 °C sıcaklık aralığındaki ilk basamakta gözlenen % 4,91’lik kütle kaybı, kompleksin yapısında bulunan iki kristal su molekülünün uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (den. = % 5,88). 148–578 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen basamaklarda ise, bipna ligandı bozunmuş, klorür ligandı ile nitrat iyonu ise uçucu ürünlerine dönüşerek yapıdan uzaklaşmıştır (den. = % 82,54, teo: % 84,70). Termik bozunma ürünü ise MnO’tir (den.: % 10,3, teo.: % 11,5) (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. 1 kompleksine ait termik analiz eğrileri

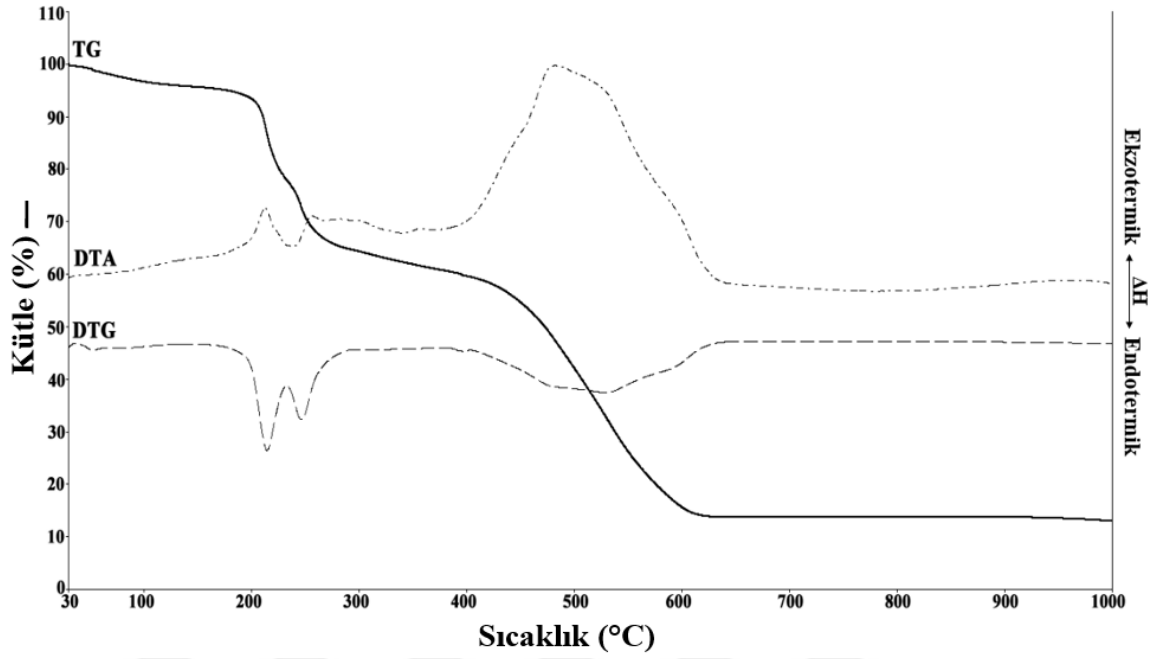
2 kompleksinin termik bozunmasında ilk basamakta kompleksin yapısından bulunan iki kristal su molekülü uzaklaşmıştır. 143-297 °C sıcaklık aralığında bipna ligandı bozunarak yapıdan uzaklaşmıştır. 463-496 °C sıcaklık aralığında ise klorür ligandı yapıdan uzaklaşmıştır. Son aşamada 904 °C'de gözlenen bozunma basamağı ise Co_3O_4 'ün CoO 'e dönüşümüne karşılık gelmektedir (den.: % 13,43, teo.: % 13,51) (Şekil 4.26).



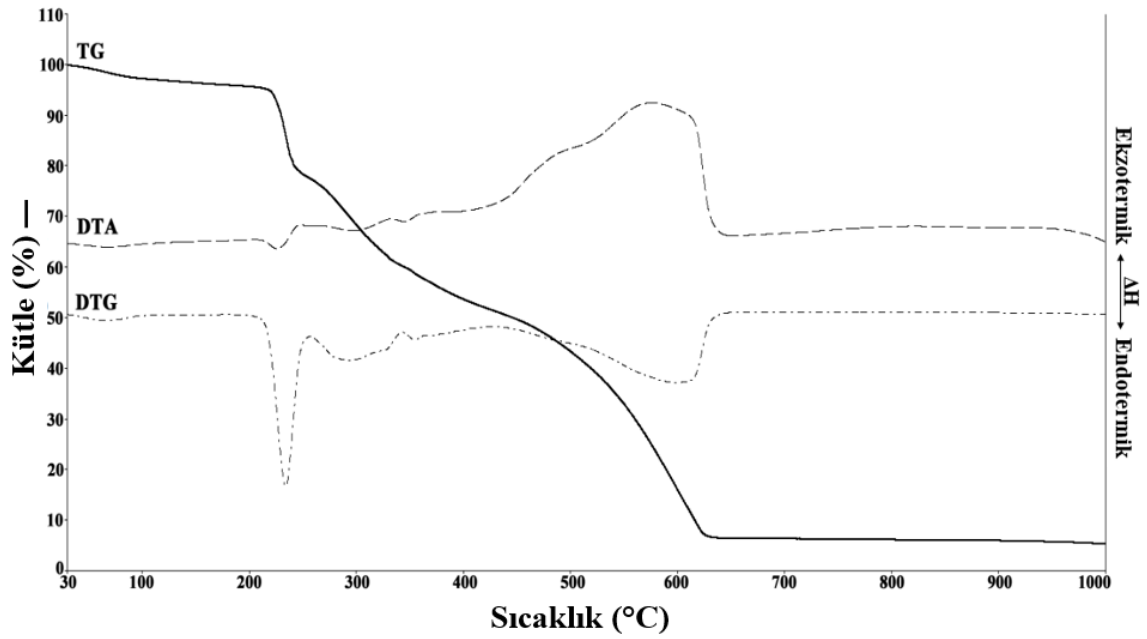
Şekil 4.26. 2 kompleksine ait termik analiz eğrileri

3 kompleksinin termal bozunmasında, 36-129 °C sıcaklık aralığında % 4,20'lik (teo: % 4,35) ilk kütle kaybı, iki kristal su moleküllerinin endotermik olarak yapıdan uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Bipna ligandı 140-337 °C sıcaklık aralığında kısmen bozunmuştur (den: % 33,2, teo.: % 34,19). Isıtmaya devam edildiğinde, kompleks ekzotermik olarak tamamen bozunmuştur. Son kalan bozunma ürünü ise CuO 'dir. (den: % 13,7; teo.: % 12,81). (Şekil 4.27).

4 kompleksinin termal bozunması dört aşamada gerçekleşmiştir. 35-122 °C sıcaklık aralığındaki ilk endotermik pik, iki adet su moleküllerinin uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. Kompleks 196 °C'ye kadar kararlıdır. 196-618 °C sıcaklık aralığına karşılık gelen basamaklar, bipna ve klorür ligandları ile BF_4 iyonunun ardışık bozunmasına karşılık gelmektedir. Son bozunma ürününün metalik bakır olduğu belirlenmiştir (den: % 6,37, teo.: % 9,56) (Şekil 4.28).



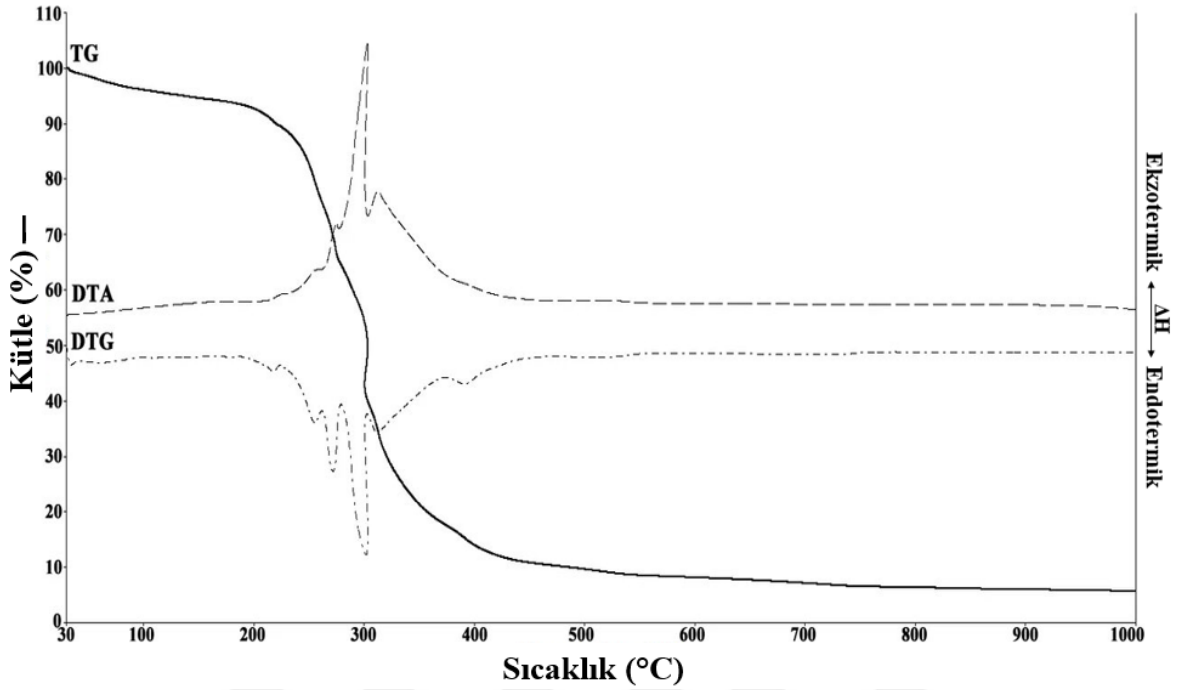
Şekil 4.27. 3 kompleksine ait termik analiz eğrileri



Şekil 4.28. 4 kompleksine ait termik analiz eğrileri

5 kompleksinin termal bozunması 4 kompleksi ile benzerdir. 30-144 °C sıcaklık aralığındaki ilk basamakta gözlenen % 5,33'lük kütle kaybı, kompleksin yapısında bulunan iki kristal su molekülünün uzaklaşmasına karşılık gelmektedir (den.: %5,47). Takip eden basamaklarda ise bipna, klorür ligandları ve ClO_4 iyonunun ardışık olarak ayrışmasına

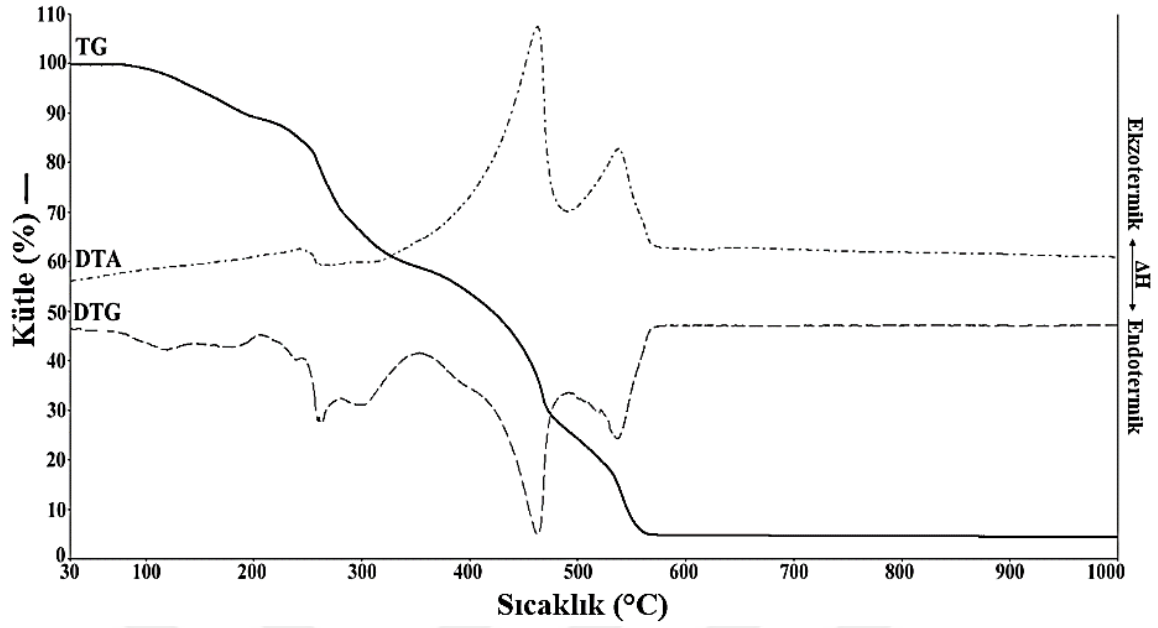
karşılık gelmektedir. Kütlece % 10,09 olan son bozunma ürününün ise metalik bakır olduğu belirlenmiştir (teo.: % 9,64) (Şekil 4.29.).



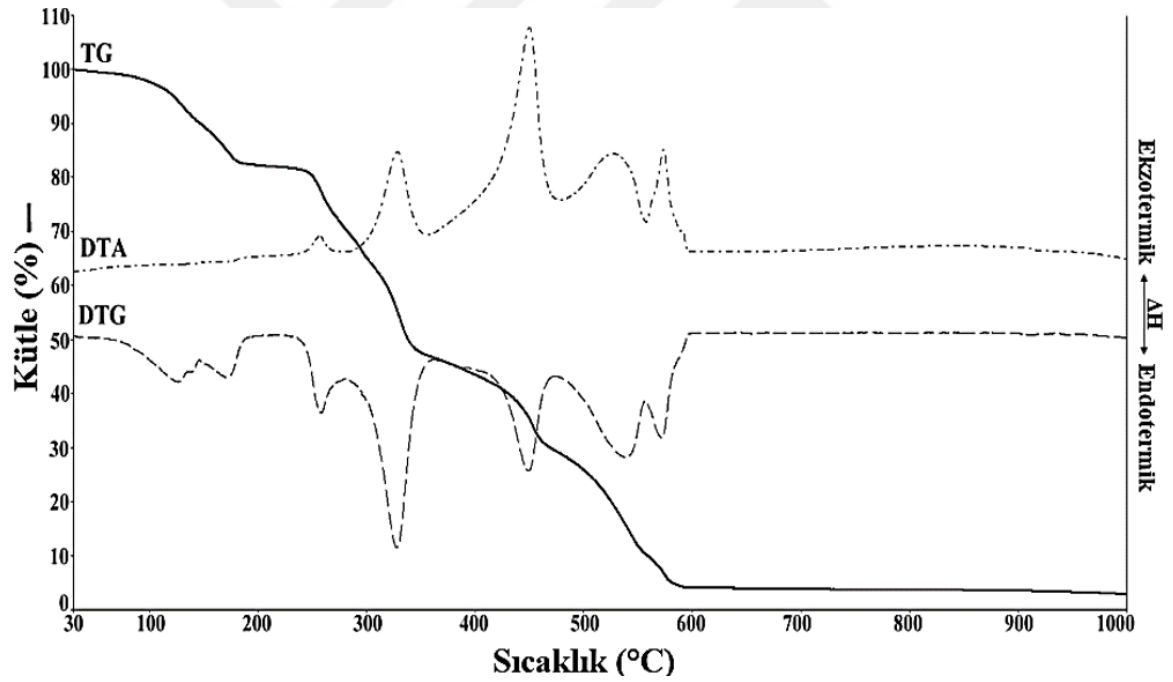
Şekil 4.29. 5 kompleksine ait termik analiz eğrileri

6 kompleksinin termal bozunmasında 261-385 °C sıcaklık aralığında bipna ligandı bozunarak yapıdan uzaklaşmıştır. 483-536 °C sıcaklık aralığında ise klorür ligandı yapıdan uzaklaşmıştır. Termik bozunma ürününün metalik çinko olduğu belirlenmiştir (den.: % 4,8, teo.: %11,5) (Şekil 4.30.).

7 kompleksinin termal bozunmasında ilk basamakta kompleksin yapısından bulunan çözücü molekülü uzaklaşmıştır. 253-354 °C sıcaklık aralığında bipna ligandı, 438-519 °C sıcaklık aralığında ise klorür ligandı yapıdan uzaklaşmıştır. Son aşamadaki bozunma ürünü metalik kadmiyumdur (den.: % 4,05, teo.: % 9,11) (Şekil 4.31).



Şekil 4.30. 6 kompleksine ait termik analiz eğrileri

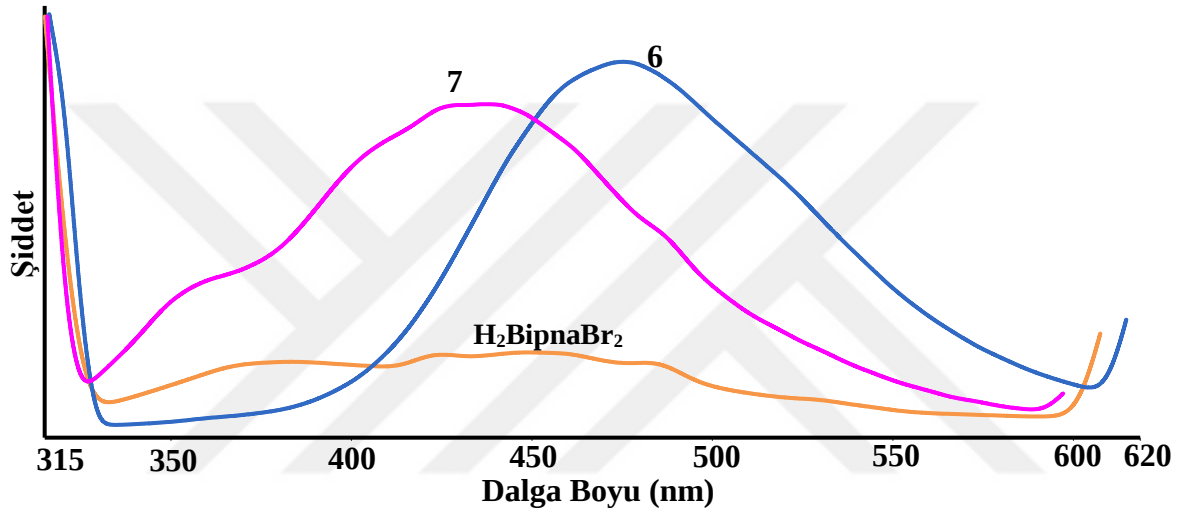


Şekil 4.31. 7 kompleksine ait termik analiz eğrileri

4.8. Fotolüminesans Çalışmaları

6 ile 7 kompleksinin ve $H_2bipnaBr_2$ ligandının fotolüminesans spektrumları benzer şartlar altında oda sıcaklığında katı halde kaydedilmiştir (Şekil 4.32). $H_2bipnaBr_2$ ligandı 310 nm’de uyarıldığında, 450 nm’de emisyon sergilemiştir. Bu emisyon bipna ligandının $\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 6 ve 7 kompleksi de aynı şekilde 310

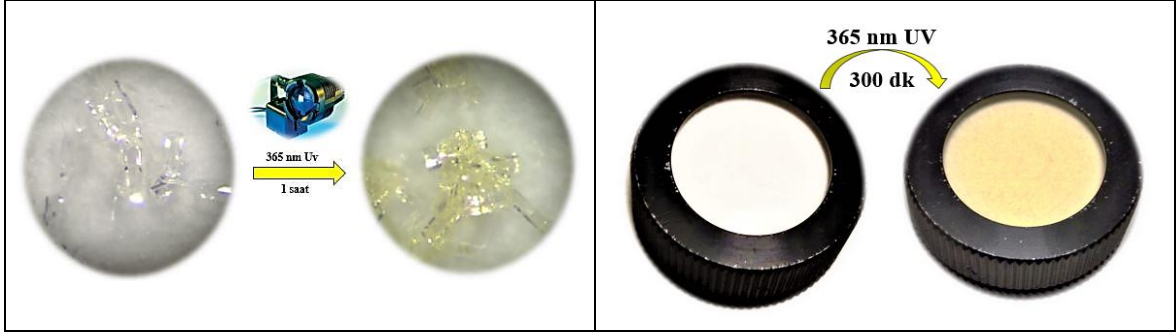
nm’de uyarıldığında, sırasıyla 477 ve 438 nm’de emisyon sergilemiştir. Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının d^{10} elektron dağılımına sahip olmaları sebebiyle indirgenmesi veya yükseltgenmesinin çok zor olması nedeniyle 6 ve 7 kompleksinde gözlenen emisyon, liganttan metale veya metalden liganda yük atarım geçişlerinden kaynaklanmamaktadır. Komplekslerin emisyonu, bipna ligandının ligant içi geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Emisyondaki küçük kaymalar ligandın metal merkezine koordine olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, şiddetlerindeki artış ligandın koordine olduktan sonra yapının esnekliğinin azalmasından kaynaklanmaktadır.



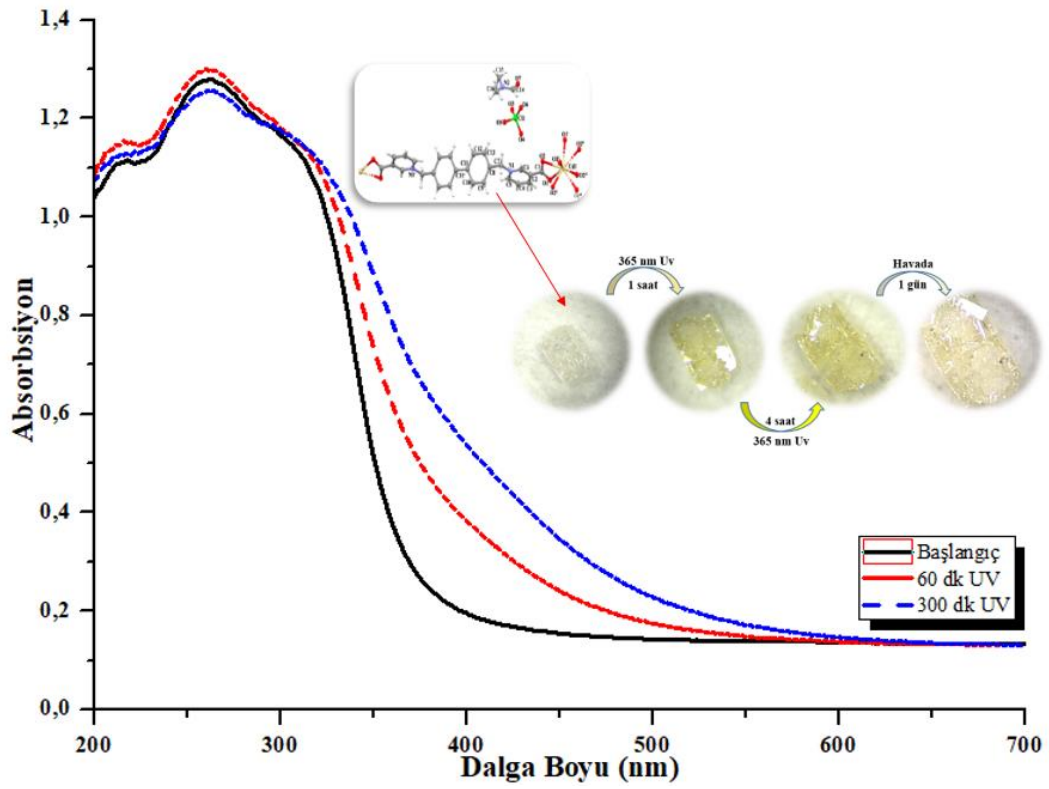
Şekil 4.32. 6 ve 7 kompleksine ait katı halde lüminesans spektrumu

4.9. Fotokromik Çalışmalar

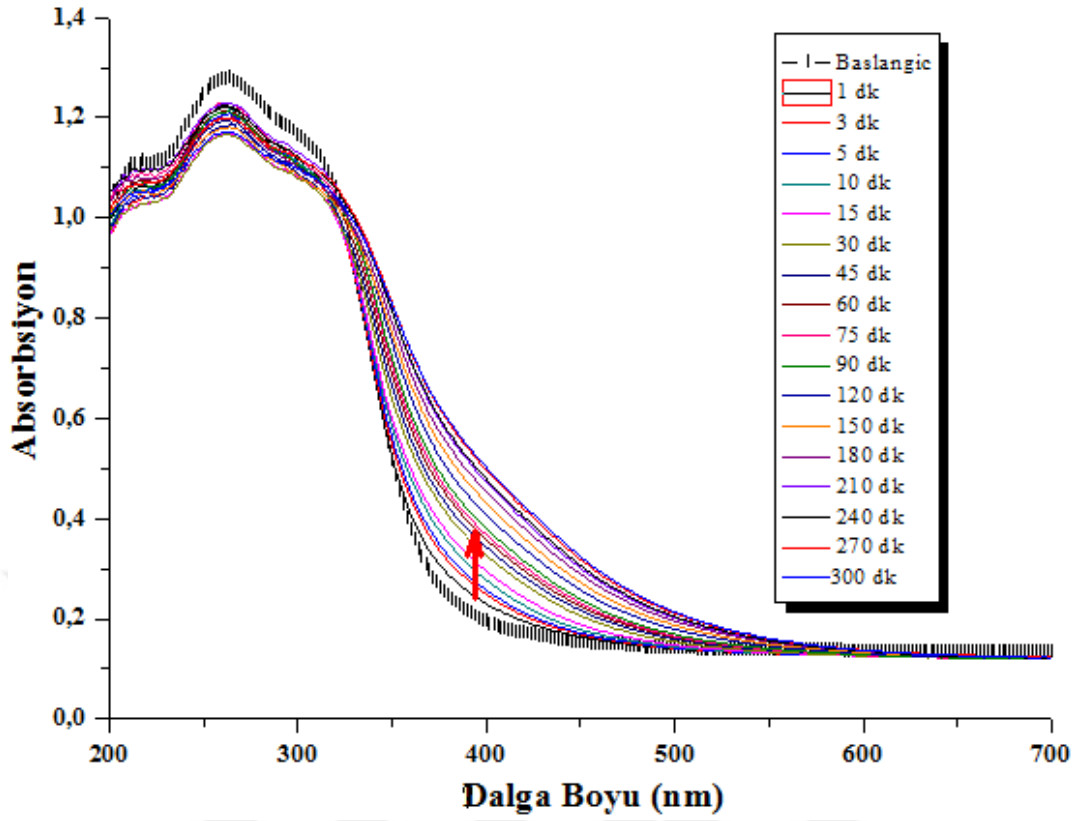
$\{[Cd(\mu\text{-bipna})](ClO_4)_2 \cdot DMF\}_n$ (7) kompleksinin fotokromik özellikleri 365 nm ışık altında incelenmiş ve renk değişimleri ise UV-Vis. spektrofotometresiyle takip edilmiştir. 7 kompleksine 15 dak aralıklarla 365 nm ışın gönderilmiş ve kompleksin rengi 15 dak sonra açık sarıya dönmüştür. Işık altında 5 saat bırakıldığında, kompleksin renginin daha da koyulaştığı gözlenmiştir (Şekil 4.33). 7 kompleksinin zamana bağlı renk değişimi, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verilen UV-Vis. spektrumları ile belirlenmiştir. Kompleks bir gün açık havada bırakılmış ve kısmen ilk rengine geri döndüğü gözlenmiştir (Şekil 4.34-4.35). Bu renk dönüşümlerin elektron transferi yoluyla serbest radikallerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.33. 7 kompleksinin 365 nm'deki renk değişimi

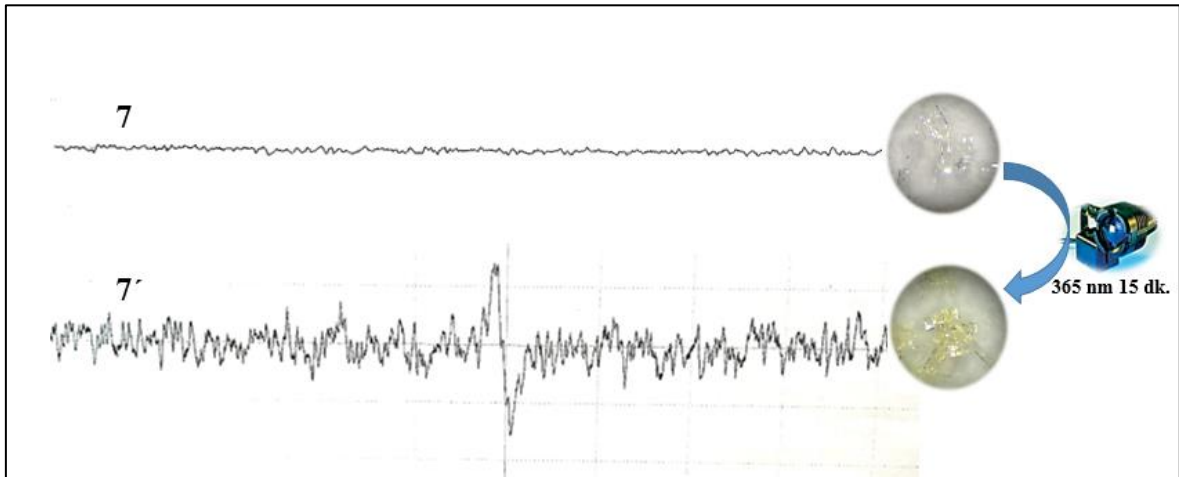


Şekil 4.34. 7 kompleksine ait zamana bağlı renk değişimi



Şekil 4.35. 7 kompleksine ait absorpsiyon spektrumu

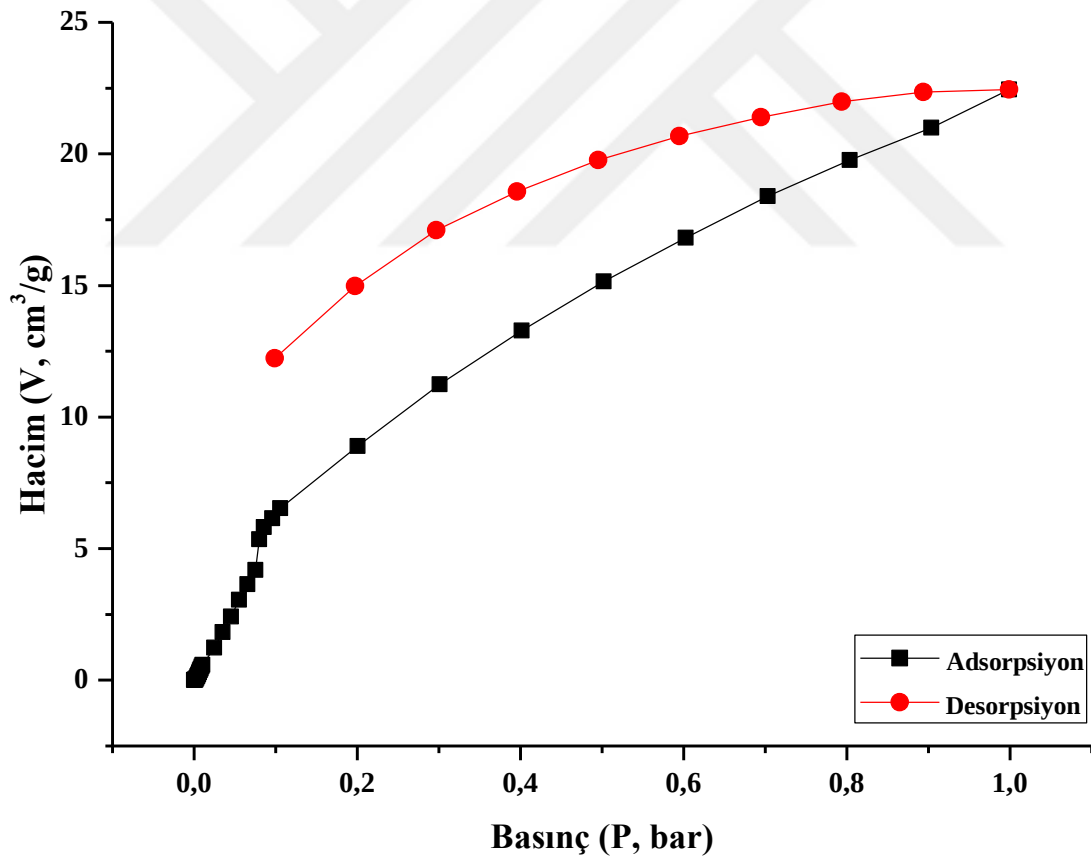
Kompleksteki bu renk değişim mekanizmasının belirlenmesi amacıyla elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri alınmış ve renk değişiminin ışık etkisiyle radikal oluşumundan kaynaklandığı belirlenmiştir. Şekil 4.36’da görüldüğü gibi, orijinal 7 kompleksi ESR sinyali göstermemesine rağmen, 15 dk boyunca 365 nm UV ışığına maruz kalan kompleksin (7') ESR eğrisinde tek bir sinyal gözlenmiştir.



Şekil 4.36. 7 kompleksinin ışınlamadan önce (7) ve 15 dakikalık ışınlamadan sonra (7') ESR spektrumu

4.10. Gaz Adsorpsiyon Çalışmaları

{[Cd(μ -bipna)](ClO₄)₂·DMF}_n (7) kompleksinin yüzey alanı BET yöntemi ile belirlenmiştir. Analizler N₂ gazı ile 1 bara kadar 77 K’de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, 7 kompleksinin CO₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri 0-1,0 bar ve 273 K’de kaydedilmiştir (Şekil 4.37). Aktivasyon işleminde, kompleks bir hafta boyunca metanol çözücüsü içinde bekletilmiş, daha sonra ise 105 °C’de ısıtılarak gözenekteki tüm çözücüler uzaklaştırılmıştır. Kompleksin yüzey alanı 30,66 m²/g olarak bulunmuştur. İzoterm eğrisinden de görüldüğü gibi kompleksin maksimum CO₂ tutma kapasitesi 22,44 cm³/g olarak gerçekleşmiş ve bu %4,4 CO₂ tutma kapasitesine karşılık gelmektedir. Adsorplama kapasitesinin düşük çıkmasının en büyük nedeninin on kat iç içe geçme olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.37. 7'nin CO₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

4.11. Elektrokimyasal Performans Çalışmaları

Elektrokimyasal Testler

Piridinyum bazlı koordinasyon polimerleri, redoks aktif metal iyonları, gözenekliliği, esnek yapıları ve hızlı Li-iyon difüzyonunu destekleyen özellikleri nedeniyle Li-iyon hücreleri için elektrot malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir (He vd., 2019 ; Xia vd., 2019). Kompleks 3'ün elektrokimyasal performansı, Li-iyon piller için katot olarak gerçekleştirilmiştir.

Li^+ depolama özellikleri, hem referans hem de karşı elektrotlar varlığında yarımlı hücreli bir konfigürasyonda $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ (Şekil 4.38a) tarama hızı ile 1,5 ila 3,7 V (Li^+/Li 'ye karşı) voltaj aralığında döngüsel voltametri (CV) ile araştırılmıştır. İlk tarama sırasında, kompleks 3'te 2,40 ve 2,15 V'de (vs Li) 2 indirgeme tepe noktası, ardından 2,65 ve 3,2 V'de (vs Li) 2 oksidasyon tepe noktası görülmüştür.

Yaklaşık 2,40 ve 3,2 V'deki redoks çifti, organik ligant (N/N^+) üzerindeki N atomlarının redoks reaksiyonu olarak tanımlanabilirken, yaklaşık 2,15 ve 2,65 V'deki diğer redoks çifti, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 'nin redoks reaksiyonundan kaynaklanabilir (Cengiz vd., 2020). Ardışık döngü için, akım tepe noktalarının konumu, hem yapının daha enerjik bölgelere yeniden düzenlenmesine hem de aktif maddelerin daha iyi kullanılmasına atfedilebilecek daha düşük voltaj değerlerine (yani 2. döngü oksidasyon tepe noktaları 3,00 ve 2,60 V'a (vs Li) b) kaydırılmıştır (Peng vd., 2016). Piklerin konumu döngüler boyunca sabit kalsa da, yoğunluk düşürüldüğünde döngü sırasında daha az elektronun katıldığı ve kapasite değerlerinin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir.

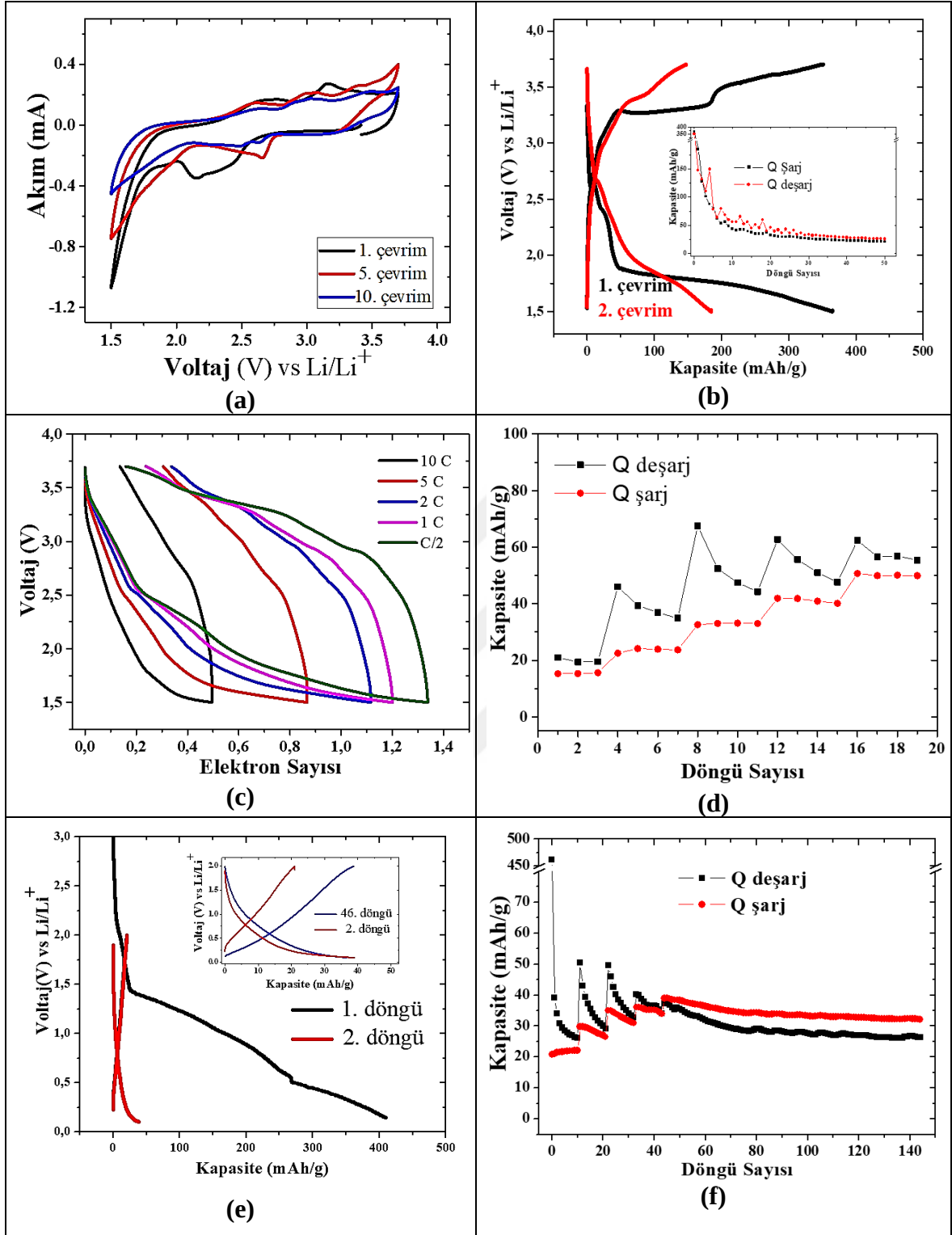
Galvanostatik döngü testleri, sabit bir C/2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.38b). İlk şarj/deşarj eğrileri yaklaşık olarak 360 mAh g^{-1} kapasite elde edilmiştir. Ancak sonraki çevrimlerde çok hızlı kapasite düşüşü gözlenmiş ve 2. döngüdekideşarj kapasitesi yarıya indirilmiştir (Şekil 4.38b). Geri döndürülemez kapasite kaybı, katı elektrolit arayüzünün (SEI) oluşumundan ve/veya karboksil gruplarına ve aromatik halkalara tersinmez lityum tutunmasından kaynaklanabilir (Xia vd., 2019).

Hız kapasitesi testleri ayrıca 10C ila C/2 arasında değişen ve $\sim 1,7 \text{ A g}^{-1}$ ila 85 mA g^{-1} 'e karşılık gelen çeşitli akım yoğunluklarında da gerçekleştirilmiştir (1C, 1 saatte teorik kapasiteye ulaşmak için uygulanan akım yoğunluğu anlamına gelir) (Şek. 4.38c). Deşarj kapasiteleri $1,7 \text{ A g}^{-1}$ ve $850, 340, 170, 85 \text{ mA g}^{-1}$ akım yoğunluklarında, sırasıyla, 16 mAh g^{-1} , 25 mAh g^{-1} , 33 mAh g^{-1} , 41 mAh g^{-1} , 50 mAh g^{-1} olarak kaydedilmiştir (Şekil 5d).

Öte yandan, Hu ve diğerleri tarafından yapılan DFT hesaplamasında, ligantta bulunan N-oksit, karboksilat grubu, benzen halkası ve piridin halkasının da olası Li bağlanma yerleri olabileceği belirtilmiştir (Hu vd., 2017). Benzer kapasite değerleri He vd., çok fonksiyonlu Cu bazlı koordinasyon polimerleri ile Li-iyon piller için anot olarak test edilmiştir. Bu kapsamda, Kompleks 3 anot olarak da test edilmiştir. Şekil 4.38e, 10C'den C/2'ye kadar çeşitli akım yoğunluklarında numunenin voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. Görüldüğü gibi, SEI oluşumu ile ilişkilendirilebilecek Şekil 4.38e'de gözlenen ilk çevrimdeki geri dönüşümsüz kapasite kaybından sonra kapasite değerleri 20–40 mAh g^{-1} civarında kalmıştır (Şekil 4.38f).

Kompleks 3 katot olarak test edildiğinde bulguların He vd., (2019) tarafından elde edilen sonuçlara çok benzer olduğu görülmüştür. Mevcut çalışmalar, koordinasyon polimerlerine Li iyonunun eklenmesinin, Li iyonunun metal yerine organik fonksiyonel gruplara eklenmesiyle en iyi şekilde sağlanabileceğini göstermiştir (Xia Vd., 2018; Li vd., 2020; Li vd., 2016).

Sonuç olarak 3 kompleksinin elektrokimyasal performansı, Li-iyon piller için hem anot hem de katot olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki durumda da ilk devirlerde geri dönüşü olmayan kapasite kaybından sonra kapasite değerleri elektrot tipinden bağımsız olarak 20–40 mAh g^{-1} civarında kalmıştır. Daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmasına rağmen, bu sonuçlar Li iyonlarının Cu metal taraflarından ziyade organik fonksiyonel gruplar ile etkileştiği düşünülmektedir.



Şekil 4.38. a) $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızıyla 1,5 ve 3,7 V (Li 'ye karşı) arasında döngüye alınan numunenin CV ölçümü, b) birinci ve ikinci döngüde galvanostatik şarj-deşarj profilleri c) Numunenin çeşitli akım yoğunluklarında şarj deşarj profilleri, d) numunenin katot olarak test edildiğinde karşılık gelen C-oran performansı, e) numunenin 10 C ila C/2 arasında değişen çeşitli akım yoğunluklarında şarj deşarj profilleri anot olarak test edildiğinde, f) anot olarak test edildiğinde numunenin karşılık gelen C-oran performansı

4.11. Nitroaromatik Bileşiklerin ve Metal iyonlarının Tespiti Çalışmaları

Son yıllarda koordinasyon polimerlerinin lüminesans tabanlı sensör çalışmaları, küçük organik moleküllerin, metal iyonlarının, nitro patlayıcıların vb. tespiti için ilgi çekmiştir. Yüksek lüminesans özellik gösteren 6 ve 7 komplekslerinin nitroaromatik bileşikleri ve Fe^{3+} iyonlarını tespiti çalışmaları yapılmıştır. Seçicilik ve sensör özellikleri, pikrik asit ve Fe^{3+} iyonu için etanol içinde detaylı olarak incelenmiştir.

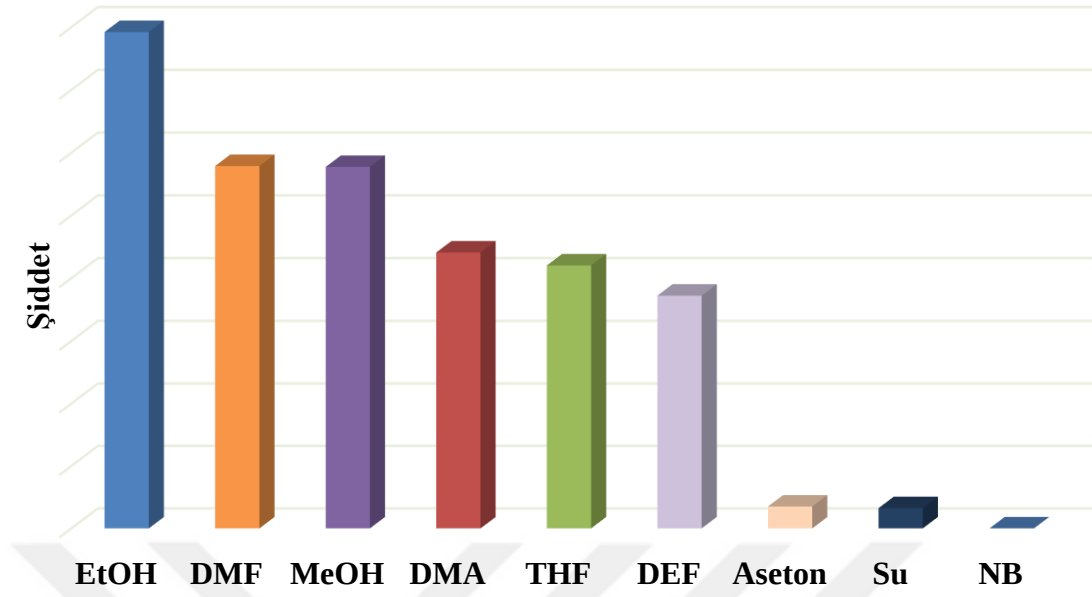
Kompleks 6 ve 7'nin Lüminesans Davranışı ve Sensör özellikleri

Çözücü Dedeksiyonu

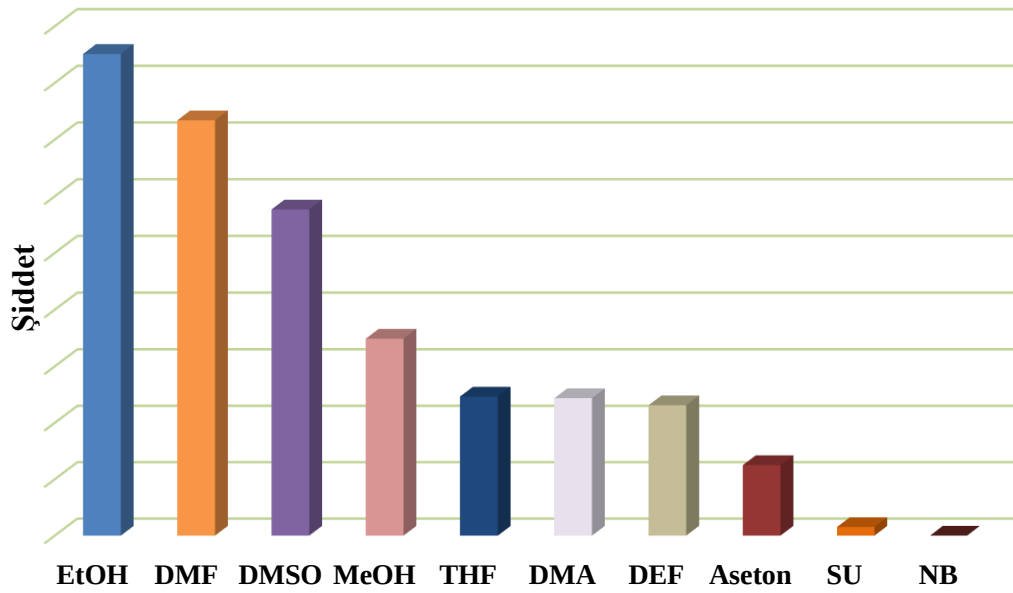
6 ve 7 kompleksi (2 mg) farklı çözücüler (dimetilformamid (DMF), dimetilasetamit (DMA), dietilformamit (DEF), dimetilsülfoksit (DMSO), asetonitril (CH_3CN), su (H_2O), etanol (EtOH), metanol (MetOH), tetrahidrofuran (THF), aseton ve nitrobenzen (NB)) içinde 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiş ve kararlı süspansiyonlar elde etmek için 1 gün oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyonların tüm emisyon spektrumları 310 nm'de uyarıldıktan sonra 315 ila 610 nm arasında oda sıcaklığında kaydedilmiştir (Şekil 4.39, Şekil 4.40). Floresan söndürme verimliliği, nitroaromatik bileşikler ve metal iyonları için Stern-Volmer denklemi kullanılarak değerlendirilmiştir. $I_0/I = 1 + \text{KSV}[M]$ denkleminde I_0 başlangıç emisyon yoğunluğu, I nitroaromatik bileşiklerin veya metal iyonlarının eklenmesinden sonraki şiddetidir, KSV söndürme sabiti ve $[M]$ konsantrasyondur. Kompleksler için $\text{LOD}=3\sigma/\text{K}$ denklemi kullanılarak en düşük dedeksiyon sınırı hesaplanmıştır (σ komplekslerin başlangıçtaki emisyon şiddetlerinin standart sapması, K doğrusal olan eğrinin eğimidir).

Kompleks 6 ve 7'nin farklı organik çözücüler içinde dağılmış emisyon şiddeti

Farklı çözücüler varlığında 6 ve 7 kompleksinin lüminesans eğrisinde en fazla emisyon yoğunluğu etanol çözücüsünde olduğu görülmüştür (Şekil 4.39, Şekil 4.40).



Şekil 4.39. 6 kompleksinin farklı organik çözücüler içinde dağılmış emisyon şiddeti

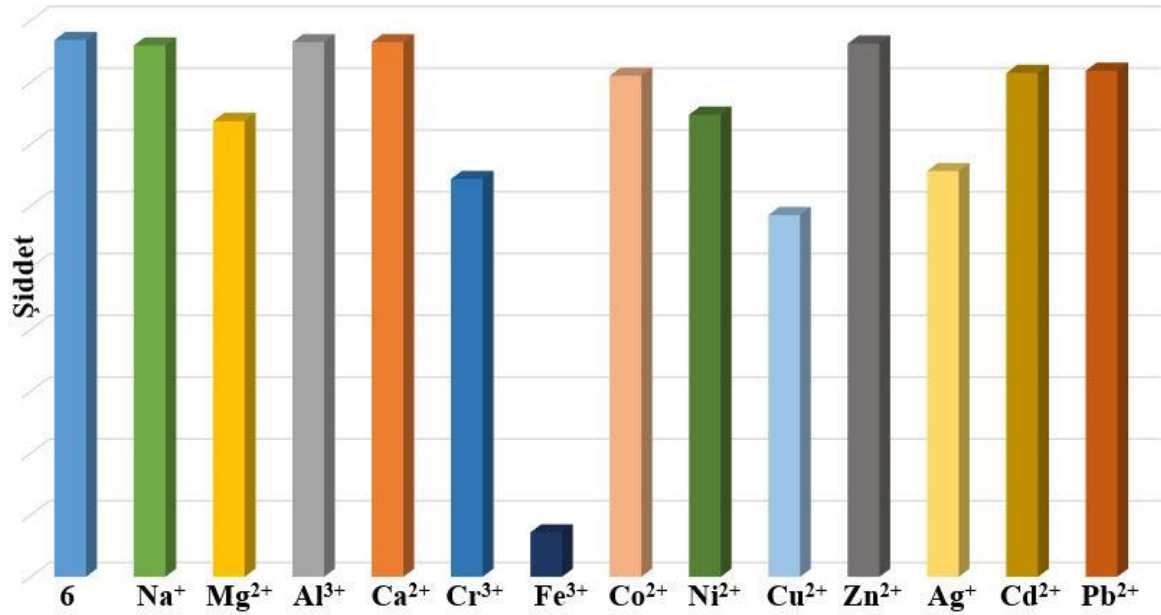


Şekil 4.40. 7 kompleksinin farklı organik çözücüler içinde dağılmış emisyon şiddeti

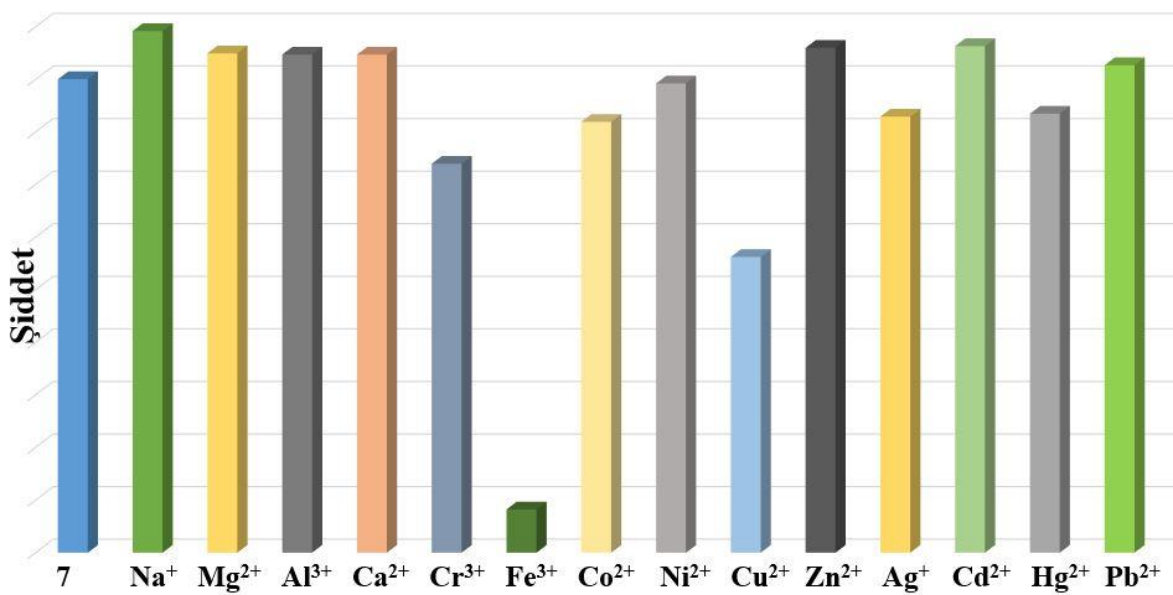
Metal İyonlarının Dedeksiyonu

Lüminesans özelliği olan koordinasyon polimerleri, metal iyonlarının hassas bir şekilde algılanması için kemosensörler olarak da kullanılabilir. Metal iyonlarının emisyon saptama deneyleri için, çeşitli metal iyonları (0,01 M) (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ,

Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} için nitrat tuzu) sırasıyla EtOH (2,7 mL) içinde dağılmış kompleks 6 ve 7'ye (2,0 mg) ilave edilmiş ve süspansiyonların lüminesans spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.41, Şekil 4.42). Süspansiyonların lüminesans spektrumları, metal iyonlarına bağlı olarak 6 ve 7 kompleksinin lüminesans yoğunluğunun değiştirdiğini göstermiştir. 6 ve 7 kompleksinin lüminesans yoğunluğu Fe^{3+} iyonlarının varlığında sönümlenmiştir ve diğer metal iyonlarının sönümleme üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür.

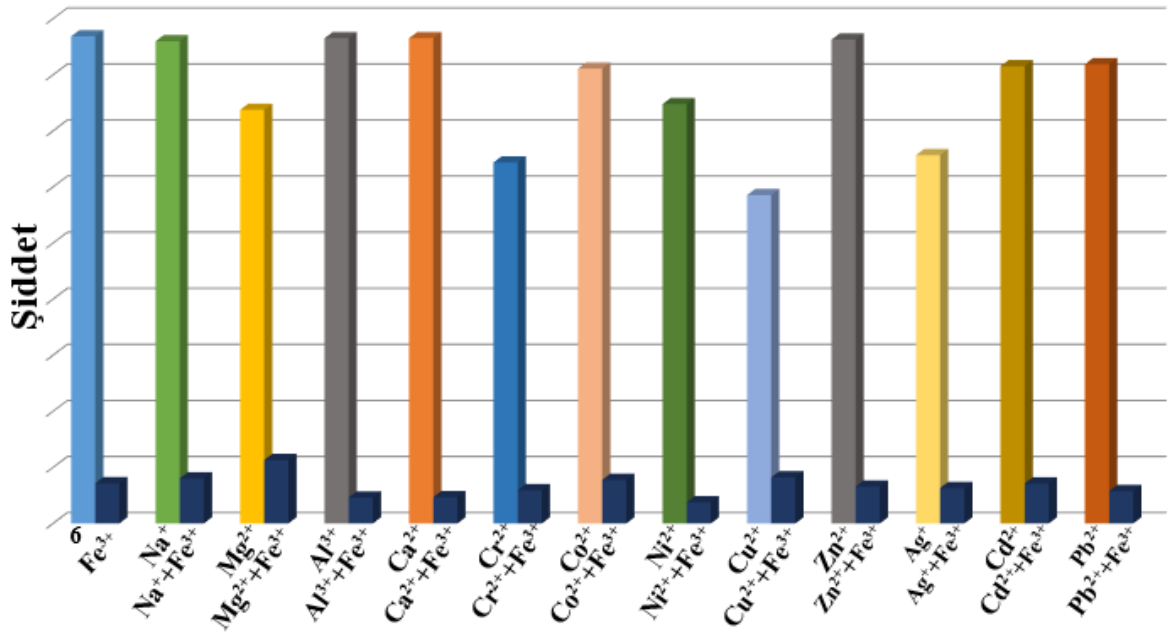


Şekil 4.41. Farklı metal iyonlarının (0,01 M, 300 μL) varlığında kompleks 6'nın (2,7 mL) EtOH süspansiyonundaki emisyon şiddeti

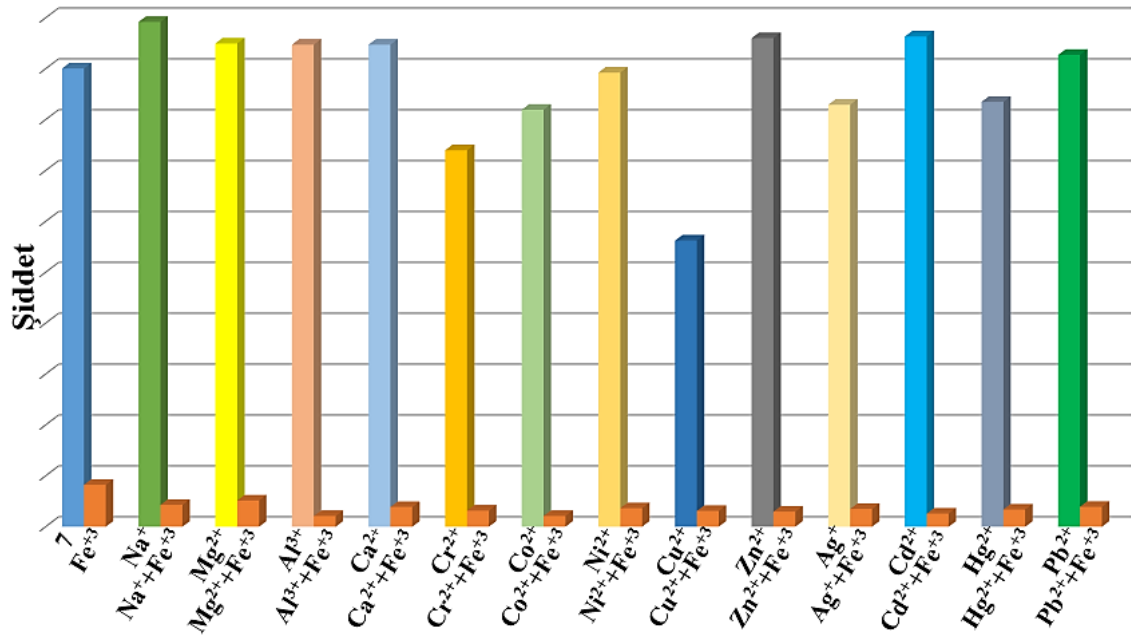


Şekil 4.42. Farklı metal iyonlarının (0,01 M, 300 μL) varlığında kompleks 7'nin (2,7 mL) EtOH süspansiyonundaki emisyon şiddeti

Diğer metal iyonlarının varlığında Fe^{3+} iyonlarının seçici tespiti de incelenmiştir. Bu amaçla, kompleks 6 ve 7'nin EtOH süspansiyonuna çeşitli metal iyonları içeren EtOH çözeltileri (10^{-2} M, 300 μL) eklenmiş ve lüminesans şiddetleri ölçülmüş ve ardından Fe^{3+} iyonunun (10^{-2} M, 300 μL) EtOH çözeltisi kullanılmıştır. Fe^{3+} 'ün EtOH süspansiyonu diğer metal süspansiyonlarına ayrı ayrı eklenmiş ve emisyon yoğunlukları tekrar ölçülmüştür. Sonuçlar, karışımdaki metal iyonlarının Fe^{3+} iyonlarının söndürme verimini etkilemediğini ve Fe^{3+} iyonlarının diğer metal iyonlarının varlığında bile seçici olarak tespit edilebileceğini göstermiştir (Şekil 4.43, Şekil 4.44).



Şekil 4.43. Kompleks 6'nın çeşitli metal iyonları varlığında Fe^{3+} ilavesinden önce ve sonra EtOH içinde dağılan emisyon yoğunlukları.

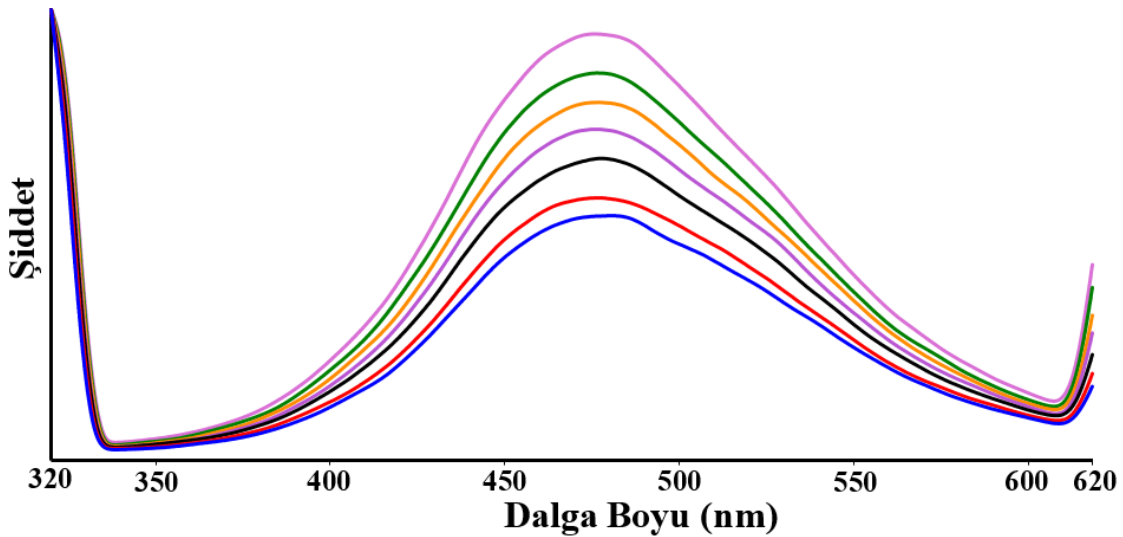


Şekil 4.44. Kompleks 7'nin çeşitli metal iyonları varlığında Fe^{3+} ilavesinden önce ve sonra EtOH içinde dağılan emisyon yoğunlukları

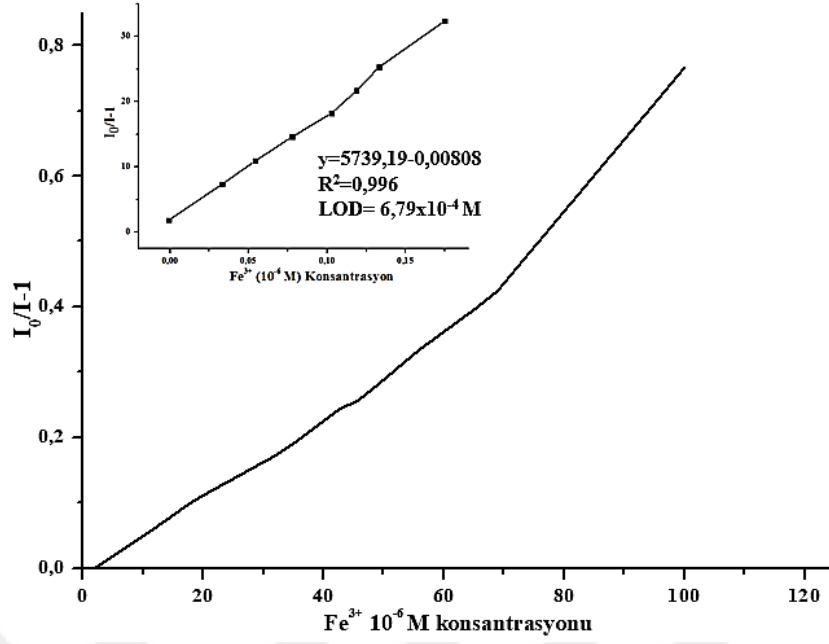
Fe³⁺ İyonunun Konsantrasyon Eğrisi

Bu sonuçlar, kompleks 6 ve 7'nin lüminesans sönümlleme yoluyla Fe³⁺ iyonlarını tespit edebildiğini göstermiştir. Kompleks 6 ve 7'nin Fe³⁺ iyonuna yönelik sensör yeteneğini daha fazla araştırmak için Fe³⁺ iyonlarıyla emisyon titrasyonu deneyleri yapılmıştır. EtOH'de dağılan 6 ve 7'nin emisyon yoğunluğu, artan Fe³⁺ iyonlarının eklenmesiyle kademeli olarak azalmıştır (Şekil 4.45, Şekil 4.47, Şekil 4.49) (Fe³⁺'nin söndürme verimliliği de Stern-Volmer (S-V) denklemi ile değerlendirilir). 6 ve 7 komplekslerinin en düşük dedeksiyon sınırı sırasıyla $2,18 \times 10^{-4}$, $6,79 \times 10^{-4}$ ve $1,43 \times 10^{-4}$ M olarak hesaplanmıştır. (Şekil 4.6, Şekil 4.48, Şekil 4.50)

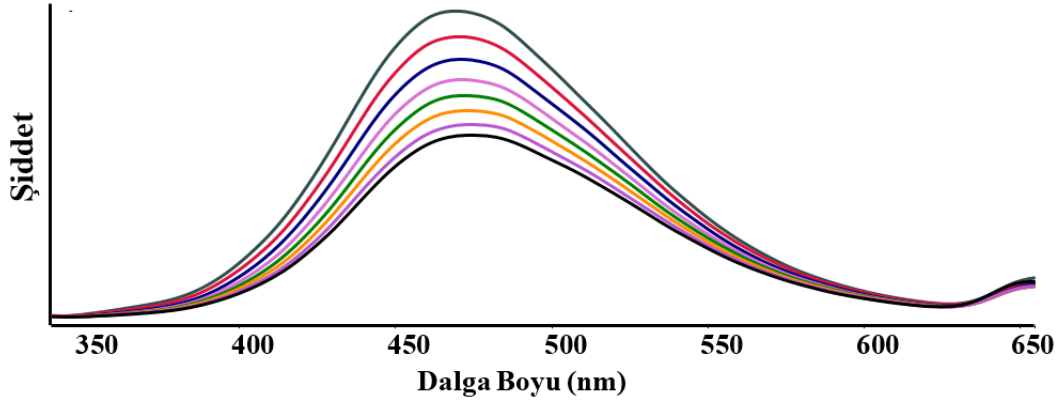
Kompleks 6 ve 7'nin Fe³⁺ iyonunu seçiciliği, H₂bipna ligandından Fe³⁺ iyonuna elektron transferine dayanmaktadır. Fe³⁺ iyonları 6 ve 7 kompleksi ile birleştiğinde elektron transferi gerçekleşir. Fe³⁺ iyonlarının (alıcı) karboksilat oksijen atomlarıyla (verici) etkileşimi, lüminesans yoğunluğunda bir azalmaya neden olur. Ayrıca, Fe³⁺ iyon dedeksiyonundan sonra geri kazanılan kompleksin EDX analizi, az miktarda Fe³⁺ iyonunun varlığını göstermektedir. (Şekil 4.51 ve Şekil 4.52)



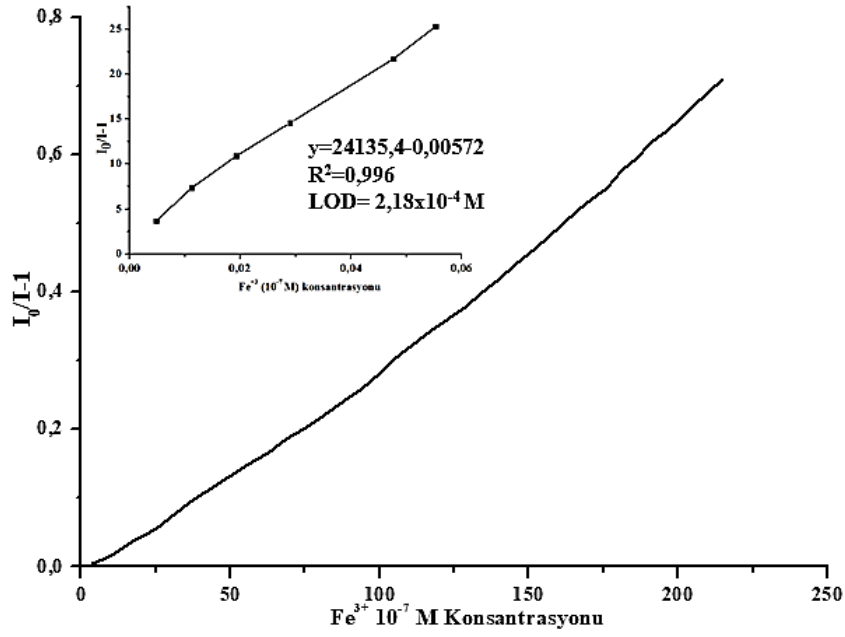
Şekil 4.45. Artan miktarlarda Fe³⁺ (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 6'nın emisyon şiddeti



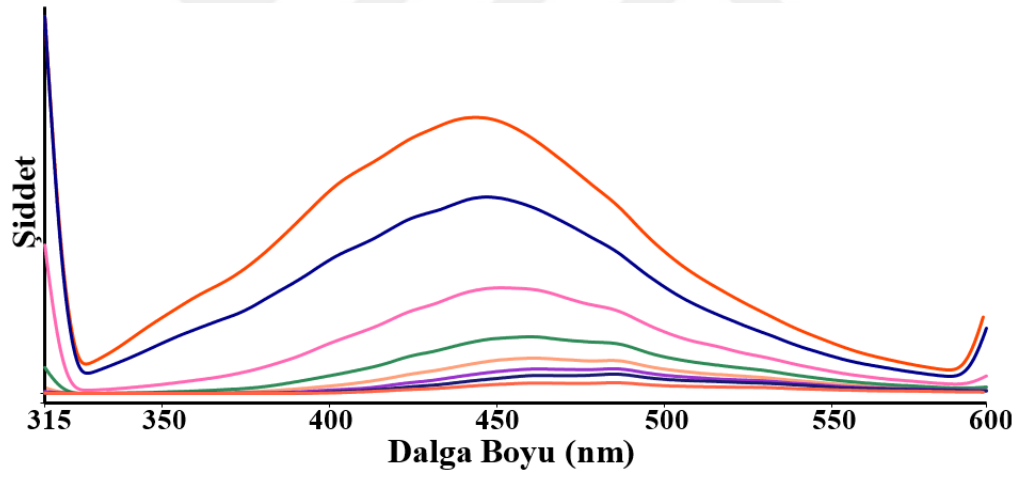
Şekil 4.46. Artan miktarlarda $Fe^{3+}(10^{-3} M)$ ilavesiyle kompleks **6**'nın S-V grafiği ve düşük Fe^{3+} konsantrasyonundaki emisyon sönümlenme eğrisi



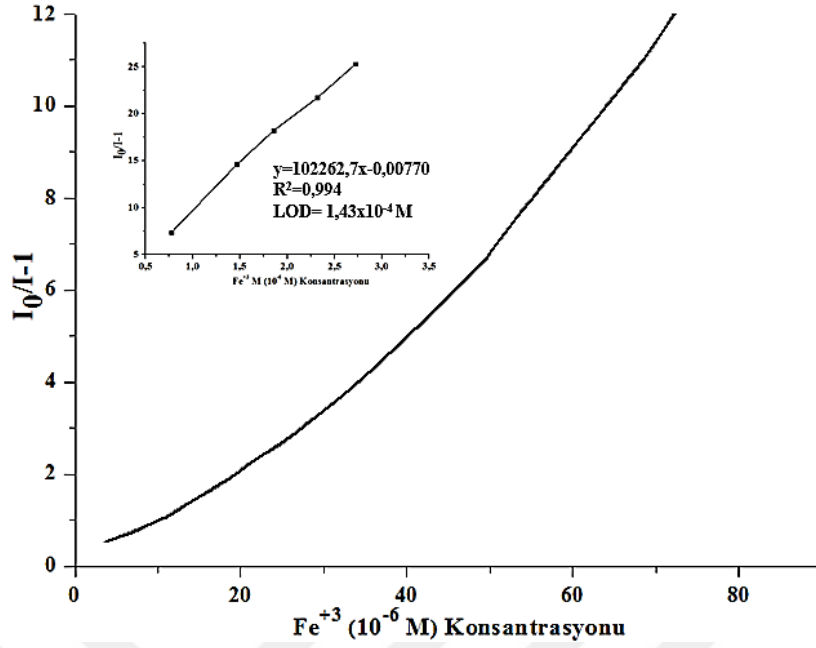
Şekil 4.47. Artan miktarlarda $Fe^{3+}(10^{-4} M)$ ilavesiyle kompleks **6**'nın emisyon şiddeti



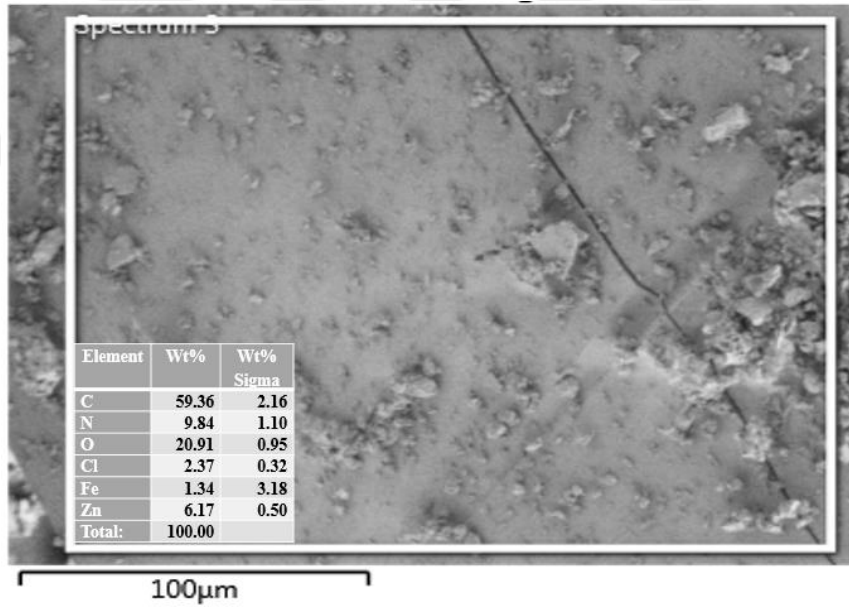
Şekil 4.48. Artan miktarlarda $Fe^{3+} (10^{-4} \text{ M})$ ilavesiyle kompleks 6'nın S-V grafiği ve düşük Fe^{3+} konsantrasyonundaki emisyon sönümlenme eğrisi



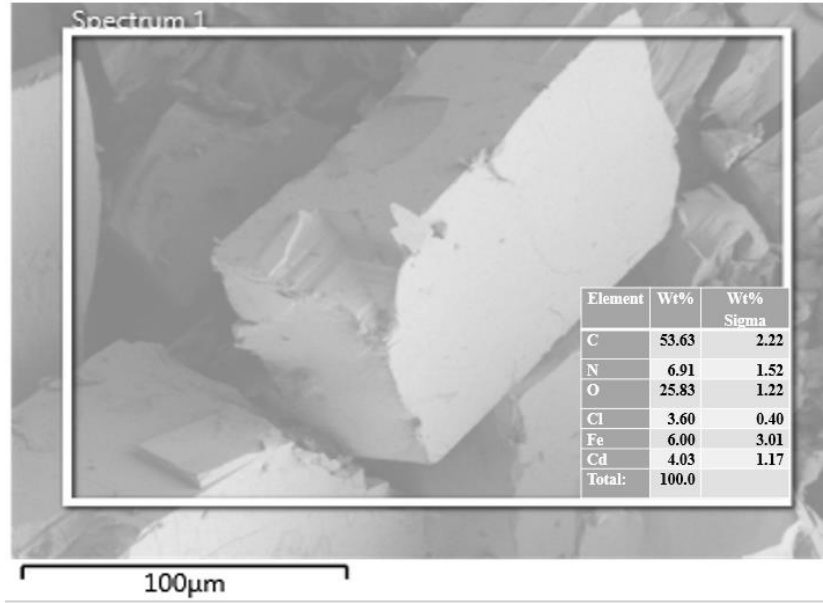
Şekil 4.49. Artan miktarlarda $Fe^{3+} (10^{-3} \text{ M})$ ilavesiyle kompleks 7'nin emisyon şiddeti



Şekil 4.50. Artan miktarlarda Fe^{3+} (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 7'nin S-V grafiği ve düşük Fe^{3+} konsantrasyonundaki emisyon sönümlenme eğrisi

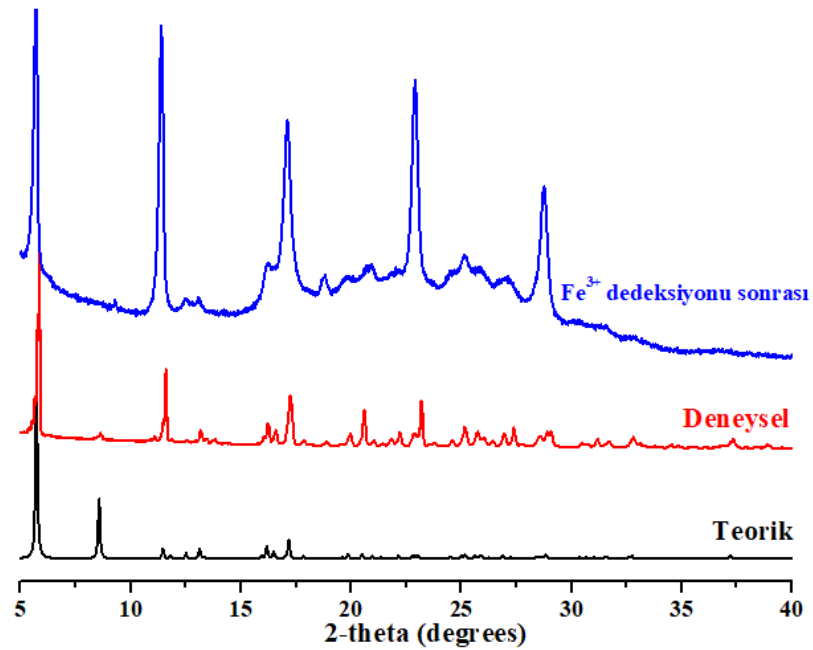


Şekil 4.51. Fe^{3+} çözeltisine ilave edildikten bir hafta sonra geri kazanılan kompleks 6'nın SEM görüntüsü ve EDX sonucu

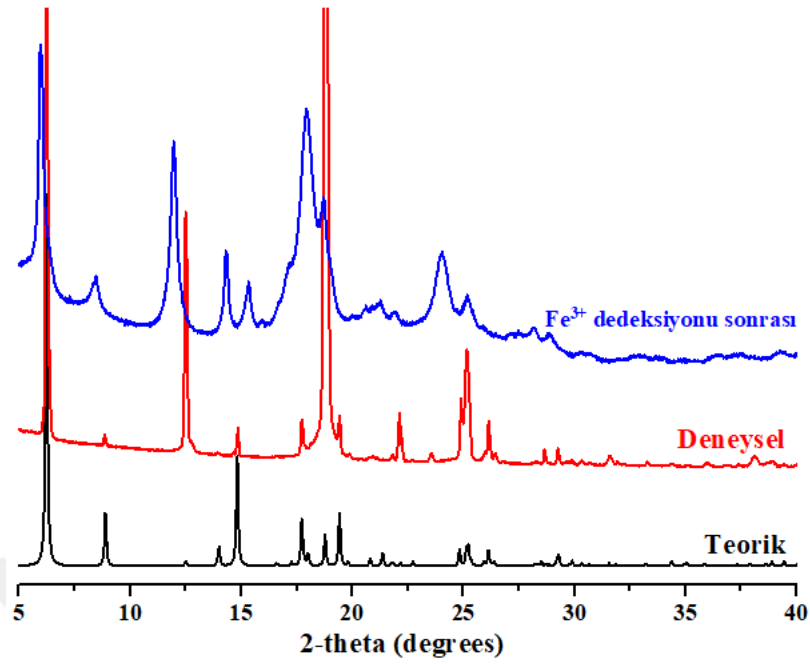


Şekil 4.52. Fe^{3+} çözeltisine ilave edildikten bir hafta sonra geri kazanılan kompleks 7'nin SEM görüntüsü ve EDX sonucu

SEM-EDX sonucu 6 ve 7 kompleksleri ile Fe^{3+} iyonu arasındaki etkileşimi göstermektedir. Ayrıca, geri kazanılan kompleksin EDX analizinde, Fe^{3+} iyonu tespit edilmiştir. PXRD modelinde, bazı tepe noktalarının genişlediği ve biraz kaydığı gözlenmiştir. Bu sonuç, kompleks 6 ve 7'nin Fe^{3+} iyonu ile etkileşimini göstermektedir (Şekil 4.53 ve Şekil 4.54).

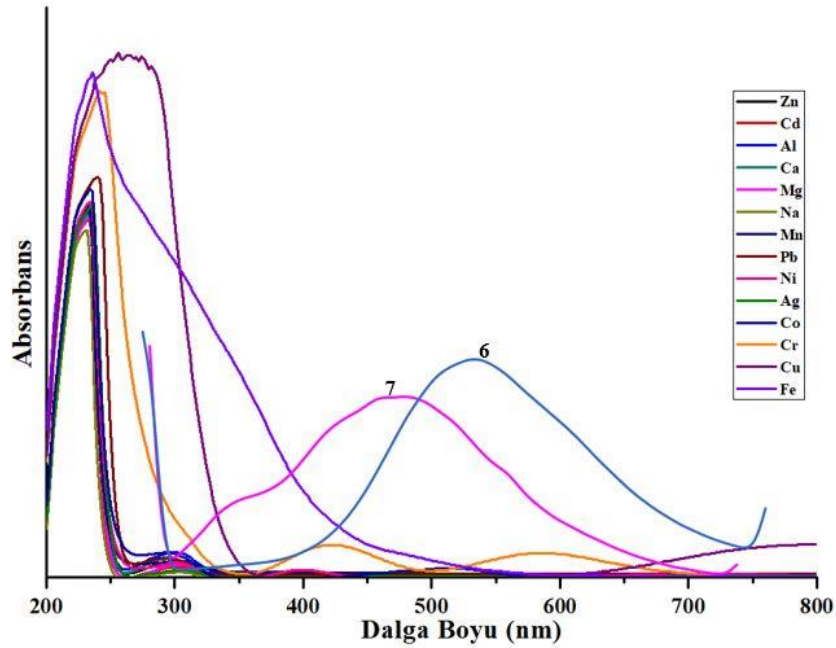


Şekil 4.53. Fe^{3+} iyonunun ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş kompleks 6'nın PXRD desenleri



Şekil 4.54. Fe³⁺ iyonunun ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş kompleks 7'nin PXRD desenleri

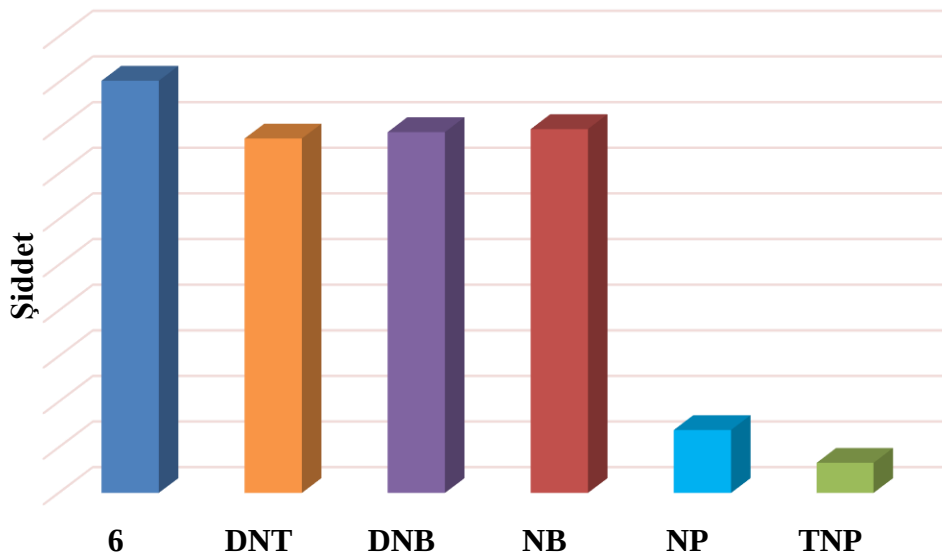
Metal iyonlarının etanoldeki çözeltisinin absorpsiyon spektrumları UV-vis analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.55'te görüldüğü gibi 6 ve 7 kompleksinin emisyon spektrumu, diğer metal iyonlarına kıyasla Fe³⁺ absorpsiyon spektrumu ile spektral bir örtüşme göstermiştir. Lüminesans sönümlemesinin nedeni, 6 ve 7 kompleksleri ve Fe³⁺ iyonları arasındaki etkileşiminden kaynaklıdır.



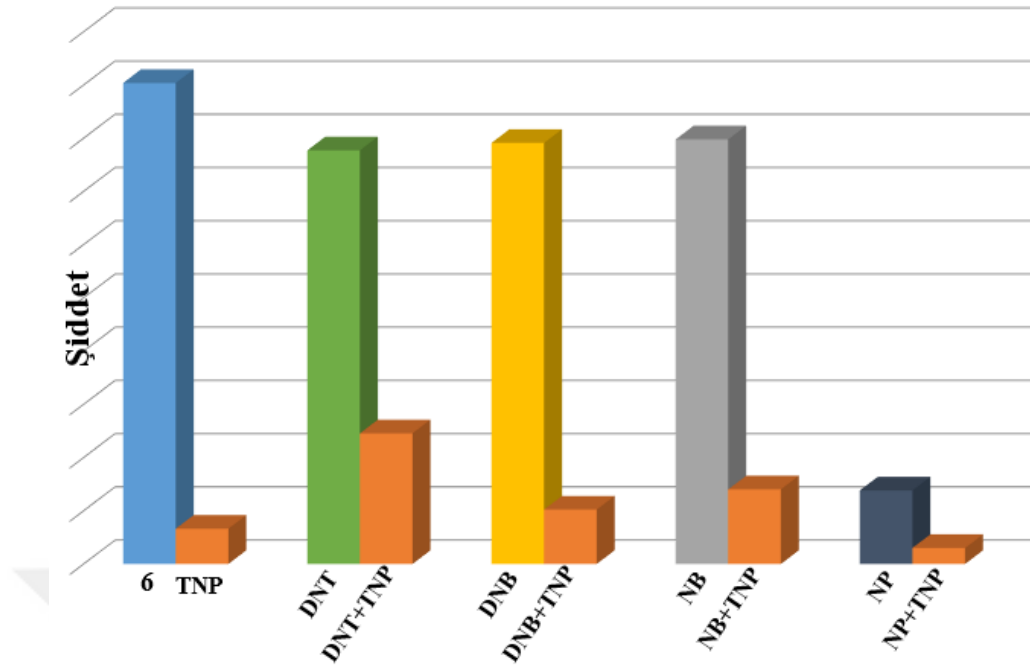
Şekil 4.55. Metal iyonlarının (EtOH çözeltisi) absorpsiyon spektrumları ve etanol süspansiyonundaki 6 ve 7 kompleksinin emisyon spektrumu arasındaki spektral örtüşme

Pikrik Asit Tespiti

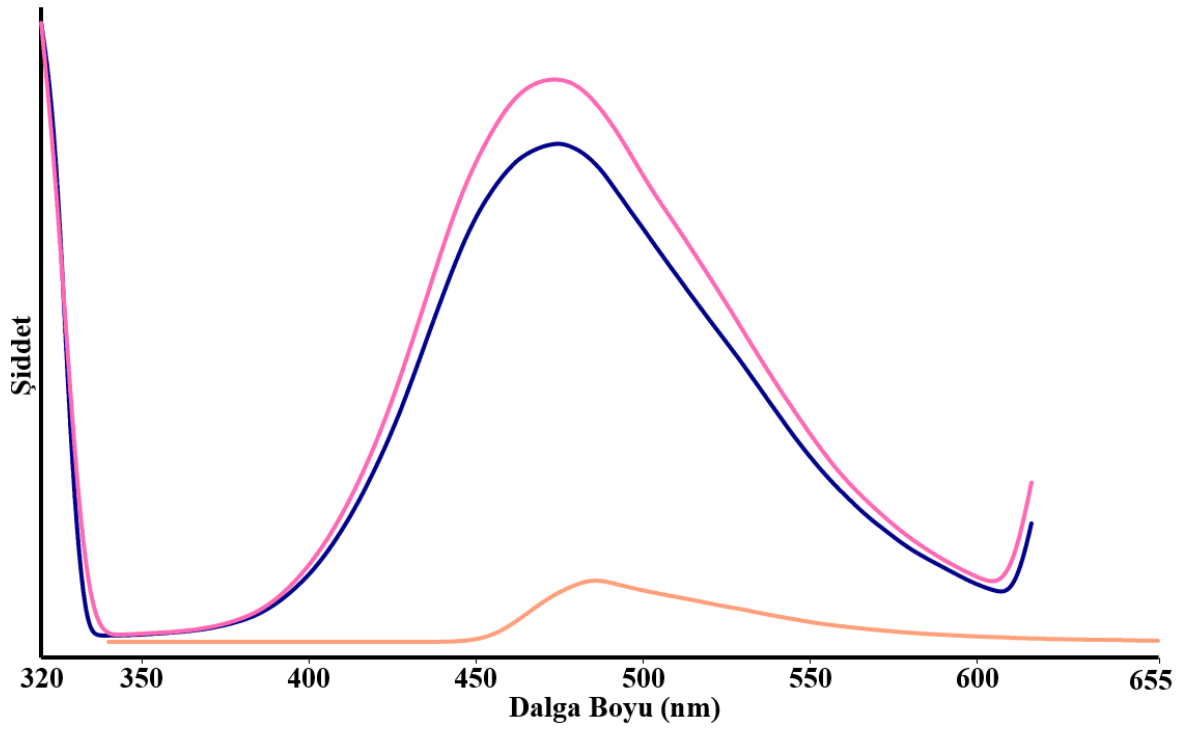
Nitrobenzenin (NB) floresan söndürme davranışı göstermesi, kompleks 6 ve 7'nin diğer nitroaromatik bileşiklere yönelik sensör özelliğini incelemeye yönlendirmiştir. Lüminesans sensör çalışmaları için NB, 1,3-dinitrobenzen (DNB), 2,6-dinitrotoluen (DNT), 4-nitrofenol (NP) ve 2,4,6 trinitrofenol (TNP) seçilmiştir. Nitroaromatik bileşiklerin EtOH çözeltileri (300 uL, 0,01 M), EtOH (2,0 mg/2,70 mL) içinde dağılmış kompleks 6 ve 7'ye artan miktarlarda ilave edilmiş ve söndürme verimlerini belirlemek için kompleksin emisyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.56 ve Şekil 4.62). Ayrıca diğer nitroarmotatik bileşiklerin varlığında pikrik asidin seçiciliği incelenmiştir. Bu amaçla, kompleks 6 ve 7'nin EtOH süspansiyonuna çeşitli nitroaromatik bileşik içeren EtOH çözeltileri (10^{-2} M, 300 µL) eklenmiş ve lüminesans şiddetleri ölçülmüştür. Daha sonra pikrik asidin (10^{-2} M, 300 µL) EtOH çözeltisi kullanılmıştır. Pikrik asidin EtOH süspansiyonu diğer nitro bileşiklerinin üstüne ayrı ayrı eklenmiş ve emisyon yoğunlukları tekrar ölçülmüştür. Sonuçlar, karışımdaki nitroaromatik bileşiklerin pikrik asidin söndürme verimini etkilemediğini ve pikrik asidin diğer nitroaromatik bileşikler varlığında bile seçici olarak tespit edilebileceğini göstermiştir (6 kompleksi için Şekil 4.58-4,61 ve 7 kompleksi için Şekil 4.64-4.67).



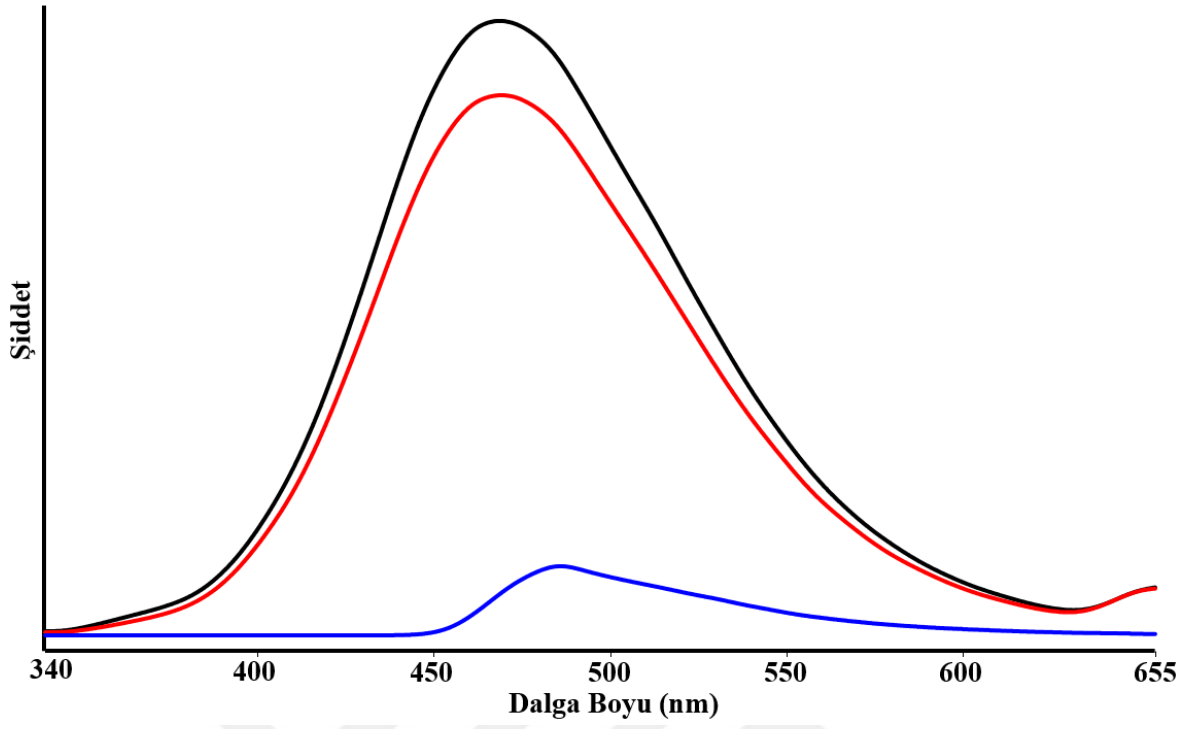
Şekil 4.56. Kompleks 6'nın farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında emisyon şiddeti



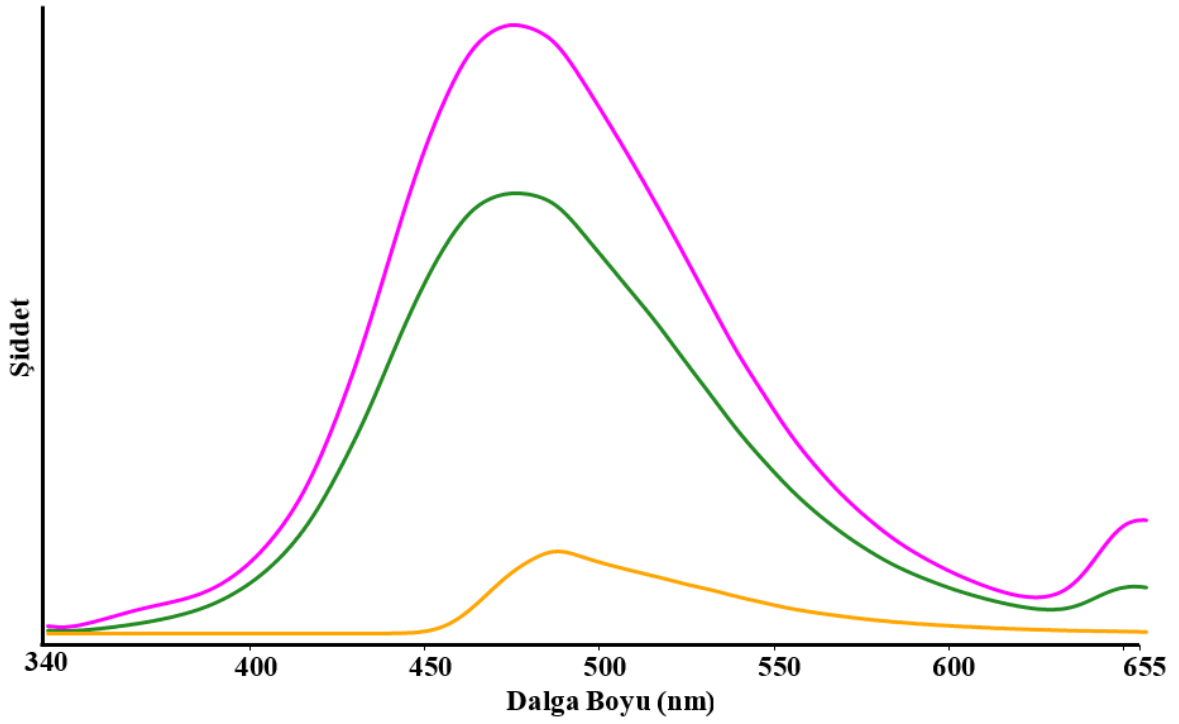
Şekil 4.57. Kompleks 6'nın farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında TNP ilavesinden önce ve sonra emisyon şiddeti



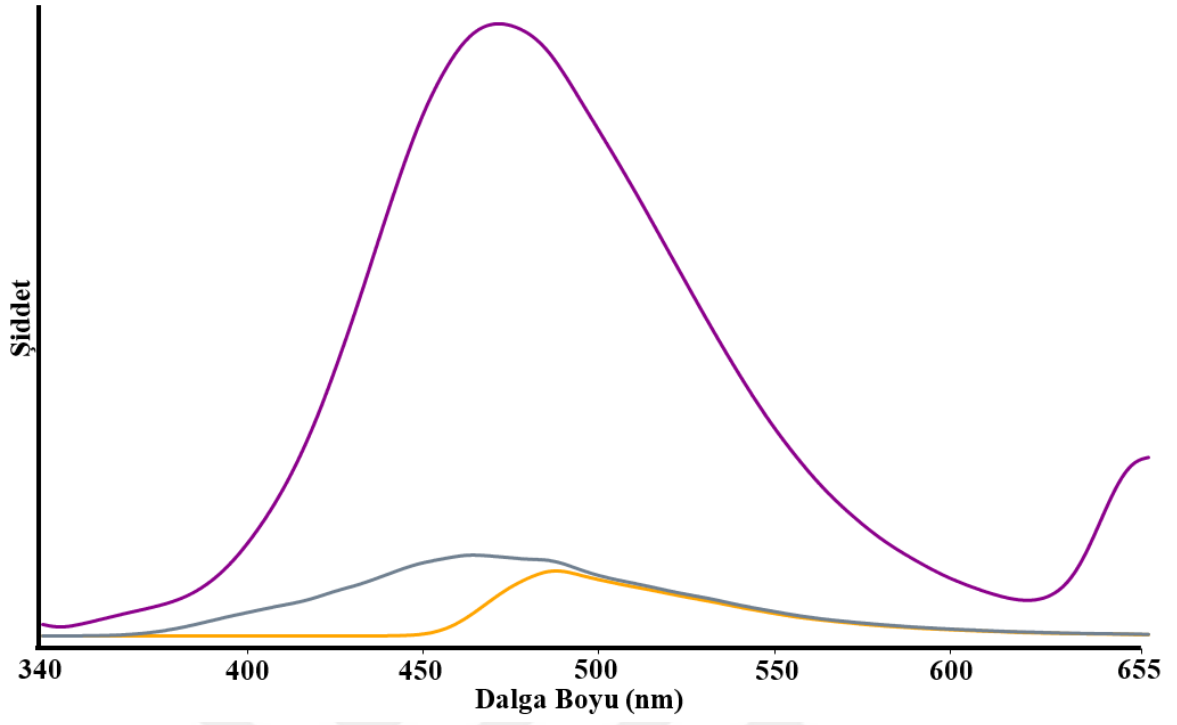
Şekil 4.58. Pikrik asidin NB'i sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu)



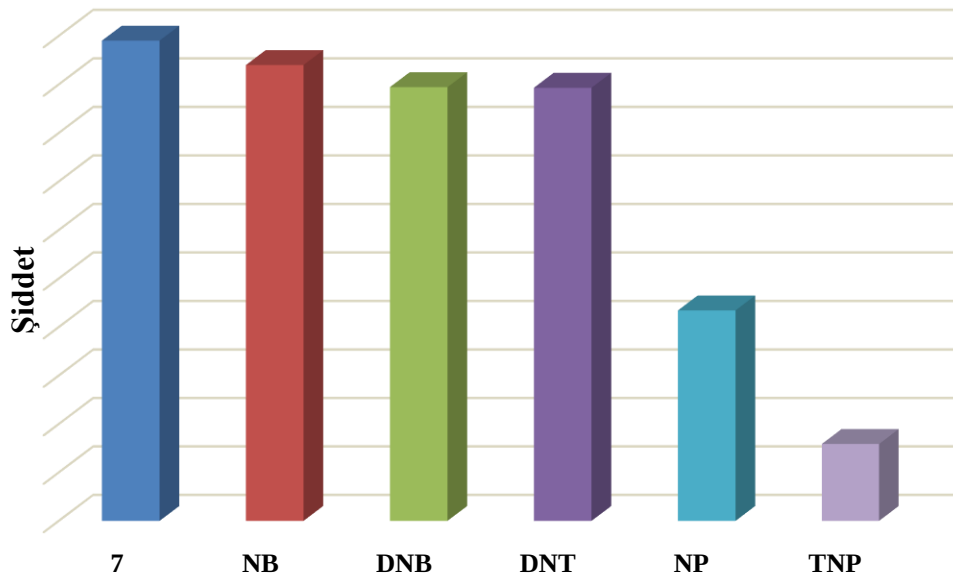
Şekil 4.59. Pikrik asidin DNB'i sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu)



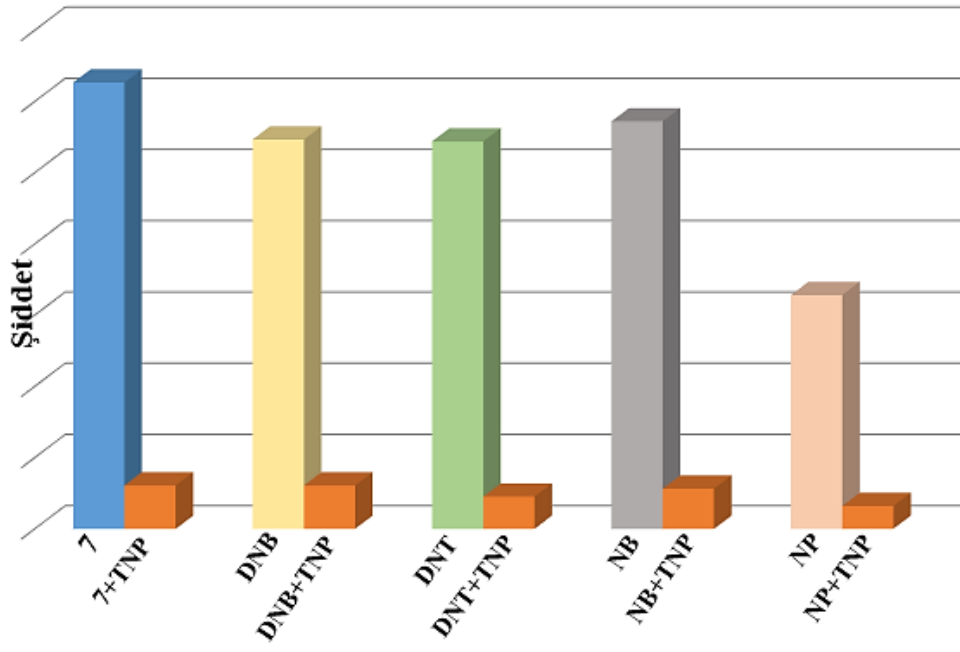
Şekil 4.60. Pikrik asidin DNT'i sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu)



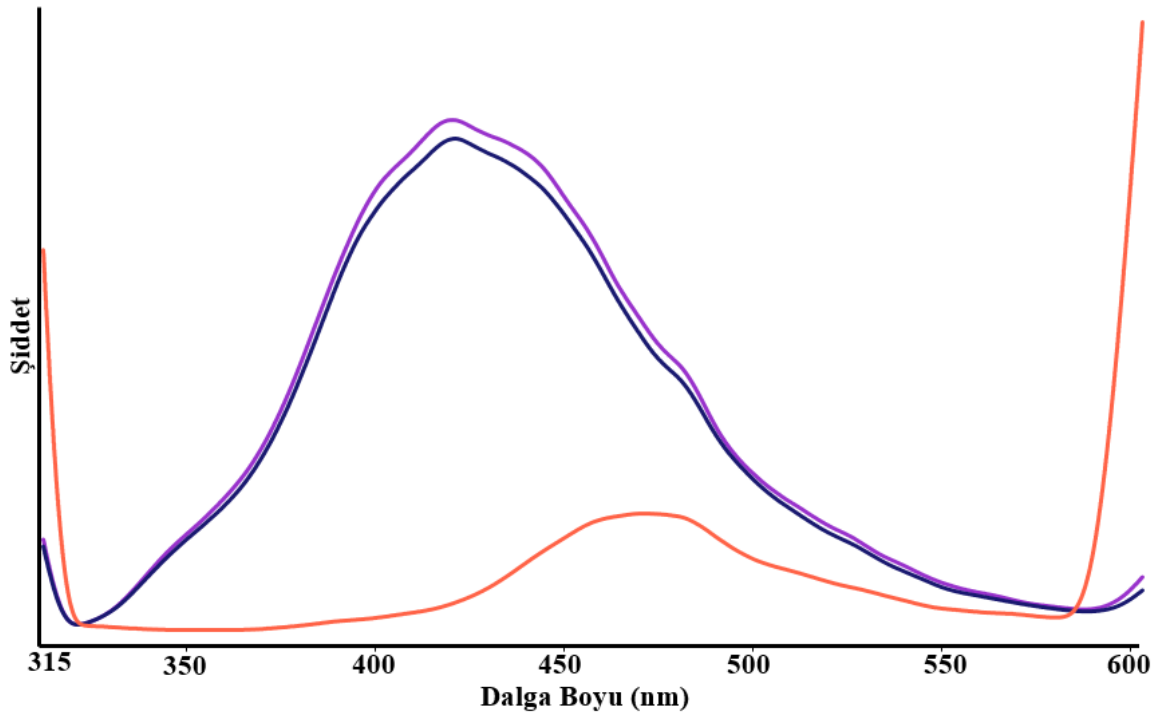
Şekil 4.61. Pikrik asidin NP'ü sönümlemesi (6 kompleksi-etanol süspansiyonu)



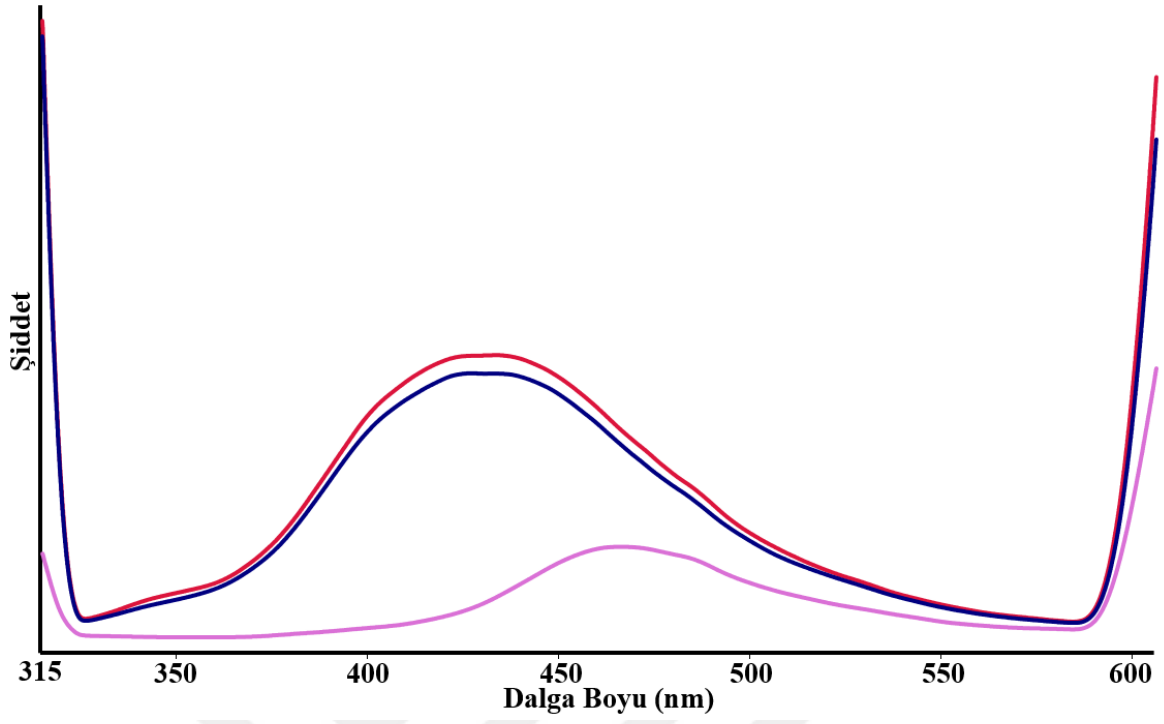
Şekil 4.62. Kompleks 7'nin farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında emisyon şiddeti



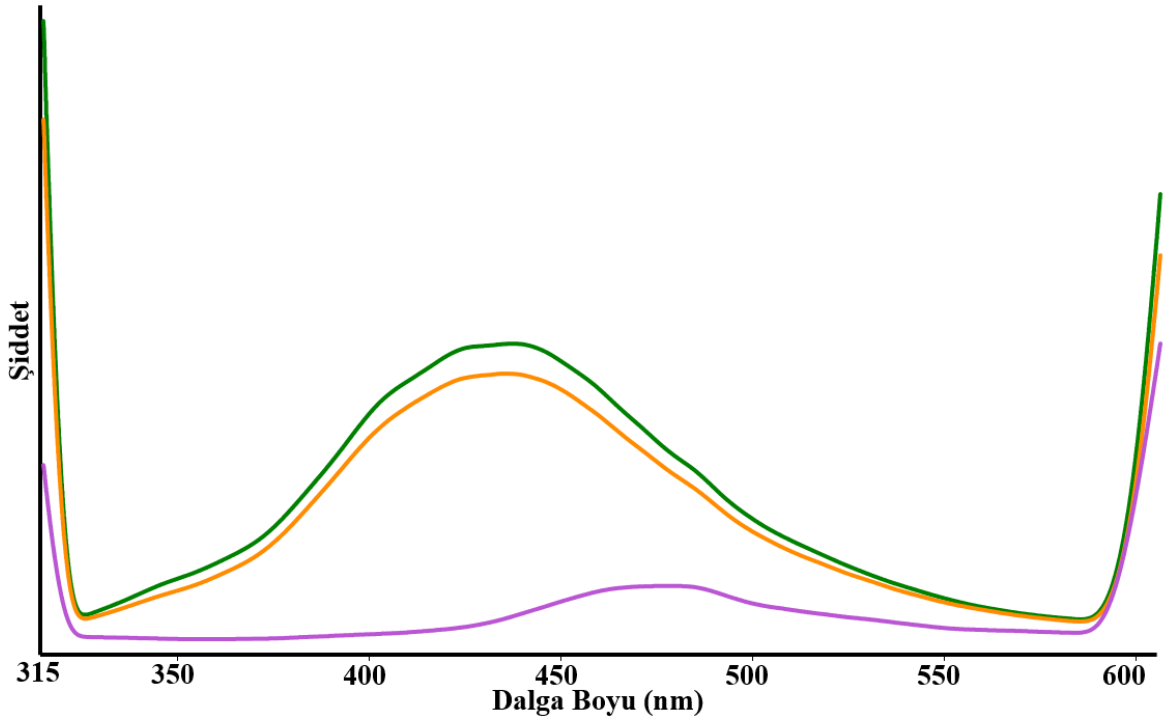
Şekil 4.63. Kompleks 7'nin farklı nitroaromatik bileşiklerin varlığında TNP ilavesinden önce ve sonra emisyon şiddeti



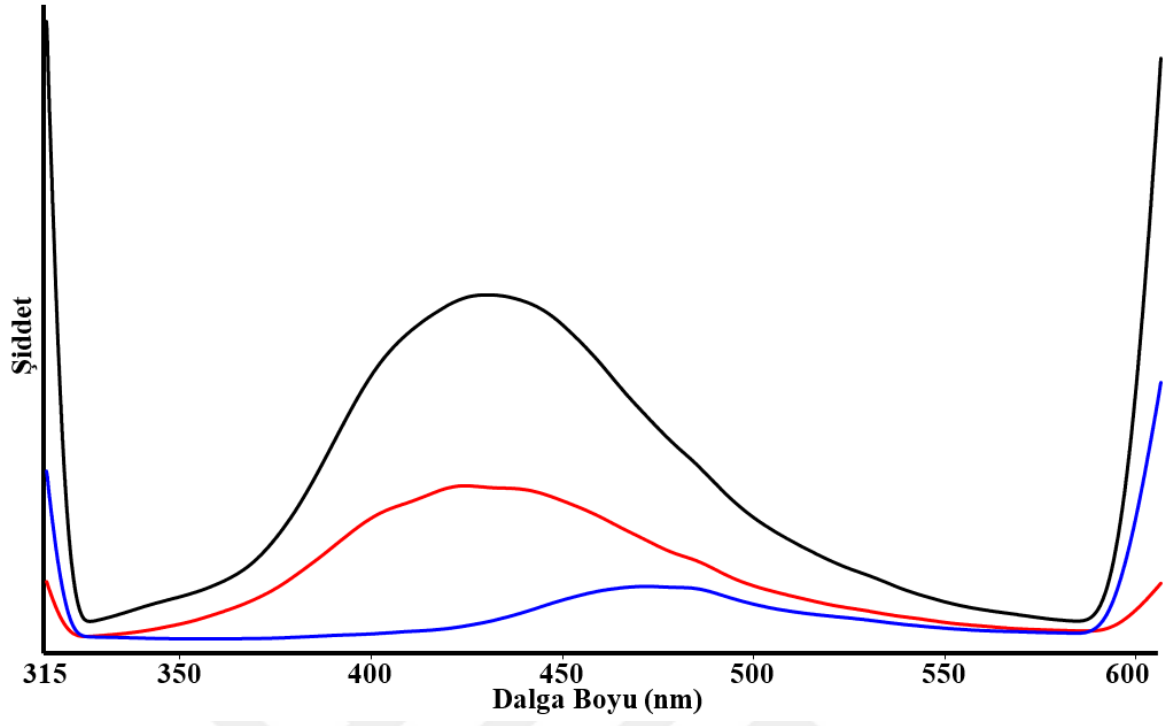
Şekil 4.64. Pikrik asidin NB'i sönmülmesi (7 kompleksi-etanol süspansiyonu)



Şekil 4.65. Pikrik asidin DNB'i sönümlemesi (7 kompleks-etanol süspansiyonu)



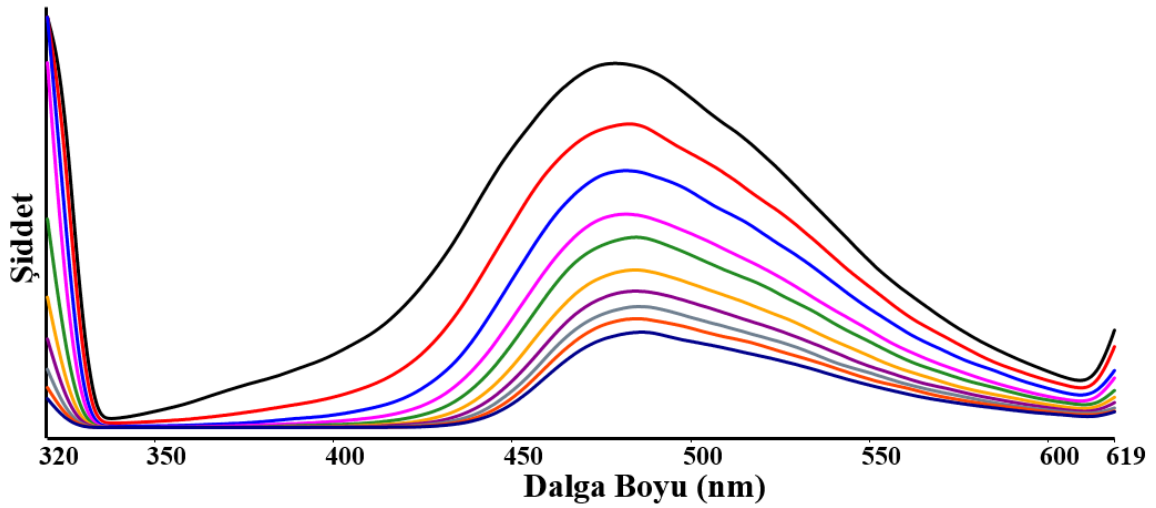
Şekil 4.66. Pikrik asidin DNT'i sönümlemesi (7 kompleks-etanol süspansiyonu)



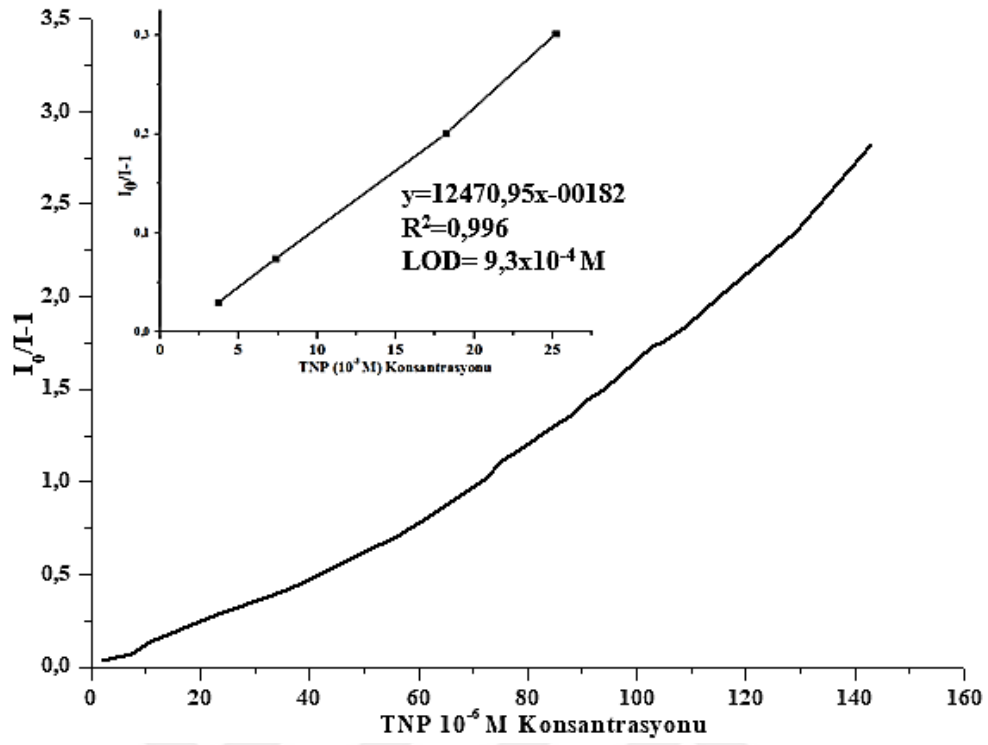
Şekil 4.67. Pikrik asidin NP'ü sönümlemesi (7 kompleksi-etanol süspansiyonu)

Pikrik Asidin Konsantrasyon Eğrisi

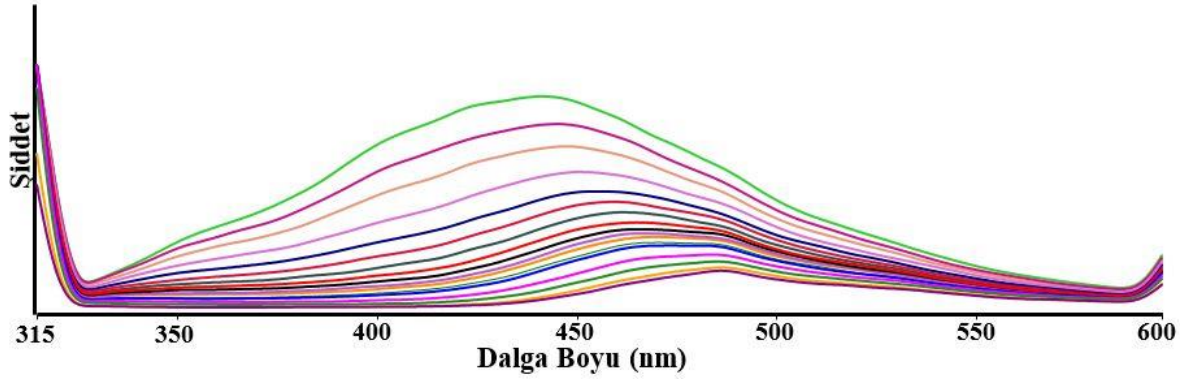
Kompleks 6 ve 7'nin lüminesans sönümlleme yoluyla pikrik asidi tespit edebildiğini göstermiştir. Kompleks 6 ve 7'nin pikrik aside yönelik sensör yeteneğini daha fazla araştırmak için pikrik asit ile emisyon titrasyonu deneyleri yapılmıştır. EtOH'de dağılan 6 ve 7'nin emisyon yoğunluğu, pikrik asit eklenmesiyle kademeli olarak azalmıştır (Şekil 4.68, Şekil 4.70, Şekil 4.72). Pikrik asidin söndürme verimliliği de Stern-Volmer (S-V) denklemi ile değerlendirilir. Ayrıca 6 ve 7 kompleksleri için pikrik asitin en düşük dedeksiyon sınırı sırasıyla $9,3 \times 10^{-4}$ ve $6,55 \times 10^{-5}$, $5,98 \times 10^{-5}$ M olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.69, Şekil 4.71, Şekil 73).



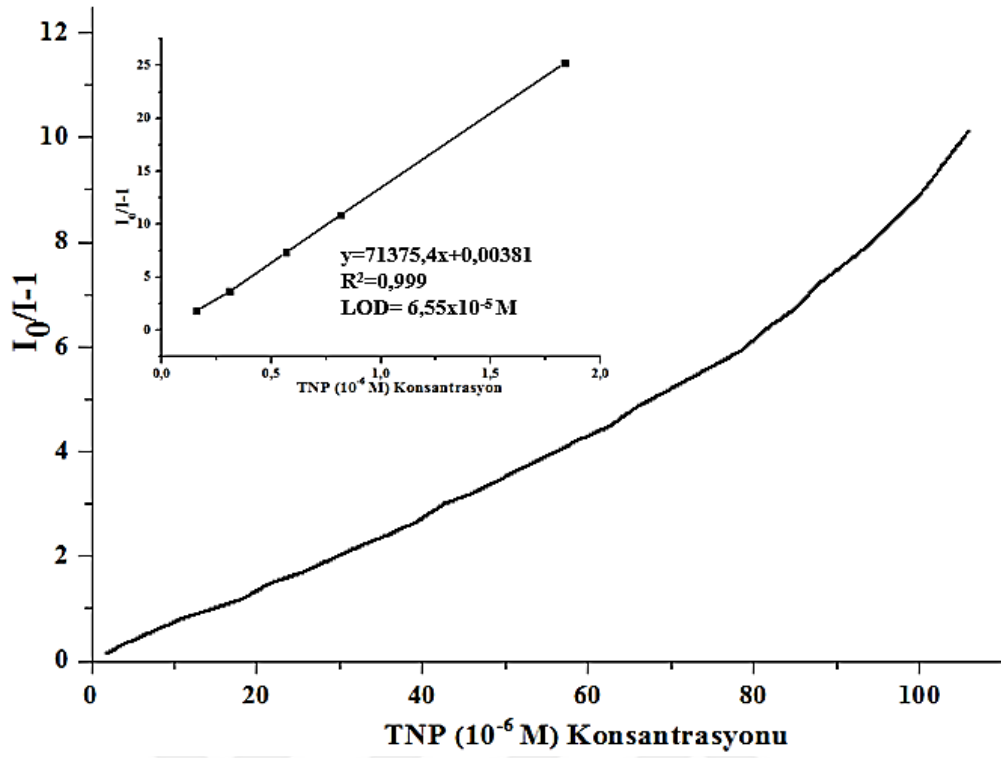
Şekil 4.68. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle 6 kompleksinin emisyon şiddeti



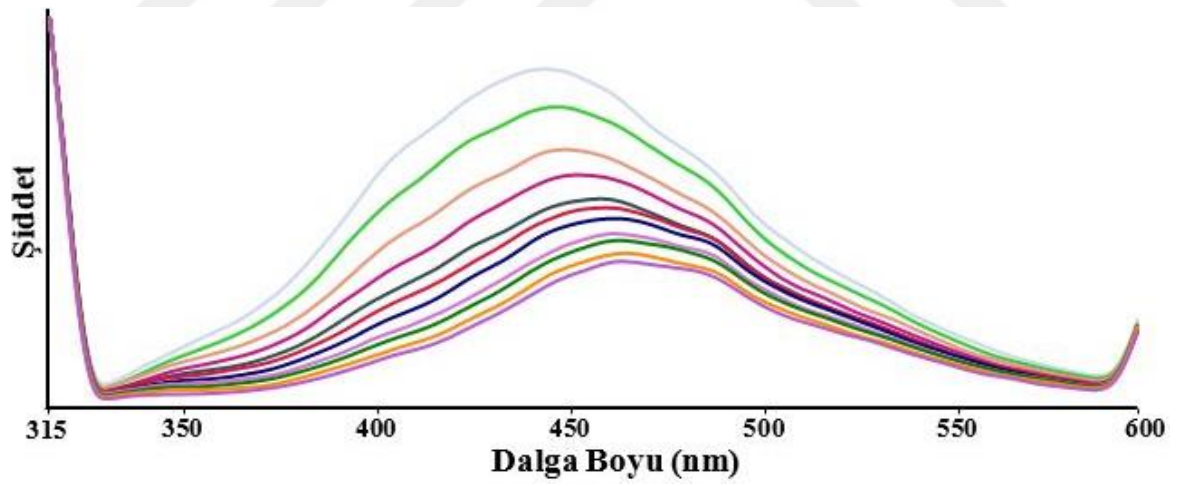
Şekil 4.69. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks **6**'nın S-V grafiği ve düşük TNP konsantrasyonundaki emisyon şiddeti



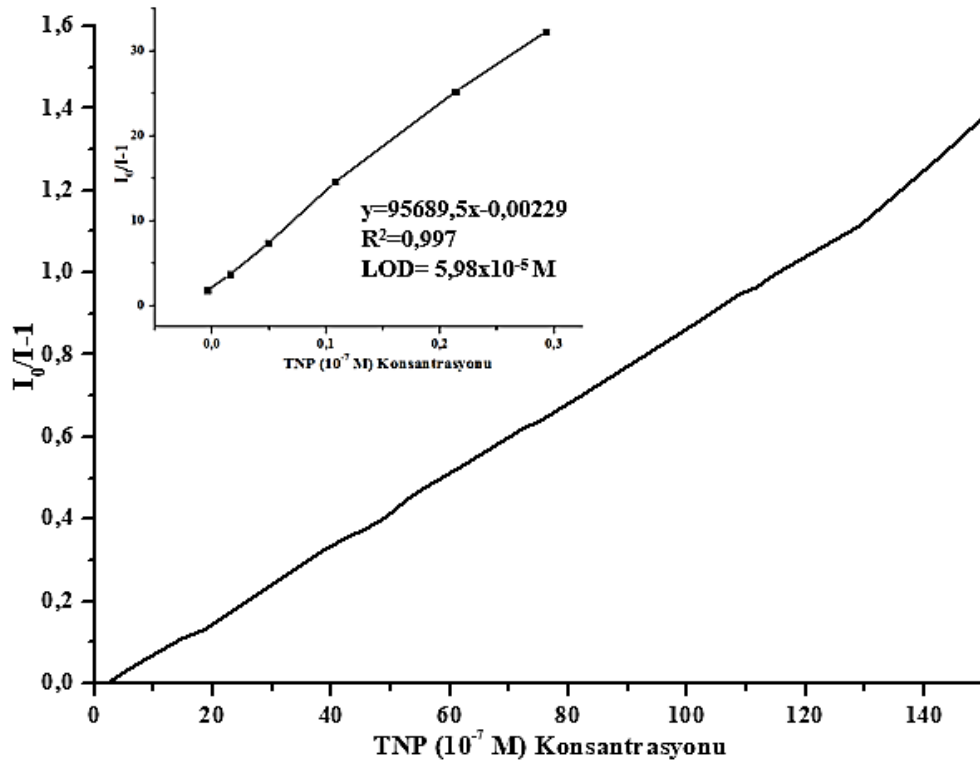
Şekil 4.70. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks **7**'nin emisyon şiddeti



Şekil 4.71. Artan miktarlarda TNP (10^{-3} M) ilavesiyle kompleks 7'nin S-V grafiği ve düşük TNP konsantrasyonundaki emisyon şiddeti

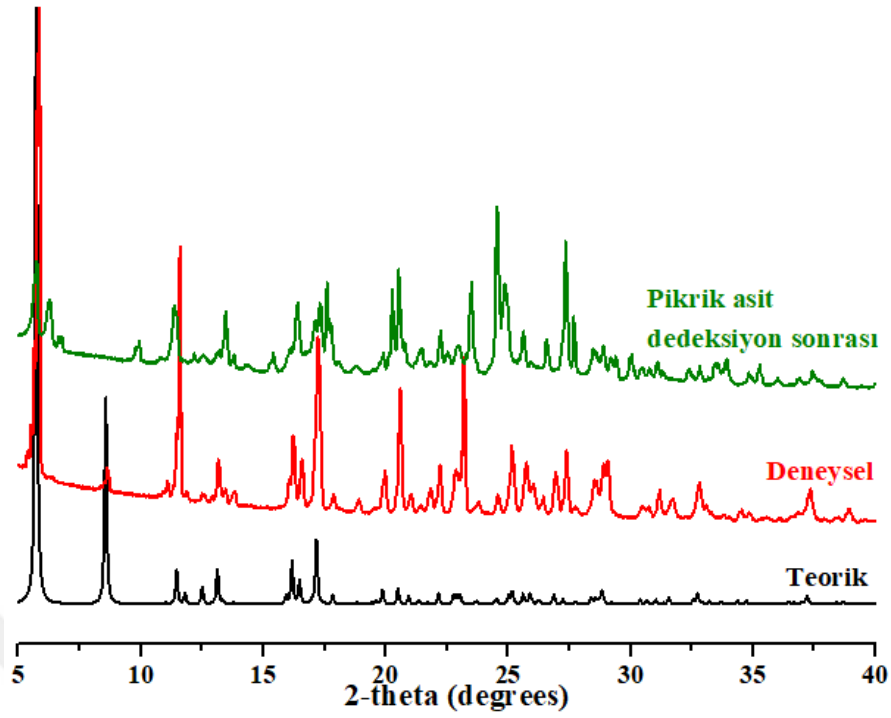


Şekil 4. 72. Artan miktarlarda TNP (10^{-4} M) ilavesiyle kompleks 7'nin emisyon şiddeti

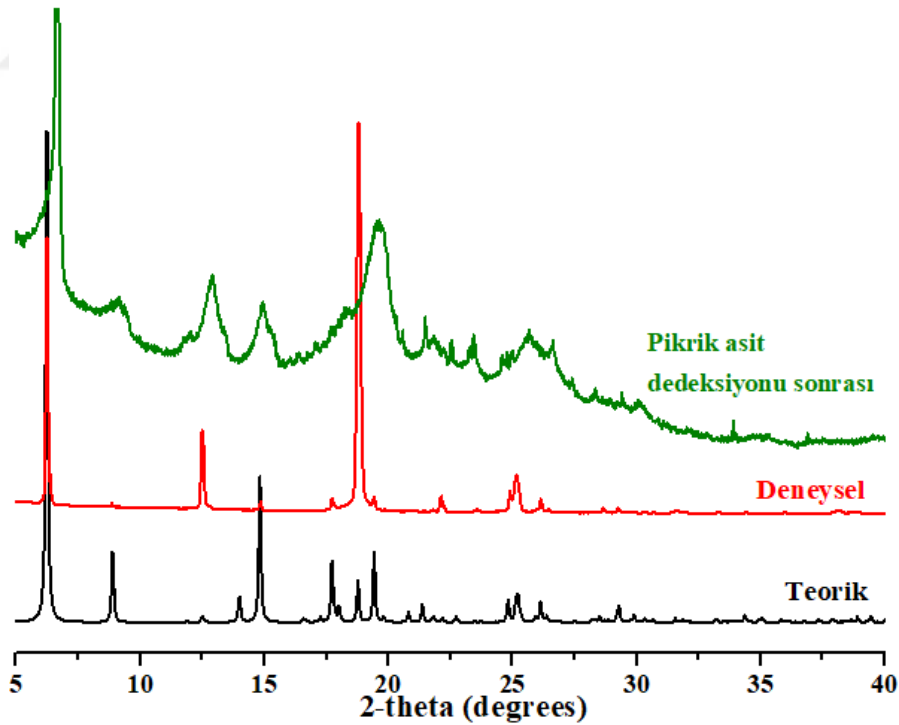


Şekil 4.73. Artan miktarlarda TNP (10^{-4} M) ilavesiyle kompleks 7'nin S-V grafiği ve düşük TNP konsantrasyonundaki emisyon şiddeti

6 ve 7 kompleksleri PXRD modelinde, bazı tepe noktalarının genişlediği ve biraz kaydığı gözlenmiştir. Bu sonuç, kompleks 6 ve 7'nin pikrik asit ile etkileşimini göstermektedir (Şekil 4.74 ve Şekil 4.75).



Şekil 4.74. Pikrik asidin ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş 6 kompleksinin PXRD desenleri



Şekil 4.75. Pikrik asidin ilavesinden önce ve sonra elde edilmiş 7 kompleksinin PXRD desenleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- Tez kapsamında 1,1'-(1,1'-bifenil-4,4'-diilbis(metilen))bis(3-karboksipiridin-1-yum) bromür ($H_2bipnaBr_2$) zwitteriyonik ligandı sentezlenmiş ve bu ligandın $Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Cd(II)$ iyonları ile yedi adet kompleksi elde edilmiştir.
- Komplekslerin yapıları, elementel analiz, IR spektroskopisi ve X-ışınları tek kristal difraksiyonu yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin faz saflığı, X-ışınları toz kırınım analizleri ile belirlenmiştir. Komplekslerin termik, topolojik ve fotoluminesans özellikleri sırasıyla, termik analiz yöntemleri (TG, DTA ve DTG), TOPOSPro programı ve floresans spektroskopisi ile incelenmiştir.
- Komplekslerin kapalı formüllerinin $\{[MnCl(\mu_4-bipna)](NO_3) \cdot 2H_2O\}_n$ (1), $\{[CoCl_2(\mu-bipna)] \cdot 2H_2O\}_n$ (2), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](NO_3) \cdot 2H_2O\}_n$ (3), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](BF_4) \cdot 2H_2O\}_n$ (4), $\{[CuCl(\mu_4-bipna)](ClO_4) \cdot 2H_2O\}_n$ (5), $[ZnCl_2(\mu-bipna)]_n$ (6) ve $\{[Cd(\mu-bipna)](ClO_4)_2 \cdot DMF\}_n$ (7) şeklinde olduğu belirlenmiştir.
- X-ışınları tek kristal difraksiyonu analiz sonuçlarına göre 1 ve 3- 5 kompleksleri ortorombik birim hücrede ve *cmcm* uzay grubunda, 2 kompleksi ortorombik birim hücrede ve *cmca* uzay grubunda, 6 kompleksi monoklinik birim hücrede ve *C2/c* uzay grubunda ve 7 kompleksi tetragonal birim hücrede ve *I41/acd* uzay grubunda kristallenmiştir. 1 ve 3-5 komplekslerinin iki boyutlu (2D), 2 ve 6 kompleksinin bir boyutlu (1D) ve 7 kompleksinin ise on kat iç içe geçmiş üç boyutlu (3D) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.
- Sentezlenen komplekslerin ışık etkisiyle renk değişim özellikleri 365 nm ışık altında incelenmiştir. Renksiz 7 kompleksin renginin sarıya döndüğü (7') gözlenmiş ve UV-vis. spektroskopisi ile de desteklenmiştir. Renk dönüşümünün elektron transferi yoluyla serbest radikallerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 6 ve 7 kompleksi ile bipna ligandının fotoluminesans spektrumları benzer şartlar altında oda sıcaklığında katı halde kaydedilmiştir. Bipna ligandı 310 nm'de uyarıldığında, 451,17 nm'de emisyon sergilemiştir. Bu emisyon bipna ligandının

$\pi^* \rightarrow n$ veya $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 6 ve 7 kompleksi de aynı şekilde 310 nm'de uyarıldığında, sırasıyla 477,02 nm ve 438,79 nm'de emisyon sergilemiştir. 6 ve 7 kompleksinin emisyonu liganttan metale veya metalden liganda yük aktarım geçişlerinden kaynaklanmadığı düşünülmektedir.

- 7 kompleksinin yüzey alanı ve CO₂ adsorplama kapasitesi BET cihazı ile belirlenmiştir. Kompleksin yüzey alanı 30,66 m²/g ve CO₂ tutma kapasitesi 22,44 cm³/g olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuç %4,4 CO₂ tutma kapasitesine karşılık gelmektedir.
- Yüksek lüminesans özellik gösteren 6 ve 7 komplekslerinin nitroaromatik bileşikleri ve Fe³⁺ iyonunu tespiti çalışmaları yapılmıştır. Farklı çözücüler varlığında 6 ve 7 kompleksinin lüminesans eğrisinde en fazla emisyon yoğunluğu etanol çözücüsünde olduğu görülmüştür. Etanol süspansiyonundaki metal iyonlarının tespiti çalışmasında 6 ve 7 kompleksinin lüminesans eğrisinde Fe⁺³ iyonuna karşı sönmeme etkisi olduğu görülmüştür. 6 ve 7 komplekslerinin Fe³⁺ iyonu varlığında en düşük dedeksiyon sınırı sırasıyla 2,18x10⁻⁴, 6,79x10⁻⁴ ve 1,43x10⁻⁴ M olarak hesaplanmıştır. Ayrıca nitroaromatik bileşiklerin tespiti çalışmasında 6 ve 7 kompleksinin lüminesans eğrisinde pikrik aside karşı sönmeme etkisi olduğu görülmüştür. Lüminesans titrasyon deneyleri, etanol içinde dağılmış kompleks 6 ve 7'nin diğer karışan nitroaromatik bileşiklerin varlığında pikrik asidi tespit ettiğini göstermiştir. 6 ve 7 kompleksleri için pikrik asitin en düşük dedeksiyon sınırı sırasıyla 9,3x10⁻⁴ ve 6,55x10⁻⁵, 5,98x10⁻⁵ M olarak hesaplanmıştır.
- 3 kompleksinin Li-iyon piller için elektrokimyasal performansı hem anot hem de katot olarak incelenmiştir. Her iki durumda da ilk devirlerde geri dönüşü olmayan kapasite kaybından sonra kapasite değerleri elektrot tipinden bağımsız olarak 20-40 mAh g⁻¹ civarında kalmıştır.
- Termik analiz çalışmalarıyla komplekslerin üç/dört basamakta bozunduğu, ilk basamağın çözücü moleküllerin uzaklaşmasına, takip eden basamakların ise bina ligandının ve diğer iyonların kısmen veya tamamen bozunmasına karşılık geldiği,

komplekslerdeki son bozunma ürününün ise metal oksit veya metal olduğu belirlenmiştir.

- Tez kapsamında SCI kapsamında taranan dergilerde iki adet makale yayımlamıştır:
(i) E Çiftçi, M Arıcı, E Demir, R Demir-Cakan, M Wriedt, OZ Yeşilel, Journal of Solid State Chemistry, 302, 122375
(ii) E Çiftçi, M Arıcı, M Wriedt, OZ Yeşilel, Polyhedron, 208, 115419
- Tez kapsamında 33.Ulusal Kimya Kongresinde sözlü sunum yapılmıştır.
(i) E Çiftçi, M Arıcı, M. Wriedt, OZ Yeşilel, 33. Ulusal Kimya Kongresi, S092

5.2. Öneriler

- Farklı metal iyonları (Ag(I), Pb(II), Ni(II) gibi) ile kompleksler sentezlenebilir.
- Farklı sayıda karboksilat grubu bulunduran anyonik ligandlar ile karışık ligandlı kompleksler sentezlenebilir.
- Lantanitler kullanılarak yeni koordinasyon polimerleri elde edilebilir.
- Metal:ligant oranları, çözücü, sıcaklık, pH ve sentez yöntemleri değiştirilerek yeni bileşikler sentezlenebilir.
- Çeşitli yöntemler kullanılarak komplekslerin farklı uygulama alanları incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Arici, M., 2017, Luminescent 2D+2D→2D interpenetrated Zn(II)-coordination polymer based on reduced schiff base tricarboxylic acid and bis(imidazole) ligand for detection of picric acid and Fe^{3+} ions, *Crystal Growth and Design*, 17(10), 5499-5505.
- Aulakh, D., Nicoletta, A.P., Pyser, J.B., Varghese, J.R., Wriedt, M., 2017, Design, structural diversity and properties of novel zwitterionic metal-organic frameworks, *Dalton Transactions*, 46(21), 6853-6869.
- Aulakh, D., Nicoletta, A.P., Varghese, J.R., Wriedt, M., 2016, The structural diversity and properties of nine new viologen based zwitterionic metal-organic frameworks, *Crystengcomm*, 18(12), 2189-2202.
- Aulakh, D., Varghese, J.R., Wriedt, M., 2015, A new design strategy to access zwitterionic metal-organic frameworks from anionic viologen derivatives, *Inorganic Chemistry*, 54(4), 1756-1764.
- Bae, Y.S. and Lee, C.H., 2005, Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure, *Carbon* 43(1), 95-107.
- Bai, Z.L., Wang, Y., Li, Y., Liu, W., Chen, L., vd., 2016, First cationic uranyl–organic framework with anion-exchange capabilities, *Inorganic Chemistry*, 55(13), 6358-6360.
- Bai, Z.L., Wang, Y.L., Liu, W., Li, Y.X., Xie, J., vd., 2017, Significant proton conductivity enhancement through rapid water induced structural transformation from a cationic framework to a water-rich neutral chain, *Crystal Growth and Design*, 17(7), 3847-3853.
- Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., vd., 2013, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013), *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724.
- Bauer, G., Ongari, D., Xu, X.Y., Tiana, D., Smit, B., vd., 2017, Metal-organic frameworks invert molecular reactivity: lewis acidic phosphonium zwitterions catalyze the aldol-tishchenko reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 139(50), 18166-18169.
- Buvaylo, E.A., Kokozay, V.N., Makhankova, V.G., Melnyk, A.K., Korabik, M., vd., 2018, Synthesis, characterization, and magnetic properties of a series of copper (II) chloride complexes of pyridyliminebenzoic acids, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (14), 1603-1619.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cao, S., Guo, S., Han, K., Wang, D., Guo, Y. vd., 2021, Investigation of hydrophosphorylation reaction of pentacoordinate hydrospiophosphorane and electron-deficient alkenes catalyzed by organic phosphine, *Asian Journal of Organic Chemistry*, 10, 1-7.
- Cengiz, E.C., Demir-Cakan, R., 2020, TiO₂ embedded hydrothermally synthesized carbon composite as interlayer for lithium-sulfur batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(10), 2469-2478.
- Constable, E.C., Gale, P.A., 2013, Celebrating the 100th anniversary of the nobel prize in chemistry awarded to Alfred Werner, *Chemical Society Reviews*, 42(4), 1427-1428.
- Chen, J.X., Zhao, H.Q., Li, H.H., Huang, S.L., Ding, N.N., vd., 2014, Bent tritopic carboxylates for coordination networks: clues to the origin of self-penetration, *Crystengcomm*, 16(33), 7722-7730.
- Chen, M., Tang, X.Y., Chen, M.Z., Chen J.X. and Chen, W.H., 2015, Lanthanide-based polymers with charged ligand backbones: triple-stranded chain structures and their DNA cleavage studies, *Australian Journal of Chemistry*, 68(3), 493-499.
- Chen, X.Y., Zhang, N.N., Cai, L.Z., Li, P.X., Wang, M.S. vd., 2017, *N*-Methyl-4-pyridinium tetrazolate zwitterion-based photochromic materials, *Chemistry European Journal*, 23(31), 7414-7417.
- Collins, D.J., Zhou, H.C., 2007, Hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3154.
- Do, H., Le, Q.V., Tekalgne, M.A., Tran, A.V., Lee, T.H., vd., 2021, Metal-organic framework-derived MoS_x composites as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*, 852, 156952-156959.
- Dong, X.Y., Wang, R., Li, J.B., Zang, S.Q., Hou, H.W., vd., 2013, A tetranuclear Cu₄(μ₃-OH)₂-based metal-organic framework (MOF) with sulfonate-carboxylate ligands for proton conduction, *Chemical Communications*, 49(90), 10590-10592.
- Du, L., Zhou, L.Z., Ma, Y.L., Wang, Y.N., Wang, D.W., vd., 2017, Synthesis, structures, and photoluminescence properties of five novel zinc (II) and cadmium (II) coordination polymers based on different zwitterionic pyridine ligands, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 643(24), 2116-2123.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., vd., 2002, Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, 295(5554), 469-472.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Faig, R.W., Popp, T.M.O., Fracaroli, A. M., Kapustin, E. A., Kalmutzki, M.J., vd., 2017, The chemistry of CO₂ capture in an amine-functionalized metal-organic framework under dry and humid conditions, *Journal of the American Chemical Society*, 139(35), 12125-12128.
- Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., vd., 2012, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit, *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15016-15021.
- Farha, O.K., Yazaydin, A.Ö., Eryazici, I., Malliakas, C.D., Hauser, B.G., vd., 2010, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature chemistry*, 2(11), 944-948.
- Fu, K., Ren, C.X., Chen, C., Cai, L.X., Tan B., Zhang J., 2014, Auxiliary ligand-controlled photochromism and decolourization of two bipyridinium-based metal-organic hybrid materials with various water clusters, *Crystengcomm*, 16(23), 5134-5141.
- Furukawa, H., Miller, M.A., Yaghi, O.M., 2007, Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks, *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3197-3204.
- Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., vd., 2010, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science*, 329(5990), 424-428.
- Gai, Y.L., Guo, Q., Zhao, X.Y., Chen, Y., Liu, S., vd., 2018, Extremely stable europium-organic framework for luminescent sensing of Cr₂O₇ and Fe³⁺ in aqueous systems, *Dalton Transactions*, 47(35), 12051-12055.
- Gong, T., Li, P., Sui, Q., Zhou, L.J., Yang, N.N., vd., 2018, Switchable Ferro-, Ferri- and antiferromagnetic states in a piezo- and hydrochromic metal-organic framework, *Inorganic chemistry*, 57(12), 6791-6794.
- Gong, T., Yang, X., Fang, J.J., Sui, Q., Xi, F.G., vd., 2017, Distinct chromic and magnetic properties of metal-organic frameworks with a redox ligand, *ACS applied materials and interfaces*, 9(6), 5503-5512.
- Gong, T., Yang, X., Sui, Q., Qi, Y., Xi, F.G., vd., 2016, Magnetic and photochromic properties of a manganese (II) metal-zwitterionic coordination polymer, *Inorganic chemistry*, 55(1), 96-103.
- Gould, S.L., Tranchemontagne, D., Yaghi, O.M., Garcia-Garibay, M.A., 2008, Amphidynamic character of crystalline MOF-5: Rotational dynamics of terephthalate phenylenes in a free-volume, sterically unhindered environment, *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 3246.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Guo, P.Y., Sun, C., Zhang, N.N., Cai, L.Z., Wang, M.S. vd., 2018, Improving coloration time and moisture stability of photochromic viologen–carboxylate zwitterions, *New Journal of Chemistry*, 42(18), 15466-15471.
- Hasegawa, S., Horike, S., Matsuda, R., Furukawa, S., Mochizuki, vd., 2007, Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: Selective sorption and catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 129(9), 2607-2614.
- Hu, L., Lin, X.M., Mo, J.T., Lin, J., Gan, H.L., vd., 2017, Lead-based Metal–Organic framework with stable lithium anodic performance, *Inorganic Chemistry*, 56(8), 4289-4295.
- He, Y.C., Zhang, X., Liu, Y.Y., Liu, H.Y., Ma, J.F., 2014, Four cobalt (II)-containing coordination polymers: effects of pH value and temperature on synthesis, gas-sorption, and magnetic properties, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(36), 6205-6211.
- He, Y.B., Qiao, Y., Chang, Z., Zhou, H.S., 2019, The potential of electrolyte filled MOF membranes as ionic sieves in rechargeable batteries, *Energy and Environmental Science*, 12(8).
- He, Y.C., Liang, Q.S., Li, Z., Fu, J.Y., Wu, J.R., Deng, T., 2019, Accurate estimation of tube-induced distortion effects on wind pressure measurements, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 188, 260-268.
- He, Y.C., Zhang, J., Xiao, L.Y., Yuan, Z.H., Yu, Y., vd., 2019, A novel coordination polymer based on a new multidentate ligand: synthesis, structure and properties, *Crystengcomm*, 21(46), 7166-7171.
- Hu, M., Xing, F., Zhao, Y., Bai, Y.L., Li, M.X., vd., Phenolacetyl viologen as multifunctional chromic material for fast and reversible sensor of solvents, base, temperature, metal ions, NH₃ vapor, and grind in solution and solid state, *ACS Omega*, 2(3), 1128-1133.
- Huang, H.T., Shen, Y.B., Yu, J.Y., Guo, H.X., Yang, F., vd., 2018, A spherical zwitterionic cellulose acetate/ graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution, *Bioresources*, 13(2), 3642-3658.
- Huang, Y.Q., Li, Z.G., Chen, H.Y., Cheng, H.D., Wang, Y., vd., 2017, Pseudopolymorphism based on 1D metallacyclic chains constructed from an angular zwitterionic ditopic diacid organic linker, *CrystEngComm*, 19(44), 6686-6693.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huang, Y.Q., Wang, Y.H., Zhao, Y., Zhao, Q., Yang, Y., vd., 2013, Syntheses, structures and photoluminescent properties of three new coordination polymers based on semirigid zwitterionic ligand, *Inorganica Chimica Acta*, 394, 164-170.
- Huang, X., Zhang, S.T., Tang, Y.J., Zhang, X.Y., Bai, Y., vd., 2021, Advances in metal-organic framework-based nanozymes and their applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 449, 214216-214239.
- Huang, Y.Q., Chen, H.Y., Wang, Y., Ren, Y.H., Li, Z.G., vd., 2018, A channel-structured Eu-based metal-organic framework with a zwitterionic ligand for selectively sensing Fe^{3+} ions, *RSC Advances*, 8(38), 21444-21450.
- Jiang, B.A., Lei, Y., Zhao, X.L., 2008, 2,2-paracyclophane-derived chiral P,N-ligands: design, synthesis, and application in palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation, *Journal of Organic Chemistry*, 73(19), 7833-7836.
- Ju, Z.; Yan, W.; Gao, X.; Shi, Z.; Wang, T.; Zheng, H., 2016, Syntheses, characterization, and luminescence properties of four metal organic frameworks based on a linear-shaped rigid pyridine ligand, *Crystal Growth Desing*, 16, 2496–2503.
- Kan, W.Q., Wen, S.Z., He, Y.C. and Xu, C.Y., 2017, Viologen-based photochromic coordination polymers for inkless and erasable prints, *Inorganic Chemistry*, 56(24), 14926-14935.
- Kan, W.Q., He, Y.C., Wen, S.Z., Zhao, P.S., 2019, A series of host-guest coordination polymers containing viologens: syntheses, crystal structures, thermo/photochromism and factors influencing their thermo/photochromic behaviors, *Dalton Transactions*, 48(48), 17770-17779.
- Kaye, S.S., Dailly, A., Yaghi, O.M., Long, J.R., 2007, Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of $\text{Zn}_4\text{O} (1, 4\text{-benzenedicarboxylate})_3$ (MOF-5), *Journal of the American Chemical Society*, 129(46), 14176-14177.
- Kim, J.H., Lee, C.H., Kim, W.S., Lee, J.S., Kim, J.T., vd., 2003, Adsorption equilibria of water vapor on alumina, zeolite 13X, and a zeolite X/activated carbon composite, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(1), 137-141.
- Kim, H.C., Huh, S., Kim, S.J., Kim, Y., 2017, Selective carbon dioxide sorption and heterogeneous catalysis by a new 3D Zn-MOF with nitrogen-rich 1D channels, *Scientific Reports*, 7.
- Klein, N., Senkovska, I., Baburin, I.A., Gruenker, R., Stoeck, U., vd., 2011, Route to a Family of Robust, Non-interpenetrated Metal–Organic Frameworks with pto-like Topology, *Chemistry European Journal*, 17(46), 13007-13016.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Koh, K., Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., 2009, A porous coordination copolymer with over 5000 m²/g BET surface area, *Journal of the American chemical society*, 131(12), 4184-4185.
- Kong, G.Q., Wu, C.D., 2010, Four novel coordination polymers based on a flexible zwitterionic ligand and their framework dependent luminescent properties, *Crystal Growth and Design*, 10(10), 4590-4595.
- Li, C., Lou, X.B., Shen, M., Hu, X.S., Guo, Z., vd., 2016, High anodic performance of co 1,3,5-benzenetricarboxylate coordination polymers for li-ion battery, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(24), 15352-15360.
- Li, D. Q., Ma, M., 1998, Microsensors and nanoporous polymers for detection and removal of organic compounds, *Technical Digest of the Seventh International Meeting on Chemical Sensors*, 44-46.
- Lalonde, M.B., Getman, R.B., Lee, J.Y., Roberts, J.M., Sarjeant, A.A., vd., 2013, A zwitterionic metal–organic framework with free carboxylic acid sites that exhibits enhanced hydrogen adsorption energies, *CrystEngComm*, 15(45), 9408-9414.
- Li, H.Y., Xu, J., Li, L.K., Du, X.S., Li, F.A., vd., 2017, Photochromic properties of a series of Zinc (II)–Viologen complexes with structural regulation by anions, *Crystal Growth and Design*, 17(12), 6311-6319.
- Li, M.T., Kong, N., Lan, Y. Q., Su, Z. M., 2018, Sulfur-containing bimetallic metal organic frameworks with multi-fold helix as anode of lithium ion batteries, *Dalton Transactions*, 47(14), 4827-4832.
- Li, S.L., Han, M., Wu, B., Wang, J. Zhang, X.M., 2018, Photochromic porous and nonporous viologen-based metal–organic frameworks for visually detecting oxygen, *Crystal Growth and Design*, 18(7), 3883-3889.
- Li, T., Bai, Y., Wang, Y., Xu, H. and Jin, H., 2020, Advances in transition-metal (Zn, Mn, Cu)-based MOFs and their derivatives for anode of lithium-ion batteries, *Coordination Chemistry Reviews*, 410, 213221.
- Li, X., Xu, H., Kong, F. and Wang, R., 2013, A cationic metal–organic framework consisting of nanoscale cages: capture, separation, and luminescent probing of Cr₂O₇²⁻ through a single-crystal to single-crystal process, *Angewandte Chemie International Edition*, 52(51), 13769-13773.
- Li, L.K., Li, H.Y., Li, T., Quan, L.H., Xu, J., Li, F.A. Zang, S.Q., 2018, Photochromic and photomodulated luminescence properties of two metal–viologen complexes constructed by a tetracarboxylate-anchored bipyridinium-based ligand, *CrystEngComm*, 20(41), 6412-6419.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Liang, L., Chen, Q., Jiang, F., Yuan, D., Qian, J., vd., 2016, In situ large-scale construction of sulfur-functionalized metal–organic framework and its efficient removal of Hg (II) from water, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(40), 15370-15374.
- Lin, Z.A., Wang, J., Yin, X.F., Tan, X.Q., Yu, R.F., vd., 2014, Polymer monolithic capillary column fabricated by using monodisperse iron oxide nanocrystal template to enhance the electrochromatographic separation of small molecules, *Electrophoresis*, 35(14), 1947-1955.
- Liu, J.J., Chang, J.L., Chou, C.C., Lin, T., 2013, Optical Heterodyne Spectroscopy of Acetylene Saturated Absorption in a Hollow-core Photonic Crystal Fiber, 2013 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (Cleo-Pr).
- Liu, A.F., Che, H.W., Jiang, R.J., 2013, Hexagonal mesoporous fluorescent hybrid materials with electron acceptor viologen units in the framework, *Journal of Porous Materials*, 20(4), 579-586.
- Liu, J.J., Guan, Y.F., Lin, M.J., Huang, C.C., Dai, W.X., 2015, Luminescent coordination polymer with conjugated Lewis acid sites for the detection of organic amines, *Crystal Growth and Design*, 15(10), 5040-5046.
- Liu, J.J., Guan, Y.F., Lin, M.J., Huang, C.C. Dai, W.X., 2016, Anion-mediated architecture and photochromism of rigid bipyridinium-based coordination polymers, *Crystal Growth and Design*, 16(5), 2836-2842.
- Liu, J.J., Liu, T., Xia, S.B., Cheng, F.X. and Huang, C.C., 2017, Synthesis, crystal structures and photochromic properties of two coordination polymers based on a rigid tetracarboxylic acid ligand, *Transition Metal Chemistry*, 42(6), 525-531.
- Liu, J.J., Xia, S.B., Teng, L., He, C.X., Cheng, F.X., Huang, C.C., 2017, The Impact of charge-distribution on photochromic properties in 1D coordination polymers, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 643(22), 1766-1770.
- Llewellyn, P.L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., vd., 2008, High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal organic frameworks mil-100 and mil-101, *Langmuir*, 24(14), 7245-7250.
- Lohe, M.R., Rose, M., Kaskel, S., 2009, Metal-organic framework (MOF) aerogels with high micro- and macroporosity, *Chemical Communications*, 40, 6056-6058.
- Ma, Y., Du, L., Wang, K., Zhao, Q., 2017, Synthesis, crystal structure, luminescence and magnetism of three novel coordination polymers based on flexible multicarboxylate zwitterionic ligand, *Crystals*, 7(1), 32.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., vd., 2006, Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 39, 453-457.
- Martin, C.R., Leith, G. A., Kittikhunnatham, P., Park, K. C., Ejegbavwo, O. A., vd., 2021, Heterometallic actinide-containing photoresponsive metal-organic frameworks: dynamic and static tuning of electronic properties, *Angewandte Chemie-International Edition*, 60(15), 8072-8080.
- Mendes, R. F., Paz, F. A.A., 2015, Transforming metal-organic frameworks into functional materials, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2(6), 495-509.
- Millward, A.R., Yaghi, O.M., 2005, Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 127(51), 17998-17999.
- Miecznikowski, J.R., Jasinski, J.P., Ostrowski, T.J., Landy, K.R., Bonitatibus, S.C., vd., 2020, Crystal structure and spectroscopic properties of aquadichlorido {1, 1'-[(pyridine-2, 6-diyl- κ N) bis (methylene)] bis (4-butyl-4, 5-dihydro-1H-1, 2, 4-triazole-5-thione- κ N2)} cobalt (II), *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 76(11), 1757-1761.
- Nagarkar, S.S., Desai, A.V., Ghosh, S.K., 2014, A fluorescent metal–organic framework for highly selective detection of nitro explosives in the aqueous phase, *Chemical Communications*, 50, 8915–8918.
- Nagarkar, S.S., Desai, A.V., Samanta, P., Ghosh, S.K., 2015, Aqueous phase selective detection of 2,4,6-trinitrophenol using a fluorescent metal–organic framework with a pendant recognition site, *Dalton Transactions*, 44, 15175–15180.
- Nguyen, P.T.K., Nguyen, H.T.D., Nguyen, H.N., Trickett, C.A., Ton, Q.T., vd., 2018, New Metal-Organic Frameworks for Chemical Fixation of CO₂, *Acs Applied Materials and Interfaces*, 10(1), 733-744.
- Rapti, S., Sarma, D., Diamantis, S.A., Skliri, E., Armatas, G.S., vd., 2017, All in one porous material: exceptional sorption and selective sensing of hexavalent chromium by using a Zr ⁴⁺ MOF, *Journal of Materials Chemistry*, 5(28), 14707-14719.
- Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M., 2004, Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 3-14.
- Peng, Z., Yi, X.H., Liu, Z.X., Shang, J., Wang, D.Y., 2016, Triphenylamine-based metal-organic frameworks as cathode materials in lithium-ion batteries with coexistence of redox active sites, high working voltage, and high rate stability, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(23), 14578-14585.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pye, C.C., Corbeil, C.R., Rudolph, W.W., 2006, An ab initio investigation of zinc chloro complexes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(46), 5428-5436.
- Sakamoto, N., Sekizawa, K., Sato, S., Ohashi, M., Nonaka, T., vd., 2021, Electrochemical CO₂ reduction improved by tuning the Cu-Cu distance in halogen-bridged dinuclear cuprous coordination polymers, *Journal of Catalysis*, 404, 12-17.
- Shang, K.X., He, W.T., Sun, J., Hu, D.C., Liu, J.C., 2021, Synthesis, crystal structure and Near-infrared luminescence of rare earth metal (Y^{III}, Er^{III}, Ho^{III}) complexes containing semi-rigid tricarboxylic acid ligand, *Journal of Molecular Structure*, 1246, 131097-131101.
- Sheldrick, G.M., and Schneider, T.R., 1997, SHELXL: high-resolution refinement, *Methods in enzymology*, 277, 319-343.
- Sima, C., Grigoriu, C., Toma, O., Antohe, S., 2015, Study of dye sensitized solar cells based on ZnO photoelectrodes deposited by laser ablation and doctor blade methods, *Thin Solid Films*, 597, 206-211.
- Stoe, C. 2002, X-Area (Version 1.18) and X-RED (Version 1.04). Stoe and Cie, Darmstadt, Germany.
- Sui, Q., Li, P., Yang, N.N., Gong, T., Bu, R., vd., 2018, Differentiable detection of volatile amines with a viologen-derived metal-organic material, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(13), 11056-11062.
- Sui, Q., Ren, X.T., Dai, Y.X., Wang, K., Li, W.T., vd., 2017, Piezochromism and hydrochromism through electron transfer: new stories for viologen materials, *Chemical science*, 8(4), 2758-2768.
- Sui, Q., Yuan, Y., Yang, N.N., Li, X., Gong, T., vd., 2017, Coordination-modulated piezochromism in metal-viologen materials, *Journal of Materials Chemistry*, 5(47), 12400-12408.
- Sun, J.K., Jin, X.H., Cai, L.X., Zhang, J., 2011, Supramolecular isomer-dependent photochromism and emission color tuning of bipyridinium salts, *Journal of Materials Chemistry*, 21(44), 17667-17672.
- Sun, J.K., Tan, B., Cai, L.X., Chen, R.P., Zhang, J., 2014, Polycatenation-driven self-assembly of nanoporous frameworks based on a 1D ribbon of rings: regular structural evolution, interpenetration transformation, and photochemical modification, *Chemistry European Journal*, 20(9), 2488-2495.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sun, J.K., Wang, P., Chen, C., Zhou, X.J., Wu, L.M., vd., 2012, Charge-distribution-related regioisomerism of photoresponsive metal–organic polymeric chains, *Dalton Transactions*, 41(43), 13441-13446.
- Sun, J.K., Wang, P., Yao, Q.X., Chen, Y.J., Li, Z.H., vd., 2012, Solvent-and anion-controlled photochromism of viologen-based metal–organic hybrid materials, *Journal of Materials Chemistry*, 22(24), 12212-12219.
- Sun, J.K., Yang, X.D., Yang, G.Y. Zhang, J., 2019, Bipyridinium derivative-based coordination polymers: From synthesis to materials applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 533-560.
- Sun, Y.Q., Zhang, J., Ju, Z.F., Yang, G.Y., 2005, Two-dimensional noninterpenetrating transition metal coordination polymers with large honeycomb-like hexagonal cavities constructed from a carboxybenzyl viologen ligand, *Crystal Growth and Design*, 5(5), 1939-1943.
- Sun, Y.Q., Zhang, J. and Yang, G.Y., 2003, One-and two-dimensional coordination assemblies of a novel redox-active bipyridinium dimer ligand with magnetic oxalate complexes, *Dalton Transactions*, (18), 3634-3638.
- Sun, D. F., Ke, Y. X., Collins, D. J., Lorigan, G. A., Zhou, H.C., 2007, Construction of robust open metal-organic frameworks with chiral channels and permanent porosity, *Inorganic Chemistry*, 46(7), 2725-2734.
- Sydulu, S. B., Palaniappan, S., Srinivas, P., 2013, Nano fibre polyaniline containing long chain and small molecule dopants and carbon composites for supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 95, 251-259.
- Tan, Y., Chen, H., Zhang, J., Liao, S., Dai, J. vd., 2012, Synthesis of a 3D photochromic coordination polymer with an interpenetrating arrangement: crystal engineering for electron transfer between donor and acceptor units, *CrystEngComm*, 14(16), 5137-5139.
- Thompson, C.M., Kirman, C.R., Proctor, D.M., Haws, L.C., Suh, M., vd., 2014, A chronic oral reference dose for hexavalent chromium-induced intestinal cancer, *Journal of Applied Toxicology*, 34(5), 525-536.
- Tian, D.; Li, Y., Chen, R.Y., Chang, Z., Wang, G.Y., vd., 2014, A luminescent metal–organic framework demonstrating ideal detection ability for nitroaromatic explosives, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1465–1470.
- Toma, O., Mercier, N., Allain, M., Kassiba, A.A., Bellat, J.P., vd., 2015, Photo-and thermochromic and adsorption properties of porous coordination polymers based on bipyridinium carboxylate ligands, *Inorganic chemistry*, 54(18), 8923-8930.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tu, Z.H., Liu, P.P., Zhang, X.M., Shi, M.Z., Zhang, Z., vd., 2021, Highly-selective separation of CO₂ from N₂ or CH₄ in task-specific ionic liquid membranes: Facilitated transport and salting-out effect, *Separation and Purification Technology*, 254, 117621-117629.
- Yaghi, O.M., and 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., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H.K., Eddaoudi, M., vd., 2003, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, 423, 705-714.
- Yaghi, O.M., 2008, IEC 28-MOFs as molecular reservoirs for hydrogen, methane and carbon dioxide storage, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 235.
- Yaghi, Omar M., 2016, *Reticular Chemistry, Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks*, 15507-15509.
- Yaghi, O.M., 2020, The reticular chemist, *Nano Letters*, 20, 8432-8434.
- Yahia, H.B., 2019, Crystal structure of a new polymorphic modification of Na₂Mn₃(SO₄)₄, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 234(11-12), 697-705.
- Yang, N.N., Fang, J.J., Sui, Q., Gao, E.Q., 2018, Incorporating Electron-Deficient Bipyridinium Chromophores to Make Multiresponsive Metal-organic Frameworks, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(3), 2735-2744.
- Yang, X.D., Zhu, R., Sun, L., Guo, R.Y., Zhang, J., 2018, Phototriggered mechanical movement in a bipyridinium-based coordination polymer powered by electron transfer, *Inorganic Chemistry*, 57(5), 2724-2729.
- Yang, C.X., Ren, H.B., Yan, X.P., 2013, Fluorescent metal organic framework MIL-53(Al) for highly selective and sensitive detection of Fe³⁺ in aqueous solution, *Analytical Chemistry*, 85(15), 7441-7446.
- Yaman, P.K., Erer, H., 2018, Novel coordination compounds based on 2-methylimidazole and 2, 2'-dimethylglutarate containing ligands: synthesis and characterization, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5(2), 953-962.
- Zeng, Y., Liao, S.J., Dai, J.C., Fu, Z.Y., 2012, Fluorescent and photochromic bifunctional molecular switch based on a stable crystalline metal-viologen complex, *Chemical Communications*, 48(95), 11641-11643.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhang, C.H., Sun, L.B., Yan, Y., Liu, Y.C., Liang, Z.Q., vd., 2017, Metal-organic frameworks based on bipyridinium carboxylate: photochromism and selective vapochromism, *Journal of Materials Chemistry C*, 5(8), 2084-2089.
- Zhang, L.T., Xia, B., Zhang, X., Lu, S., Zhou, X.X., vd., 2021, Photochromism and photoresponsive luminescence in naphthalenediimide coordination polymers with high thermostability, *Crystengcomm*, 23(1), 140-145.
- Zhang, W.J., Huang, H. L., Liu, D. H., Yang, Q. Y., Xiao, Y. L., vd., 2013, A new metal-organic framework with high stability based on zirconium for sensing small molecules, *Microporous and Mesoporous Materials*, 171, 118-124.
- Zhang, C.; Yan, Y.; Sun, L.; Liang, Z.; Li, J, 2016, A pair of novel Zn(II) enantiomeric coordination polymers based on a chiral multicarboxylate ligand: synthesis, crystal structures and molecular recognition properties, *CrystEngComm*, 18, 4102-4108.
- Zhao, D., Yuan, D., Sun, D., Zhou, H.C., 2009, Stabilization of metal- organic frameworks with high surface areas by the incorporation of mesocavities with microwindows, *Journal of the American Chemical Society*, 131(26), 9186-9188.
- Zhou, X.H.; Li, L.; Li, H.H.; Li, A.; Yang, T. vd., 2013, A flexible Eu(III)-based metal-organic framework: turn-off luminescent sensor for the detection of Fe(III) and picric acid, *Dalton Transactions*, 42, 12403-12409
- Zhu, H.X., Kong, Q.P., Cao, X.J., He, H., Wang, J., vd., 2015, Preparation and research of a novel cellulose-based heavy metal adsorbent, *Bulgarian Chemical Communications*, 47(4), 1072-1076.
- Wang, J., Li, S.L., Zhang, X.M., 2016, Photochromic and nonphotochromic luminescent supramolecular isomers based on carboxylate-functionalized bipyridinium ligand:(4, 4)-net versus interpenetrated (6, 3)-net, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(37), 24862-24869.
- Wang, J., Zhang, F., Pan, Q. Zheng, A., 2018, Synthesis and spectroscopic properties of four metal complexes with bipyridinium-based ligand, *Journal of Coordination Chemistry*, 71(1), 35-45.
- Wang, K., Ma, Y., Tang, H., 2017, Lanthanide coordination polymers as luminescent sensors for the selective and recyclable detection of acetone, *Crystals*, 7(7), 199-208.
- Xia, S.B., Li, F.S., Shen, X., Li, X., Cheng, F.X., Sun, C.K., vd., 2018, A photochromic zinc-based coordination polymer for a Li-ion battery anode with high capacity and stable cycling stability, *Dalton Transactions*, 47(37), 13222-13228.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Xia, Q.C., Li, Z.J., Liu, Y., Liu, B.Z., Cui, Y., 2018, Synthesis, crystal structure and heterogeneous catalysis of a new chiral manganese coordination polymer based on the schiff-base ligand, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 37, 161-167.
- Xing, X.S., Sa, R.J., Li, P.X., Zhang, N.N., Zhou, Z.Y., vd., 2017, Second-order nonlinear optical switching with a record-high contrast for a photochromic and thermochromic bistable crystal, *Chemical Science*, 8(11), 7751-7757.
- Qin, L., Sun, Z.Y., Cheng, K., Liu, S.W., Pang, J.X., vd., 2017, Zwitterionic manganese and gadolinium metal–organic frameworks as efficient contrast agents for in vivo magnetic resonance imaging, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(47), 41378-41386.